

Laboratoire : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS Artois)

Année 2010 - n°2010ARTO0403

Thèse

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université d'Artois

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

Lucie CREPY

CONCEPTION ET MISE EN FORME DE NOUVEAUX
MATERIAUX A PARTIR DE MACROMOLECULES
NATURELLES

Thèse dirigée par le Pr. Patrick MARTIN et le Dr. Nicolas JOLY

Soutenance le 25 novembre 2010 devant la commission d'examen

<u>Rapporteurs :</u>	M. Grahame MACKENZIE	Professeur des Universités Université de Hull
	M. Carlos VACA GARCIA	Professeur des Universités Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques (ENSIACET) - Toulouse
<u>Examineurs :</u>	M. Thierry BENVENU	Professeur des Universités Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR)
	M. Nicolas JOLY	Maître de Conférences - Habilité à Diriger des Recherches Université d'Artois - IUT de Béthune
	M. Patrick MARTIN	Professeur des Universités Université d'Artois - IUT de Béthune
	M. Eric MONFLIER	Professeur des Universités Université d'Artois - Faculté des Sciences Jean Perrin - Lens
	M. Michel SERPELLONI	Responsable Recherche Roquette Frères - Lestrem
	M. Lê-Chiên HOANG	Docteur, Ingénieur de Recherche Centre de Recherche Lafarge - St Quentin Fallavier

A mon grand-père,

Ne pouvant le remercier de vive voix, je lui adresse ici une pensée particulière...

REMERCIEMENTS

De nombreuses personnes m'ont aidée à mener à bien ces travaux de thèse. Je tiens à les remercier vivement pour tout ce qu'elles m'ont apporté.

Je remercie en premier lieu mon directeur de Thèse, le Professeur Patrick MARTIN, qui m'a soutenue dans cette étape professionnelle et m'a permis de réaliser ce doctorat au sein de l'IUT de Béthune. C'est avec grand plaisir que je suis revenue sur « les bancs de l'IUT », mais de l'autre côté de la barrière cette fois-ci.

J'adresse également mes plus vifs remerciements au Docteur Nicolas JOLY, pour les connaissances, les nombreux conseils et le temps qu'il a généreusement partagés tout au long de ses quatre années (master et doctorat). Un grand merci à toi pour ta patience, ton aide et ton investissement au quotidien, sans lesquels ce travail n'aurait pu être !! (Hé oui, encore des points d'exclamation, mais c'est uniquement pour accentuer toute ma gratitude.)

Je souhaite également exprimer mes sincères remerciements aux Professeurs Grahame MACKENZIE et Carlos VACA GARCIA pour m'avoir fait l'honneur de juger mes travaux de thèse en qualité de rapporteurs.

Enfin, je suis honorée de la présence du Professeur Thierry BENVENU, du Professeur Eric MONFLIER, de Monsieur Michel SERPELLONI et de Monsieur Lê-chiên HOANG, et tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Lors de ces travaux, j'ai eu la chance de mener plusieurs collaborations scientifiques. Je tiens donc à remercier tous ceux qui ont permis la réalisation de ce travail grâce à leur aide scientifique ou technique.

Je tiens à remercier le Professeur Jean-Marc LEFEBVRE, le Docteur Valérie MIRI et Mademoiselle Adeline MARIN pour m'avoir chaleureusement accueillie au sein de leur équipe tout au long de cette collaboration. Je leur suis très reconnaissante de m'avoir fait partager leurs compétences, leur temps et leur savoir tout au long de la caractérisation des esters gras de cellulose.

Mes remerciements vont aussi au Professeur Philippe HIVART et au Docteur Francine MONCHAU avec qui j'ai eu la chance de travailler. Je leur témoigne toute ma gratitude pour les connaissances, les conseils et la gentillesse dont ils ont fait preuve. Je remercie également le Professeur Frédéric HILDEBRANDT, Mademoiselle Feng CHAI et Madame Annie LEFEVRE pour m'avoir permis de participer aux analyses biologiques réalisées sur le laurate de cellulose.

Je souhaite également remercier le Professeur Eric WIRQUIN et le Docteur Jean-Yves PETIT de m'avoir accueillie dans leur laboratoire de génie-civil. Je les remercie pour le temps qu'ils m'ont consacré et pour toute l'attention avec laquelle ils m'ont expliqué les différents tests rhéologiques.

J'adresse une pensée toute particulière à mes collègues de bureau, Hélène, Vincent, Ludo et Cécile pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer tout au long de ces années. Merci à eux de m'avoir aidé et conseillé pour mes travaux de thèse et d'enseignement. Merci aussi à Sabine pour les moments agréables partagés lors d'activités sportives ou autour d'une tasse de thé.

Je n'oublie pas mes collègues lensois qui m'ont accueillie chaleureusement durant mon passage à Lens. Mes remerciements s'adressent plus particulièrement à Hervé à qui la bonne humeur ne fait jamais défaut, à Antonio et Greg pour les conseils techniques et le temps que vous m'avez consacré, à Nico pour les bons moments et les nombreuses discussions durant le très légendaire « coffee-break », à Ngan en espérant te revoir rapidement et pourquoi pas lors d'un voyage dans ton pays, à Emilie et Natascha (courage à vous deux), ainsi qu'à Michel et Julien désormais devenus collègues béthunois.

Je remercie enfin mes parents pour leur soutien sans faille, mon frère et ma sœur pour leur affection et les bons moments de détente partagés tous ensemble. Je terminerai par « mon chéri », Damien, qui a fait preuve de patience et de compréhension lors de mes moments de stress. Merci de m'avoir épaulée, rassurée et motivée durant mes moments de doute et de fatigue. Et maintenant plus d'excuses, j'ai le droit de lâcher le pc et d'attaquer les travaux !

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'ESTERS GRAS DE CELLULOSE	21
A. LA CELLULOSE	23
I. STRUCTURE DE LA CELLULOSE	23
I.1. STRUCTURE CHIMIQUE.....	23
I.2. STRUCTURE MOLECULAIRE	25
II. OBTENTION DE LA CELLULOSE	26
II.1. CELLULOSE EXTRAITE DE LA PULPE DE BOIS.....	27
II.2. CELLULOSE BACTERIENNE	28
II.3. CELLULOSE MICROCRISTALLINE	29
III. ACTIVATION ET DISSOLUTION DE LA CELLULOSE	29
B. LES ACIDES GRAS	32
I. ACIDES GRAS SATURES	32
II. ACIDES GRAS INSATURES	33
III. SOURCES DES ACIDES GRAS	34
C. LES ESTERS CELLULOSIQUES	37
I. UTILISATION DES ESTERS CELLULOSIQUES	37
II. ACYLATION DE LA CELLULOSE	38
II.1. FAMILLES D'ESTERS CELLULOSIQUES	38
II.1.a) Esters cellulosiques inorganiques	38
II.1.b) Esters cellulosiques organiques	38
II.2. SYNTHÈSES DES ESTERS GRAS DE CELLULOSE.....	39
II.2.a) Acylation de la cellulose en phase hétérogène.....	40
II.2.b) Acylation de la cellulose en milieu homogène.....	43
II.3. PURIFICATION DES ESTERS DE CELLULOSE.....	46
II.4. DÉTERMINATION DU DEGRÉ DE SUBSTITUTION	46
III. MISE EN FORME DES ESTERS CELLULOSIQUES	47
IV. CARACTÉRISATION DES FILMS D'ESTERS DE CELLULOSE	49
IV.1. PROPRIÉTÉS THERMIQUES.....	49
IV.1.a) Analyses DSC	49
IV.1.b) Analyses DMA	51
IV.1.c) Température de transition vitreuse et température de fusion des esters de cellulose.....	51
IV.1.d) Température de décomposition	54
IV.2. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	56
IV.3. ANALYSE STRUCTURALE.....	60
D. RESULTATS ET DISCUSSION	63

I. ACYLATION DE LA CELLULOSE	63
I.1. CARACTERISATION DE LA CELLULOSE.....	63
I.2. ACIDES GRAS.....	64
I.3. REACTION D'ACYLATION.....	64
I.4. PURIFICATION ET MISE EN FORME DES ESTERS CELLULOSIQUES.....	65
I.5. RESULTATS.....	65
II. CARACTERISATION CHIMIQUE DES ESTERS DE CELLULOSE	67
II.1. ANALYSES IR-TF.....	67
II.2. ANALYSES RMN- ¹ H.....	68
II.2.a) Analyses qualitatives.....	68
II.2.b) Analyse quantitative.....	70
III. MISE EN FORME DES MATERIAUX	71
IV. HYDROPHOBICITE	72
V. PROPRIETES THERMIQUES	74
V.1. ANALYSES DSC.....	74
V.2. ANALYSES DMA.....	80
V.3. BILAN DES ANALYSES THERMIQUES.....	84
V.4. STRUCTURE DES FILMS D'ESTERS CELLULOSIQUES.....	85
V.4.a) Résultats DSC.....	85
V.4.b) Résultats RX.....	88
V.5. PROPRIETES MECANIQUES.....	93
E. CONCLUSION	97
CHAPITRE 2 : LE LAURATE DE CELLULOSE : UN NOUVEAU BIOMATERIAU ?.....	101
A. LES BIOMATERIAUX	103
I. GENERALITES	103
II. BIOMATERIAUX POLYMERES	104
II.1. BIOMATERIAUX PETROCHIMIQUES.....	104
II.2. BIOMATERIAUX BIOSOURCES.....	106
III. CHOIX DE L'ESTER CELLULOSIQUE	107
B. TESTS BIOLOGIQUES	109
I. STERILISATION.....	109
II. IMMERSION DANS UN LIQUIDE PHYSIOLOGIQUE	111
II.1. LIQUIDE CORPOREL SIMULE.....	111
II.2. ANALYSES CHIMIQUES.....	112
II.3. ANALYSES MECANIQUES.....	112
II.4. HYDROPHOBICITE.....	113

II.5. ANALYSES DE SURFACE.....	114
III. TESTS BIOLOGIQUES <i>IN VITRO</i>.....	116
III.1. CYTOTOXICITE (TEST DES CLONES).....	116
III.2. CYTOCOMPATIBILITE.....	117
III.2.a) Prolifération cellulaire.....	118
III.2.b) Vitalité cellulaire	120
IV. COMPARAISON AVEC DES BIOMATERIAUX BIOSOURCES.....	122
C. CONCLUSION	124
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE SUPERPLASTIFIANTS.....	125
A. LES SUPERPLASTIFIANTS.....	127
I. LES CIMENTS.....	127
II. NATURE DES SUPERPLASTIFIANTS	129
III. MODE D’ACTION	130
IV. TYPES DE SUPERPLASTIFIANTS	132
IV.1. SUPERPLASTIFIANTS PETROCHIMIQUES	133
IV.2. SUPERPLASTIFIANTS BIOSOURCES.....	134
B. POLYSACCHARIDES UTILISÉS	136
I. CELLULOSE	136
II. AMIDON.....	136
C. RESULTATS ET DISCUSSION	139
I. CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIEAUX UTILISÉS.....	139
I.1. AMIDON.....	139
I.1.a) Rapport amylose / amylopectine.....	139
I.1.b) Degré de polymérisation.....	142
I.2. CIMENT PORTLAND	145
I.3. SUPERPLASTIFIANT PETROCHIMIQUE DE RÉFÉRENCE	146
II. SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS AMIDONNÉS	146
II.1. DÉRIVÉS CARBONYLES	147
II.2. DÉRIVÉS SULFONÉS.....	148
II.3. RÉSUMÉ DES DÉRIVÉS POLYSACCHARIDIQUES TESTÉS	149
III. TESTS RHEOLOGIQUES	151
III.1. MINI-CONE D’ABRAMS	151
III.2. CONE DE MARSH	154
III.3. VISCOSIMÉTRIE	155
IV. DÉTERMINATION DU TEMPS DE DÉBUT DE PRISE.....	158
IV.1. AIGUILLE DE VICAT	158

V. TESTS DE COMPRESSION	160
D. CONCLUSION	162
CONCLUSION GENERALE.....	165
PARTIE EXPERIMENTALE	169
A. REACTIFS ET SOLVANTS	171
I. REACTIFS	171
II. SOLVANTS.....	172
III. TESTS BIOLOGIQUES.....	173
B. TECHNIQUES INSTRUMENTALES	174
I. INFRAROUGE	174
II. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	174
III. ANGLE DE CONTACT	174
IV. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	174
V. ANALYSES THERMIQUES.....	175
VI. ANALYSES MECANIQUES	175
VII. DIFFRACTION DES RAYONS X	176
VIII. SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE	176
IX. TESTS BIOLOGIQUES <i>IN VITRO</i>	176
X. TESTS RHEOLOGIQUES SUR LES PATES DE CIMENT	177
C. CARACTERISATION.....	179
I. POLYSACCHARIDES UTILISES.....	179
I.1. CELLULOSE MICROCRISTALLINE	179
I.1.a) Perte à la dessiccation	179
I.1.b) Détermination du DP	179
I.2. AMIDON SOLUBLE	180
I.2.a) Proportion amylose et amylopectine.....	180
I.2.b) Sucres totaux.....	180
I.2.c) Sucres réducteurs.....	181
II. DEGRE DE SUBSTITUTION	182
II.1. RMN- ¹ H.....	182
II.2. VOLUMETRIE.....	183
III. TESTS BIOLOGIQUES <i>IN VITRO</i>	185
III.1. IMMERSION DANS LE SBF	185
III.2. TESTS BIOLOGIQUES <i>IN VITRO</i>	185
III.2.a) Préparation des cellules testées	185
III.2.b) Cytotoxicité	186

III.2.c) Prolifération cellulaire.....	186
III.2.d) Vitalité cellulaire	187
D. SYNTHESSES	188
I. SYNTHÈSE DES ESTERS CELLULOSIQUES.....	188
I.1. DISSOLUTION DE LA CELLULOSE	188
I.2. CASTING.....	188
I.3. ACYLATION DE LA CELLULOSE	189
II. SYNTHÈSE DES DERIVES D'AMIDON	191
II.1. ACETATE D'AMIDON	191
II.2. MALEATE D'AMIDON	192
II.3. SUCCINATE D'AMIDON	193
II.4. AMIDON SULFOPROPYLE	194
II.5. AMIDON SULFOBUTYLE	195
ANNEXES	197
ANNEXE 1 : TABLE DE LA VISCOSITE INTRINSEQUE (η_c) EN FONCTION DE LA VALEUR DE LA VISCOSITE RELATIVE (η_{rel}).	199
ANNEXE 2 : COMPOSITION DU MILIEU ESSENTIEL MINIMUM ALPHA.....	201
ANNEXE 3 : COMPOSITION DU MILIEU ESSENTIEL MINIMUM MODIFIE DULBECCO.....	202

LISTE DES

ABBREVIATIONS

AM : amylose	E : module de Young (ou d'élasticité)
AP : amylopectine	E' : module de stockage
ATD : analyse thermique différentielle	E'' : module de perte
ATG : analyse thermogravimétrique	EDTA : acide éthylènediamine tétracétique
ATR : réflexion totale atténuée	GM : gain massique
C _p : capacité calorifique	GN : gluconate
DCC : <i>N,N</i> -dicyclohexylcarbodiimide	IR-TF : infrarouge à transformée de Fourier
DCU : dicyclohexylurée	LSM : lignosulfonate modifié
DE : dextrose équivalent	MEB : microscopie électronique à balayage
DMA : analyse thermomécanique dynamique	NCS : sérum de veau foetal
DMAc : <i>N,N</i> -diméthylacétamide	NMMO : <i>N</i> -méthylmorpholine- <i>N</i> -oxide
DMAP : <i>N,N</i> -diméthyl-4-aminopyridine	PA : polyamide
DMEM : milieu essentiel minimum modifié Dulbecco	PAC : polyacrylate
DMF : <i>N,N</i> -diméthylformamide	PC : polycarboxylate
DMSO : diméthylsulfoxyde	PCL : polycaprolactone
DMTA : analyse thermomécanique dynamique	PE : polyéthylène
DNS : acide 3,5-dinitrosalicylique	PEBD : polyéthylène basse densité
DP : degré de polymérisation	PEHD : polyéthylène haute densité
DS : degré de substitution	PET : polyéthylène téréphtalate
DSC : calorimétrie différentielle à balayage	PDS : polydioxanone
	PHA : polyhydroxyalcanoate

PLA : polylactide	T_d : température de décomposition
PMS : polyméline sulfonate	T_f : température de fusion
PNS : polynaphtalène sulfonate	T_g : température de transition vitreuse
PP : 4-pyrrolidinopyridine	T_r : température de réticulation
PTFE : polytétrafluoroéthane	TMS : tétraméthylsilane
RMN- 1H : résonance magnétique nucléaire du proton	TsCl : chlorure de tosyle
RX : rayons X	UG : unité glucose
SBF : liquide corporel simulé	UV : ultraviolet
SPHRE : superplastifiant hautement réducteur d'eau	ΔH_c : enthalpie de cristallisation
SR : sucres réducteurs	ΔH_f : enthalpie de fusion
ST : sucres totaux	ϵ_r : allongement à la rupture
$\tan \delta$: facteur de perte	η_{rel} : viscosité relative
TBAF : fluorure de tétrabutylammonium	η_c : viscosité intrinsèque
TCPS : tissu culture polystyrene	θ : angle de contact
T_c : température de cristallisation	σ_r : contrainte à la rupture

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Structure du cellobiose.	23
Figure 2. Représentation de la chaîne de cellulose.	24
Figure 3. Représentation des interactions au sein des chaînes celluloses.	25
Figure 4. La cellulose à différentes échelles.	26
Figure 5. Schéma d'obtention de fibres de celluloses selon la société CIMV.	27
Figure 6. Cliché d' <i>Acetobacter Xylinum</i> (obtenu par Microscopie Electronique à Balayage) produisant des nanofibres de cellulose.	28
Figure 7. Complexe [Li-DMAc] ⁺ Cl ⁻ / cellulose.	30
Figure 8. Formule chimique générale des acides gras saturés.	32
Figure 9. Structure de l'acide linoléique.	33
Figure 10. Exemple de la nomenclature physiologique « oméga » sur l'acide linoléique.	34
Figure 11. Structure du trilaurate de glycérol.	35
Figure 12. Synthèses d'esters à partir de dérivés d'acides.	39
Figure 13. Structure d'une unité anhydroglucose.	40
Figure 14. Acylation de cellulose en présence du couple R'SO ₂ Cl / Pyridine.	41
Figure 15. Dispositif de greffage par chimie chromatogénique.	42
Figure 16. Différentes voies d'acylation de la cellulose en milieu homogène.	43
Figure 17. Rôle d'un dérivé de la pyridine lors de l'acylation de la cellulose.	44
Figure 18. Acylation de la cellulose en présence de DCC et de PP.	45
Figure 19. Représentation des transitions thermiques principales observées en DSC.	50
Figure 20. Schématisation de l'évolution de la température de fusion des esters celluloses en fonction de la longueur du greffon.	52
Figure 21. Evolution d'une éprouvette au cours d'un test de traction uniaxiale.	56
Figure 22. Schématisation d'une courbe dynamométrique classique (a) et d'une courbe contrainte-déformation (b).	57

Figure 23. Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.	60
Figure 24. Représentation des interférences constructives lors d'une analyse RX.	61
Figure 25. Représentation, simulée par modélisation moléculaire, de la structure du triarachidate de cellulose (C20) proposée par Sealey <i>et coll.</i>	62
Figure 26. Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide.	64
Figure 27. Spectres IR-TF de a) cellulose microcristalline ; b) laurate de cellulose ; c) oléate de cellulose.	67
Figure 28. Spectres RMN- ¹ H a) ester de cellulose présentant un signal étranger ; b) ester de cellulose ayant subi une étape de purification supplémentaire.	69
Figure 29. Valeurs des DS d'esters cellulosiques en fonction de la longueur et de l'équivalence des chaînes grasses.	70
Figure 30. Photographie d'un film d'esters cellulosiques saturés.	71
Figure 31. Forme d'une goutte d'eau à la surface d'un film d'ester de cellulose.	72
Figure 32. Thermogrammes DSC de la première chauffe des films d'esters de cellulose saturés.	75
Figure 33. Thermogrammes DSC de la seconde chauffe des films d'esters de cellulose saturés.	77
Figure 34. Thermogramme DSC de la première chauffe du film d'oléate de cellulose.	79
Figure 35. Thermogramme DSC du refroidissement (courbe bleue) et de la seconde chauffe (courbe rouge) du film d'oléate de cellulose.	79
Figure 36. Schématisation du phénomène de réticulation lors du chauffage d'un film d'oléate de cellulose.	80
Figure 37. Evolution du module de stockage (E') des films d'esters de cellulose saturés en fonction de la température et des chaînes grasses.	81
Figure 38. Représentation du facteur de perte (tan δ) des films d'esters cellulosiques saturés en fonction de la température.	82
Figure 39. Représentation des enthalpies de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone du substituant saturé greffé.	86
Figure 40. Diffractogrammes RX des films d'esters cellulosiques saturés.	88
Figure 41. Evolution de la distance interréticulaire aux petits angles (entre 2° et 4°) en fonction du nombre de carbones de la chaîne acyle greffée.	90

Figure 42. Distance entre les atomes de carbone d'une chaîne hydrocarbonée linéaire.....	91
Figure 43. Modèle structural proposé pour des esters gras cellulosiques saturés.	91
Figure 44. Pics de déconvolution superposés aux diffractogrammes expérimentaux des films d'esters cellulosiques saturés C8 et C18.....	92
Figure 45. Courbes contrainte-déformation des films d'esters cellulosiques saturés obtenues par traction uniaxiale à 20°C.	94
Figure 46. Spectres RMN- ¹ H de films de laurate de cellulose a) témoin ; b) stérilisé par irradiation UV (15 minutes par face) ; c) stérilisé par irradiation UV (45 minutes par face)..	110
Figure 47. Propriétés mécaniques des films de laurate de cellulose après différents temps d'immersion dans le SBF à 37°C (a) Module de Young ; b) Contrainte à la rupture ; c) Allongement à la rupture).	112
Figure 48. Evolution de l'angle de contact (θ) entre une goutte d'eau et le film de laurate de cellulose après différentes durées d'immersion dans le SBF.....	113
Figure 49. Clichés MEB du film de laurate de cellulose a) témoin ; b) immergé 2 jours dans du SBF ; c) immergé 6 jours dans du SBF.....	114
Figure 50. Spectres des microanalyses X du film de laurate de cellulose a) témoin ; b) immergé 2 jours dans du SBF ; c) immergé 6 jours dans du SBF.....	115
Figure 51. Courbes de survie des colonies de cellules épithéliales (L132) obtenues par la méthode du clonage (n=4).....	117
Figure 52. Résultats des tests de prolifération cellulaire réalisés avec des fibroblastes (NIH3T3) sur le laurate de cellulose, le Thermanox® et le polystyrène (TCPS) (n=2).....	118
Figure 53. Résultats des tests de prolifération cellulaire réalisés avec des ostéoblastes (MC3T3) sur le laurate de cellulose, le Thermanox® et le polystyrène (TCPS) (n=2).	119
Figure 54. Résultats des tests de vitalité cellulaire réalisés avec les fibroblastes (NIH3T3) sur le laurate de cellulose, le Thermanox® et le polystyrène (TCPS) (n=2).....	120
Figure 55. Résultats des tests de vitalité cellulaire réalisés avec les ostéoblastes (MC3T3) sur le laurate de cellulose, le Thermanox® et le polystyrène (TCPS) (n=2).	121
Figure 56. Réactions chimiques intervenant lors de l'hydratation d'un ciment.	128
Figure 57. Schématisation de l'action d'un superplastifiant : a) ciment sans superplastifiant ; b) ciment avec superplastifiant.	130
Figure 58. Schématisation de l'effet électrostatique de superplastifiants sur des grains de ciment.	131

Figure 59. Schématisation de l'effet stérique de superplastifiants sur des particules de ciment.	132
Figure 60. Structures chimiques générales de superplastifiants pétrochimiques.	133
Figure 61. Structures chimiques de superplastifiants biosourcés.....	134
Figure 62. Structure chimique de l'amylose.	137
Figure 63. Structure chimique de l'amylopectine.	138
Figure 64. Spectres d'absorption de l'iode (Iodine), l'amylose (AM), l'amylopectine (AP) et du mélange amylose / amylopectine (AM+AP).	140
Figure 65. Courbe d'étalonnage représentant les mesures d'absorbance en fonction de la concentration en amylose (AM) et amylopectine (AP).	140
Figure 66. Courbe d'étalonnage représentant les mesures d'absorbance en fonction de la concentration en amylose (AM).	141
Figure 67. Formation d'un hémiacétal à partir du D-glucose.	142
Figure 68. Courbe d'étalonnage représentant l'absorbance des solutions en fonction des solutions étalons de glucose.....	143
Figure 69. Equation d'oxydoréduction lors du dosage d'un ose réducteur par le DNS.....	144
Figure 70. Courbe d'étalonnage représentant les mesures d'absorbance en fonctions des concentrations des solutions étalons de α -D-glucose.	144
Figure 71. Synthèse de dérivés d'amidon carbonylés à partir d'anhydrides.....	148
Figure 72. Mécanisme proposé pour l'obtention de dérivés d'amidon sulfonés à partir de sultones.....	149
Figure 73. Unité glucidique de la cellulose et de l'amidon.....	150
Figure 74. Géométrie du mini-cône d'Abrams.	152
Figure 75. Etalement des pâtes de ciment mesuré lors du « mini-slump ».	152
Figure 76. Dimensions du cône de Marsh.	154
Figure 77. Seuils de cisaillement (τ_0) calculés en fonction des adjuvants introduits.	156
Figure 78. Viscosités plastiques (μ) calculées en fonction des adjuvants introduits.....	157
Figure 79. Schématisation de l'Appareil de Vicat.....	158
Figure 80. Temps de début de prise des pâtes de ciment adjuvantées déterminés par le test de l'aiguille de Vicat.....	159

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Degré de Polymérisation de la cellulose selon l'espèce végétale considérée.	24
Tableau 2. Nomenclature des acides gras saturés les plus courants.....	33
Tableau 3. Nomenclature des acides gras insaturés les plus courants.....	34
Tableau 4. Composition massique moyenne (%) en acides gras de différentes huiles végétales.....	35
Tableau 5. Applications industrielles de la cellulose et de ses dérivés.....	37
Tableau 6. Températures des transitions thermiques d'esters gras de cellulose, obtenues en DMA, en fonction du DS et du nombre de carbones du substituant.	53
Tableau 7. Température de décomposition T_d d'esters cellulosiques selon la taille du substituant, le DS et le milieu réactionnel.	55
Tableau 8. Propriétés mécaniques d'esters cellulosiques en fonction de la taille du substituant et du DS, à température ambiante.....	59
Tableau 9. Gain massique (%) des esters cellulosiques selon le type et l'équivalence des chaînes grasses.	66
Tableau 10. Déplacements chimiques (ppm) des protons des esters de cellulose saturés et insaturés.....	68
Tableau 11. Mesures d'angles de contact des films d'esters cellulosiques saturés (DS~3). .	72
Tableau 12. Mesures d'angles de contact entre l'eau et de la cellulose microcristalline ou des films d'esters cellulosiques.	73
Tableau 13. Transitions thermiques observées pour les films d'esters cellulosiques saturés lors de la première chauffe en DSC.....	75
Tableau 14. Transitions thermiques observées pour les films d'esters cellulosiques saturés lors de la seconde chauffe en DSC.	78
Tableau 15. Températures des relaxations mécaniques des films d'esters cellulosiques saturés mesurées en DMA.	83
Tableau 16. Nombre de motifs méthylènes participant à la cristallisation des chaînes hydrocarbonées greffées.....	87

Tableau 17. Exemple de structures cristallines adoptées pour quelques valeurs de k.....	88
Tableau 18. Distances interréticulaires (d) des pics de diffraction observés en RX, pour les films d'esters de cellulose saturés.....	89
Tableau 19. Caractéristiques des fonctions Pearson utilisées pour la déconvolution des pics RX des films d'esters cellulosiques en C8 et C18.....	93
Tableau 20. Caractéristiques mécaniques (E , σ_r , ε_r , et σ_y) en fonction du type de chaîne grasse greffée sur la cellulose.....	95
Tableau 21. Comparaison des caractéristiques mécaniques des films d'esters cellulosiques biosourcés avec des matériaux pétrochimiques.....	96
Tableau 22. Structures chimiques des biomatériaux pétrochimiques.....	105
Tableau 23. Applications médicales de quelques biomatériaux cellulosiques.....	106
Tableau 24. Concentrations des ions contenus dans le SBF et dans le plasma sanguin humain.....	111
Tableau 25. Comparaison des propriétés mécaniques et de l'hydrophobicité d'un film de laurate de cellulose avec des biomatériaux biosourcés fréquemment utilisés.....	122
Tableau 26. Caractéristiques chimiques (analyses de Bogue) et physiques du ciment Portland utilisé lors des essais rhéologiques.....	145
Tableau 27. Conditions opératoires pour l'obtention d'un dérivé carbonylé à partir d'amidon et d'un anhydride d'acide carboxylique.....	147
Tableau 28. Structures et propriétés physico-chimiques des dérivés polysacchariques synthétisés.....	150
Tableau 29. Résistance à la compression des éprouvettes au bout de 7 jours en fonction du dérivé testé.....	161
Tableau 30. Réactifs utilisés au cours de ces travaux.....	171
Tableau 31. Solvants utilisés au cours de ces travaux.....	172
Tableau 32. Produits utilisés pour réaliser les tests biologiques <i>in vitro</i>	173
Tableau 33. Composition des solutions étalons pour la courbe d'étalonnage (amylose / amylopectine).....	180
Tableau 34. Composition des solutions étalons pour le dosage des sucres totaux.....	181
Tableau 35. Composition des solutions étalons pour le dosage des sucres réducteurs.....	181
Tableau 36. Détermination des DS de quelques dérivés polysaccharidiques par RMN- ¹ H.	182

INTRODUCTION

GENERALE

L'idée de fabriquer des matériaux à partir de ressources végétales date des années 1930 mais le développement de ces matériaux biosourcés a été mis en sommeil car les polymères d'origine fossile, moins onéreux, se sont développés. Ces matériaux « pétrochimiques » sont maintenant incontournables dans tous les domaines (emballages, applications médicales, génie civil...). Cependant, l'épuisement probable à court terme des ressources fossiles, exploitées à la fois comme matière première de la chimie du carbone, et pour produire de l'énergie, conduit à rechercher activement des produits de substitution répondant aux mêmes besoins d'utilisation.

Ces préoccupations croissantes ont ainsi favorisé le développement de nouveaux polymères biosourcés. L'emploi de ressources naturelles est motivé par leur caractère renouvelable. A titre d'exemple, la cellulose, polymère naturel le plus abondant sur notre planète, ou encore l'amidon, s'avèrent d'un grand intérêt industriel. Les macromolécules naturelles peuvent aussi présenter des structures et des originalités que la ressource pétrochimique est incapable de reproduire, comme les doubles liaisons contenues dans certains acides gras des huiles végétales.

Ces travaux concernent la synthèse et l'étude de matériaux biosourcés pour des applications dans divers domaines, comme le médical ou le génie civil. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse de films d'esters gras de cellulose en milieu homogène, dans le but d'obtenir toute une gamme d'esters cellulosiques de nature de chaîne grasse (saturée ou monoinsaturée) et de degré de substitution variables. Ces esters gras de cellulose ont ensuite été convertis en films afin de déterminer l'ensemble des propriétés chimiques, thermiques, mécaniques et structurales sur un même matériau. L'objectif de cette caractérisation était d'établir une corrélation entre ces propriétés et la nature de la chaîne grasse greffée, afin de caractériser de manière la plus complète ces films biosourcés.

Dans une seconde partie, nous avons étudié la possibilité d'utilisation de l'un de ces films cellulosiques dans le domaine médical. Notre choix s'est porté sur un film de laurate de cellulose fortement substitué. Des tests biologiques de cytocompatibilité et de cytotoxicité ont été réalisés sur ce film en vue d'une utilisation en tant que biomatériau.

Enfin, une dernière thématique a été abordée au cours de ces travaux de thèse. Elle concerne la synthèse de dérivés polysaccharidiques pour des applications dans le domaine du génie civil. L'objectif de ces synthèses était de remplacer les dérivés pétrochimiques, utilisés comme superplastifiants dans la formulation du béton, par des dérivés polysaccharidiques judicieusement choisis. Ces additifs permettent une meilleure ouvrabilité des bétons et une réduction importante de la quantité d'eau nécessaire à leur mise en œuvre. Lors de cette étude, deux polysaccharides (la cellulose et l'amidon), modifiés chimiquement ou non, ont été testés afin d'évaluer leur capacité à se substituer aux superplastifiants pétrochimiques commerciaux.

CHAPITRE 1 :

SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION
D'ESTERS GRAS DE
CELLULOSE

A. LA CELLULOSE

C'est en 1834 que Anselme Payen réussit à extraire du bois un composé de formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$ auquel Brogniart *et coll.* donne le nom de cellulose en 1839 dans un rapport de l'Académie Française.¹

La cellulose est la substance organique la plus abondante dans la nature, elle représente à ce titre plus de 50% de la biomasse, soit environ 90 milliards de tonnes par an synthétisées par les végétaux terrestres.²

I. Structure de la cellulose

I.1. Structure chimique

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière formée exclusivement d'unités D-glucopyranoses liées entre elles par des liaisons osidiques de type $\beta(1\rightarrow4)$.^{3,4} L'unité répétitive, composée de l'association de deux monomères de glucose (l'un droit, l'autre renversé), est appelée cellobiose (Figure 1).

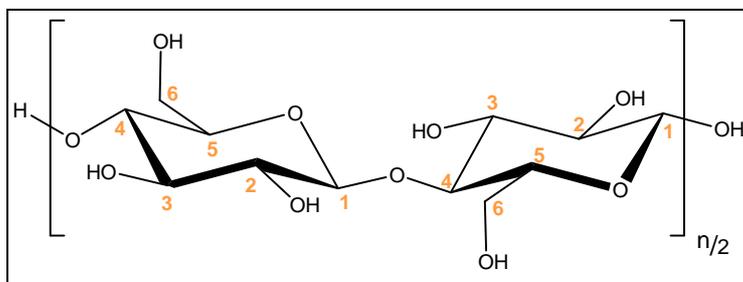


Figure 1. Structure du cellobiose.

¹ A. Brogniart, A.B. Pelonze, R. Dumas, *Comptes Rendus*, **1839**, *8*, 302-305.

² E.J. Vandamme, S. De Baets, A. Steinbüchel, Biopolymers. Polysaccharides I: Polysaccharides from Prokaryotes Book Description, *Wiley-VCH*, Weinheim, **2002**, *6*, 532 p.

³ J.L. Guignard, Biochimie végétale - 2^e ed., *Dunod*, Paris, **2000**, 274 p.

⁴ B. Montiès, Les polymères végétaux. Polymères pariétaux et alimentaires non azotés, *Bordas*, Paris, **1980**, 345 p.

Le nombre d'unités glucose (n), ou degré de polymérisation (DP), détermine la longueur des chaînes, et varie selon l'origine végétale et pariétale (Tableau 1). Il peut être compris entre 150 et 26500.^{5,6}

Tableau 1. Degré de Polymérisation de la cellulose selon l'espèce végétale considérée.

Espèce végétale	DP
Algue <i>Valonia</i>	26500
Coton	800 à 10000
Cellulose bactérienne	800 à 10000
Pulpe de bois	300 à 1700
Cellulose microcristalline	150 à 350

La masse molaire de la cellulose, ou directement son DP, peuvent être déterminés par diverses méthodes telles que : la viscosimétrie,⁷ la diffusion de la lumière,⁸ ou la chromatographie d'exclusion stérique.⁹

En raison de la structure orientée du polymère, les deux extrémités de la chaîne sont différentes et seule l'une d'elle présente un groupe hydroxyle hémiacétalique à propriété réductrice. L'extrémité réductrice (R) du polymère correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyle en position anomérique est libre et donc en équilibre avec la forme aldéhyde, contrairement à l'extrémité opposée, dite non réductrice (NR), dans laquelle le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique (Figure 2).

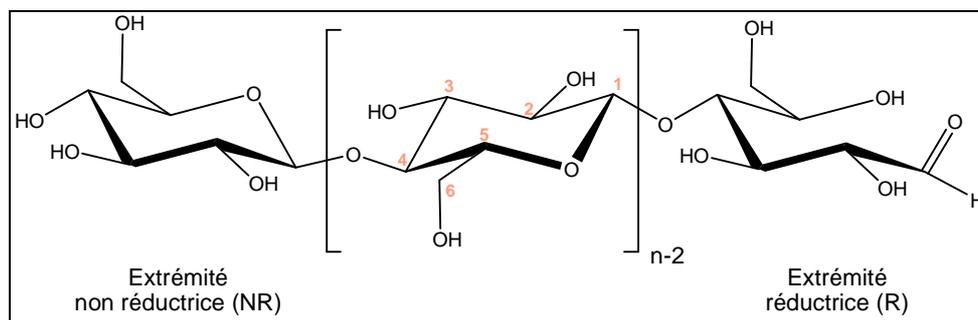


Figure 2. Représentation de la chaîne de cellulose.

⁵ E.S. Wilks, Industrial Polymers Handbook, *Wiley-VCH*, Weinheim, 2001, 2367 p.

⁶ D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 3358-3393.

⁷ P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, *Cornell University Press*, New York, chap.6, 1953. 605 p.

⁸ M.R. Kasaai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 86, 2189-2193.

⁹ T. Röder, B. Morgenstern, N. Schelosky, O. Glatter, *Polymer*, 2001, 42, 6765-6773.

Chaque unité anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles libres : deux fonctions alcools secondaires sur les carbones -2 et -3 et un alcool primaire sur le carbone -6. Il existe donc trois sites de substitution possibles.

I.2. Structure moléculaire

Par liaisons hydrogène intramoléculaires entre deux résidus glucoses successifs, les chaînes de cellulose adoptent des structures linéaires dites « en ruban », très stables, qui s'associent entre elles *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires.¹⁰ Ces liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires peuvent se former entre fonctions alcools ou entre fonction alcool et atome d'oxygène du cycle pyranose, créant ainsi un réseau tridimensionnel rigide de macromolécules de cellulose (Figure 3).

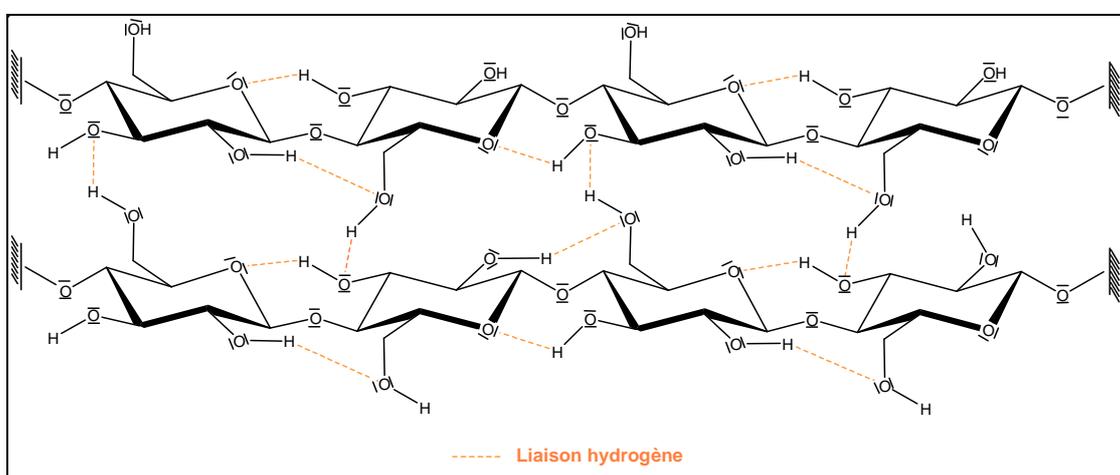


Figure 3. Représentation des interactions au sein des chaînes cellulosiques.

Ces liaisons favorisent l'organisation des chaînes en domaines cristallins de taille importante et confèrent ainsi aux structures cellulosiques une rigidité et une résistance chimique exceptionnelles.¹¹ Dans la matière végétale, ces domaines, composés de plusieurs molécules de cellulose, s'associent en microfibrilles dans lesquelles les régions cristallines alternent avec des régions dites amorphes. Ces dernières, moins ordonnées, sont plus fragiles et sensibles, notamment aux attaques enzymatiques. Finalement, les microfibrilles s'associent en macrofibrilles qui forment des unités constitutives de la fibre de cellulose (Figure 4).^{12,13}

¹⁰ A.D. French, D.P. Miller, A. Aabloo, *Int. J. Biol. Macromol.*, 1993, 15, 30-36.

¹¹ S.D. Mansfield, C. Mooney, J.N. Saddler, *Biotechnol. Prog.*, 1999, 15, 804-816.

¹² A. Gandini, M.N. Belgacem, Monomers, polymers and composites from renewable resources, *Elsevier*, Amsterdam, 2008, 560 p.

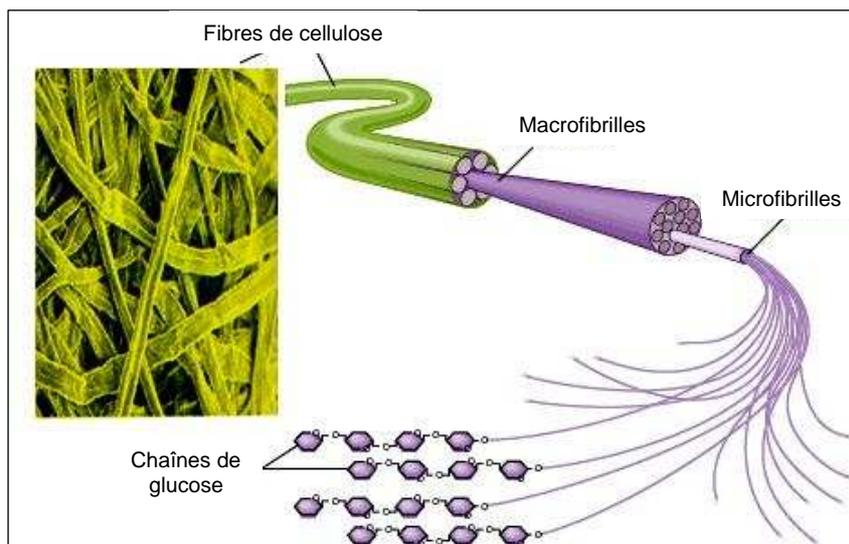


Figure 4. La cellulose à différentes échelles.¹³

La structure de la cellulose a une grande influence sur le comportement chimique et les propriétés macroscopiques de celle-ci. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline : certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres désordonnées (zones amorphes).¹⁴ Ces deux dernières caractéristiques structurales ont pour conséquence immédiate de rendre la cellulose insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. Cette insolubilité peut être un frein dans les méthodes d'obtention de la cellulose et de ses dérivés.

II. Obtention de la cellulose

La cellulose est le constituant majeur des organismes photosynthétiques. Elle assure la protection et le soutien dans les composés végétaux. Elle se situe majoritairement dans la paroi des cellules végétales, avec une teneur variant de 15% à 99% selon l'espèce.¹⁵

Il existe différentes méthodes pour obtenir de la cellulose comme par exemple l'extraction de la pulpe de bois (principale méthode), ou plus récemment la production de cellulose directement par des bactéries. Ces méthodes sont reprises succinctement ci-après.

¹³ http://www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/notesmolecules/glucides_3.htm, 2010.

¹⁴ A.C. O'Sullivan, *Cellulose*, 1997, 4, 173-207.

¹⁵ S. Saka, Wood and cellulosic chemistry, 2nd ed., DNS Hon, N. Shiraishi, 2000, 51-81.

II.1. Cellulose extraite de la pulpe de bois

La cellulose provenant du bois est la matière première la plus couramment employée pour l'obtention des dérivés cellulosiques. Cependant, ce polysaccharide est intimement lié aux autres polymères pariétaux (lignine, hémicelluloses) par des liaisons de type Van der Walls, mais aussi par des liaisons covalentes (esters ou éthers).⁴ L'extraction de la cellulose, appelée généralement « enrichissement en cellulose », se fait donc par désolidarisation de cette matrice polymérique. La teneur en cellulose du bois varie de 40 à 60%, et dépend de l'essence considérée, de la position dans le bois (écorces, bois jeune, bois vieux...), mais aussi des conditions climatiques et géographiques.¹⁶ Cet enrichissement a lieu en général dans des conditions assez contraignantes (solvants organiques, températures élevées...) et entraîne la formation de déchets et des risques de pollution (ex : industrie papetière).

D'autres technologies, comme par exemple le vapocraquage, permettent une extraction moins polluante de la cellulose, mais restent cependant utilisées à l'échelle expérimentale.¹⁷

Toutefois, une nouvelle technologie exploitée par la Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV)¹⁸ permet d'obtenir des fibres cellulosiques pures (Figure 5).

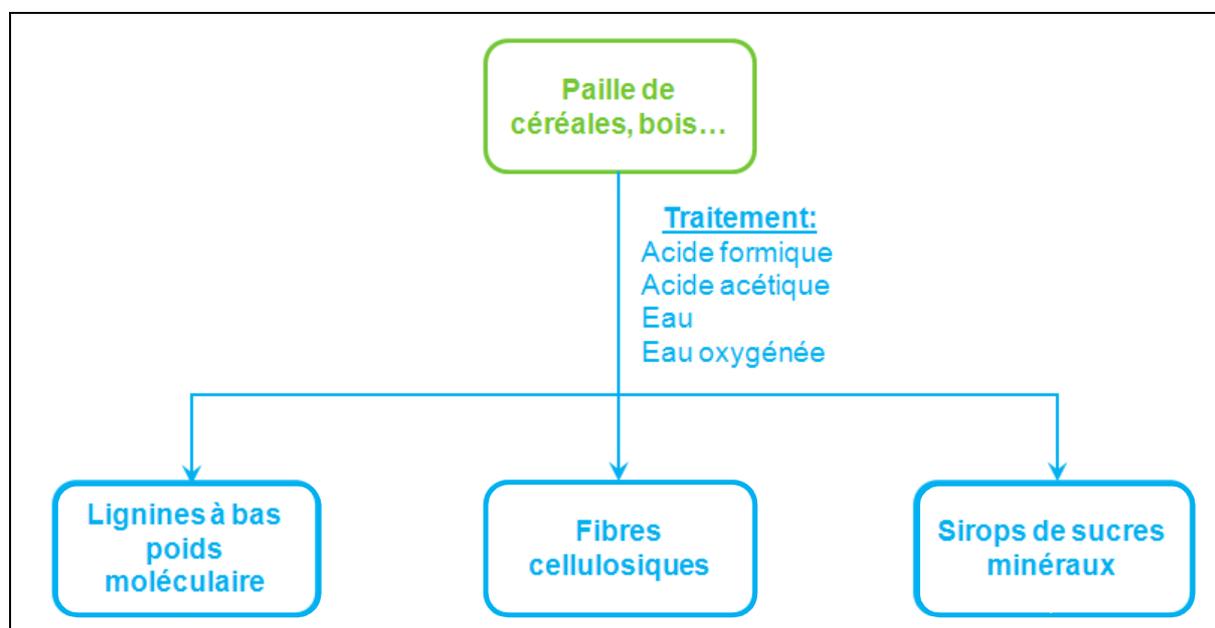


Figure 5. Schématisation simplifiée du procédé CIMV.

¹⁶ G. Champetier, L. Monnerie, Introduction à la chimie macromoléculaire, *Masson et C^{ie}*, Paris, 1969, 737 p.

¹⁷ M. Ibrahim, W.G. Glasser, *Bioresource Technology*, 1999, 70, 181-192.

¹⁸ G. Avignon, M. Delmas, Brevet : Method for producing paper pulp, lignins, sugars and acetic acid by fractionation of lignocellulosic vegetable material in formic/acetic acid medium, *US7402224*, 2008.

Une séparation séquencée à base d'acide acétique, d'acide formique, d'eau et d'eau oxygénée permet de séparer les fibres cellulosiques des autres constituants végétaux. Les coproduits industriels obtenus sont des lignines linéaires de très bas poids moléculaire et des sirops de sucres en C₅ (Xylose et Xylobiose).¹⁹

II.2. Cellulose bactérienne

La production de cellulose bactérienne a été mentionnée la première fois en 1886 par A.J. Brown.²⁰ Elle peut être synthétisée à partir de glucose, de glycérol et d'autres substrats organiques, par des bactéries de type *Acetobacter xylinum* (Figure 6).²¹

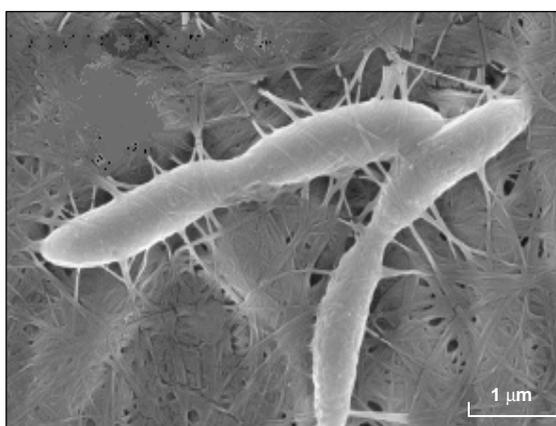


Figure 6. Cliché d'Acetobacter Xylinum (obtenu par Microscopie Electronique à Balayage) produisant des nanofibres de cellulose.²²

La production de cellulose par des cultures en laboratoire est très intéressante pour avoir accès à de la cellulose pure en des temps très courts (1 à 4 jours).²³ En effet, en définissant les conditions opératoires, il est possible de s'affranchir des variables (origine végétale, climat...), et ainsi obtenir une cellulose aux caractéristiques (DP, taux de cristallinité...) identiques et reproductibles.²⁴

¹⁹ J.H. Banoub, M. Delmas, *J. Mass Spectrom.*, **2003**, *38*, 900-903.

²⁰ A.J. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1886**, *49*, 432-439.

²¹ R. Jonas, L.F. Farah, *Polym. Degrad. Stabil.*, **1998**, *59*, 101-106.

²² <http://www.azonano.com/news.asp?newsID=8590>.

²³ P.F. Laboureur, Brevet : Procédé de production de cellulose bactérienne à partir de matière d'origine végétale, **EP0318543**, **1989**.

²⁴ S. Berlioz, Thèse : Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites, Université J. Fourier – Grenoble 1, **n2007GRE10260**, **2007**, 293 p.

II.3. Cellulose microcristalline

La cellulose microcristalline est une cellulose purifiée et partiellement dépolymérisée.²⁵ Cette cellulose est obtenue par une hydrolyse contrôlée à 105°C avec des acides minéraux de l'alpha-cellulose provenant directement de fibres végétales. Plusieurs filtrations et lavages sont ensuite nécessaires pour purifier la suspension de cellulose.

La structure fibreuse est ainsi détruite pour redonner une structure particulière. Le changement de morphologie est induit par l'hydrolyse préférentielle des chaînes cellulosiques des zones amorphes. Ainsi, la cellulose microcristalline possède un haut degré de cristallinité (de 50 à 82%) et un DP plus faible compris entre 150 et 350.²⁶

Les conditions d'obtention de la cellulose microcristalline, qui restent généralement confidentielles, influencent considérablement la pureté du produit final.

III. Activation et dissolution de la cellulose

De part sa structure, la cellulose n'est pas aisément modifiable. Ce polysaccharide ne présente pas de phénomène de fusion et se décompose avant de fondre.⁷ De plus, il est insoluble dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. La dissolution de la cellulose est donc un problème complexe, puisque la pénétration d'un solvant ne peut se faire que par la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces raisons font qu'une étape d'activation est nécessaire pour procéder à la modification de la cellulose.

Un des traitements les plus classiques consiste en l'immersion de la cellulose pendant une minute dans une solution acide diluée, suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40°C. Ce traitement conduit à « l'hydrocellulose de Girard »,^{27,28} une cellulose partiellement hydrolysée. Les réactions chimiques se font ensuite en phase hétérogène, ce qui peut entraver le contrôle de la modification, puisque cette dernière aura lieu à l'interface solide/liquide, ou solide/solide, ou encore solide/gaz.

²⁵ M. Egal, *Thèse* : Structure and properties of cellulose /NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects, Ecole des Mines de Paris, **n2229**, **2006**, 245 p.

²⁶ E. Doelker, R. Gurny, J. Schurz, A. Janosi, M. Matin, *Powder Technol.*, **1987**, **52**, 207-213.

²⁷ A Girard, *Ann. Chim. Phys.*, **1881**, **24**, 333-337.

²⁸ G. Chauvelon, N. Gergaud, L. Saulnier, D. Lourdin, A. Buléon, J.F. Thibault, P. Krausz *Carbohydr. Polym.* **2000**, **42**, 385-392.

Cependant, pour éviter cette hydrolyse partielle, conserver la structure originelle du polymère et permettre la réalisation de réactions contrôlées, des systèmes de solvants non dérivatisants ont été mis au point, notamment le mélange chlorure de lithium/*N,N*-diméthylacétamide (LiCl/DMAc). Mc Cormick *et coll.*²⁹ ont été les premiers à adapter ce système à la cellulose, permettant l'obtention d'une solution homogène du polysaccharide.^{30,31} Il s'agit en fait d'un solvant complexant : le lithium rompt les liaisons hydrogène, qui rigidifient la structure de la cellulose et empêchent sa dissolution, en complexant des groupements hydroxyles du polysaccharide. Le DMAc permet quant à lui la solvataion du complexe LiCl/cellulose (Figure 7).³²

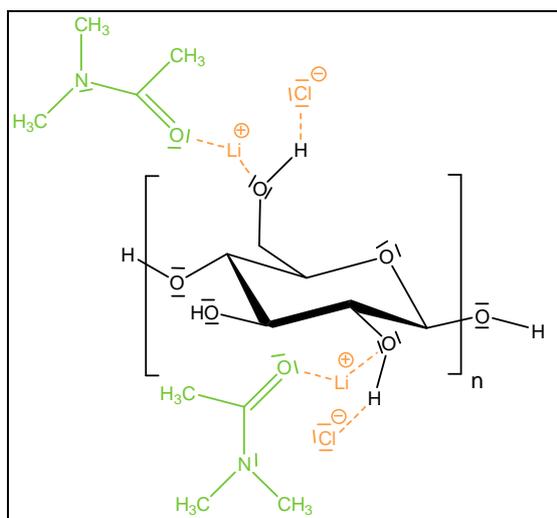


Figure 7. Complexe $[Li-DMAc]^+ Cl^-$ / cellulose.

Ce système de solvant a l'avantage de ne pas dénaturer la cellulose, ni de limiter les réactions chimiques applicables au système.³³ Cependant, la cellulose nécessite un traitement préalable pour être dissoute. En effet, sa structure fortement rigidifiée par des liaisons hydrogène est un frein à sa dissolution. Afin de faciliter cette dernière, la cellulose, qui contient 5 à 10% d'eau, peut être immergée dans du méthanol comme solvant intermédiaire entre l'eau et le DMAc. Ce prétraitement (eau/méthanol/DMAc), appelé « échange de solvant », permet une dissolution rapide de la cellulose dans des conditions relativement douces : une température inférieure à 100°C et un temps de dissolution n'excédant pas un jour.³⁴

²⁹ C.L. McCormick, P.A. Callais, *Polymer*, **1987**, *28*, 2317-2323.

³⁰ N.M. Bikales, L. Segal, Cellulose and Cellulose Derivatives, *Wiley-Interscience*, New York, **1971**, 991 p.

³¹ T.P. Nevell, S.H. Zeronian, Cellulose Chemistry and its Application, *Ellis Horwood*, New York, **1985**, 552 p.

³² T.R. Dawsey, Cellulosic Polymers, *Hanser Publishers*, München, **1994**, 171 p.

³³ E. Sjöholm, K. Gustafsson, B. Eriksson, W. Brown, A. Colmsjö, *Carbohydr. Polym.* **2000**, *41*, 153-161.

³⁴ A.F. Turbak, R.B. Hammer, R.E. Davies, H.L. Hergert, *Chemtech*, **1980**, *10*, 5551-5557.

Ce système de solvant (LiCl/DMAc) est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire car il présente l'avantage de conduire à des solutions de cellulose concentrées (supérieures à 20 g/L). De plus, ces solutions se conservent sans risque de dénaturation du polysaccharide naturel dans le temps.³⁵ Le dernier avantage du système de solvant LiCl/DMAc est qu'il permet la réalisation de synthèses en milieu homogène, directement à partir de la cellulose dissoute. Un meilleur contrôle de l'avancement de la réaction et l'obtention de produits de substitution variée (en nombre ou en nature de substituants) sont alors possibles plus aisément.³⁶

D'autres solvants, par exemple le *N*-méthylmorpholine-*N*-oxide (NMMO, Lyocell Process),^{37,38} ou encore le système diméthylsulfoxyde/fluorure de tétrabutylammonium (DMSO/TBAF)^{39,40} peuvent dissoudre la cellulose sans étape préalable d'activation. Cependant, ces solvants contiennent des quantités d'eau non négligeables.⁴¹ L'obtention de dérivés cellulosiques hautement substitués n'est alors possible qu'après activation de la cellulose dissoute par des étapes de tosylation ou de carboxyméthylation. De plus, jusqu'à présent leur efficacité n'a été démontrée que pour des celluloses ayant un DP peu élevé (DP<1000).

Enfin, les liquides ioniques, principalement à base de 1-butyl-3-méthylimidazolium ou 1-éthyl-3-méthylimidazolium et d'ions chlorure, peuvent également être utilisés pour la dissolution de la cellulose.⁴² Ils permettent l'obtention de solutions cellulosiques très concentrées (jusqu'à 250 g/L) sans traitement particulier du polysaccharide. Cependant, l'inconvénient majeur de ces solvants reste leur coût. En effet, ils sont nettement plus onéreux que ceux précédemment cités, ce qui reste un frein pour des applications, même à l'échelle du laboratoire.⁴³

³⁵ A.L. Dupont, *Polymer*, **2003**, *44*, 4117-4126.

³⁶ O.A. El Seoud, G.A. Marson, G.T. Ciacco, E. Frollini, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 882-889.

³⁷ H. Firgo, M. Eibl, D. Eichinger, *Lenzinger Ber.* **1995**, *75*, 47-50.

³⁸ J. Callewaert, P. Claeys, F. Gevers, J. Gevers, J. Pieraerts, C. Quintelier, Y. Schmitz, G. Van der Stock, J. Van Reet, P. Vosswinkel Philippe, Brevet : Aqueous *N*-methylmorpholine-*N*-oxide solution of cellulose, **0467008**, **1995**.

³⁹ T. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A.H. Kull, E.A. Kloth, W. Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 627-631.

⁴⁰ G.T. Ciacco, T.F. Liebert, E. Frollini, T.J. Heinze, *Cellulose*, **2003**, *10*, 125-132.

⁴¹ D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, **Wiley-VCH**, Weinheim, **1998**, 157 p.

⁴² R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4974-4975.

⁴³ N. Timizar, *Info Chimie Magazine*, **déc.2007**/janv.2008, *483*, 40-45.

B. LES ACIDES GRAS

Les acides gras sont issus tant du monde animal que végétal. Néanmoins, lors de notre étude nous nous focaliserons sur ceux d'origine végétale, qui représentent 70% des corps gras utilisés.⁴⁴

Parmi les acides gras, on distingue les acides gras saturés et insaturés (mono- ou polyinsaturés), dont les structures respectives sont détaillées dans les paragraphes suivants.

I. Acides gras saturés

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaînes aliphatiques hydrophobes, contenant le plus souvent un nombre pair d'atomes de carbone (Figure 8). La longueur de la chaîne carbonée permet la classification de ces acides gras : les acides gras à chaîne courte (2 à 6 atomes de carbone), ceux à chaîne moyenne (8 à 14 atomes de carbone) et ceux à chaîne longue (16 atomes de carbone ou plus).⁴⁴

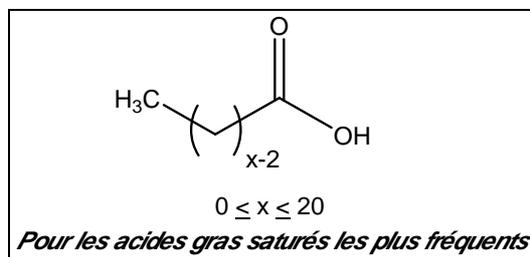


Figure 8. Formule chimique générale des acides gras saturés.

Les acides gras font l'objet de plusieurs nomenclatures : la nomenclature normalisée, la nomenclature systématique et la nomenclature usuelle.⁴⁵ Le Tableau 2 reprend ces diverses nomenclatures pour les acides gras saturés les plus fréquents.

⁴⁴ C. Cuvelier, J.F. Cabaraux, I. Dufrasne, J.L. Hornick, L. Istasse, *Ann. Méd. Vét.*, **2004**, *148*, 133-140.

⁴⁵ International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry Commission on Biochemical Nomenclature, *J. Lipid Res.*, **1978**, *19*, 114-129.

Tableau 2. Nomenclature des acides gras saturés les plus courants.

x	Nomenclature normalisée	Nom systématique de l'acide	Nom usuel de l'acide
6	C6:0	Hexanoïque	Caproïque
8	C8:0	Octanoïque	Caprylique
10	C10:0	Décanoïque	Caprique
12	C12:0	Dodécanoïque	Laurique
14	C14:0	Tétradécanoïque	Myristique
16	C16:0	Hexadécanoïque	Palmitique
18	C18:0	Octadécanoïque	Stéarique
20	C20:0	Eicosanoïque	Arachidique

II. Acides gras insaturés

Les acides gras contenant 1, 2 ou 3 doubles liaisons et 18 atomes de carbones constituent les acides gras insaturés les plus importants du monde végétal et du monde animal terrestre.⁴⁴

Dans le cas des acides gras mono- ou polyinsaturés, les doubles liaisons adoptent majoritairement des configurations Z (*cis*) à l'état naturel, et se présentent généralement sous la forme d'un motif *bis*-allylique lorsqu'elles sont multiples (Figure 9).

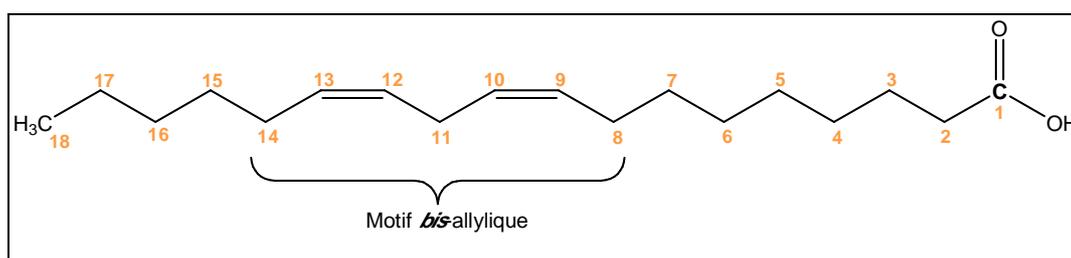


Figure 9. Structure de l'acide linoléique.

La position des doubles liaisons est précisée dans la nomenclature normalisée des acides gras insaturés. De manière générale, les atomes de carbone de la chaîne grasse sont numérotés à partir de la fonction acide carboxylique. Le plus souvent, la première insaturation apparaît sur le carbone numéro 9.

A cette nomenclature s'ajoute une nomenclature physiologique, communément appelée « oméga », basée sur une numérotation à partir du groupement méthyle terminal. La position de la double liaison dans la molécule est notée ω -x, où x correspond au premier atome de carbone impliqué dans la double liaison en partant du groupement méthyle terminal (Figure 10). Selon cette dernière nomenclature, les acides gras insaturés peuvent être classés en série oméga : oméga 3 (ω -3), oméga 6 (ω -6) et oméga 9 (ω -9).

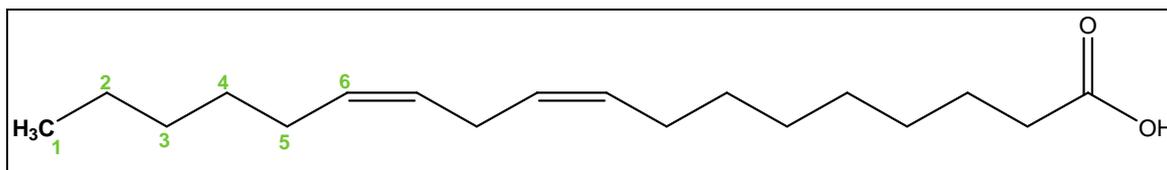


Figure 10. Exemple de la nomenclature physiologique « oméga » sur l'acide linoléique.

Le Tableau 3 regroupe la structure chimique, les nomenclatures et le nom commun des acides gras insaturés majoritairement présents dans les huiles végétales.

Tableau 3. Nomenclature des acides gras insaturés les plus courants.

Structure chimique	Nomenclature normalisée	Nomenclature oméga	Nom commun de l'acide
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:1(9)	C18:1 ω -9	oléique
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:2(9,12)	C18:2 ω -6	linoléique
$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:3(9,12,15)	C18:3 ω -3	linoléinique

Dans un souci de simplification d'écriture, nous utiliserons la nomenclature normalisée simplifiée des acides gras insaturés, dans laquelle la position des insaturations n'est pas reprise. Nous emploierons donc les écritures suivantes : acide oléique (C18:1), acide linoléique (C18:2) et acide linoléinique (C18:3).

III. Sources des acides gras

Les huiles végétales sont majoritairement présentes dans les graines des plantes, où elles peuvent représenter jusqu'à 60% de leur composition. Elles sont principalement

composées de triesters de glycérol (Figure 11), dont les acides gras à longue chaîne peuvent être obtenus lors de l'hydrolyse de ces triglycérides.

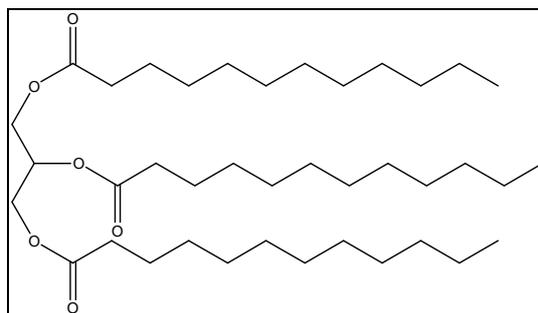


Figure 11. Structure du trilaurate de glycérol.

Le Tableau 4 reprend la composition moyenne en acides gras des triglycérides contenus dans différentes huiles végétales.⁴⁶ Les acides gras ont des longueurs de chaîne comprises majoritairement entre 12 et 18 atomes de carbone. Hormis l'huile de coprah, les huiles végétales sont principalement source d'acides gras mono- et polyinsaturés.

Tableau 4. Composition massique moyenne (%) en acides gras de différentes huiles végétales.

Acides gras	Colza	Lin	Palmiste	Arachide	Soja	Tournesol	Coprah	Olive
C6:0							0-0,8	
C8:0							5-9	
C10:0							6-10	
C12:0							44-52	
C14:0			1,0	0,1	0,1		13-19	0,1-1,2
C16:0	4,8	5,3	43,5	9,5	10,3	5,4	8-11	7-16
C18:0	1,6	4,1	4,3	2,2	3,8	3,5	1-3	1-3
C18:1	53,8	20,2	36,6	44,8	22,8	45,3	5-8	65-85
C18:2	22,1	12,7	9,1	32,0	51,0	39,8	0-2,5	4-15
C18:3	11,1	53,3	0,2		6,8	0,2		
C20:0							0-0,4	0,1-0,3
Autres	6,6	4,4	5,3	11,4	5,2	5,8	0-1	1,6

Valeurs exprimées en grammes pour 100g d'acides gras.

⁴⁶ National Research Council, Nutrient requirements of dairy cattle, 7th ed., *National Academy Press*, Washington, 2001, 381 p.

Parmi les plantes spécialement cultivées pour leur huile, on distingue celles destinées à des usages alimentaires (soja, tournesol, olive) de celles utilisées à des fins industrielles (lin, ricin). En effet, en plus de leurs applications courantes dans le domaine agro-alimentaire,⁴⁷ les huiles végétales sont aussi utilisées, sans aucune modification ou après transformation, dans de nombreux autres domaines tels que : l'automobile⁴⁸ (lubrifiants, biodiesel...), la détergence⁴⁹ (tensioactifs), le médical⁵⁰ (émulsion, encapsulation, biomatériaux...), etc.

⁴⁷ <http://www.prolea.com/index.php?id=1274>.

⁴⁸ E. Hatzimmanouil, Brevet : Procédé servant à raffiner des huiles végétales et additif pour ce procédé et utilisation de celles-ci en tant que produit de remplacement du carburant diesel, **EP2059579, 2009**.

⁴⁹ V. Seita, V. Delaire, Y. Denolle, Brevet : Utilisation d'un ester d'alkyle d'huile de ricin en tant qu'agent de nettoyage et de dégraissage, **FR2935984, 2010**.

⁵⁰ K.M. Faucher, H. Tang, P. Martakos, S.A. Herweck, T. Karwoski, A. Sullivan, G. Melville, S.E. Corbell, Brevet : Cross-linked fatty acid-based biomaterials, **WO2010042241, 2010**.

C. LES ESTERS CELLULOSIQUES

C'est en participant à un concours visant à remplacer l'ivoire des boules de billard, que John Wesley Hyatt créa en 1870 une nouvelle matière plastique à partir du nitrate de cellulose. Le celluloïd était né, ainsi que l'industrie des plastiques cellulosiques.^{51,52} La cellulose étant un polymère renouvelable, elle présente un grand intérêt du point de vue industriel. Les principales utilisations de la cellulose et de ses dérivés vont des domaines de commodités (plastiques, textile) jusqu'aux produits de forte valeur ajoutée (médical).

I. Utilisation des esters cellulosiques

Les esters de cellulose connaissent un large succès depuis de nombreuses années, puisqu'ils représentent une classe commercialement importante : un peu plus de 1,5 milliard de tonnes d'esters organiques de cellulose sont fabriqués annuellement.¹⁵ Récemment, les esters de cellulose ont suscité un grand intérêt, dû en partie à leur base renouvelable et leur faible toxicité. Le Tableau 5 reprend quelques exemples d'applications industrielles de la cellulose et de ses dérivés.

Tableau 5. Applications industrielles de la cellulose et de ses dérivés.

Produit	Applications industrielles	Référence
cellulose	isolant, épaississant alimentaire, mouchoir jetable	53
cellulose oxydée	usages biologique et biomédical	41
nitrate de cellulose	explosif et propulseur, vernis, laque, peinture, plastique	41, 54, 55
sulfate de cellulose	détergent, protection antistatique, usage médical	55
phosphate de cellulose	traitement médical, retardateur de flamme	56
ester organique de cellulose	fibre textile, filtre de cigarettes, vernis, film, emballage	41, 57

⁵¹ J.W. Hyatt, *J Ind. Eng. Chem.*, **1914**, *6*, 158-161.

⁵² H. Brocannot, *Ann.*, **1833**, *1*, 242-245.

⁵³ J.D. Wilson, J. K. Hamilton, *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 49-53.

⁵⁴ O.A.C. Burhoej, *Brevet* : Coating medium used as wood varnish – comprises cellulose nitrate, organic solvent degradable in biofilter and alkyd resin, *DK175965*, **2004**.

⁵⁵ E. Fredon, *Thèse* : Obtention de films plastiques hydrophobes à partir de polysaccharides contenus dans les co-produits agricoles, Université de Limoges, *n2001TOU30199*, **2001**, 178 p.

⁵⁶ N.K. Luvena, L.I. Petrovskaya, T.I. Ezovitova, *Russian J. Appl. Chem.*, **2007**, *80*, 1923-1927.

⁵⁷ J. Engelhardt, *Carbohydr. Eur.*, **1995**, *12*, 5-14.

La fonctionnalisation des polymères sous forme d'esters est une approche intéressante pour améliorer les propriétés physiques et la mise en œuvre de ces matériaux, afin d'élargir leur champ d'applications.

II. Acylation de la cellulose

La conversion de la cellulose, notamment en dérivés estérifiés, permet l'obtention de matériaux sous différentes formes, comme des objets en 3D, des fibres ou encore des solutions utilisées pour l'enrobage de particules ou la formation de films.⁵⁸ On distingue deux familles d'esters cellulosiques : les inorganiques et les organiques.

II.1. Familles d'esters cellulosiques

II.1.a) Esters cellulosiques inorganiques

Ils représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Par exemple, ces esters peuvent être synthétisés par réactions de phosphorylation^{59,60} ou de sulfatation⁶¹. Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulants ou ayant de bonnes propriétés filmogènes.⁶² Les nitrates de cellulose,⁵² utilisés dans les vernis à bois, peuvent également être classés parmi les esters inorganiques de cellulose.

En dépit des nombreuses applications de ces esters cellulosiques inorganiques, nous nous sommes préférentiellement focalisés sur l'obtention d'esters cellulosiques organiques dans le cadre de ces travaux.

II.1.b) Esters cellulosiques organiques

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'esters organiques de cellulose, et plus particulièrement de ceux à longue chaîne hydrocarbonée, encore

⁵⁸ K.J. Edgar, C.M. Buchanan, J.S. Debenham, P.A. Rundquist, B.D. Seiler, M.C. Shelton, D. Tindall, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, 1605-1688.

⁵⁹ P.L. Granja, L. Pouységu, M. Petraud, B. de Jéso, C. Baquey, M.A. Barbosa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *82*, 3341-3353.

⁶⁰ N. Gospodinova, A. Grelard, M. Jeannin, G.C. Chitanu, A. Carpov, V. Thiéry, T. Besson, *Green Chemistry*, **2002**, *4*, 220-222.

⁶¹ B. Philipp, W. Wagenknecht, *Cellul. Chem. Technol.*, **1983**, *17*, 443-459.

⁶² J. Einfeldt, T. Heinze, T. Liebert, A. Kwasniewski, *Carbohydr. Polym.*, **2002**, *49*, 357-365.

appelés esters gras de cellulose. En effet, des études menées par Sealey *and coll.*⁶³ ont montré l'influence des chaînes grasses sur les propriétés mécaniques de ces polymères. De tels substituants gras vont jouer le rôle de plastifiant interne au sein du matériau, sans ajout de quelconque additif.^{28,64} De plus, comme nous l'avons vu précédemment, l'obtention de chaînes grasses se fait aisément à partir de l'hydrolyse des triglycérides des huiles végétales. Les matériaux cellulosiques ainsi obtenus sont donc à double titre biosourcés.

II.2. Synthèses des esters gras de cellulose

Afin de favoriser l'obtention de l'ester cellulósique, la réaction est préférentiellement réalisée à partir de dérivés d'acide comme un anhydride, un chlorure ou encore un ester d'acide (Figure 12).

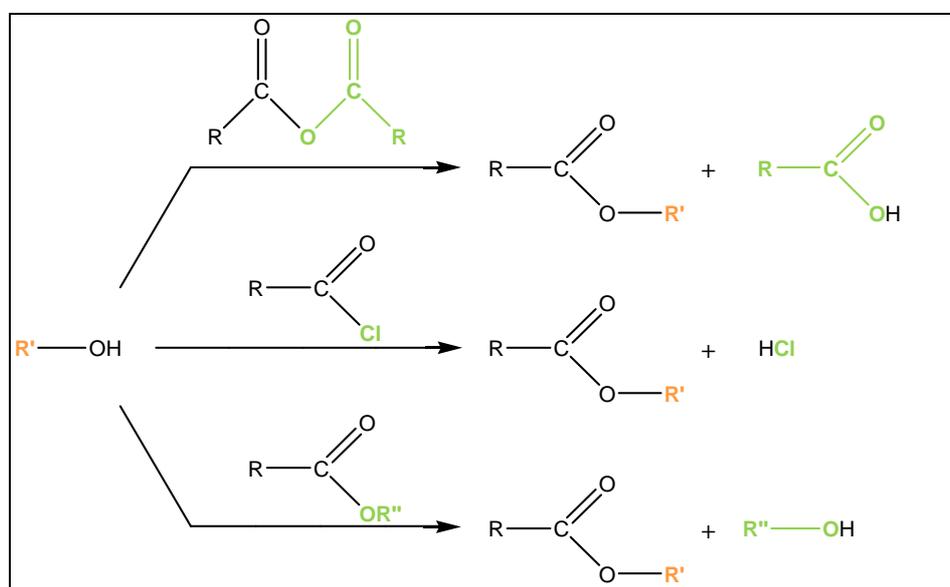


Figure 12. Synthèses d'esters à partir de dérivés d'acides.

Notons également que l'expression "estérification de cellulose", très couramment utilisée, reste un abus de langage puisque l'estérification s'applique à un acide. C'est pourquoi les termes « acylation de cellulose » ou « synthèse d'esters de cellulose » seront préférés.⁶⁵

⁶³ J.E. Sealey, G. Samaranayake, J.G. Todd, W.G. Glasser, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1996, **34**, 1613-1620.

⁶⁴ W.B. Horback, W.J. Myles, E.J. Wickson, *Brevet*: Plasticized and stabilized lower fatty ester of cellulose, **CA517545**, 1955.

⁶⁵ N. Joly, *Thèse*: Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose, Université de Limoges, *n2003LIM00020*, 2003, 231 p.

Avant d'étudier les voies de synthèse d'esters cellulosiques, il est important de définir la notion de degré de substitution (DS), l'une des principales caractéristiques chimiques des esters cellulosiques. Le DS d'un composé correspond au nombre de substituants greffés par unité anhydroglucose (Figure 13).

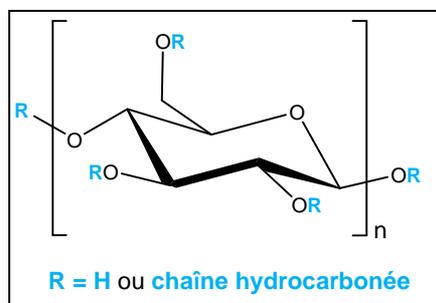


Figure 13. Structure d'une unité anhydroglucose.

Dans le cas des esters cellulosiques, les valeurs de DS sont comprises entre 0 et 3, selon le nombre moyen de groupements hydroxyles substitués.

Enfin, la synthèse de ces esters cellulosiques peut être menée par des méthodes classées en deux grandes catégories : les réactions hétérogènes et les réactions en milieu homogène.

II.2.a) Acylation de la cellulose en phase hétérogène

Les synthèses en phase hétérogène ont été le sujet de nombreuses études au cours de ces dernières années. Elles sont, pour le moment, les seules qui puissent être exploitées de façon industrielle. Cependant, elles concernent principalement les acylations avec des chaînes hydrocarbonées dites « courtes » (maximum 6 atomes de carbone). Néanmoins, des synthèses en milieu hétérogène ont été mises au point avec des chaînes hydrocarbonées plus longues (appelées chaînes « grasses »). Un bref rappel de ces dernières est repris ci-après.

La méthode classique consiste à préparer des esters de cellulose avec le polysaccharide en suspension dans la pyridine, puis ajout du chlorure d'acide, dans un « non solvant » de la cellulose et de l'ester cellulosique pour ne pas modifier, ou tout du moins retarder, la modification des zones les moins accessibles.^{28,66} L'acylation de la cellulose par des acides carboxyliques peut également être réalisée sur de la cellulose en suspension

⁶⁶ C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, M.N. Belgacem, A. Gandini, *J. Appl. Poly. Sci.*, 2006, 100, 1093-1102.

dans de la pyridine ou du *N,N*-diméthylformamide (DMF), en utilisant des chlorures d'acides sulfoniques comme agents d'activation (Figure 14).⁶⁷

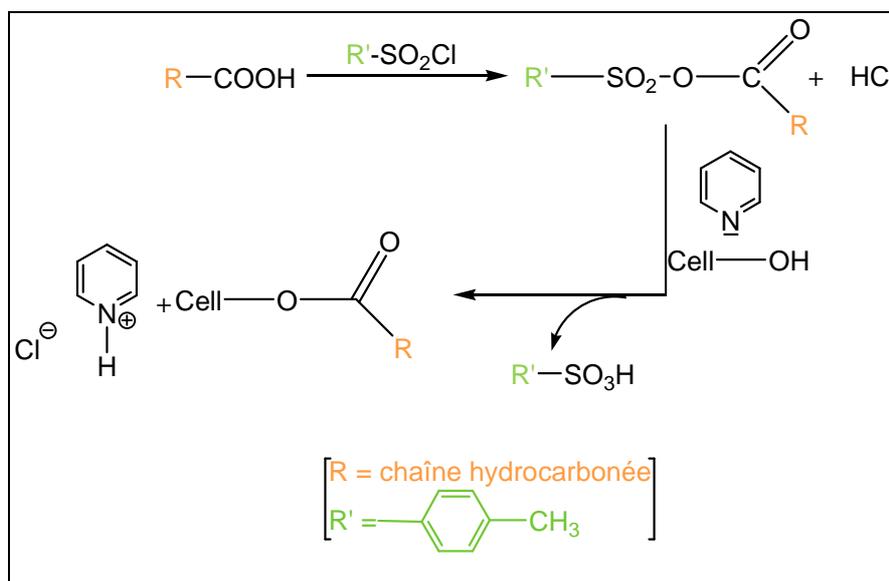


Figure 14. Acylation de cellulose en présence du couple $R'SO_2Cl$ / Pyridine.⁶²

Une autre méthode propose de réaliser l'acylation de la cellulose en phase hétérogène par un chlorure d'acide en n'utilisant ni solvant, ni base. Dans ce cas, le chlorure d'hydrogène formé est évacué par un courant d'azote anhydre.⁶⁸ Ce procédé très intéressant, est limité par un faible rendement qui diminue fortement avec l'allongement de la chaîne grasse greffée (rendement de 60% et 35%, respectivement pour le C8:0 et le C18:0), et entraîne une dégradation importante du polymère par hydrolyse des liaisons glucosidiques. De plus, des études cinétiques ont montré l'impossibilité d'atteindre des valeurs maximales de degré de substitution.

Il existe également un procédé d'obtention d'esters gras de cellulose par traitement thermomécanique. Cette méthode brevetée en 1999⁶⁹ propose une voie d'acylation d'une matière cellulosique à l'aide d'un « réactif gras », par réaction d'estérification ou de transestérification, et n'exige aucun ajout de tiers solvant lors de la réaction (les seuls solvants utilisés sont des solvants courants pour la purification de l'ester gras de cellulose, à l'issue de la réaction). La cellulose est directement acylée par un acide gras ou un ester d'acide gras, possédant au moins 6 atomes de carbone, et en présence d'un catalyseur

⁶⁷ P. Wang, B.Y. Tao, *J. Appl. Pol. Sci.*, 1994, 52, 755-761.

⁶⁸ S. Thiebaud, M. E. Borredon, G. Baziard, F. Senocq, *Bioresource Technology*, 1997, 59, 103-107.

⁶⁹ C. Vaca Garcia, M.E. Borredon, A.E. Gaset, *Brevet*: Procédé de transformation d'un ester gras de cellulose ou d'amidon par estérification ou transestérification d'une matière cellulosique ou amyliée à l'aide d'un réactif gras, *FR2789994*, 1999.

basique ou acide (NaOH, K₂CO₃, H₂SO₄, acide *p*-toluènesulfonique). La réaction est réalisée, en moins d'une heure, à l'aide d'un dispositif bi-vis, et à une température comprise entre 180°C et 230°C. Les esters gras de cellulose ainsi obtenus ont des valeurs de DS inférieures à 1.

Une dernière approche est la chimie chromatogénique.²⁴ Cette nouvelle voie de synthèse est basée sur la tension de vapeur des chlorures d'acide,⁷⁰ créée sous l'action de la chaleur en environnement clos, avec évacuation du chlorure d'hydrogène co-généré par un condensateur (Figure 15).⁷¹

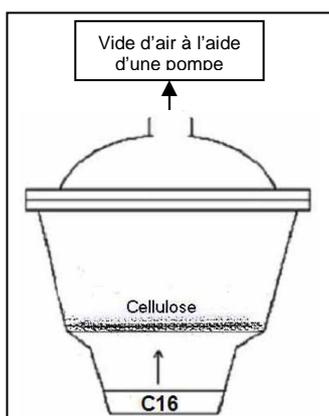


Figure 15. Dispositif de greffage par chimie chromatogénique.²⁴

Ainsi, cette méthode permet des modifications chimiques de surface sans utilisation de solvant. Néanmoins, ce procédé se limite à l'obtention d'esters de DS inférieurs à 1,5.

L'acylation de la cellulose en milieu hétérogène ne permet pas l'obtention d'esters cellulosiques de DS moyen. En effet, il est difficile de contrôler le DS lors d'une acylation dans ces conditions. Les produits obtenus ont soit un DS faible (DS<1,5), soit un DS élevé (DS~3). Il faut donc travailler dans un autre type de milieu afin de mieux contrôler et de pouvoir moduler le DS.

⁷⁰ D. Samain, Brevet : Method for treating a solid material to make it hydrophobic, material obtained and uses, *EP1007202, 2000*.

⁷¹ R.G. Gordon, Brevet : Process for treating cellulose, *US4107426, 1978*.

II.2.b) Acylation de la cellulose en milieu homogène

Parmi les systèmes de solvant utilisés pour dissoudre la cellulose, celui constitué de LiCl/DMAc a largement contribué à l'avancée des travaux dans l'acylation de la cellulose par des chaînes grasses. L'utilisation de ce système a permis de réaliser des réactions d'acylation de la cellulose en phase homogène avec une distribution uniforme des groupements fonctionnels le long du squelette cellulosique, ainsi qu'un excellent contrôle du DS.⁷² La Figure 16 reprend les principales voies de synthèses utilisées, en milieu homogène, jusqu'à présent pour l'acylation de la cellulose.⁵⁷

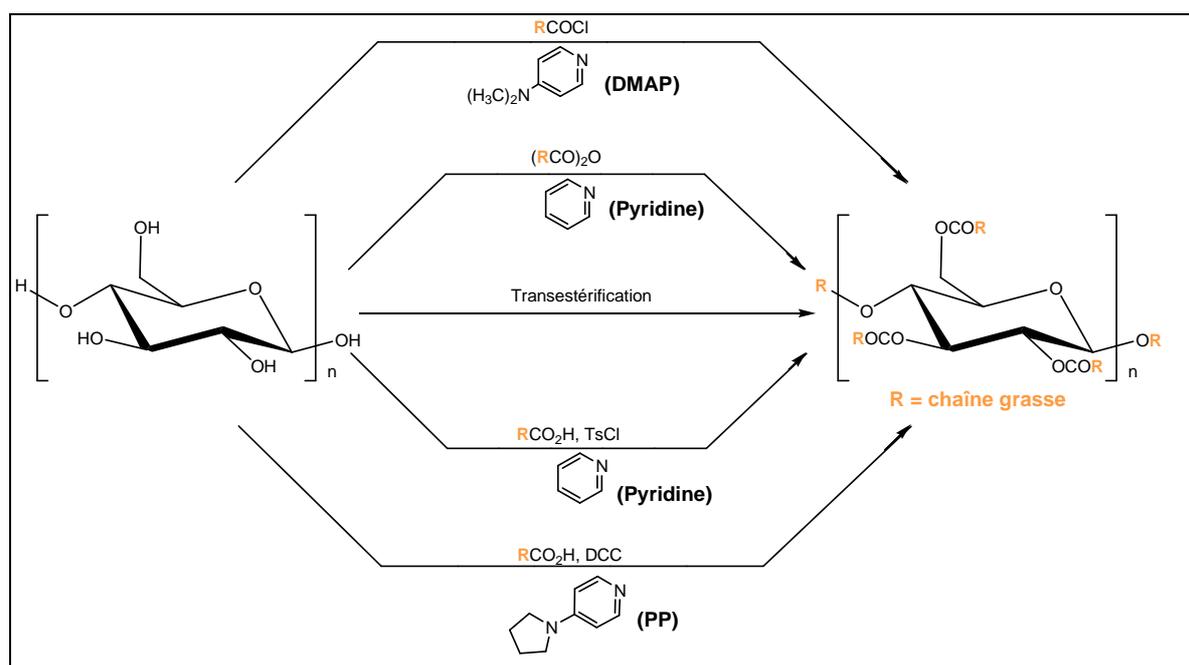


Figure 16. Différentes voies d'acylation de la cellulose en milieu homogène.

Bien que les voies de synthèse à partir des acides gras et d'un agent d'activation soient envisageables,⁶³ la majorité des travaux sont réalisés à partir de dérivés d'acides et en présence d'une base de type pyridine.⁷³ D'un point de vue mécanistique, la pyridine ou ses dérivés, tels que la *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP)⁷⁴ ou la 4-pyrrolidinopyridine (PP),⁷⁵ vont avoir un double rôle. Le premier est un rôle de catalyseur, qui consiste à activer le groupement carbonyle par un intermédiaire acylpyridinium. Le second rôle est celui d'une base, qui permet la neutralisation de l'acide chlorhydrique ou de l'acide carboxylique, formés

⁷² A.M. Regiani, E. Frollini, G.A. Marson, G.M. Arantes, O.A. El Seoud, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 1357-1363.

⁷³ K.J. Edgar, R.T. Bogan, *Brevet* : A direct process for the production of cellulose esters, *WO9620960*, 1996.

⁷⁴ N. Joly, R. Granet, P. Branland, B. Verneuil, P. Krausz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, *97*, 1266-1278.

⁷⁵ G. Samaranayake, W.G. Glasser, *Carbohydr Polym.*, **1993**, *22*, 79-86.

au cours de la réaction, respectivement en présence d'un chlorure d'acide ou d'un anhydride d'acide (Figure 17).^{65,76}

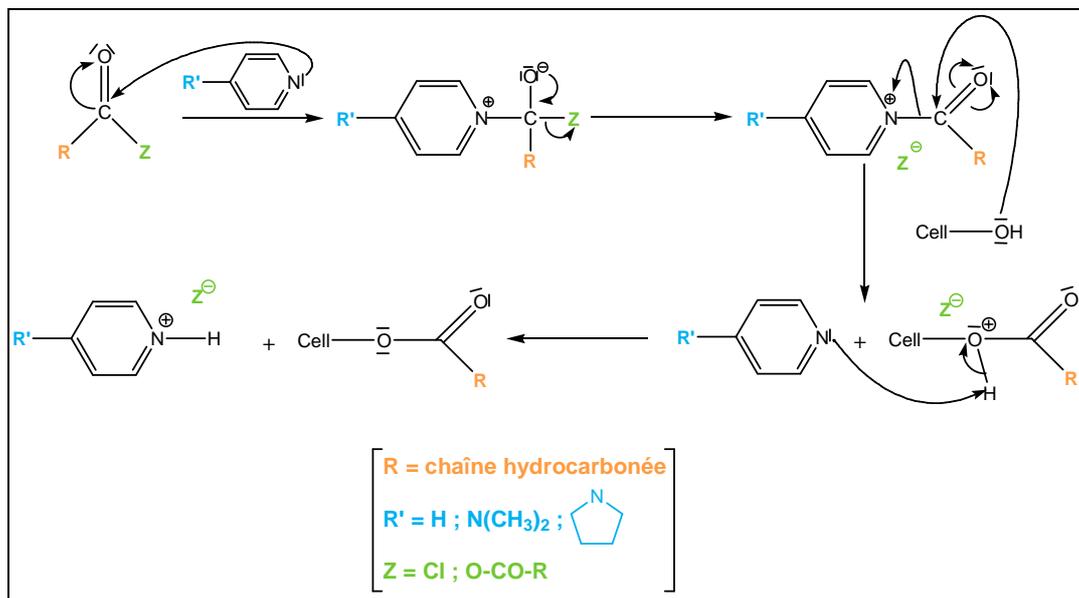


Figure 17. Rôle d'un dérivé de la pyridine lors de l'acylation de la cellulose.

Outre l'utilisation des chlorures d'acide et des anhydrides, l'obtention d'esters gras de cellulose peut être réalisée avec une variété de réactifs permettant l'activation *in situ* de l'acide carboxylique dans des conditions non dégradantes pour la cellulose, comme par exemple le chlorure de tosylate (TsCl).⁶³ Ce type d'acylation peut aussi être effectué en présence d'agents de condensation, tel que le *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), et d'un catalyseur comme la pyridine ou l'un de ses dérivés.⁷⁵ Le DCC permet la synthèse de l'anhydride, entraînant la formation de dicyclohexylurée (DCU), produit de l'hydratation du DCC (Figure 18). L'anhydride ainsi formé réagit avec le dérivé de pyridine afin de former l'espèce réactive. Cette méthode conduit à une réaction complètement homogène dans le système LiCl/DMAc.

⁷⁶ B. Tosh, C.N. Saikia, *Trends in Carbohydr. Chem.*, 1999, 4, 55-67.

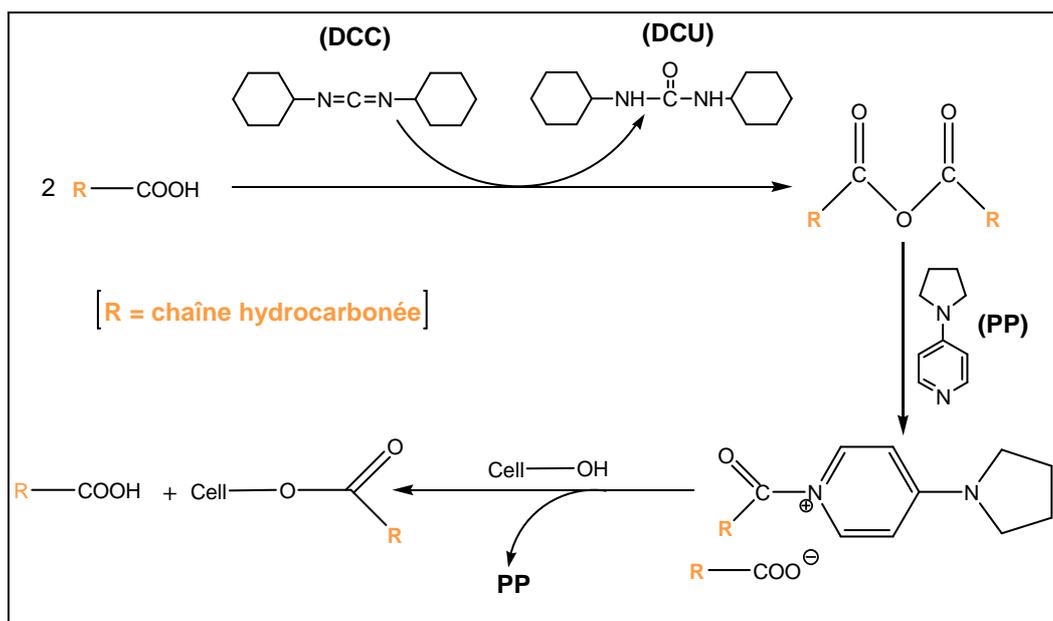


Figure 18. Acylation de la cellulose en présence de DCC et de PP.

L'étude comparative entre l'utilisation du TsCl et de la pyridine comme catalyseur conduit à la conclusion que la pyridine est un meilleur catalyseur pour le greffage de chaînes courtes⁷⁷, mais cette étude n'a pas été étendue au greffage de chaînes grasses. Cependant, d'autres travaux réalisés pour comparer l'action du DMAP avec celle d'autres bases (CaCO₃)⁷⁴ démontrent l'efficacité du DMAP lors de l'acylation de la cellulose par des chaînes grasses.

Une dernière méthode, plus rarement utilisée, est la transestérification. A titre d'exemple, Heinze *et coll.*⁸⁹ ont condensé des esters vinyliques sur de la cellulose, en milieu homogène, pour obtenir des esters cellulosiques avec des taux de conversion importants (70% - 90%).

L'avantage de l'acylation de la cellulose en milieu homogène, est qu'elle permet l'obtention de toute une gamme d'esters de cellulose de DS variable (0 < DS < 3), en faisant varier simplement la quantité de réactifs gras dans le milieu réactionnel. Le DS de ces produits devient donc contrôlable. Enfin, l'acylation de la cellulose par un chlorure d'acide gras semble être une voie de synthèse simple et efficace pour l'obtention d'esters gras cellulosiques. De plus, l'utilisation d'un catalyseur basique tel que la DMAP permet une bonne activation des groupements carbonyles, et peut être facilement éliminé lors de la purification du produit final.

⁷⁷ B. Tosh, C.N. Saikia, N.N. Dass, *Carbohydr. Res.*, **2000**, *27*, 345-352.

II.3. Purification des esters de cellulose

La littérature fait état de trois grandes méthodes pour la purification des esters cellulosiques.

- Le lavage des esters sous forme solide lorsque la réaction se déroule en milieu homogène. Dans ce cas, l'ester est précipité dans l'eau, puis lavé avec de l'eau⁷⁸ ou un solvant organique (méthanol ou éthanol), selon la longueur de la chaîne hydrocarbonée greffée.^{79,80,81}
- La méthode de dissolution / précipitation pour des esters gras de cellulose, respectivement dans du chloroforme et du méthanol. Cette opération est renouvelée plusieurs fois.^{82,83}
- L'extraction Soxhlet, qui reste la méthode la plus courante. Dans le cas des esters cellulosiques à courtes chaînes, le solvant d'extraction peut être de l'eau.⁷⁸ Pour les esters à plus longues chaînes, les solvants sont par exemple le méthanol,⁸⁴ l'éthanol,⁶⁶ l'acétone^{85,86} ou des lavages successifs à l'éthanol puis à l'acétone.⁸⁷

II.4. Détermination du degré de substitution

La technique la plus ancienne pour déterminer le DS d'un ester cellulósique est la volumétrie. L'ester de cellulose est saponifié, puis la soude, introduite en excès, est dosée en retour par de l'acide chlorhydrique.⁸⁸ Cependant, l'hydrolyse alcaline s'avère difficile à cause du caractère hydrophobe présenté par les échantillons hautement substitués avec des longues chaînes.⁵⁷ Le résultat de la titration est également perturbé par la précipitation des sels d'acides gras à température ambiante.

⁷⁸ C.J. Malm, J.W. Hench, D.L. Kendall, G.D. Hiatt, *Ind. Eng. Chem.* **1951**, *43*, 684-688.

⁷⁹ F.J. Wotherspoon, *Brevet* : Higher fatty acid ester of cellulose, *CA438288*, **1946**.

⁸⁰ W.G. Glasser, B.K. McCartney, G. Samaranyake, *Biotechnol. Prog.* **1994**, *10*, 214-219.

⁸¹ T.L. Vigo, N. Sachinvala, *Polym. Adv. Technol.* **1999**, *10*, 311-320.

⁸² C. Satgé, *Thèse* : Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, Université de Limoges, *n°2002LIMO0025*, **2002**, 221 p.

⁸³ C. Gourson, R. Benhaddou, R. Granet, P. Krausz, B. Verneuil, P. Branland, G. Chauvelon, J.F. Thibault, L. Saulnier, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 3040-3045.

⁸⁴ A.M. Regiani, E. Frollini, G.A. Marson, O.A. El Seoud, *Proceedings of the International Symposium on natural polymers and composites*, **1998**, 235-239.

⁸⁵ J. Peydecastaing, J. Bras, C. Vaca-Garcia, M.E. Borredon, N. Iftimie, M. Giurginca, A. Meghea, NIR study of chemically modified cellulosic biopolymers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, **2006**, *448*, 115-122.

⁸⁶ J. Bras, C. Vaca-Garcia, M.E. Borredon, W. Glasser, *Cellulose*, **2007**, *14*, 367-374.

⁸⁷ C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud, M.E. Borredon, G. Gozzelino, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, *75*, 315-319.

⁸⁸ L.B. Genung, R.C. Mallatt, *Ind. Eng. Chem.*, **1941**, *13*, 369-374.

Le DS peut également être déterminé par analyse élémentaire. Les équations, initialement établies pour des esters d'amylose,⁸⁹ ont ensuite été appliquées par Vaca-Garcia *et coll.*⁹⁰ pour la détermination du DS d'esters mixtes de cellulose. Cette méthode s'est révélée simple et efficace car elle permet une mesure fiable du DS (précision de 10%). Néanmoins, lorsque le substituant contient plus de huit atomes de carbone, cette méthode devient moins précise.

La Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN-¹H) peut aussi être utilisée pour la détermination du DS (erreur maximale de 10%). Cette méthode est basée sur le rapport des intégrations des protons du méthyle terminal des chaînes greffées sur celles des protons du motif glucosidique.⁹¹ Dans ce cas, les esters cellulosiques doivent être solubles dans les solvants organiques deutérés.^{65,92}

III. Mise en forme des esters cellulosiques

L'étape de mise en forme d'un produit est souvent nécessaire pour obtenir un matériau à l'état fini et aux dimensions physiques définies.

La cellulose native ne présente pas de phénomène de thermoplasticité à cause de ses nombreuses liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires, et se décompose avant de fondre. Cependant, l'acylation de la cellulose par des chaînes hydrocarbonées (acétate, propanoate...) entraîne l'apparition de propriétés thermoplastiques.^{57,93} Ainsi depuis plus d'un siècle, les esters cellulosiques appartiennent à une classe de polymères thermoplastiques, avec de très bonnes propriétés fibreuses et filmogènes.⁹⁴ Des films d'esters cellulosiques peuvent être obtenus par extrusion,⁹³ injection,⁹⁵ thermocompression⁶⁸ ou casting.⁶⁵

- Extrusion : il s'agit de la méthode de mise en œuvre la plus utilisée, et certainement celle grâce à laquelle la plus grande quantité de matière thermoplastique est mise en

⁸⁹ A.H. Otto, *Starch/Stärke*, 1994, 46, 257–262.

⁹⁰ C. Vaca-Garcia, M.E. Borredon, A. Gaset, *Cellulose*, 2001, 8, 225-231.

⁹¹ W.G. Glasser, G. Samaranayake, *Carbohydr. Polym.*, 1993, 22, 79-86.

⁹² C.M. Buchanan, J.A. Hyatt, D.W. Lowman, *Macromolecules*, 1987, 20, 2750-2754.

⁹³ A.K. Mohanty, H. Wibowo, M. Misra, L.T. Drzal, *Composites: Part A*, 2004, 35, 363-370.

⁹⁴ T.F. Liebert, T.J. Heinze, *Biomacromolecules* 2001, 2, 1124-1132.

⁹⁵ A.K. Mohanty, H. Wibowo, M. Misra, L. T. Drzal, *Polym. Eng. Sci.*, 2003, 43, 1151-1161.

forme.⁹⁶ L'extrusion est un procédé de fabrication (thermo)mécanique par lequel un matériau compressé est contraint de traverser une filière ayant la section de la pièce à obtenir. Pour cela la matière introduite par une trémie est malaxée, éventuellement chauffée, puis entraînée par une vis sans fin jusqu'à la filière par laquelle elle sort sous forme d'extrudat.

A titre d'exemple, Wang et Tao ont utilisé l'extrusion pour obtenir des films de laurate de cellulose, avec une température comprise entre 27°C et 67°C.⁶⁷

- Injection : pour ce procédé, le composé est introduit dans une vis d'extrusion chaude ou un piston chauffé, puis la rotation de la vis ou la pression du piston remplit la chambre d'injection. Le composé fondu est ensuite injecté sous pression dans un moule fermé, refroidi puis démoulé. La plupart des opérations à chaud sont réalisées sous atmosphère inerte, afin de protéger le polymère fondu de l'oxydation, ce qui permet le recyclage du matériau non utilisé pour la réalisation de la pièce.⁹⁶

La méthode d'injection a déjà été utilisée pour l'obtention de films d'acétate de cellulose dans les conditions suivantes : température de 60°C et pression de 10,3 MPa.⁹³

- Thermocompression : c'est une technique qui consiste à prendre un matériau sous forme de poudre ou de fibre, à le chauffer pour le ramollir, et à profiter de cette ductilité pour le mettre en forme sous presse. Le matériau durcit lorsqu'il refroidit, gardant la forme plate imposée.

A titre d'exemple, Thiebaud *et coll.*⁶⁸ ont mis au point les conditions suivantes pour obtenir un film de laurate de cellulose par thermocompression : température de 170°C et pression de 14,7 MPa.

- Casting : cette méthode consiste à dissoudre le produit dans un minimum de solvant volatil, puis laisser le solvant s'évaporer à température ambiante et pression atmosphérique.⁶⁵ Le film se forme alors au fond du récipient d'où il peut être facilement démoulé.

⁹⁶ H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, Matériaux polymères. Propriétés mécaniques et physiques. Principes de mise en œuvre, *Presses polytechniques et universitaires romandes*, Lausanne, 2001, 14, 658 p.

Les principaux solvants utilisés pour le casting du laurate de cellulose sont le chloroforme⁸² et le toluène.²⁸ Elle n'est généralement utilisée qu'à l'échelle du laboratoire puisqu'elle utilise des quantités importantes de solvant.

IV. Caractérisation des films d'esters de cellulose

IV.1. Propriétés thermiques

Trois caractéristiques thermiques principales peuvent être déterminées pour un ester gras de cellulose. Ces propriétés thermiques sont définies à partir de l'étude du comportement des esters cellulosiques en fonction de la température à laquelle ils sont soumis.

L'une d'entre elle est la température de transition vitreuse (T_g). Il s'agit de la température à laquelle le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La température de fusion (T_f) correspond quant à elle à la température à partir de laquelle les phases cristallines fondent. Enfin, il est possible de déterminer la température de décomposition (T_d), qui est caractéristique de la dégradation du polymère. Ces trois caractéristiques thermiques vont varier en fonction de la nature des chaînes hydrocarbonées greffées, et de la valeur du DS des esters cellulosiques. Les principales méthodes utilisées pour les déterminer sont reprises ci-après.

- L'analyse thermomécanique dynamique (DMA) pour déterminer les températures de relaxation mécaniques ;
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour la détermination des températures de transition vitreuse T_g , de fusion T_f et de cristallisation T_c ;
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour définir la température de dégradation T_d du polymère.

IV.1.a) Analyses DSC

Trois types de températures peuvent être observés lors de l'analyse DSC de polymères (Figure 19).

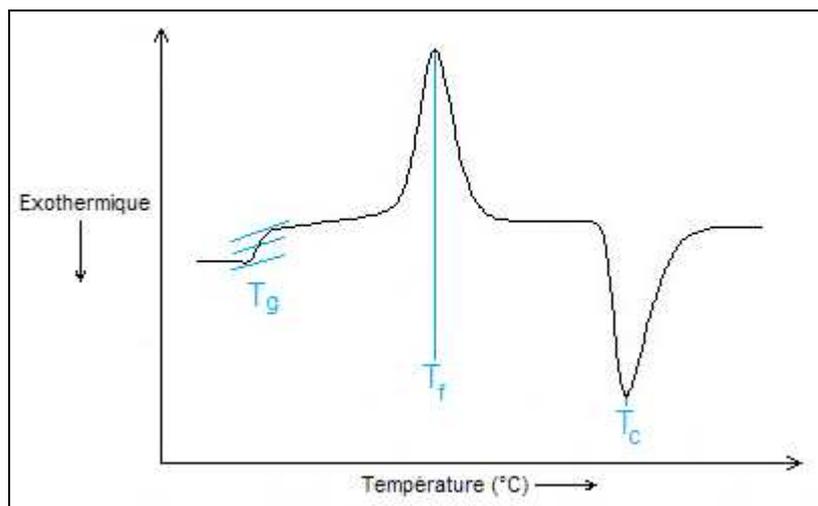


Figure 19. Représentation des transitions thermiques principales observées en DSC.

- La température de transition vitreuse (T_g) se manifeste par une variation endothermique brusque de la capacité calorifique (saut de C_p).
- La température de fusion (T_f) est un phénomène endothermique caractérisé par une enthalpie de fusion (ΔH_f). L'énergie thermique fournie à l'échantillon entraîne la mobilité de certaines parties ou de l'intégralité des macromolécules, permettant ainsi de rompre l'ordre formé et de fondre les zones cristallines.
- La température de cristallisation (T_c) est un phénomène exothermique caractérisé par une enthalpie de cristallisation (ΔH_c). Pour une température supérieure à la température de transition vitreuse, les macromolécules ont assez d'énergie thermique pour bouger et s'ordonner. Cette création d'ordre va libérer de la chaleur et le système de chauffage de la cellule où se trouve l'échantillon aura besoin de fournir moins d'énergie. Cette diminution de la quantité de chaleur fournie à l'échantillon permet d'accéder à la température de cristallisation. Le plus souvent, cette température est observée en DSC lors du refroidissement de l'échantillon.

Un dernier phénomène thermique est parfois observé lors de l'analyse thermique de polymères thermodurcissables. Il s'agit d'une transition exothermique caractéristique d'une température de réticulation (T_r). C'est un phénomène irréversible qui n'est visible qu'au cours d'une première montée en température, et n'apparaît plus lors d'un second cycle de chauffe.

IV.1.b) Analyses DMA

L'analyse thermomécanique dynamique (DMA) est une technique permettant de tester la réponse d'un matériau à une déformation périodique lors des chauffages ou refroidissements (balayages isochrones). Lorsqu'un matériau est sollicité par une contrainte cyclique (sinusoïdale) dans les limites de sa réponse linéaire viscoélastique, le module de Young complexe (E) est défini selon l'équation (1) :

$$E = E' + iE'' \quad (1)$$

Le module de stockage (E') correspond au module en phase avec la sollicitation. Le module de perte (E'') est le module en quadrature de phase représentant la composante visqueuse. Le rapport de ces deux modules (E''/E') est appelé facteur de perte (tan δ).

Les variations des grandeurs E' et tan δ en fonction de la température nous renseignent sur les valeurs des transitions de second ordre, comme par exemple les T_g. Ainsi, un pic de tan δ et une diminution brusque de E' seront observés aux environs de la transition vitreuse pour un polymère possédant des zones amorphes. Les analyses thermomécaniques dynamiques (DMA) permettent de déterminer de manière plus précise les transitions de second ordre d'un polymère, notamment les T_g.

IV.1.c) Température de transition vitreuse et température de fusion des esters de cellulose

Les premières études concernant les propriétés thermiques des esters cellulosiques ont été menées, en 1951, par Malm *et coll.*⁷⁸ sur une série d'esters cellulosiques allant de l'acétate (C2) au palmitate (C16). Au cours de ces travaux, ils ont montré que le point de fusion apparent (T_f) des esters de cellulose diminuait rapidement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne greffée, s'étalant de 310°C pour le triacétate (C2) à 90°C pour le trioctanoate (C8) de cellulose. Puis, lorsque la longueur de la chaîne greffée devenait supérieure à huit atomes de carbone, T_f augmentait légèrement de 90°C (C8) à 105°C (C16).⁷⁷ Morooka *et coll.*⁹⁷ ont observé les mêmes variations du triacétate au tristéarate, tout comme Sealey *et coll.*⁶³ pour des greffons de C12 à C20, qui précisent que l'augmentation de la température de fusion avec la longueur de la chaîne carbonée des greffons est attribuée à la taille des cristaux. La variation des T_f en fonction de la longueur des greffons des esters cellulosiques est représentée en Figure 20.

⁹⁷ T. Morooka, M. Norimoto, T. Yamada, N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, *29*, 3981-3990.

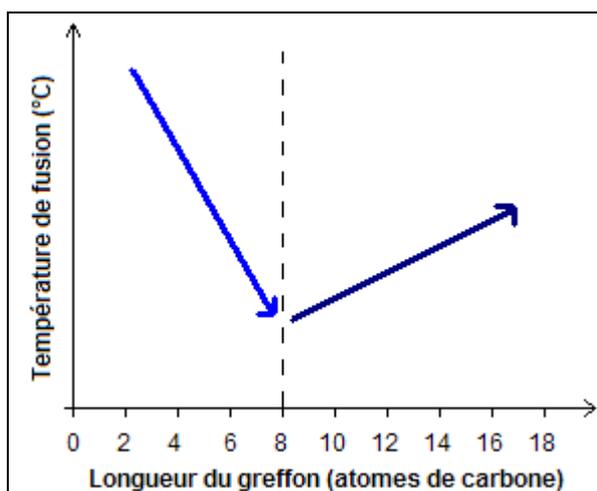


Figure 20. Schématisation de l'évolution de la température de fusion des esters cellulosiques en fonction de la longueur du greffon.

Toutefois, il convient ici de différencier la fusion des greffons de la fusion de l'ester lui-même. En effet, cette température de fusion T_f est attribuée à la fusion des cristaux des chaînes latérales.⁶³ Pour des greffons courts (de C2 à C6), T_f diminue avec la taille du substituant car le greffon espace les chaînes de cellulose et diminue les liaisons hydrogène, augmentant ainsi la mobilité des chaînes de cellulose. Cependant, lorsque les substituants atteignent une longueur de chaîne supérieure à six atomes de carbone, ils créent un encombrement stérique, entraînant une diminution de la mobilité des chaînes cellulosiques, et T_f augmente de façon modérée.⁶³

Une des études les plus complètes concernant les propriétés thermiques des esters cellulosiques (du C12 au C20, avec un DS proche de 3) a été menée par Sealey *et coll.*⁶³ Ils se sont plus spécifiquement intéressés aux températures de transition vitreuse de ces esters. L'étude DSC de ces composés cellulosiques montre une T_g autour de 100°C, qui augmente linéairement avec la longueur du greffon.

De manière générale, les températures de transition vitreuse diminuent avec l'augmentation du nombre de carbones des substituants greffés de C2 à C6, mais elles convergent vers les valeurs de T_f quand la longueur du greffon est supérieure à six atomes de carbone.⁹⁸ Effectivement, dans le cas des esters cellulosiques de longueur de chaîne entre C2 et C6, les températures de fusion T_f et de transition vitreuse T_g sont clairement

⁹⁸ T. Morooka, M. Norimoto, T. Yamada, N. Shiraishi, *Wood Research*, 1983, 69, 61-70.

séparées et identifiables.⁶³ Avec des substituants plus longs, les transitions thermiques sont moins bien définies, et les T_f et T_g sont plus proches.^{28,99} Ce phénomène s'explique par la formation d'une phase cristalline des substituants greffés entre le squelette cellulosique.⁹⁴

Vaca Garcia *et coll.*⁹⁰ ont également observé des températures de transition vitreuse (T_g , nommées T_α) pour des esters gras cellulosiques dont la longueur de chaîne est supérieure à 8 atomes de carbone, ainsi qu'une seconde transition thermique (T_β) à des températures légèrement plus basses. Le Tableau 6 reprend les valeurs des températures des transitions thermiques (T_α et T_β), obtenues lors d'analyses DMA, pour des esters gras cellulosiques synthétisés en milieu hétérogène.

Tableau 6. Températures des transitions thermiques d'esters gras de cellulose, obtenues en DMA, en fonction du DS et du nombre de carbones du substituant.⁹⁰

Longueur du substituant	T_α (T_g ; °C)			T_β (°C)		
	<i>DS~0,78</i>	<i>DS~2,38</i>	<i>DS~2,98</i>	<i>DS~0,78</i>	<i>DS~2,38</i>	<i>DS~2,98</i>
C8	220	189	64	192	122	53
C10	221	157	69	163	76	55
C12	208	160	75	129	70	52
C14	203	128	66	113	51	43
C16	188	136	-*	62	53	-*
C18	150	109	60	37	42	42

* : résolution impossible

Il est important de noter que les températures de transition vitreuse des greffons varient énormément en fonction de la taille du substituant pour des mono- (DS ~ 1) et diesters (DS ~ 2), alors que pour les triesters (DS ~ 3), la taille du substituant a beaucoup moins d'impact sur ces températures.

Les différences observées pour les températures de transition vitreuse mesurées peuvent être induites par la méthode de mise en forme des films d'esters cellulosiques. En effet, lors de ces analyses, les films d'esters cellulosiques sont obtenus par thermocompression ce qui augmente le nombre de cycles de chauffe réalisés avant l'analyse

⁹⁹ C. Vaca Garcia, G. Gozzelino, W.G. Glasser, M.E. Borredon, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2003, 41, 281-288.

thermique. Cela peut alors entraîner des variations notables sur les transitions thermiques de ces matériaux.

En plus du DS et de la longueur des substituants, les transitions thermiques des esters cellulosiques sont aussi influencées par la masse molaire de la chaîne de cellulose, c'est-à-dire son degré de polymérisation (DP). De Oliveira et Glasser¹⁰⁰ ont montré que la température de fusion d'un tripropanoate de cellulose présentait des variations thermiques notables (180°C - 250°C) en fonction du DP de la cellulose.

IV.1.d) Température de décomposition

Outre les températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f , les températures de décomposition T_d des esters de cellulose sont également fortement influencées par le DP de la cellulose estérifiée, la nature chimique des greffons et le degré de substitution. Des analyses thermogravimétriques montrent que la décomposition des fibres de cellulose commence entre 273°C et 339°C, selon le DP ainsi que la teneur en eau des fibres.¹⁰¹ Cet étalement des valeurs de T_d est également observé pour des diacétates de cellulose en fonction du DP cellulosique.⁹⁰ De manière générale, les fibres cellulosiques estérifiées sont moins stables que la cellulose, puisque leur décomposition débute à des températures inférieures à 260°C.^{66,102} De plus, deux étapes de dégradation peuvent être observées pour les esters de cellulose. Selon les études de Freire *et coll.*,⁶⁶ la première correspond à la dégradation des chaînes grasses estérifiées, et la seconde est attribuée au squelette cellulosique.

Le Tableau 7 regroupe les valeurs de températures de décomposition T_d pour différents esters gras cellulosiques, de longueur de chaîne et de DS variables. Le type de milieu réactionnel (homogène ou hétérogène) est également spécifié.

¹⁰⁰ W. De Oliveira, W.G. Glasser, *Polymer*, **1994**, *35*, 1977-1985.

¹⁰¹ M.R. Huang, X.G. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, *68*, 293-304.

¹⁰² P. Jandura, B. Riedl, B.V. Kokta, *Polym. Degrad. Stability*, **2000**, *70*, 387-394.

Tableau 7. Température de décomposition T_d d'esters cellulosiques selon la taille du substituant, le DS et le milieu réactionnel.

Substituant	DS	Réaction*	T_d (°C)	Référence
Acétate (C2)	2	<i>non précisé</i>	345	101
	2,7	<i>non précisé</i>	350	101
Caproate (C6)	0,75	NH	216	66
	1,06	NH	225	66
Laurate (C12)	0,4	NH	186	66
	1,13	NH	226	66
	1,7	H	150	103
	2,4	H	160	103
	2,9	H	208	63
Myristate (C14)	2,8	H	208	63
Stéarate (C18)	0,12	NH	186	102
	0,19	NH	203	102
	0,3	NH	213	66
	0,94	NH	233	66
	2,8	H	215	63
Arachidate (C20)	2,9	H	218	63
* : <i>non-homogène (NH) ou homogène (H)</i>				

L'analyse comparative de ces résultats montre qu'à longueur de chaîne constante, lorsque le DS augmente, la température de décomposition des esters de cellulose augmente. De même à DS équivalent, T_d augmente avec la longueur de la chaîne. Plus la longueur des greffons est importante, plus les esters cellulosiques présentent une grande stabilité thermique.²⁸ Enfin, même pour des valeurs de DS plus faibles, les esters cellulosiques synthétisés en milieu non homogène (NH) présentent des T_d plus élevées que celles des esters cellulosiques synthétisés en milieu homogène (H). Le milieu réactionnel a donc une influence non négligeable sur les propriétés thermiques des esters de cellulose.

¹⁰³ C. Satgé, R. Granet, B. Verneuil, P. Branland, P. Krausz, *C.R. Chimie*, 2004, 7, 135-142.

De manière générale, il est difficile de comparer toutes les données bibliographiques concernant les propriétés thermiques (T_g , T_f , T_d) des esters cellulosiques. En effet, en plus de la nature du substituant et du DS, les propriétés thermiques des esters cellulosiques dépendent aussi de l'origine de la cellulose, de son DP et également de sa voie d'acylation (milieu homogène ou milieu hétérogène). Une telle comparaison ne peut donc être qu'une indication quant à l'évolution de ces différentes caractéristiques, mais les données ne peuvent être directement corrélées entre elles.

IV.2. Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des matériaux peut être étudié à l'aide de tests de traction uniaxiale. Pour cela, un échantillon de dimensions connues, de type éprouvette « haltère », est soumis à une déformation uniaxiale imposée à vitesse constante et à une température définie. Lors de cette déformation uniaxiale, deux zones de déformation sont généralement observées (Figure 21). Dans un premier temps, les déformations imposées au matériau sont réversibles, il s'agit de la partie élastique du polymère. Puis, après cette zone réversible, le matériau entre dans une zone de déformation irréversible, nommée zone plastique, où il continue à s'allonger. Enfin, lorsque la force imposée au matériau devient supérieure à sa résistance, l'éprouvette se casse.

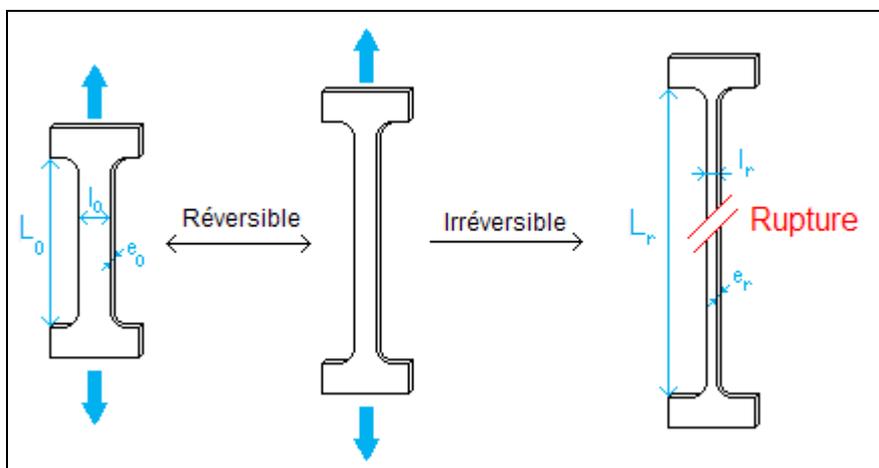


Figure 21. Evolution d'une éprouvette au cours d'un test de traction uniaxiale.

Trois caractéristiques mécaniques principales sont généralement déterminées pour des esters cellulosiques, lors de tests de traction uniaxiale. Il s'agit du module d'élasticité, aussi appelé module de Young (E), de la contrainte à la rupture (σ_r) et de l'allongement à la rupture (ϵ_r).

Lors d'un test de traction uniaxiale, la force de traction imposée au matériau peut être enregistrée en fonction de l'allongement du polymère afin d'obtenir une courbe dynamométrique (Figure 22a).

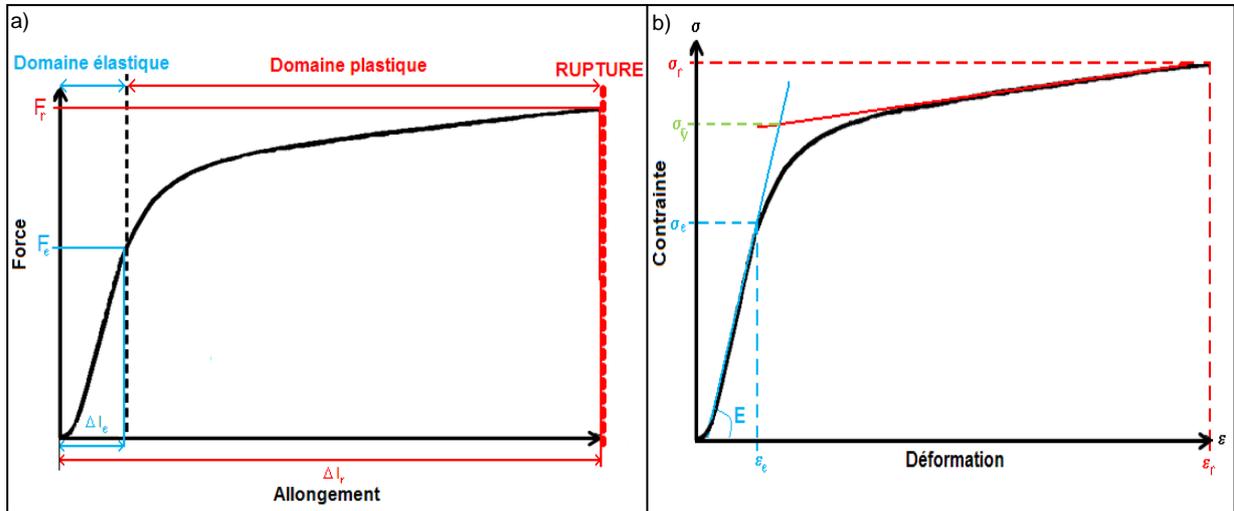


Figure 22. Schématisation d'une courbe dynamométrique classique (a) et d'une courbe contrainte-déformation (b).

Dans le cas d'un matériau ductile (souple), la première partie de la courbe dynamométrique est linéaire, et correspond au domaine élastique du polymère. Dans cette zone, la contrainte σ_e (équation (2)), exprimée en MPa, évolue de manière proportionnelle avec l'allongement relatif ϵ_e (équation (3)) de l'éprouvette « haltère ».

$$\sigma_e = \frac{F_e}{l_0 \times e_0} \quad (2)$$

$$\epsilon_e = \frac{\Delta L_e}{L_0} \quad (3)$$

où F_e est la force du domaine élastique (N), l_0 est la largeur initiale de l'éprouvette (m), e_0 est l'épaisseur initiale de l'éprouvette (m), ΔL_e est l'allongement de l'éprouvette dans le domaine plastique (m) et L_0 est la longueur initiale de l'éprouvette (m).

Ces deux grandeurs physiques sont reliées au module d'élasticité, encore appelé module de Young (E), selon la loi de Hooke (équation (4)).

$$E = \frac{\sigma_e}{\epsilon_e} \quad (4)$$

Le module de Young, exprimé en MPa, correspond à la valeur de la pente de la partie linéaire (zone élastique) de la courbe contrainte-déformation (Figure 22b). Plus sa valeur est faible, et plus le matériau est souple.

Après la partie élastique linéaire, la courbe s'infléchit. Les déformations imposées au matériau deviennent irréversibles et le polymère entre dans son domaine plastique.

Enfin, la courbe décroît brusquement lorsque la contrainte imposée devient supérieure à résistance du matériau, il s'agit de la rupture de l'éprouvette. Cette cassure est caractérisée par les valeurs de contrainte à la rupture σ_r (équation (5)), et d'élongation à la rupture ε_r (équation (6)).

$$\sigma_r = \frac{F_r}{l_r \times e_r} \quad (5)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta L_r}{L_0} \quad (6)$$

où F_r est la force à la rupture (N), l_r est la largeur de l'éprouvette à la rupture (m), e_r est l'épaisseur de l'éprouvette à la rupture (m), ΔL_r est l'allongement total de l'éprouvette à la rupture (m) et L_0 est la longueur initiale de l'éprouvette (m).

La contrainte à la rupture σ_r (MPa) concerne la force nécessaire pour rompre un matériau, ramenée à la section du matériau testé. L'allongement à la rupture ε_r (%) correspond à l'étirement irréversible du matériau avant sa rupture.

Une dernière donnée parfois extraite des courbes contrainte-déformation est la contrainte nominale du matériau σ_y (MPa), qui correspond au rapport entre les tangentes tracées pour les parties élastique et plastique de la courbe contrainte-déformation.

D'après la littérature, les principales analyses mécaniques ont été réalisées pour l'acétate de cellulose (C2), ou des esters cellulosiques à plus longues chaînes (de C12 à C18). Le Tableau 8 regroupe les valeurs des propriétés mécaniques (E , σ_r , ε_r) d'esters de cellulose, en fonction de la taille du substituant et du DS.

Tableau 8. Propriétés mécaniques d'esters cellulosiques en fonction de la taille du substituant et du DS, à température ambiante.

Substituant	DS	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Référence
Acétate (C2)	3	1000-4000	12-110	15-55	74
Laurate (C12)	0,8	-	2	7	67
	1,7	180	15	60	104
	1,7	19	13	100	103
	1,9	16	18	320	103
	2,2	46	16	705	74
	2,4	9	11	360	103
	2,5	300	23	60	104
	2,6	180	18	65	104
	2,9	45	11	17	105
2,9	58	8	76	105	
Myristate (C14)	2,9	53	13	62	105
Palmitate (C16)	2,9	82	14	36	105
Stéarate (C18)	2,8	60	20	144	105

D'après Wang et Tao,⁶⁷ l'augmentation du DS des esters gras de cellulose entraîne une diminution de la résistance en traction et une augmentation de l'allongement à la rupture. Ces évolutions pourraient être dues à la diminution du nombre de fonctions hydroxyle libres et donc du nombre de liaisons hydrogène entre les chaînes cellulosiques greffées. Une légère diminution du module d'élasticité est parfois observée avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée greffée.¹⁰³

Enfin, la comparaison entre les propriétés mécaniques du triacétate de cellulose et d'un ester cellulosique possédant un substituant plus long, le laurate de cellulose par exemple, met en avant le caractère ductile des esters gras de cellulose. En effet, ces derniers présentent un comportement plastique sans ajout d'additif, ce qui confirme le rôle de plastifiant interne joué par les chaînes grasses greffées sur le squelette cellulosique.^{28,68}

¹⁰⁴ N. Joly, P. Martin, L. Liénard, D. Rutot, F. Stassin, R. Granet, P. Krausz, J.P. Cavrot, *e-Polymers*, **2006**, *70*, 1-9.

¹⁰⁵ A. Memmi, R. Granet, M.A. Gahbiche, A.Kekih, A. Bakhrouf, P. Krausz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *101*, 751-755.

Une fois de plus, il est difficile d'établir une corrélation entre les résultats obtenus (E , σ_r , ε_r) et la variation de la taille du substituant greffé ou le DS de l'ester cellulosique, en se basant sur les résultats de la littérature. En effet, le DP de la cellulose estérifiée ainsi que la méthode de mise en forme des éprouvettes (thermoc compression, casting) ont des répercussions sur les valeurs des propriétés mécaniques des esters cellulosiques, ce qui rend délicat la comparaison de toutes ces valeurs.²⁸

IV.3. Analyse structurale

Comme nous l'avons précisé précédemment, la cellulose est une molécule fibrillaire et partiellement cristalline (Figure 23).⁸² Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines, parfaitement ordonnées, et de zones amorphes, totalement désordonnées. La proportion entre ces deux zones varie selon l'origine et les traitements d'extraction de la cellulose considérée.¹⁰⁶ La présence ou non de ces deux zones est généralement déterminée par diffraction des rayons X.

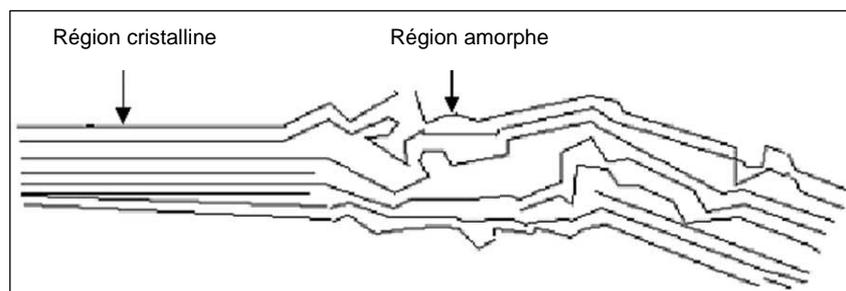


Figure 23. Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.⁶⁵

La cristallinité de la cellulose a une influence importante lors de l'acylation de la cellulose par des longues chaînes hydrocarbonées, dans le cas de réaction en phase hétérogène. Il a d'ailleurs été observé que l'acylation d'une cellulose moins cristalline entraînait un meilleur rendement réactionnel que dans le cas de l'acylation d'une cellulose plus cristalline.²⁸

La diffraction des rayons X (RX) sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Lorsque les RX frappent la matière analysée, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible et interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire sous forme cristalline, alors les interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent)

¹⁰⁶ D. Harris, V. Bulone, S.Y. Ding, S. Debolt, *Plant Physiology*, 2010, 153, 420-426.

et destructrices dans d'autres (les ondes s'annulent). Au contraire, lorsque les atomes constituent des zones amorphes aucune interférence n'est observée.

Les interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Ainsi, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, les RX diffusés des interférences constructives sont observés. Il s'agit des pics du diffractogramme, dont les angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Selon les directions dans lesquelles le signal se propage, une relation peut être déterminée entre les interférences constructives et la distance interréticulaire (d) entre des plans imaginaires passant par les atomes (Figure 24).

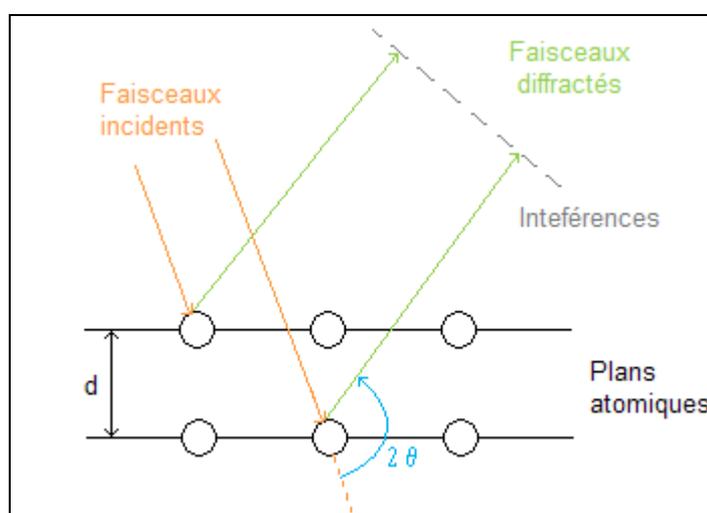


Figure 24. Représentation des interférences constructives lors d'une analyse RX.

La relation obtenue est appelée loi de Bragg (équation (9)) :

$$2 \times d \times \sin(\theta) = n \times \lambda \quad (9)$$

avec, n : ordre de la diffraction ; λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X (nm) ; d : distance entre deux plans réticulaires (nm) ; θ : angle de Bragg (°).

Dans les cas de l'acylation de la cellulose par des substituants possédant au moins 8 atomes de carbone, les analyses thermiques ont montré l'apparition d'une cristallisation des chaînes latérales, dont la proportion augmente avec la taille du substituant.⁶³ Une représentation théorique en 2D, obtenue par modélisation moléculaire (logiciel Hyperchem),⁶³ a été proposée pour les esters gras de cellulose, dans lequel les chaînes

grasses greffées sont linéaires et perpendiculaires au squelette cellulosique (Figure 25). La molécule adopte alors une conformation favorable pour la cristallisation des chaînes latérales.

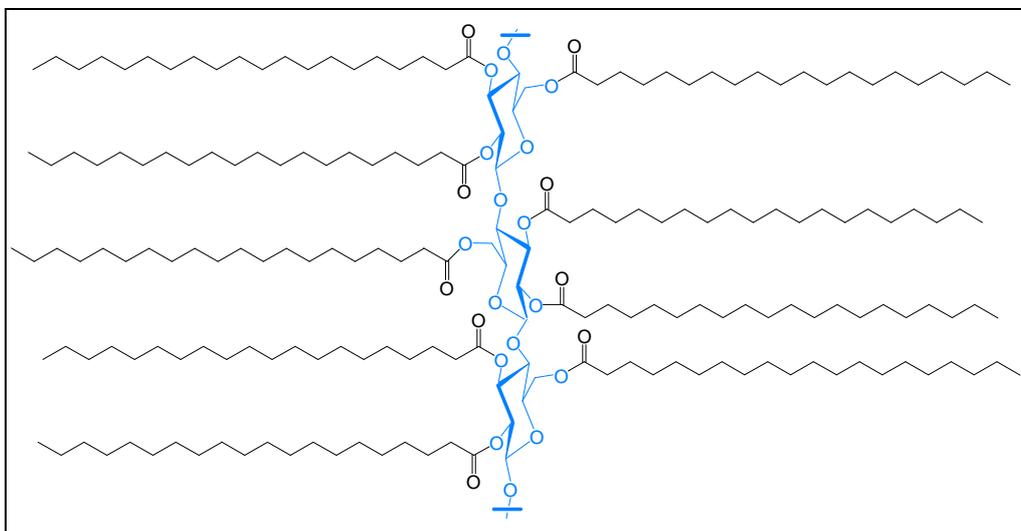


Figure 25. Représentation, obtenue par modélisation moléculaire (logiciel Hyperchem), de la structure du triarachidate de cellulose (C20) proposée par Sealey et coll.⁶³

Cependant, aucune étude n'a encore été mise en place pour vérifier cette hypothèse, ni pour permettre une explication concernant l'organisation entre les chaînes de polymères substituées.

D. RESULTATS ET DISCUSSION

Au cours de ces travaux, nous avons synthétisé des films d'esters cellulosiques en acylant de la cellulose microcristalline par des chaînes grasses en milieu homogène. Le but de cette étude est d'obtenir toute une gamme de matériaux, afin d'établir une corrélation entre la longueur des chaînes grasses greffées et les propriétés physiques et physico-chimiques des esters de cellulose. Ainsi, une comparaison entre les différentes caractéristiques thermiques, mécaniques et structurales de ces polymères est plus aisée car elle est directement réalisée sur des matériaux, dont la seule variable concerne la longueur de la chaîne grasse greffée.

I. Acylation de la cellulose

I.1. Caractérisation de la cellulose

Comme l'a montré l'étude bibliographique, la nature et l'origine de la cellulose utilisée lors des synthèses d'esters cellulosiques joue un rôle non négligeable sur les propriétés des produits finaux.

Dans notre étude, nous avons utilisé de la cellulose microcristalline, dont la seule donnée concerne le diamètre moyen des grains (20 μm). Afin de caractériser d'avantage ce polysaccharide, nous avons déterminé son degré de polymérisation (DP) par une méthode viscosimétrique applicable à la cellulose microcristalline.¹⁰⁷ Celle-ci a tout d'abord été dissoute dans une solution d'hydroxyde de cupriéthylènediamine, puis la viscosité de ce mélange a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde.

Par cette méthode, nous avons obtenu un DP moyen de 150, soit une masse molaire moyenne de 24300 g/mol. La cellulose microcristalline utilisée lors de nos synthèses est donc un polysaccharide à chaînes cellulosiques relativement courtes. Le choix de travailler avec un tel polysaccharide a pour objectif de mettre en exergue l'impact du greffage des chaînes grasses sur le squelette cellulosique.

¹⁰⁷ Codex CEnologique International, *Cellulose microcristalline*, n° SIN : 460, 2002, *Oeno 9*.

I.2. Acides gras

Pour réaliser l'acylation de la cellulose, nous avons utilisé des chaînes grasses contenant 8 à 18 atomes de carbone. En effet, ces dernières représentent la majorité des acides gras constituant les triglycérides des huiles végétales.⁴⁶ De plus, les chaînes grasses ont été utilisées sous forme de chlorures d'acide gras, plus réactifs que les acides carboxyliques.

Parmi ces chaînes grasses, nous avons choisi des chaînes hydrocarbonées saturées (C8 à C18), et une chaîne monoinsaturée (C18:1). Les chaînes hydrocarbonées polyinsaturées n'ont pas été retenues pour ces synthèses en raison de leur coût trop élevé (sous forme de chlorure d'acide ou d'acide carboxylique), que ce soit pour une utilisation dans un cadre industriel ou même à l'échelle du laboratoire.

Lors de ces synthèses, nous avons fait varier non seulement la nature des chaînes grasses (saturée ou insaturée), mais aussi leur équivalent molaire dans le milieu réactionnel, afin d'obtenir toute une gamme de produits de nature de substituants et de DS variés.

I.3. Réaction d'acylation

Pour ces synthèses, la cellulose a été mise en solution dans le système de solvant particulier chlorure de lithium/*N,N*-diméthylacétamide⁷⁴ (LiCl/DMAc). Ainsi, l'acylation de la cellulose a eu lieu en phase homogène en présence d'un catalyseur basique, la *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP), ce qui nous a permis d'obtenir une gamme d'esters cellulosiques de nature de chaînes grasses et de gamme de degré de substitution (DS) variés, les substituants cellulosiques étant uniformément répartis sur le squelette cellulósique (Figure 26).³²

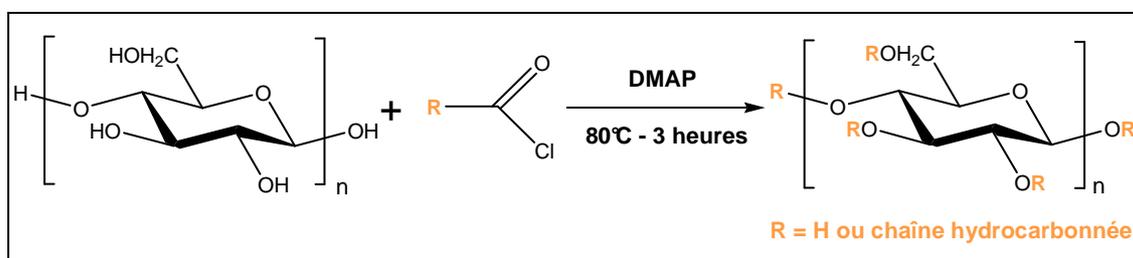


Figure 26. Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide.

I.4. Purification et mise en forme des esters cellulosiques

Les esters cellulosiques ainsi formés ont été récupérés par précipitation dans l'alcool et purifiés par une succession de dissolution et de précipitation, respectivement dans du chloroforme et du méthanol. Ce système de purification a été choisi en raison de la longueur des chaînes hydrocarbonées greffées sur la cellulose.

L'ensemble des esters gras de cellulose, saturés et insaturés, se présentent sous la forme de solides blancs, et d'apparence de plus en plus fibreuse avec l'augmentation du DS.

Enfin, les esters gras de cellulose ont été mis en forme par casting. Cette méthode de mise en forme nous a permis d'obtenir des films de grande dimension (20 cm x 20 cm) afin de réaliser les analyses chimiques, thermiques, mécaniques, thermomécaniques et structurales sur le même échantillon.

I.5. Résultats

Une première étude nous a permis d'obtenir toute une gamme d'esters cellulosiques saturés (du laurate au stéarate de cellulose), et insaturés (oléates de cellulose) en faisant varier uniquement l'équivalence en chlorure d'acide gras dans le milieu réactionnel (Tableau 9).

L'équivalence en chlorure d'acide (éq.) est déterminée par rapport au nombre d'unités glucose (UG). Ainsi, sa valeur est dépendante de la masse de polysaccharide introduite dans le milieu réactionnel (équation (10)) :

$$1\text{éq.} = \frac{m_{\text{polysaccharide}}}{M_{\text{UG}}} \quad (10), \text{ avec } M_{\text{UG}} = 162,14 \text{ g/mol}$$

Afin d'éviter toute variabilité dans les résultats, la masse de cellulose (et donc le volume de solution mère de cellulose) restera constante pour toutes ces expériences.

Tableau 9. Gain massique (%) des esters cellulosiques selon le type et l'équivalence des chaînes grasses.

Ester de cellulose	Chlorure d'acide (éq.)							
	2	3	4	5	6	7	8	9
Laurate (C12)	45	55	67	177	230	240	273	277
Myristate (C14)	50	170	223	164	238	245	226	262
Palmitate (C16)	67	80	117	156	245	259	289	302
Stéarate (C18)	174	218	247	239	316	259	301	345
Oléate (C18:1)	142	143	288	335	370	380	387	333

Chaque synthèse a été caractérisée par un gain massique (GM). Il s'agit du rapport, en pourcentage, entre la masse du produit synthétisé sur la masse de cellulose introduite (poids sec). Pour les esters précédemment synthétisés, les valeurs de GM sont comprises entre 45% et 345% pour les esters de cellulose saturés, et entre 142% et 387% pour les oléates de cellulose. De manière générale, nous avons constaté une augmentation logique des valeurs de gains massiques avec l'augmentation de l'équivalence des chlorures d'acides dans le milieu réactionnel, ainsi qu'avec l'augmentation de la longueur de la chaîne.

L'objectif de cette étude préliminaire était de s'assurer de l'efficacité de l'acylation de la cellulose, quel que soit le type de chaîne grasse, dans les conditions suivantes : réaction en milieu homogène, catalyseur basique (DMAP) et chlorures d'acides comme source de chaînes grasses.

Elle nous a également renseignés sur la relation entre la quantité de matière en chaîne grasse introduite dans le milieu (éq.) et les valeurs de DS lors de la caractérisation de ces esters cellulosiques biosourcés par les analyses RMN-¹H.

II. Caractérisation chimique des esters de cellulose

II.1. Analyses IR-TF

Des analyses infrarouges à Transformée de Fourier (IR-TF) ont été réalisées pour comparer la cellulose microcristalline aux esters de cellulose, saturés ou insaturés, afin de s'assurer de l'efficacité de la réaction d'acylation de la cellulose.

Un seul spectre IR-TF par type d'ester cellulosique, saturé ou insaturé, a été représenté en Figure 27. En effet, nous avons obtenus des spectres similaires, quelle que soit la longueur du greffon saturé (C8 à C18). La seule variation observée concerne l'intensité relative des bandes qui varie selon le DS des esters cellulosiques. Nous avons donc choisi de représenter le spectre IR-TF du laurate de cellulose (9 éq.).

De même, pour les oléates de cellulose, nous n'avons pas observé de différence notable entre les spectres IR-TF en fonction des valeurs de DS. Nous avons ainsi représenté le spectre de l'oléate de cellulose (9 éq.), obtenu avec la même équivalence de chlorure d'acide que dans le cas du laurate de cellulose.

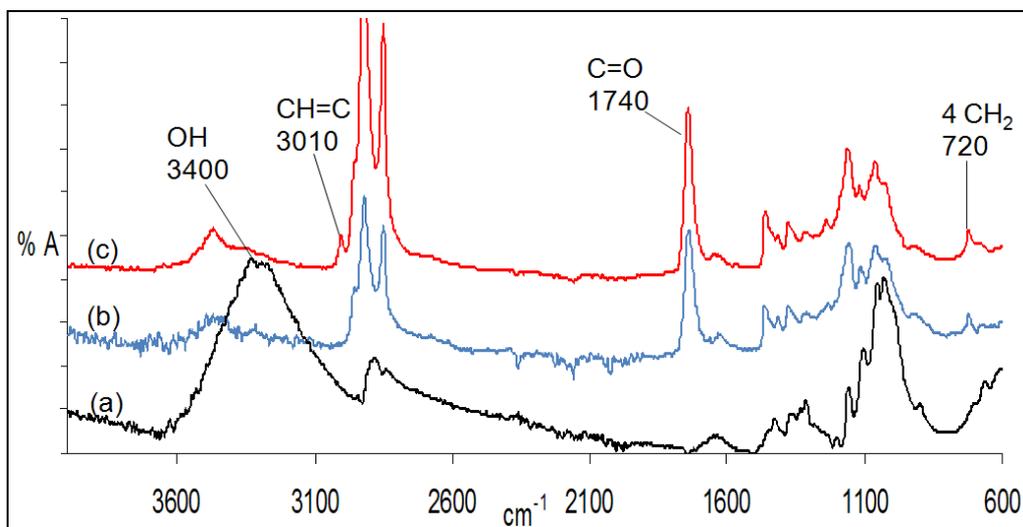


Figure 27. Spectres IR-TF de a) cellulose microcristalline ; b) laurate de cellulose ; c) oléate de cellulose.

Ces spectres montrent une diminution et un décalage de la bande à 3400 cm⁻¹ caractéristique des groupements hydroxyles libres. La diminution de ce pic est due à la disparition des hydroxyles libres du squelette cellulosique, et le décalage vers les nombres d'onde plus élevés qui est induit par la disparition des liaisons hydrogène intermoléculaires par rapport à la cellulose microcristalline de départ. Cette diminution d'intensité se fait avec

l'apparition d'une bande vers 1740 cm^{-1} caractéristique des esters. De plus, l'apparition d'un pic à 720 cm^{-1} permet de confirmer la présence des chaînes saturées, puisqu'elle correspond à la vibration de type « rocking » de la succession d'au moins 4 motifs méthylènes consécutifs, provenant de la chaîne grasse de l'acide gras dans l'ester de cellulose. Enfin, un dernier signal apparaît à 3010 cm^{-1} sur le spectre IR-TF de l'oléate de cellulose. Ce signal est caractéristique des vibrations de valence de groupements éthyléniques présents dans la chaîne grasse de cet ester.

Ces analyses IR-TF confirment donc l'acylation de la cellulose par les acides gras quelles que soient la longueur et la nature de la chaîne grasse greffée. De plus, les spectres IR-TF confirment l'absence de traces de solvants (chloroforme : liaison C-Cl à $750\text{-}850\text{ cm}^{-1}$; DMAc : liaison amide O=C-N à $1680\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$), utilisés lors de l'acylation de la cellulose, dans les esters cellulosiques synthétisés.

II.2. Analyses RMN-¹H

II.2.a) Analyses qualitatives

Les analyses RMN-¹H nous ont également permis de vérifier l'obtention des esters gras de cellulose, saturés ou insaturés. Le Tableau 10 reprend les valeurs des déplacements chimiques obtenues pour les protons de ces esters cellulosiques biosourcés.

Tableau 10. Déplacements chimiques (ppm) des protons des esters de cellulose saturés et insaturés.

δ (ppm)	Esters cellulosiques saturés	Esters cellulosiques insaturés
H _{sucre}	3,00-5,50 (m)	3,00-5,50 (m)
-CH=CH-	-	5,35 (m)
-CH ₂ -C=O	2,34 (m)	2,34 (m)
-CH ₂ -C=	-	2,02 (m)
-CH ₂ -C-C=O	1,60 (m)	1,60 (m)
-(CH ₂) _n -	1,26 (m)	1,26 (m)
-CH ₃	0,89 (t)	0,89 (t)
<i>m : massif</i>		
<i>t : triplet</i>		

Les analyses RMN-¹H confirment l'obtention d'esters gras de cellulose, notamment par les déplacements chimiques des protons caractéristiques des liaisons esters ($\delta = 1,60$ ppm et $2,34$ ppm), ainsi que par la confirmation de la présence de chaînes grasses ($\delta = 0,89$ ppm et $1,26$ ppm).

Toutefois, un autre déplacement chimique est parfois observé vers $3,68$ ppm (Figure 28a). Il apparaît sous la forme d'un pic fin dans le massif des protons du motif glucose. Selon notre hypothèse, l'apparition de ce pic serait due à la présence d'esters gras méthyliques dans notre produit final. Nous notons cependant que ce nouveau pic disparaît après une nouvelle étape de purification de l'ester cellulosique (Figure 28b).

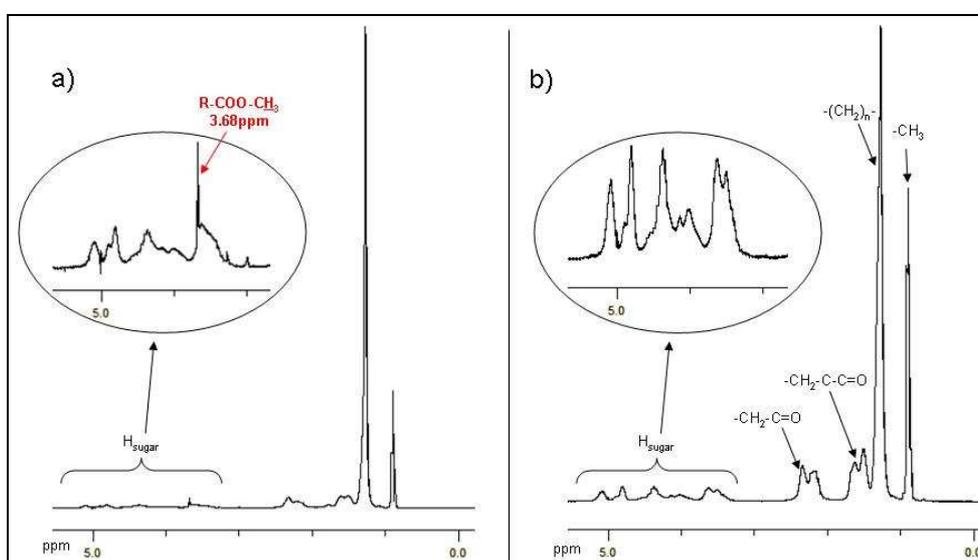


Figure 28. Spectres RMN-¹H a) ester de cellulose présentant un signal étranger ; b) ester de cellulose ayant subi une étape de purification supplémentaire.

Afin de confirmer notre hypothèse sur l'origine de ce pic, nous avons réalisé le spectre RMN-¹H d'un ester gras méthylique. Nous avons ainsi constaté que le signal étranger correspondait effectivement au déplacement chimique des protons du groupement méthyle ester (-O-CH₃) des esters gras méthyliques. Ces composés se forment lors de la première précipitation du mélange réactionnel dans le méthanol. En effet, les chlorures d'acides n'ayant pas été greffés sur la cellulose, réagissent avec le méthanol, lors de cette étape de précipitation, pour donner notamment des esters gras méthyliques.

Plus la longueur de la chaîne grasse greffée est importante, et plus les esters gras méthyliques seront retenus entre les chaînes cellulosiques estérifiées. C'est la raison pour laquelle une nouvelle étape de purification est nécessaire afin d'éliminer toute trace de ses

sous-produits, et ainsi le signal à 3,68 ppm. Il est important d'éliminer ces esters gras méthyliques afin de s'affranchir de leur capacité de plastifiant.¹⁰⁸ Ainsi, les esters cellulosiques synthétisés ne contiendront pas de plastifiants externes.

II.2.b) Analyse quantitative

La spectroscopie RMN-¹H est non seulement une méthode d'analyse qualitative, mais aussi quantitative. Effectivement, grâce aux intégrations de certains pics (groupement méthyle terminal et protons des unités glucidiques), nous avons pu déterminer les degrés de substitution (DS) des esters cellulosiques synthétisés.

Lors de ces analyses, nous avons constaté que les esters cellulosiques présentant une valeur de DS plus faible (esters cellulosiques obtenus pour des quantités de chlorures d'acides inférieures à 5éq.), étaient insolubles dans le chloroforme. Néanmoins, ils restaient solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO-*d*₆). Leur caractérisation a donc été réalisée par RMN-¹H avec le solvant deutéré DMSO-*d*₆. Les valeurs de DS, indiquées à la Figure 29, sont données avec un écart type de ± 0,1.

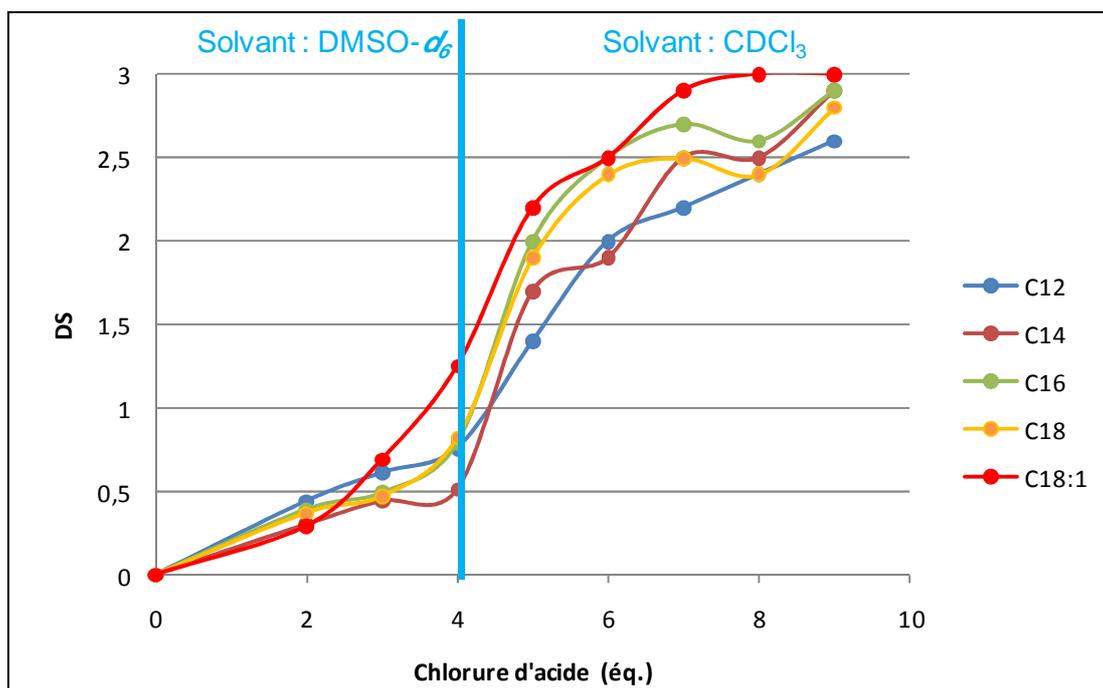


Figure 29. Valeurs des DS d'esters cellulosiques en fonction de la longueur et de l'équivalence des chaînes grasses.

¹⁰⁸ A. Gaset, *Oléagineux, Corps Gras Lipides*, 2006, 13, 143-151.

De manière générale, nous observons que les valeurs des DS augmentent avec l'équivalence des chlorures d'acides dans le milieu réactionnel. De plus, l'étude des variations des DS pour l'ensemble des esters cellulosiques, nous a permis de déterminer une valeur minimale de DS, à partir de laquelle ces composés étaient solubles dans le chloroforme. Cette valeur est très importante pour la mise en forme des esters cellulosiques par casting. En effet, lorsque le DS est en dessous d'une valeur seuil, par exemple 1,4 pour le laurate de cellulose, l'ester cellulosique est insoluble dans le chloroforme, ou tout autre solvant organique volatil, ce qui ne permet pas sa mise en forme par casting.

Ainsi, pour la suite de nos travaux, nous avons choisi de nous affranchir des variations des valeurs de DS en fonction de la quantité de matière de chlorure d'acide gras dans le milieu réactionnel. Pour cela, nous avons synthétisé des esters de cellulose biosourcés avec une valeur de DS proche de 3 ($DS = 2,8 \pm 0,1$), en introduisant volontairement les chlorures d'acides en large excès (de 9 éq., pour le chlorure d'acide laurique, à 7 éq., pour le chlorure d'acide oléique).

III. Mise en forme des matériaux

Les esters gras de cellulose fortement substitués ont ensuite été convertis sous forme de films par la méthode de casting. Ces films sont incolores, inodores et transparents (Figure 30). Leur épaisseur est comprise entre 200 et 280 μm .



Figure 30. Photographie d'un film d'esters cellulosiques saturés.

IV. Hydrophobicité

La cellulose native est un polymère fortement hydrophile de part sa structure moléculaire riche en groupements hydroxyles.¹⁰⁹ Nous avons donc voulu connaître l'impact du greffage de chaînes grasses, saturées ou insaturées, sur l'hydrophobicité des esters cellulosiques synthétisés.

L'hydrophobicité d'un matériau peut être caractérisée par la mesure de l'angle de contact (θ) entre une goutte d'eau et la surface du matériau étudié (Figure 31).

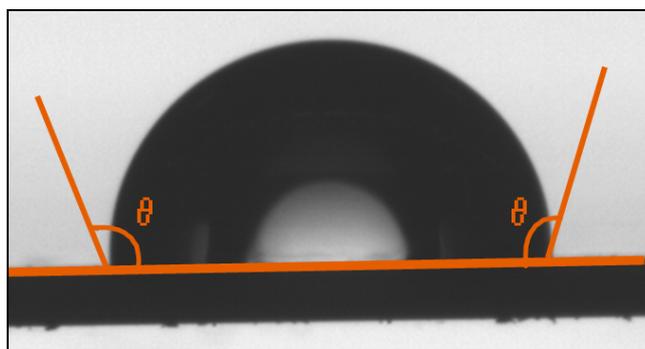


Figure 31. Forme d'une goutte d'eau à la surface d'un film d'ester de cellulose.

Un matériau hydrophobe est caractérisé par une valeur d'angle de contact d'au moins 90°.¹¹⁰ Tout d'abord, des mesures d'angles de contact ont été réalisées pour les films d'esters cellulosiques saturés et insaturés de DS proches de 3 (Tableau 11).

Tableau 11. Mesures d'angles de contact des films d'esters cellulosiques saturés (DS~3).

Film d'esters cellulosiques	C12	C14	C16	C18	C18:1
Angle de contact (°)	102	106	103	101	100

Nous constatons que les films biosourcés composés d'esters gras cellulosiques saturés fortement substitués sont hydrophobes ($\theta > 90^\circ$).

¹⁰⁹ J. Lu, P. Askeland, L.T. Drzal, *Polymer*, 2008, 49, 1285-1296.

¹¹⁰ M.J. Azzopardi, L. Delattre, N. Codazzi, *Brevet*: Hydrophobic coating in particular for glazing sheet, *WO9918168*, 1999.

Cette étude a été étendue à l'ensemble des films d'esters gras de cellulose synthétisés (saturés et insaturés) de DS supérieur à 1,4 afin de déterminer les variations d'hydrophobicité de ces plastiques en fonction de leur degré de substitution. L'ensemble des résultats est repris dans le Tableau 12, ainsi que la valeur d'angle de contact pour une cellulose microcristalline voisine de celle utilisée dans ces travaux (DP = 114).¹¹¹ De manière générale, nous n'avons pas constaté de corrélation entre les valeurs d'angle de contact et la longueur des chaînes grasses greffées ou encore les valeurs de DS. C'est la raison pour laquelle, nous avons reporté des gammes de valeurs pour les films d'esters cellulosiques saturés et les esters cellulosiques insaturés.

Tableau 12. Mesures d'angles de contact entre l'eau et de la cellulose microcristalline ou des films d'esters cellulosiques.

Produits	Cellulose microcristalline	Films d'esters cellulosiques saturés (C12 à C18)	Films d'esters cellulosiques insaturés (C18:1)
Angle de contact (°)	30 ¹¹¹	92-109	89-100

Nous observons une légère diminution des valeurs de θ pour les films d'esters de cellulose insaturés. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'insaturations présentes sur la chaîne grasse greffée, pouvant augmenter légèrement la polarité du matériau, et entraînant ainsi une faible diminution des valeurs de θ .

Les films d'esters gras de cellulose synthétisés présentent donc un caractère hydrophobe ($\theta > 90^\circ$). Si l'on compare leurs valeurs de θ (supérieures à 89°) avec celle de la cellulose microcristalline (30°), nous remarquons que le greffage de chaînes grasses a une forte influence sur l'hydrophobicité de nos matériaux. Le caractère hydrophobe de ces matériaux pourra alors être valorisé dans diverses applications que nous aborderons, pour certaines, dans les chapitres suivants (médical, génie civil).

¹¹¹ D. Pasquini, M.N. Belgacem, A. Gandini, A.A. da Silva Curvelo, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2006, 295, 79-83.

V. Propriétés thermiques

Des analyses thermiques (analyses par calorimétrie différentielle à balayage, DSC, et analyses thermomécaniques dynamiques, DMA) ont été menées sur les films d'esters cellulosiques synthétisés.

Afin d'étudier l'influence de la longueur des chaînes grasses greffées, nous avons réalisé ces analyses sur des films d'esters gras de cellulose possédant tous un DS similaire ($DS = 2,8 \pm 0,1$) et une épaisseur voisine de 250 μm , afin que le seul paramètre susceptible d'influencer ces analyses soit le nombre de carbones des greffons.

L'étude a été réalisée sur des films d'esters cellulosiques saturés du C12 au C18, étendue au C8 et C10, et un film d'esters cellulosiques insaturés (C18:1).

V.1. Analyses DSC

Le comportement des films d'esters de cellulose en fonction de la température peut être étudié en réalisant des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les analyses DSC des films d'esters de cellulose biosourcés sont réalisées afin de déterminer les caractéristiques thermiques de ces matériaux, et dans le but d'établir une corrélation entre la longueur du substituant et les températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) de ces matériaux. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux étapes de chauffe lors de ces analyses, c'est la raison pour laquelle nous ne parlerons pas de la température de cristallisation (T_c) pour ces films d'esters cellulosiques. Néanmoins, la T_c qui est observée lors de l'étape de refroidissement est directement corrélée avec la T_f .

Afin de faciliter l'étude des résultats obtenus, nous aborderons dans un premier temps le cas des films d'esters de cellulose saturés (de C8 à C18), puis dans un second temps celui du film de l'oléate de cellulose (C18:1).

- Films d'esters cellulosiques saturés (du C8 au C18)

Lors de la première chauffe, nous obtenons les thermogrammes DSC regroupés en Figure 32.

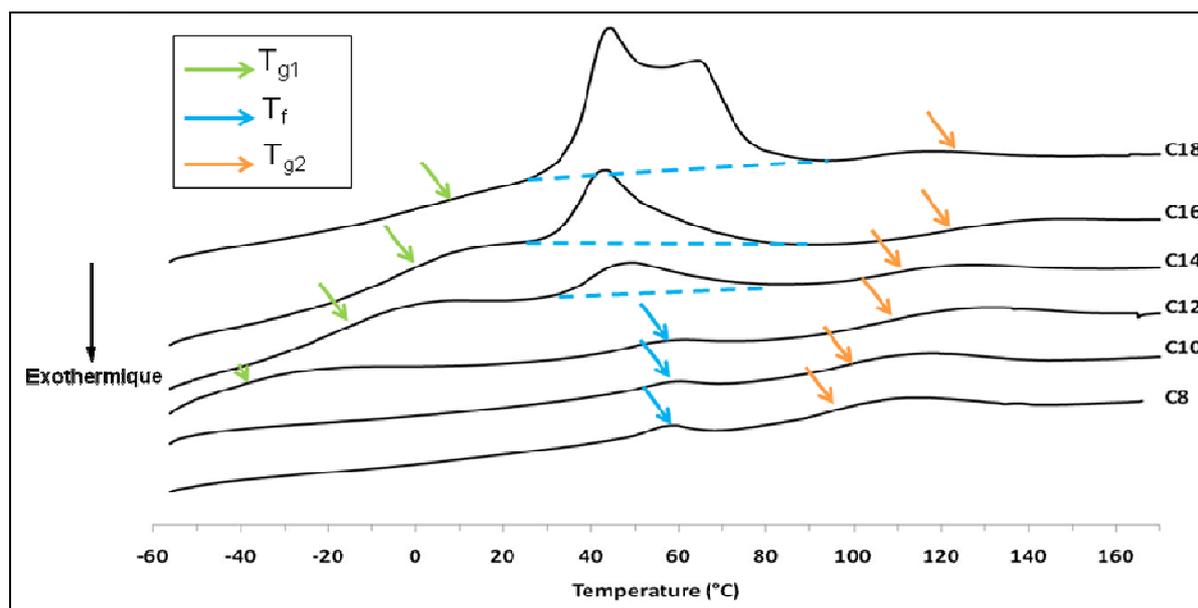


Figure 32. Thermogrammes DSC de la première chauffe des films d'esters de cellulose saturés.

Selon la longueur de la chaîne grasse greffée, nous observons deux à trois transitions thermiques lors de la première chauffe. Aux basses températures (entre -40°C et 10°C), nous remarquons un large saut de C_p caractéristique d'une T_g (du C12 au C18). Au centre des thermogrammes ($30^{\circ}\text{C} < T < 90^{\circ}\text{C}$), nous obtenons un pic endothermique de plus en plus important avec l'augmentation de la longueur du substituant greffé, correspondant à une fusion. Enfin, lorsque la température devient supérieure à 100°C , nous distinguons un large saut de C_p (du C8 au C18) traduisant une seconde T_g . Les valeurs de ces transitions thermiques sont reportées dans le Tableau 13.

Tableau 13. Transitions thermiques observées pour les films d'esters cellulosiques saturés lors de la première chauffe en DSC.

Films d'esters cellulosiques	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)
Caprylate (C8)	-*	93	58	-*
Caprate (C10)	-*	99	59	-*
Laurate (C12)	-40	110	60	-*
Myristate (C14)	-20	110	49	8
Palmitate (C16)	-4	122	43	19
Stéarate (C18)	6	-*	44	50

* : non mesurable

La première transition vitreuse à basse température (T_{g1}) est parfois observée pour nos films d'esters cellulosiques saturés. Cette transition est rarement décrite dans la littérature pour des dérivés cellulosiques.²⁸ Elle peut être attribuée à la partie amorphe des chaînes acyles. L'augmentation des valeurs de T_{g1} avec la taille des greffons peut s'expliquer par la rigidité croissante des chaînes hydrocarbonées due à l'augmentation de la cristallinité de ces chaînes avec le nombre d'atomes de carbone croissant, comme le montreront les résultats suivants. Pour les films d'esters cellulosiques contenant 8 à 10 carbones, la transition T_{g1} n'est pas observée. En effet, cette transition doit avoir lieu à des températures inférieures à -60°C , comme cela sera confirmé lors des analyses DMA au point suivant.

Ensuite, nous nous sommes intéressés au phénomène endothermique, attribué à une fusion de zones cristallines (T_f), et situé entre 30°C et 90°C . Une très légère augmentation des valeurs de T_f est constatée avec le nombre croissant de carbones des substituants (de 58°C pour le C8 à 60°C pour le C12). Puis, une diminution des valeurs de T_f est observée avec la longueur des substituants, passant de 60°C (C12) à 44°C (C18). Cette transition thermique correspond à la fusion des zones cristallines des chaînes acyles greffées. Elle a d'ailleurs déjà été observée pour des dérivés cellulosiques similaires.^{63,93}

D'après la littérature, la cristallisation de chaînes grasses greffées est possible pour des polymères contenant un squelette cellulosique rigide, et de longues chaînes hydrocarbonées greffées avec un nombre d'atomes de carbone supérieur à 10.^{63,112,113}

Dans notre cas, le caprylate (C8) et le caprate (C10) de cellulose présentent un endotherme de faible intensité, ce qui suggère la présence de petites zones cristallines pour des greffons contenant 8 à 10 atomes de carbone. De manière générale, l'aire du pic endothermique, c'est-à-dire son enthalpie de fusion ΔH_f , et sa largeur augmentent de manière significative avec la taille du greffon, ce qui indique une augmentation de la cristallinité des chaînes acyles et une plus grande dispersion de l'épaisseur des zones cristallines au sein du matériau.

Enfin, une seconde température de transition vitreuse à haute température (T_{g2}) est observée. Elle augmente avec le nombre de carbones du substituant de 93°C (C8) à 122°C (C16). Cette T_{g2} est assimilée à la mobilité des chaînes cellulosiques, et son augmentation est attribuée à la rigidité du squelette cellulosique, qui croît avec la gêne stérique occasionnée par la proximité des substituants acyles greffés, de plus en plus longs.⁶³

¹¹² J.L. Lee, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6877-6883.

¹¹³ J.L. Lee, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8233-8244.

Afin de nous assurer de la stabilité thermique de ces films d'esters de cellulose biosourcés, nous avons réalisé une deuxième chauffe de ces mêmes matériaux, en prenant soin de réaliser auparavant un cycle de refroidissement contrôlé, dans les mêmes conditions que la première chauffe. Dans ce cas, le premier cycle thermique (chauffe et refroidissement) s'apparente à une étape de recuit. Les thermogrammes obtenus pour la seconde chauffe sont reportés en Figure 33.

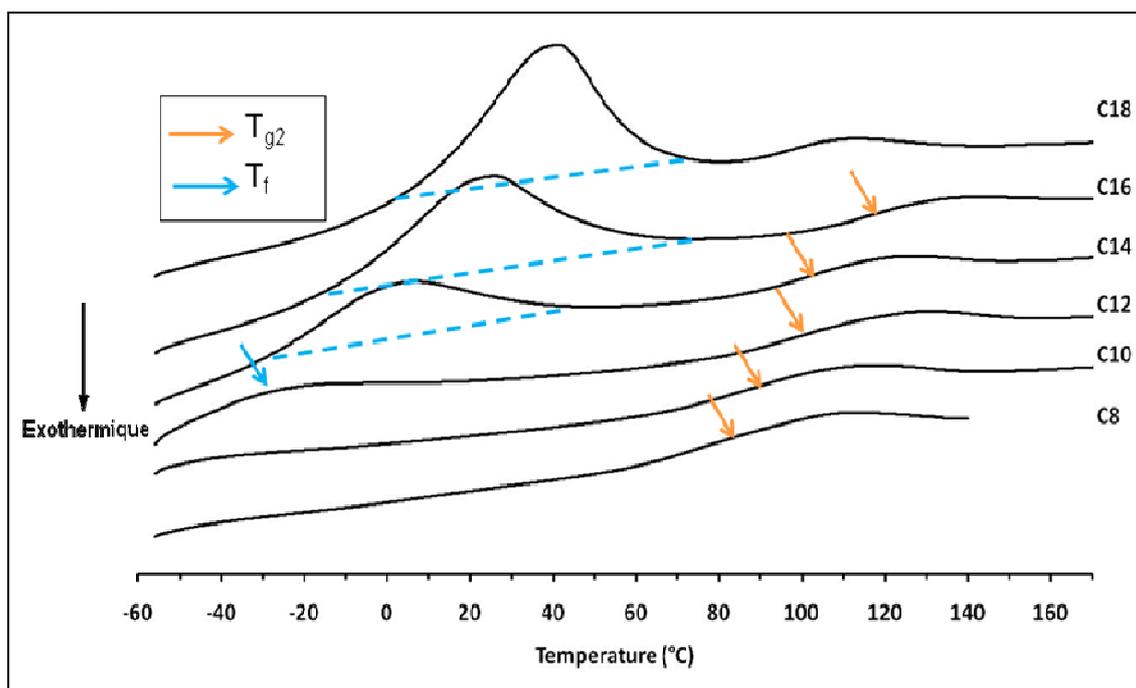


Figure 33. Thermogrammes DSC de la seconde chauffe des films d'esters de cellulose saturés.

Lors de la seconde chauffe des films d'esters cellulosiques saturés, nous n'observons plus que deux transitions thermiques : T_f et T_{g2} . De plus, nous constatons que les valeurs de T_f ont diminué, et présentent également une évolution inverse à celle de la première chauffe. Cette fois-ci, les valeurs de T_f augmentent avec le nombre d'atomes de carbone après une étape de recuit. Cela peut s'expliquer avec l'augmentation des zones cristallines dans les matériaux.

En effet, lors de la première chauffe des matériaux, une partie des chaînes acyles étaient sous forme amorphe, ce qui réduisait la proportion de phase cristalline au sein du film. Ces zones amorphes ont pu être induites par la méthode de mise en forme, ou encore par le vieillissement des matériaux pendant une durée plus ou moins longue à température ambiante avant l'analyse DSC. Pour s'affranchir de ce vieillissement, une étape de recuit est préconisée.

Les valeurs des températures T_f et T_{g2} , ainsi que les mesures d'enthalpies ΔH_f sont reprises dans le Tableau 14.

Tableau 14. Transitions thermiques observées pour les films d'esters cellulosiques saturés lors de la seconde chauffe en DSC.

Films d'esters cellulosiques	T_{g2} (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
Caprylate (C8)	75 (93)	-* (58)	-*
Caprate (C10)	83 (99)	-* (59)	-*
Laurate (C12)	101 (110)	~ -20 (60)	-*
Myristate (C14)	102 (110)	3 (49)	27 (8)
Palmitate (C16)	114 (122)	23 (43)	44 (19)
Stéarate (C18)	-*	40 (44)	55 (50)
* : non mesurable (i) : résultats obtenus lors de la première chauffe DSC			

Les valeurs de T_{g2} ne semblent pas être fortement affectées par cette étape de recuit. Elles sont toutefois légèrement plus basses (entre 75°C et 114°C) que celles mesurées lors de la première chauffe DSC (entre 93°C et 122°C).

Contrairement aux valeurs de T_{g2} , les valeurs de T_f sont fortement influencées par l'étape de recuit, de même que les valeurs d'enthalpies correspondantes. L'évolution croissante des T_{g2} et ΔH_f avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone des chaînes grasses greffées peut être caractéristique d'une proportion plus importante des zones cristallines au sein des esters cellulosiques. Lorsque les films d'esters cellulosiques ont été soumis à un recuit, la proportion des zones amorphes est réduite puisqu'une augmentation des enthalpies de fusion est mesurée. Les zones cristallines semblent alors mieux définies et plus distinctes des zones amorphes, entraînant ainsi une évolution plus homogène des T_f du C8 au C18.

- Films d'esters cellulosiques insaturés (C18:1)

Lors de l'analyse DSC du film d'oléate de cellulose, nous avons obtenu un thermogramme totalement différent de ceux obtenus avec les films d'esters cellulosiques

saturés (Figure 34). C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier le cas des films d'esters cellulosiques insaturés séparément.

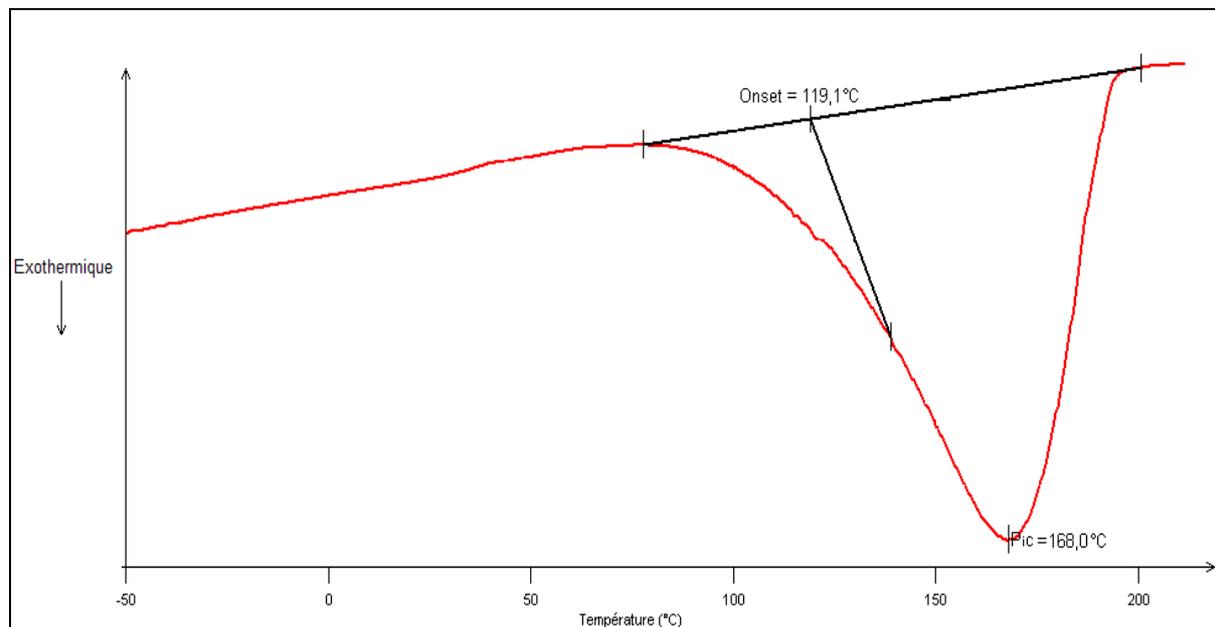


Figure 34. Thermogramme DSC de la première chauffe du film d'oléate de cellulose.

Lors de la première chauffe un pic exothermique très important ($\Delta H_f = -289$ g/J) est observé à 168°C. Cependant, au cours des étapes de refroidissement et de seconde chauffe (Figure 35), le matériau semble insensible aux variations thermiques.

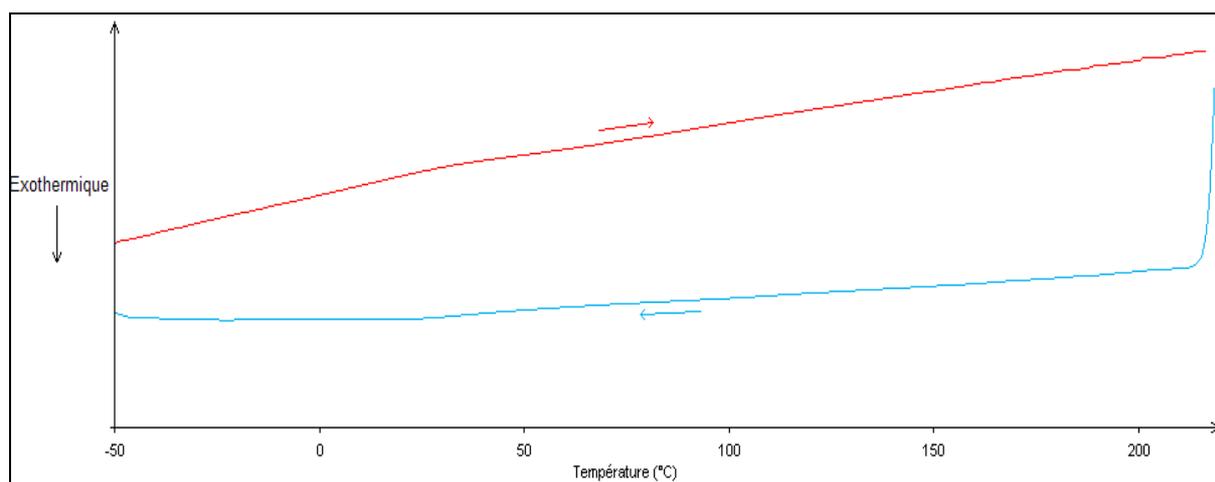


Figure 35. Thermogramme DSC du refroidissement (courbe bleue) et de la seconde chauffe (courbe rouge) du film d'oléate de cellulose.

La transition exothermique importante, observée lors de la première chauffe, s'explique par l'apparition d'un phénomène de réticulation, par polymérisation thermique, entre les doubles liaisons des chaînes hydrocarbonées au sein du matériau. Ce phénomène intervient autour de 168°C (Figure 36).

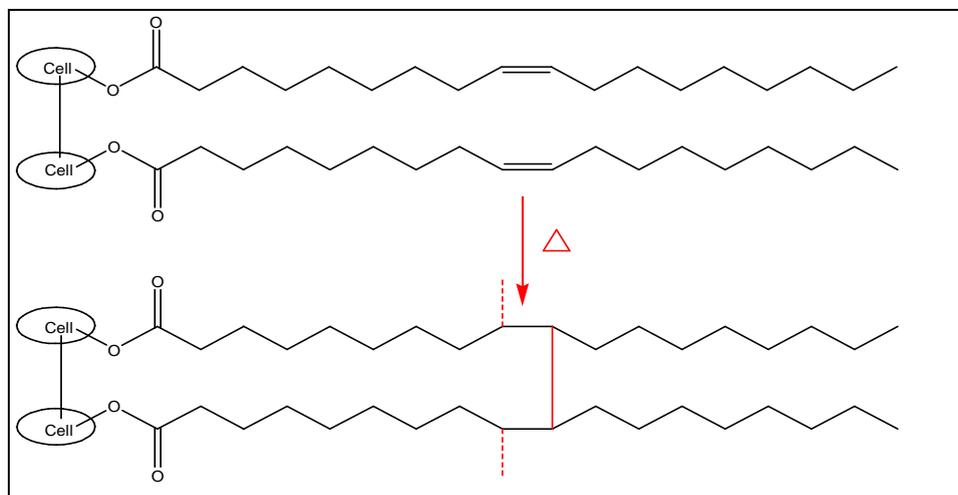


Figure 36. Schématisation du phénomène de réticulation lors du chauffage d'un film d'oléate de cellulose.

Une fois le matériau réticulé, il devient plus résistant thermiquement, voire même insensible aux variations thermiques, dans la gamme de températures utilisées pour les analyses. Ce phénomène est irréversible, c'est la raison pour laquelle il n'est observé que lors de la première montée en température.

Des analyses IR-TF ont conforté cette hypothèse, puisqu'une diminution des bandes, caractéristiques des insaturations, a été constatée après une première chauffe en DSC.

V.2. Analyses DMA

Les analyses DMA ont été menées pour les films d'esters cellulosiques saturés contenant 8 à 16 atomes de carbones, entre -120°C et +120°C et sous une fréquence de 1 Hz. Le stéarate de cellulose (C18) n'a pas pu être analysé en DMA puisque le film obtenu après casting était trop cassant pour y découper des éprouvettes nécessaires à la réalisation de ces analyses. De même, le film d'oléate de cellulose ne sera volontairement pas analysé. En effet, ce matériau ne présente aucune transition vitreuse qui nécessite d'être approfondie par cette méthode. De plus, tout risque de réticulation du polymère entre les mors de l'appareil sera ainsi évité. Pour les films d'esters cellulosiques de C8 à C16, l'évolution du module de stockage (E') est représentée en Figure 37.

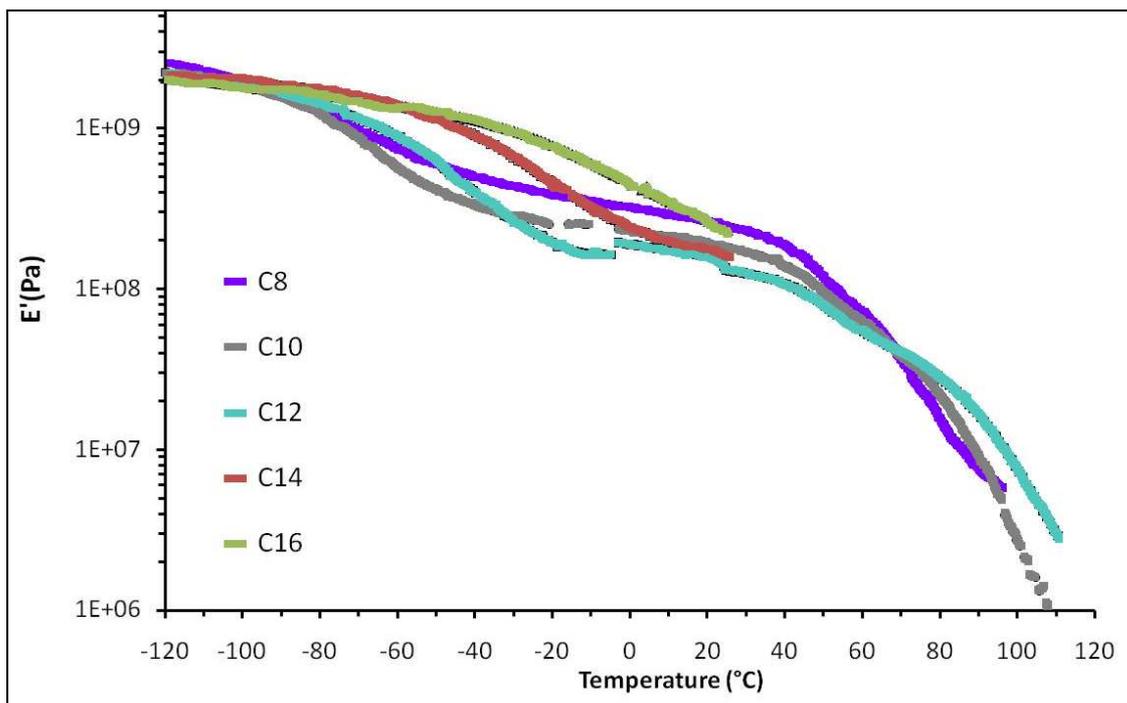


Figure 37. Evolution du module de stockage (E') des films d'esters de cellulose saturés en fonction de la température et des chaînes grasses.

Pour les films d'esters cellulosiques en C14 et C16, le signal devient erratique (trop bruité) après 20°C, et les courbes deviennent inexploitables pour ces deux films d'esters cellulosiques saturés. Ce phénomène intervient pour des valeurs de température correspondant aux T_f des zones cristallines observées pour ces films en DSC.

L'ensemble de ces matériaux présente une première relaxation en dessous de la température ambiante, marquée par une chute importante des valeurs du module de stockage (E'). Ce phénomène est associé à un pic important du facteur de perte ($\tan \delta$) (Figure 38).

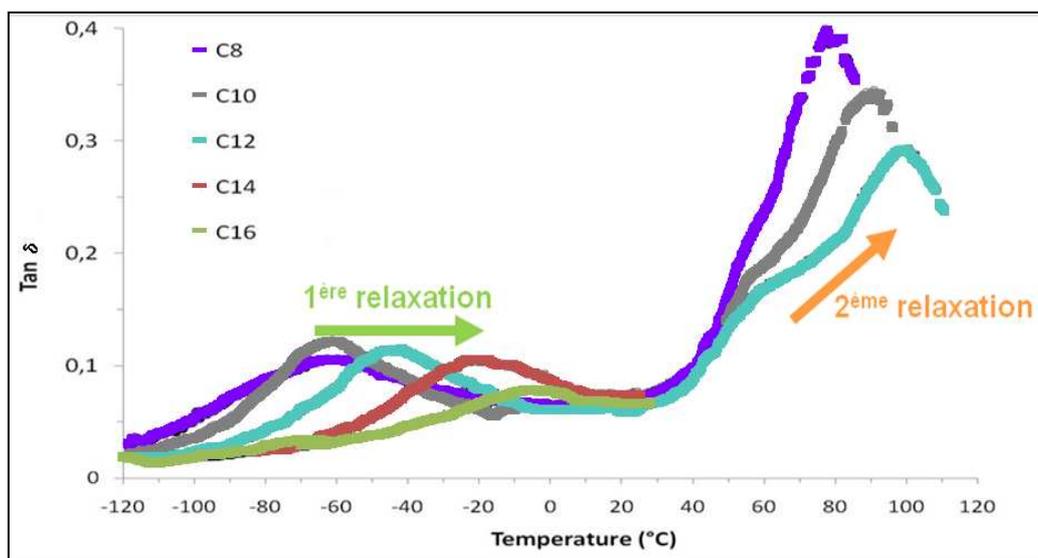


Figure 38. Représentation du facteur de perte ($\tan \delta$) des films d'esters cellulosiques saturés en fonction de la température.

Lors de la représentation de $\tan \delta$ en fonction de la température, nous observons deux relaxations importantes. La première relaxation (T_{β}) a lieu aux températures en dessous de la température ambiante, et la seconde relaxation (T_{α}) apparaît à plus haute température. De manière générale, les températures de ces relaxations augmentent avec la longueur du greffon.

Les relaxations T_{β} apparaissent sous la forme de pics très larges dans une gamme de températures proche de celle observée pour la T_{g1} en DSC (autour de -60°C). La littérature fait rarement état de cette relaxation mécanique pour des esters gras de cellulose. Morooka *et coll.*⁹⁸ ont attribué cette transition aux mouvements des chaînes acyles greffées. La chute brutale de E' suggère que cette transition est due aux mouvements des chaînes acyles non cristallisées. L'évolution de cette transition, de manière croissante avec la longueur de la chaîne grasse greffée, nous laisse supposer que l'augmentation des zones cristallines au fur et à mesure de l'allongement des greffons va diminuer la mobilité des zones amorphes du reste des chaînes acyles.

Nous remarquons également que cette courbe (Figure 38) présente deux transitions successives après 40°C. La première, a lieu autour de 60°C et semble indépendante de la longueur de la chaîne greffée. La seconde voit sa température augmenter avec la longueur du substituant. De plus, l'amplitude de ces transitions diminue avec l'allongement du greffon. De telles variations ont déjà été observées dans la littérature.⁹⁹

Quelle que soit la longueur de la chaîne hydrocarbonée greffée, la transition autour de 60°C semble constante en température pour les films d'esters gras de cellulose saturés analysés. Certains auteurs ont attribué cette transition à la mobilité du cycle glucose.^{114,115} Néanmoins, il a été montré par d'autres auteurs que cette transition variait avec les valeurs de DS pour les esters cellulosiques partiellement substitués.⁹⁹ Dans ce cas, cette transition diminuait avec l'augmentation de la longueur de la chaîne greffée, ce qui laisse penser à une relation entre cette transition et les greffons hydrocarbonés. Dans notre cas, il est certain que les chaînes grasses greffées jouent un rôle lors de cette relaxation, puisque les analyses DSC montrent des phénomènes de fusion, pour les chaînes grasses aliphatiques, dans cette gamme de température.

La seconde transition, nommée T_{α} , a lieu à des températures plus élevées (entre 70 et 100°C). Elle est attribuée à la mobilité du squelette cellulosique. L'augmentation des températures T_{α} est engendrée par la diminution de cette mobilité avec l'augmentation de la taille des greffons. En effet, ces derniers vont entraîner une rigidité supplémentaire du polymère avec des encombrements stériques de plus en plus importants avec l'augmentation de la longueur des chaînes hydrocarbonées greffées. L'ensemble des températures T_{α} et T_{β} sont regroupées dans le Tableau 15.

Tableau 15. Températures des relaxations mécaniques des films d'esters cellulosiques saturés mesurées en DMA.

Films d'esters cellulosiques	T_{β} (°C)	T_{α} (°C)
Caprylate (C8)	-64	77
Caprate (C10)	-63	87
Laurate (C12)	-44	97
Myristate (C14)	-22	-*
Palmitate (C16)	-4	-*
* : non mesurable		

De manière générale, les températures des relaxations en DMA à basse température (T_{β}) augmentent avec le nombre d'atomes de carbone du substituant des films d'esters

¹¹⁴ A.F. Klarman, A.V. Galanti, L.H. Sperling, *J. Polym. Sci.*, **1969**, *7*, 1513-1523.

¹¹⁵ K. Ogura, Y. Miyachi, H. Sobue, S. Nakamura, *Die Makromol. Chem.*, **1975**, *176*, 1173-1178.

cellulosiques. De plus, les analyses DMA mettent en évidence une température de relaxation basse (inférieure à -60°C) pour les films d'esters de cellulose saturés en C8 et C10. Cette transition est indétectable en DSC dans les conditions d'analyses utilisées lors de ces travaux. Ceci démontre la complémentarité entre les analyses thermiques réalisées par DMA et DSC.

Les secondes relaxations observées en DMA ont lieu à des températures plus élevées (entre 70°C et 100°C). Là encore, les températures de relaxation T_{α} , déterminées par DMA, sont proches de celles des transitions vitreuses T_{g2} déterminées par DSC.

V.3. Bilan des analyses thermiques

Les analyses thermiques (DSC et DMA) des films d'esters cellulosiques saturés biosourcés (C8 à C18) ont donc mis en évidence trois transitions thermiques dépendant de la longueur de la chaîne hydrocarbonée greffée.

- Lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne grasse greffée augmente, les températures des transitions du second ordre, T_{g1} ou T_{β} , observées à basse température augmentent. Ces transitions thermiques, observées en DSC et en DMA entre -64°C et 6°C , sont caractéristiques de la mobilité des chaînes hydrocarbonées greffées non cristallisées.

- Le phénomène thermique observé à haute température correspond aux températures de transition du second ordre, T_{g2} (en DSC) ou T_{α} (en DMA). Lorsque le nombre d'atomes de carbone des chaînes grasses greffées augmente, les températures de ces transitions vitreuses augmentent pour passer de 70°C à 115°C . Cette transition est en relation directe avec la mobilité du squelette cellulosique.

- Les températures de fusion des zones cristallines des chaînes hydrocarbonées greffées augmentent également avec le nombre croissant d'atomes de carbone des chaînes grasses greffées. Ce phénomène de fusion intervient entre 4°C et 50°C (résultats DSC), et semble traduire une augmentation des zones cristallines au sein du film cellulosique avec la longueur des substituants greffés. Pour confirmer cette hypothèse, des analyses structurales par diffraction des rayons X ont été réalisées. Les résultats obtenus seront exploités au point suivant.

Enfin, contrairement aux films d'esters de cellulose saturés, le film cellulosique insaturé (C18:1) ne présente qu'un seul pic exothermique entre 100°C et 200°C . Ce phénomène est engendré par la réticulation des insaturations des chaînes hydrocarbonées greffées.

V.4. Structure des films d'esters cellulosiques

V.4.a) Résultats DSC

Les analyses DSC réalisées sur les films d'esters cellulosiques saturés (C8 à C18) ont mis en évidence la présence de zones cristallines au sein des matériaux, et nous ont permis de déterminer des enthalpies de fusion correspondantes à ces zones selon la longueur de la chaîne greffée (du C14 au C18). Nous nous sommes donc intéressés à la structure adoptée par les chaînes acyles greffées ainsi que celle du polymère cellulosique dans son intégralité, pour tous les films d'esters cellulosiques saturés du caprylate (C8) au stéarate (C18). Le film d'oléate de cellulose ne sera pas inclus dans cette étude de part son comportement thermique très différent de celui des films d'esters cellulosiques saturés.

Afin d'établir une relation entre les enthalpies de fusion (ΔH_f) et le nombre d'atomes de carbone de la chaîne acyle greffée, il est nécessaire de convertir les valeurs de ΔH_f en J/mol de chaîne grasse.

Dans un premier temps, les valeurs des enthalpies de fusion, exprimées en J/g, ont été converties en J/mol de chaînes acyles. Pour cela, nous avons exprimé l'enthalpie de fusion, initialement calculées en J/g d'ester cellulosique, en J/g de chaîne grasse (équation (11)).

$$\Delta H_f \text{ (J/g de chaîne grasse)} = \frac{\Delta H_f \text{ (J/g d' ester cellulosique)}}{\text{fraction massique des chaînes grasses}} \quad (11)$$

où le terme « fraction massique des chaînes grasses » est obtenu en faisant le rapport de l'ensemble des masses molaires des chaînes grasses (M_{CG}) greffées sur la masse molaire d'une unité glucidique estérifiée (M_{UGEs}) (équation (12)).

$$\text{Fraction massique des chaînes grasses} = \frac{DS \times M_{CG}}{M_{UGEs}} \quad (12)$$

Puis, les ΔH_f , exprimées en J/g de chaîne grasse, ont été converties en J/mol de chaîne grasse selon l'expression (13). Pour une simplification d'écriture et de compréhension, nous parlerons des enthalpies de fusion en J/mol à partir de ce point.

$$\Delta H_f \text{ (J/mol)} = \Delta H_f \text{ (J/g de chaîne grasse)} \times M_{CG} \quad (13)$$

Ainsi, en injectant l'équation (13) dans l'expression (11), nous obtenons la relation (14) suivante :

$$\Delta H_f \text{ (J/mol)} = \frac{\Delta H_f \text{ (J/g d'ester cellulosique)}}{\text{rapport massique des chaînes grasses}} \times M_{CG} \quad (14)$$

Les valeurs des ΔH_f (J/mol) ont ensuite été représentées graphiquement en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne acyle greffée. Une corrélation linéaire entre l'enthalpie de fusion et le nombre d'atomes de carbone a ainsi pu être déterminée, afin de quantifier le nombre d'atomes de carbone participant à la cristallisation des chaînes grasses greffées¹¹⁶ (Figure 39).

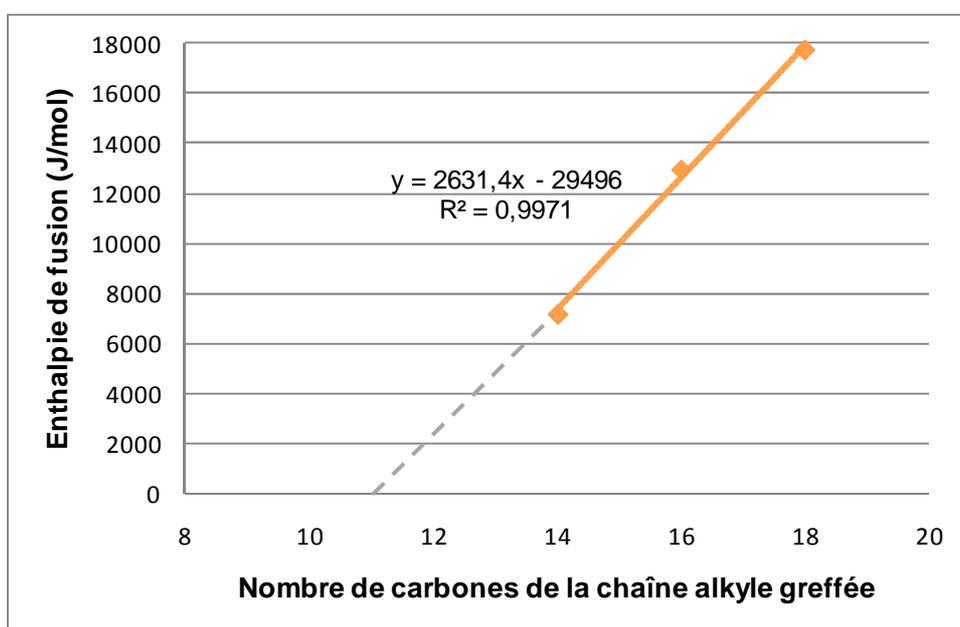


Figure 39. Représentation des enthalpies de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone du substituant saturé greffé.

Nous obtenons une régression linéaire de pente $k = 2631,4$ J/mol/motif CH_2 , avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,9971$). Des résultats similaires ont déjà été constatés pour quelques polymères pétrochimiques (polyacrylates, polyvinyl esters...) possédant de longues chaînes acyles.^{116,117,118} Ce phénomène de cristallisation entre les chaînes hydrocarbonées était observé à partir de chaînes acyles contenant au moins 9 atomes de carbones.

¹¹⁶ F. Lopez-Carrasquero, A. Martinez de Ilarduya, M. Carrillo, M.L. Arnal, E. Laredo, C. Torres, B. Mendez, A. Muller, *Polymer*, **2003**, *44*, 4969-4979.

¹¹⁷ H. Shi, Y. Zhao, X. Zhang, S. Jiang, D. Wang, C.C. Han, D. Xu, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 9933-9940.

¹¹⁸ J.E.F. Jordan, D.W. Feldeisen, A.N. Wrigley, *J. Polym. Sci.*, **1971**, *9*, 1835-1852.

Dans notre cas, l'enthalpie de fusion est nulle en dessous de 11 atomes de carbones. Cela signifie que les chaînes hydrocarbonées greffées sur le squelette cellulosique doivent contenir plus de 11 atomes de carbones pour cristalliser. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les pics de T_f ne sont observés en DSC qu'à partir du laurate de cellulose (après recuit).

Selon Jordan *et coll.*,¹¹⁸ le nombre de motifs méthylènes de la chaîne greffée qui cristallisent peut être calculé par la formule (15) suivante :

$$n_c = \frac{\Delta H_f}{k} \quad (15)$$

Les valeurs de n_c calculées sont reportées dans le Tableau 16. Les valeurs du laurate de cellulose ne sont pas reportées car son enthalpie de fusion n'a pas pu être déterminée par DSC. En effet, le pic endothermique n'apparaît pas dans sa totalité sur le thermogramme DSC. Par conséquent, il nous a été impossible de déterminer le début de ce pic et donc de calculer l'enthalpie correspondante.

Tableau 16. Nombre de motifs méthylènes participant à la cristallisation des chaînes hydrocarbonées greffées.

Films d'esters cellulosiques	ΔH_f (kJ/mol)	n_c
Myristate (C14)	7	2,7
Palmitate (C16)	13	4,9
Stéarate (C18)	18	6,7

Le nombre de groupements méthylènes participant à la cristallisation des chaînes acyles greffées augmente logiquement avec la longueur du substituant. Plus le greffon est long, et plus le nombre de motifs méthylènes cristallisant est important.

Enfin, la pente k représente la contribution enthalpique pour chaque motif méthylène ajouté. Sa valeur est dépendante de la structure cristalline adoptée par les chaînes hydrocarbonées greffées^{116,119} (Tableau 17).

¹¹⁹ M.G. Broadhurst, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, 1962, 66, 241-249.

Tableau 17. Exemple de structures cristallines adoptées pour quelques valeurs de k .

k (kJ/mol/motif CH ₂)	Structure cristalline
3,1	Hexagonale
4,0	Orthorhombique
4,2	Triclinique

Lors de notre étude, nous avons obtenu une pente égale à 2,6 kJ/mol/motif CH₂, ce qui reste plus faible que les valeurs de pente observées pour des polymères pétrochimiques à longues chaînes hydrocarbonées. Dans le cas d'esters cellulosiques saturés, il est possible que les chaînes acyles forment des structures cristallines moins denses ou moins ordonnées que celles observées dans le cas des polymères pétrochimiques. Néanmoins, la valeur de k obtenue lors de ces analyses se rapproche d'avantage de celle obtenue en présence d'une structure cristalline de type hexagonale. Il s'agit d'ailleurs de la structure cristalline majoritaire des polymères possédant de longues chaînes hydrocarbonées.^{116,117}

Des analyses par diffraction des rayons X (RX) ont ensuite été menées sur ces matériaux cellulosiques afin de compléter les résultats obtenus par les analyses DSC.

V.4.b) Résultats RX

Des analyses de diffraction RX ont ainsi été menées sur les films d'esters de cellulose saturés afin d'affiner leur caractérisation structurale macroscopique. Les diffractogrammes obtenus pour l'ensemble des films d'esters cellulosiques saturés, du C8 au C18, sont représentés en Figure 40.

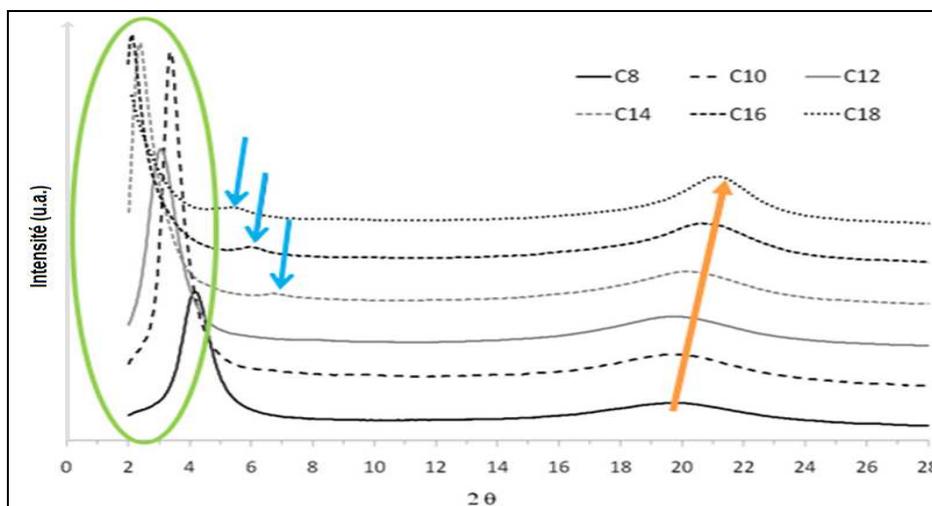


Figure 40. Diffractogrammes RX des films d'esters cellulosiques saturés.

Quelle que soit la longueur de la chaîne grasse greffée, les diffractogrammes présentent une réflexion principale aux petits angles (2θ compris entre 2° et 4°), et un large pic moins intense aux plus grands angles (2θ compris entre 16° et 24°).

Pour les myristate (C14), palmitate (C16) et stéarate (C18) de cellulose, un faible pic de diffraction est également observé pour des valeurs de 2θ autour de 5° et 7° , correspondant au pic du troisième ordre par rapport à celui observé aux petits angles.

Nous constatons une variation des mesures de 2θ , pour les pics de diffraction observés, en fonction de la longueur de la chaîne grasse greffée. Les distances interréticulaires (d), correspondant aux pics de diffraction observés lors des analyses RX des films d'esters cellulosiques saturés, sont calculées avec la loi de Bragg et regroupées dans le Tableau 18. Pour chaque film d'esters cellulosiques saturés, deux distances sont reportées dans ce tableau : une distance aux petits angles ($d_{2^\circ-4^\circ}$) et une distance aux grands angles ($d_{16^\circ-24^\circ}$).

Selon la loi de Bragg, les pics de diffraction observés aux petits angles nous renseignent sur un arrangement à grande distance, et à l'inverse les pics observés aux grands angles seront caractéristiques d'un arrangement à courte distance.

Tableau 18. Distances interréticulaires (d) des pics de diffraction observés en RX, pour les films d'esters de cellulose saturés.

Film d'esters cellulosiques	$d_{2^\circ-4^\circ}$ (Å)	$d_{16^\circ-24^\circ}$ (Å)
Caprylate (C8)	21,2	4,5
Caprate (C10)	26,1	4,5
Laurate (C12)	28,8	4,5
Myristate (C14)	37,1	4,4
Palmitate (C16)	41,8	4,3
Stéarate (C18)	-*	4,2
*: non mesurable		

Nous constatons que les valeurs des distances interréticulaires, calculées pour les valeurs de 2θ aux petits angles (entre 2° et 4°), augmentent avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne grasse greffée.

En revanche, les distances interréticulaires calculées aux grands angles ($d_{16^{\circ}24^{\circ}}$) ne semblent pas être dépendantes de la longueur du greffon. En effet, pour les esters cellulosiques en C8, C10 et C12 cette distance reste constante ($d_{16^{\circ}24^{\circ}} = 4,5 \text{ \AA}$), puis elle diminue faiblement pour passer de $4,5 \text{ \AA}$, pour le laurate de cellulose (C12), à $4,2 \text{ \AA}$ pour le stéarate de cellulose (C18).

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution des valeurs des distances, $d_{2^{\circ}4^{\circ}}$, en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée greffée sur le squelette cellulósique. Nous observons une évolution linéaire de cette distance avec la longueur du substituant (Figure 41).

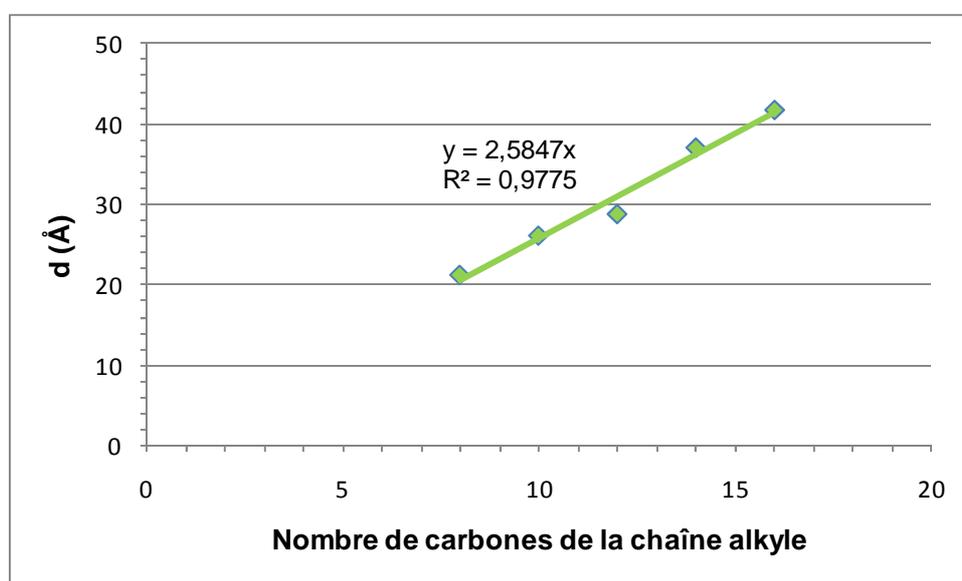


Figure 41. Evolution de la distance interréticulaire aux petits angles (entre 2° et 4°) en fonction du nombre de carbones de la chaîne acyle greffée.

La représentation de cette évolution montre une fonction affine d'équation $y = 2,5847x$, avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2=0,9775$). Cette évolution indique que le matériau s'organise selon une structure en couche, comme cela a déjà été constaté pour des esters d'hydroxypropylcellulose.^{120,121} Il est toutefois difficile de proposer une structure exacte des chaînes hydrocarbonées greffées à partir de ces diffractogrammes. Cependant, si l'équation de la fonction affine obtenue ci-dessus est comparée à la distance entre des atomes de carbones, une autre relation peut être trouvée.

¹²⁰ J.L. Lee, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 199, 1003-1011.

¹²¹ E. Arici, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, J.H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 2083-2090.

En effet, la Figure 42 représente les distances observées entre des atomes de carbone d'une chaîne hydrocarbonée linéaire et totalement dépliée.

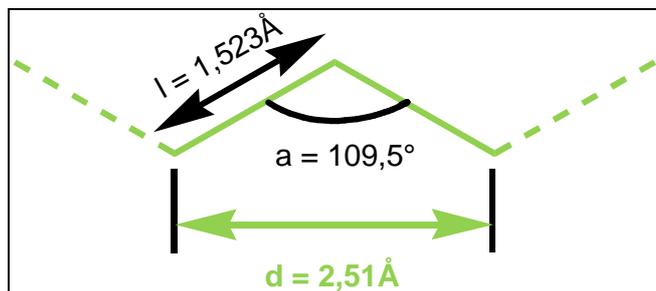


Figure 42. Distance entre les atomes de carbone d'une chaîne hydrocarbonée linéaire.

A chaque fois qu'une chaîne hydrocarbonée est augmentée de deux atomes de carbone, sa longueur est incrémentée de 2,51 Å, ce qui coïncide avec la pente de la droite obtenue à la Figure 41 (écart inférieur à 3%). Ainsi, le modèle structural proposé pour ces esters gras de cellulose biosourcés serait constitué du squelette cellulosique linéaire avec les chaînes hydrocarbonées greffées perpendiculaires à ce plan cellulosique et totalement déployées. Cette conclusion est en accord avec les résultats de la modélisation moléculaire proposée par Sealey *et coll.*⁶³

Ces éléments nous permettent d'aller plus loin dans la détermination de l'arrangement intermoléculaire au sein des films d'esters de cellulose. En effet, la corrélation trouvée entre la pente calculée et la distance induite par l'ajout de deux carbones sur la chaîne hydrocarbonée greffée, nous indique que les chaînes grasses, entre deux couches de motifs cellulosiques estérifiés, ne sont ni inclinées, ni enchevêtrées les unes dans les autres (Figure 43). Ces informations nous renseignent donc sur la conformation adoptée par les chaînes cellulosiques estérifiées, mais également sur la conformation des chaînes de polymère entre elles.

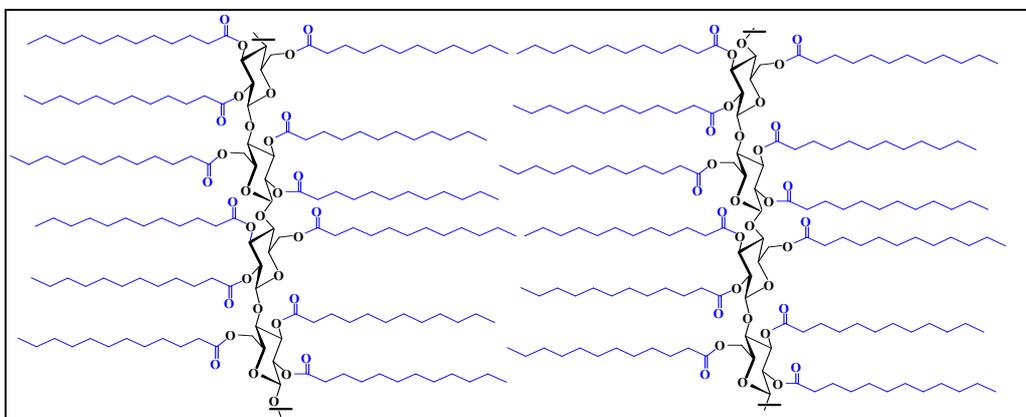


Figure 43. Modèle structural proposé pour des esters gras cellulose saturés.

Ce modèle structural en couches superposées, sans inclinaison ni enchevêtrement des chaînes grasses, est différent de ceux proposés pour d'autres dérivés cellulosiques ou polycarbonés possédant de longues chaînes latérales flexibles.^{120,121,122} Cependant, il reste en accord avec les résultats trouvés lors de cette étude.

L'évolution des pics observés aux plus grands angles, $d_{16^\circ 24^\circ}$, va maintenant nous renseigner sur l'ordre cristallin adopté par les chaînes grasses aliphatiques des films d'esters cellulosiques. Pour déterminer cette évolution structurale, une déconvolution des diffractogrammes ($I = f(2\theta)$), obtenus lors des analyses RX, est menée à l'aide du logiciel Peakfit (Figure 44). De plus, la contribution des zones amorphes et celle des zones cristallines sont déterminées par des fonctions Pearson.

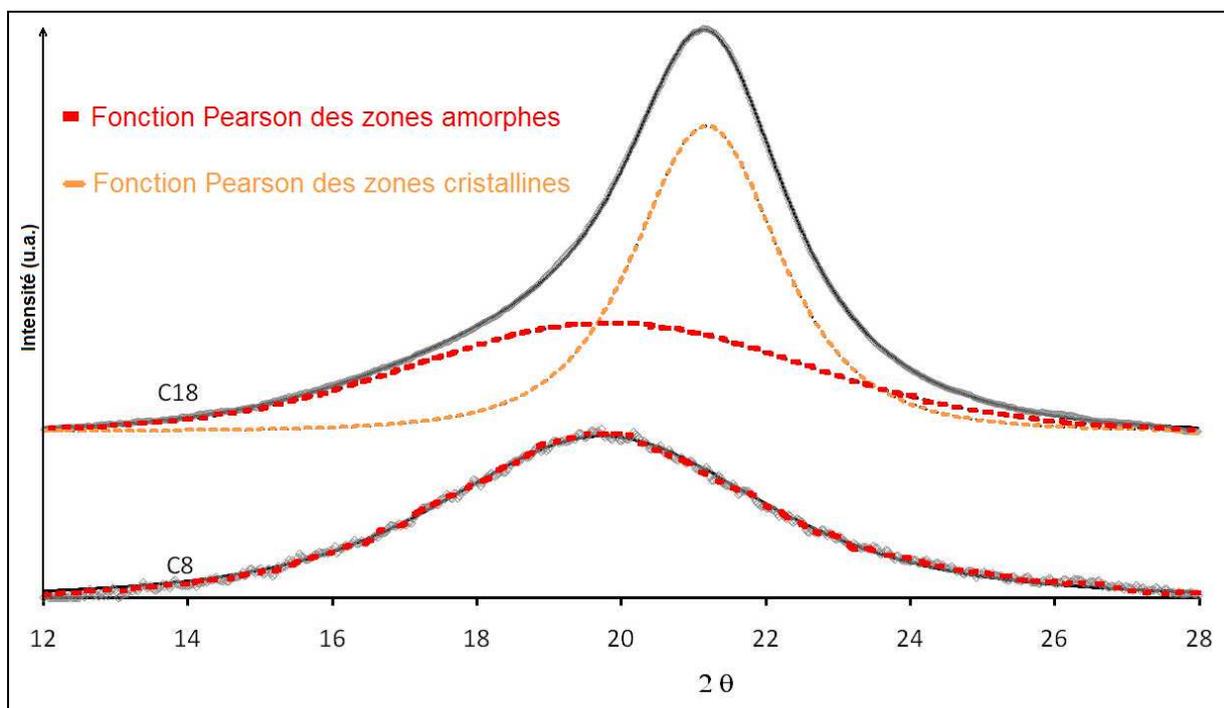


Figure 44. Pics de déconvolution superposés aux diffractogrammes expérimentaux des films d'esters cellulosiques saturés C8 et C18.

Des représentations de fonction Pearson (pics de déconvolution) sont superposées aux courbes expérimentales des films d'esters cellulosiques en C8 et C18. Une seule fonction Pearson épouse parfaitement le profil $I = f(2\theta)$ du caprylate de cellulose (C8), alors que deux sont nécessaires pour le stéarate de cellulose (C18).

¹²² J.M. Rodriguez-Parada, R. Duran, G. Wegner, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 2507-2516.

Le Tableau 19 reprend les caractéristiques des pics pour chaque fonction Pearson en fonction du film d'esters cellulosiques biosourcé étudié.

Tableau 19. Caractéristiques des fonctions Pearson utilisées pour la déconvolution des pics RX des films d'esters cellulosiques en C8 et C18.

Films d'esters cellulosiques	Zone amorphe		Zone cristalline	
	2θ	Largeur mi-hauteur	2θ	Largeur mi-hauteur
Caprylate (C8)	19,7°	5,3	-	-
Stéarate (C18)	19,8°	6,4	21,2°	2,4

Pour le C8, il s'agit d'une fonction Pearson caractérisée par une largeur à mi-hauteur importante, indiquant un état principalement désordonné, c'est-à-dire une zone amorphe importante.

Pour le stéarate de cellulose (C18), la première fonction Pearson est comparable à celle utilisée pour le caprylate de cellulose (C8). Il s'agit d'une fonction présentant un pic de largeur à mi-hauteur importante, et dont le sommet est proche de celui obtenu dans le cas du C8. La seconde fonction Pearson est caractérisée par une largeur à mi-hauteur nettement moins importante, et dont le sommet apparaît à des valeurs de 2θ légèrement plus élevées. Ce pic est caractéristique des zones plus ordonnées au sein du matériau.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors des analyses DSC, qui montrent clairement la présence de zones cristallines pour l'ester cellulosique en C18. De plus, le sommet du pic de la seconde fonction Pearson du C18 correspond à une distance de 4,2 Å. Cette valeur confirme un arrangement cristallin des chaînes aliphatiques greffées selon une structure hexagonale, précédemment suggérée par les résultats DSC. Des études portant sur l'analyse structurale des polymères comme des poly(*n*-alkylméthacrylates), ont d'ailleurs montré que les chaînes hydrocarbonées aliphatiques latérales peuvent cristalliser selon une structure hexagonale.¹¹⁶

V.5. Propriétés mécaniques

Enfin, nous avons étudié les propriétés mécaniques des esters cellulosiques biosourcés afin d'évaluer l'influence de la longueur des chaînes grasses greffées sur le comportement mécaniques des films cellulosiques.

La Figure 45 reprend l'ensemble des courbes contrainte-déformation obtenues lors des tests de traction uniaxiale des films d'esters celluloses saturés (du C8 au C16, puisque le C18 était trop cassant pour réaliser des éprouvettes de traction).

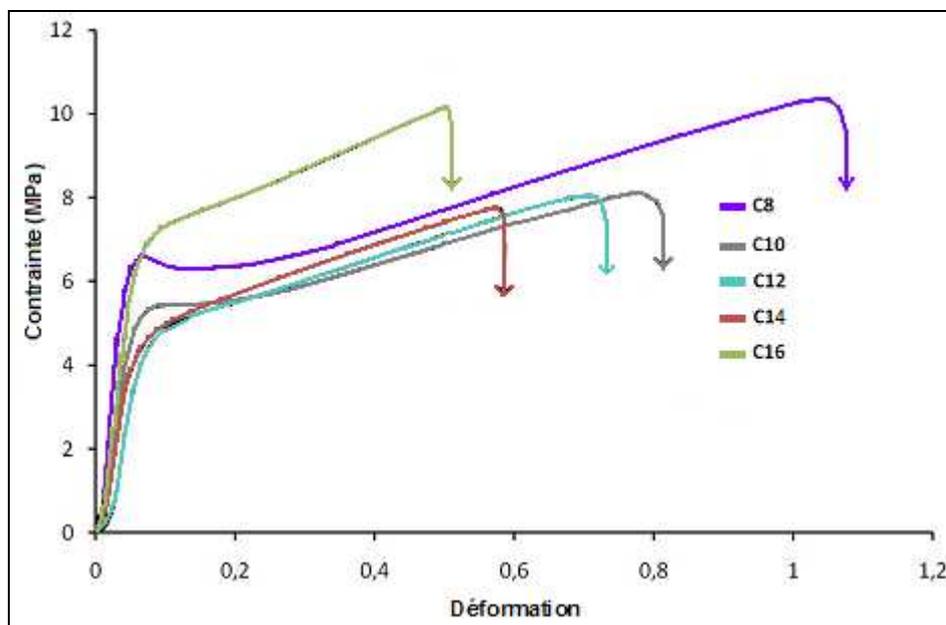


Figure 45. Courbes contrainte-déformation des films d'esters celluloses saturés obtenues par traction uniaxiale à 20°C.

Les courbes contrainte-déformation obtenues présentent toutes un domaine élastique et un domaine plastique, quelle que soit la longueur de la chaîne grasse greffée. La courbe contrainte-déformation obtenue pour le film d'oléate de cellulose (C18:1), non représentée ici, présente également les deux parties élastique et plastique.

Les caractéristiques mécaniques déterminées à partir de ces courbes : module de Young (E), contrainte à la rupture (σ_r), élongation à la rupture (ϵ_r) et contrainte nominale (σ_y) des films d'esters celluloses de C8 à C16 sont regroupées dans le Tableau 20. Les caractéristiques mécaniques du film de stéarate de cellulose n'ont pas pu être déterminées puisque ce dernier était trop cassant pour découper des éprouvettes, afin de réaliser les tests de traction uniaxiale.

Tableau 20. Caractéristiques mécaniques (E , σ_r , ε_r , et σ_y) en fonction du type de chaîne grasse greffée sur la cellulose.

Films d'esters cellulosiques	E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	σ_y (MPa)
Caprylate (C8)	187 ± 5	10,5 ± 0,6	110 ± 5	6,4 ± 0,1
Caprate (C10)	114 ± 2	8,9 ± 0,5	80 ± 5	5,3 ± 0,2
Laurate (C12)	132 ± 3	11,2 ± 0,5	75 ± 5	4,8 ± 0,1
Myristate (C14)	89 ± 3	7,1 ± 0,3	60 ± 5	4,8 ± 0,1
Palmitate (C16)	185 ± 9	10,1 ± 0,4	50 ± 5	7,1 ± 0,1
Oléate (C18:1)	50 ± 3	5,2 ± 0,3	40 ± 5	-*
* : non mesurable				

De manière générale, nous ne constatons pas d'évolution uniforme pour les grandeurs physiques E , σ_r et σ_y en fonction de la longueur des chaînes grasses hydrocarbonées. Toutefois, nous remarquons que l'ensemble des grandeurs physiques déterminées lors de ces analyses mécaniques sont plus faibles dans le cas du myristate de cellulose (C14) et de l'oléate de cellulose (C18:1). Pour le film d'esters cellulosiques insaturés, ces faibles valeurs s'expliquent par la présence des insaturations sur les chaînes grasses greffées. En effet, les doubles liaisons vont diminuer son allongement à la rupture.

Contrairement aux valeurs de E , σ_r , et σ_y , l'allongement à la rupture ε_r diminue avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée greffée. De plus, les valeurs de ε_r sont relativement faibles, ce qui est en accord avec les conclusions énoncées à l'issue des analyses RX quant à l'agencement des chaînes grasses, les unes par rapport aux autres, entre deux chaînes cellulosiques greffées.

Enfin, les valeurs du module de Young, pour l'ensemble des films d'esters cellulosiques saturés ($90 \text{ MPa} < E < 190 \text{ MPa}$) sont relativement faibles. Ce phénomène est caractéristique d'une grande souplesse des films cellulosiques biosourcés. Le greffage de chaînes grasses saturées entraîne donc une ductilité des films d'esters de cellulose, en agissant comme des plastifiants internes au sein du matériau.

Nous avons ensuite comparé les propriétés mécaniques (E , σ_r , ε_r) de ces films d'esters cellulosiques biosourcés avec celles de polymères pétrochimiques de commodité fréquemment utilisés (Tableau 21).

Tableau 21. Comparaison des caractéristiques mécaniques des films d'esters cellulosiques biosourcés avec des matériaux pétrochimiques.

Matériaux	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
Esters cellulosiques saturés (de C8 à C16)	90-190	7-12	50-110
Oléate de cellulose	50	5	40
Polyéthylène haute densité linéaire (PEHD)	60-290	10-60	400-1800
Polyéthylène basse densité linéaire (PEBD)	137-520	9-20	100-1200

Au vue de ces caractéristiques mécaniques, les esters cellulosiques insaturés présentent des propriétés mécaniques faibles en comparaison de celles des esters cellulosiques saturés et celles des polymères pétrochimiques de commodité. Au contraire, les esters cellulosiques saturés biosourcés montrent des caractéristiques mécaniques proches de celles des matériaux pétrochimiques de commodité, et plus particulièrement celles de type polyéthylène basse densité (PEBD). Toutefois, les valeurs d'allongement à la rupture et du module d'élasticité des esters cellulosiques saturés restent dans la limite basse de celles du PEBD.

Lors du prochain chapitre, nous reviendrons sur les propriétés mécaniques d'un film de laurate de cellulose, afin de les comparer à d'autres polymères de commodité, d'origine naturelle ou pétrochimique.

E. CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'esters gras de cellulose en milieu homogène, dans le but d'obtenir toute une gamme d'esters cellulosiques biosourcés de nature de chaîne grasse (saturée, du C12 au C18, ou monoinsaturée, C18:1) et de degré de substitution variables. Les esters gras de cellulose ainsi obtenus ont été caractérisés chimiquement par spectroscopies IR-TF et RMN-¹H. Ces produits sont facilement synthétisables, et sont obtenus avec des rendements élevés.

Ces esters gras de cellulose biosourcés ont ensuite été convertis par casting en films afin de déterminer leurs propriétés hydrophobiques, thermiques, structurales et mécaniques. L'objectif de cette caractérisation était d'établir une corrélation entre les comportements physiques de ces matériaux cellulosiques, obtenus selon un même mode opératoire et à partir d'une cellulose de DP connu, et la longueur de la chaîne acyle greffée contenant 8 à 18 atomes de carbone.

Chacune de ces caractéristiques est ainsi reprise ci-dessous afin de mettre en évidence l'influence des chaînes grasses sur les propriétés physiques de ces esters gras de cellulose.

- **Propriétés hydrophobiques**

De manière générale, les films d'esters cellulosiques présentent des surfaces hydrophobes ($\theta > 90^\circ$), quelles que soient la longueur et la nature (saturée ou insaturée) de la chaîne grasse, ou encore la valeur de DS.

- **Propriétés thermiques**

Du point de vue des analyses thermiques, deux transitions vitreuses ont été mises en évidence quel que soit le film d'esters cellulosiques saturés étudié. Ces phénomènes thermiques, initialement observés en DSC (T_{g1} et T_{g2}), ont ensuite été confirmés lors des analyses DMA (respectivement T_β et T_ω). La première transition, qui a lieu à basse température (entre -64°C et 6°C), est associée à la partie amorphe des chaînes hydrocarbonées. La seconde température de transition vitreuse, observée à haute

température (entre 70°C et 115°C), est attribuée à la mobilité du squelette cellulosique. Ces deux températures de transition vitreuse augmentent avec la longueur de la chaîne greffée.

Les esters gras de cellulose saturés présentent également un phénomène de fusion (analyses DSC) entre 4°C et 50°C selon la taille du substituant. De manière générale, plus la chaîne grasse greffée est longue et plus la température de fusion observée est élevée. Cette température de fusion semble liée à la présence de zones cristallines au niveau des chaînes grasses, puisqu'elle varie avec l'augmentation de la taille des greffons.

- **Propriétés structurales**

Les analyses DSC ont mis en évidence la présence de zones cristallines dont la proportion augmente avec la longueur de la chaîne latérale. De plus, nous avons déterminé que les chaînes grasses devaient contenir au minimum onze atomes de carbone afin qu'elles puissent cristalliser.

Les analyses RX, qui confirment la présence de zones cristallines, nous ont renseignés sur la structure adoptée par les esters gras de cellulose. Les chaînes cellulosiques semblent s'organiser en couches parallèles, avec les chaînes grasses hydrocarbonées disposées perpendiculairement à ces couches. La distance entre les plans d'esters cellulosiques s'allonge logiquement avec le nombre croissant d'atomes de carbone des substituants. De plus, les chaînes grasses latérales ne semblent pas enchevêtrées entre elles, quelle que soit leur longueur. Enfin, ces dernières ne cristallisent selon une structure hexagonale qu'à partir du nombre minimal de onze atomes de carbone.

- **Propriétés mécaniques**

Les analyses mécaniques, réalisées par des tests de traction uniaxiale, n'ont pas mis en évidence de corrélation directe entre les grandeurs physiques mesurées (E , σ_r , et σ_y) et la longueur de la chaîne grasse greffée. La seule évolution observée en fonction de la taille du substituant concerne l'allongement à la rupture, ϵ_r , qui diminue avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée greffée.

Ces résultats sont en accord avec le non-enchevêtrement des chaînes grasses déterminé lors des analyses RX, qui semble limiter l'allongement de ces matériaux.

Néanmoins, nous constatons que les films d'esters cellulosiques biosourcés présentent un module de Young faible ($E < 200$ MPa), quel que soit le nombre d'atomes de carbone de la chaîne grasse. Cela confirme donc l'effet de plastifiant interne des chaînes grasses greffées, rendant ainsi les films d'esters cellulosiques ductiles.

De plus, les films d'esters cellulosiques saturés biosourcés possèdent des propriétés mécaniques intéressantes, puisqu'elles entrent dans la gamme de celles des plastiques pétrochimiques de commodité, et plus particulièrement celles du PEBD.

CHAPITRE 2 :

LE LAURATE DE
CELLULOSE : UN
NOUVEAU
BIOMATERIAU ?

A. LES BIOMATERIAUX

Il ne faut pas confondre le terme « biomatériau » avec celui de « bioplastique ». Ce dernier recouvre deux concepts : les plastiques issus de la biomasse et les plastiques biodégradables. Au-delà de toute définition formelle, le terme « biomatériau » concerne tout matériau destiné à être en contact avec les tissus vivants et/ou fluides biologiques pour évaluer, traiter ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps.¹²³

Au cours du chapitre précédent, nous avons déterminé les caractéristiques chimiques, physico-chimiques et mécaniques de films biosourcés, obtenus par l'acylation de la cellulose avec des chaînes grasses hydrocarbonées.

Dans ce chapitre, nous étudierons le comportement en milieu biologique de l'un de ces films d'esters cellulosiques, afin d'évaluer son application potentielle en tant que biomatériau. Pour cela, notre étude portera sur un film de laurate de cellulose fortement substitué (C12 ; DS = 2,8). Nous effectuerons différents tests de dégradation et de biocompatibilité sur ce matériau biosourcé, afin d'étudier son comportement dans des conditions *in vitro*.

I. Généralités

La conférence de Chester, en 1986, de la Société Européenne des Biomateriaux, dite conférence du consensus, a retenu la définition suivante pour le terme biomatériau : « matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical, destiné à interagir avec les systèmes biologiques ».¹²⁴

Un biomatériau se doit d'être biocompatible, c'est-à-dire démontrer une haute tolérance pour l'organisme receveur. Il doit être non toxique et, dans le cas d'une dégradation au sein de l'organisme, les produits issus de cette décomposition doivent être

¹²³ M. Renaud, C. Barbie, C. Augagneur, *Sci. Vét. Comp.*, 1995, 97, 15-32.

¹²⁴ D.F. Williams, Definition in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials, *Elsevier Science Publisher*, Amsterdam, 1987, 4, 72 p.

résorbables.¹²⁵ Enfin, le matériau ne doit pas être modifié par le milieu biologique et devenir inapte.¹²⁶

Les phénomènes affectant la biocompatibilité d'un biomatériau concernent essentiellement les réactions survenant entre le matériau et les fluides biologiques, et les réponses de l'organisme à ces réactions.¹²³

Une première génération de biomatériaux comprenait, jusqu'au milieu du XX^{ème} siècle, des métaux et alliages résistants à la corrosion utilisés en chirurgie dentaire et ultérieurement en chirurgie orthopédique. Puis, des céramiques et des polymères ont été développés et utilisés en tant que biomatériaux.¹²⁷ Lors de cette étude, nous nous sommes focalisés sur les biomatériaux de type polymère.

II. Biomatériaux polymères

Les polymères sont très fréquemment utilisés pour des applications médicales. Leurs propriétés de biocompatibilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine.^{128,129} Les polymères utilisés en tant que biomatériaux peuvent être répartis en deux groupes selon leur origine pétrochimique ou biosourcée.

II.1. Biomatériaux pétrochimiques

Le polyéthylène (PE), le polyamide (PA), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont des polymères synthétiques hydrophobes¹³⁰ et non biodégradables utilisés dans le domaine médical, pour leurs propriétés mécaniques adaptées à ce domaine.^{131,132} Leurs applications principales sont des sutures et des implants vasculaires. Parmi les biomatériaux pétrochimiques, il existe également des polymères pétrochimiques dégradables, comme par exemple le polycaprolactone (PCL) et le

¹²⁵ H.N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **2006**, *10*, 185-196.

¹²⁶ F. Monchau-Godbille, *Thèse*: Elaboration et caractérisations physico-chimiques et biologiques de biocéramiques utilisées comme substituts osseux, Université de Lille 2, *n°2001LIL2MT07*, **2001**, 260 p.

¹²⁷ A.S. Conjat, *Thèse*: Contribution à l'étude des biomatériaux pour la réparation de la paroi abdominale en chirurgie, Université Claude-Bernard de Lyon, *n°2001LYO1V088*, **2001**, 100 p.

¹²⁸ D.P. Martin, S.F. William, *Biochem. Eng. J.*, **2003**, *16*, 97- 105.

¹²⁹ I.L. Shih, M.H. Shen, Y.T. Van, *Bioresour. Technol.*, **2006**, *97*, 1148-1159.

¹³⁰ P. Teixeira, R. Oliveira, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1999**, *13*, 1287-1294.

¹³¹ P. Conort, J.L. Pariente, *Prog. Urol.*, **2005**, *15*, 953-963.

¹³² V. Chatal, Biomatériaux, *Dossier: Tout Savoir sur la Recherche*, **19/12/2006**, 5 p.

polydioxanone (PDS).¹³³ L'ensemble des structures chimiques de ces différents biomatériaux pétrochimiques sont reprises dans le Tableau 22.

Tableau 22. Structures chimiques des biomatériaux pétrochimiques.^{125,134}

Nom	Structure	Applications
Polyamide (PA)		Matériel de suture Seringues Membrane de dialyse
Polycaprolactone (PCL)		Encapsulation
Polydioxanone (PDS)		Chirurgie maxillo-faciale
Polyéthylène (PE)		Prothèses Seringues Emballages
Polyéthylène téréphtalate (PET)		Vaisseaux Tendons Matériel de suture
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)		Implants de vaisseaux Chirurgie maxillo-faciale

De nombreux biopolymères peuvent donc être obtenus à partir de ressources fossiles. Cependant, ils présentent parfois l'inconvénient de ne pas satisfaire aux besoins de certaines applications médicales, notamment à cause de leur rigidité.¹³² C'est pourquoi des scientifiques tentent de trouver des alternatives parmi lesquelles l'utilisation de ressources dites renouvelables semble être l'une des voies les plus prometteuses.¹³⁰

¹³³ G.A. Silva, P. Ducheyne, R.L. Reis, *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, 2007, 1, 4-24.

¹³⁴ R. Schmidt, *Traité des matériaux - Comportement des matériaux dans les milieux biologiques*, 1999, *Presses Polytechniques et Universitaires*, Paris, 464 p.

II.2. Biomatériaux biosourcés

Depuis quelques années, les polymères d'origine pétrochimique sont de plus en plus souvent remplacés par des polymères d'origine naturelle,^{135,136} végétale ou animale. A titre d'exemple, la chitine,¹³⁷ la gélatine¹³⁸ ou le collagène¹³⁹ sont parfois utilisés en tant que biomatériaux. Cependant, leurs applications restent limitées à cause des risques potentiels dus à leur origine, comme par exemple des risques viraux.^{140,141} Des traitements sont alors proposés pour éliminer ces risques, mais ils altèrent parfois ces matériaux d'origine naturelle et réduisent ainsi leur intérêt. C'est la raison pour laquelle un intérêt croissant s'est porté sur les polymères d'origine végétale. Des biomatériaux à base d'amidon¹⁴² ou de cellulose¹⁴³ sont ainsi utilisés en tant qu'implants ou pour des traitements spécifiques (Tableau 23).

Tableau 23. Applications médicales de quelques biomatériaux cellulosiques.¹²³

Biomatériau cellulosique	Application
Cellulose bactérienne / microbienne	Dermatologie Implants Fils de suture
Membrane cellulosique (cellulose régénérée, acétate de cellulose)	Traitement rénal
Acétate, propanoate, acétate-butyrates de cellulose	Membrane
Acétate-butyrates de cellulose	Encapsulation

D'autres polymères obtenus à partir de la biomasse, tels que les polylactides (PLA),¹²⁶ les polyhydroxyalcanoates (PHA)¹⁴⁴ sont utilisés pour des implants médicaux.^{145,146} La majorité de ces matériaux sont hydrophiles. Cependant, cette propriété peut être un inconvénient pour l'utilisation d'un dispositif médical qui doit être retiré par la suite, puisqu'un

¹³⁵ J.C. Middleton, A.J. Tipton, *Med. Plast. Biomater. Mag*, mars 1998, 30-39.

¹³⁶ J.W. Liu, Q. Zhao, C.X. Wan, *Space Med. Eng.*, 2001, 14, 308-312.

¹³⁷ I. Yamaguchi, S. Itoh, M. Suzuki, M. Sakane, A. Osaka, J. Tanaka, *Biomaterials*, 2003, 24, 2031-2036.

¹³⁸ Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21, 117-132.

¹³⁹ G.H. Altman, F. Diaz, C. Jakuba, T. Calabro, R.L. Horan, J. Chen, H. Lu, J. Richmond, D.L. Kaplan, *Biomaterials*, 2003, 24, 401-416.

¹⁴⁰ F. Villart, J.L. Pariente, P. Conort, *Prog. Urol.*, 2005, 15, 985-991.

¹⁴¹ P. Rocher, C. Veron, M. Vert, M. Chavanaz, M. Donazzan, H.F. Hildebrand, *Rev. Stomatol. Chir. Maxillofac.*, 1995, 96, 281-292.

¹⁴² K. Lovedeep, S. Jaspreet, L. Qiang, Starch: a potential biomaterial for biomedical applications - Nanomaterials and Nanosystems for Biomedical Applications, *Springer*, Dordrecht, 159 p.

¹⁴³ N. Hoenich, *BioResources*, 2006, 1, 270-280.

¹⁴⁴ S. Williams, D. Martin, *Biopolymers*. Vol. 4. Polyesters III - Applications and Commercial Products, *Wiley-VCH*, Weinheim, 2002, 127 p.

¹⁴⁵ O. Pillai, R. Panchagnula, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2001, 5, 447-451.

¹⁴⁶ G.Q. Chen, Q. Wu, *Biomaterials*, 2005, 26, 6565-6578.

biomatériau hydrophile a tendance à coller aux tissus.¹⁴⁷ De plus, le caractère hydrophile du biomatériau peut entraîner une dégradation rapide dans certains milieux ce qui n'est pas toujours la finalité recherchée, particulièrement lors du comblement permanent d'une cavité.¹⁴⁸ Par ailleurs, l'utilisation de certains biomatériaux, comme par exemple le PLA, est parfois problématique à cause de ses faibles propriétés mécaniques, et surtout des risques de réactions inflammatoires dues à la libération d'acides lors de la dégradation du polymère.¹⁴⁹

Les autres polymères biosourcés, comme la cellulose et ses dérivés, ne présentent pas ce relargage acide, et se révèlent par ailleurs être des biomatériaux compatibles avec les tissus durs ou mous.¹⁵⁰ Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons choisi de tester l'un des plastiques cellulosiques synthétisés en vue d'éventuelles applications médicales.

III. Choix de l'ester cellulosique

La littérature rapporte l'utilisation d'esters cellulosiques en tant que biomatériaux. C'est le cas notamment du triacétate de cellulose ($2,4 < DS < 3$), connu pour présenter une biocompatibilité proche de celle des meilleures membranes synthétiques.^{151,152} Il est principalement utilisé pour les membranes de rein artificiel, à l'extérieur du corps humain et sans contact direct avec ce dernier. Cependant, les acétates de cellulose nécessitent généralement l'utilisation de plastifiants pour améliorer leurs propriétés mécaniques et ces plastifiants sont parfois toxiques.^{153,154} Par ailleurs, ces triacétates sont hydrophiles,¹⁵⁵ d'où leur utilisation à l'extérieur du patient.

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent, des études ont montré l'influence des chaînes grasses sur les propriétés mécaniques des esters gras de cellulose.⁶³ Les acides gras greffés jouent, de part la longueur de leur chaîne, le rôle de plastifiants internes au sein du matériau, sans ajout de quelconque additif.²⁷ Les matériaux constitués

¹⁴⁷ D.M. Wiseman, L. Saferstein, Brevet: Bioabsorbable medical devices from oxidized polysaccharides, *WO0815879*, 1998.

¹⁴⁸ Chandra R., Rustig R., *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 1273-1335.

¹⁴⁹ P.N. Thanki, E. Dellacherie, J.L. Six, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, 2758-2764.

¹⁵⁰ T. Miyamoto, S. Takahashi, H. Ito, H. Inagaki, Y. Noishiki, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1989, **23**, 125-133.

¹⁵¹ M.P. Grooteman, M.J. Nube, J. Van Limbeek, A.J. Van Houte, M.R. Daha, J.A. Van Geelen, *ASAIO J.*, 1995, **41**, 215-220.

¹⁵² R. Robert, M. Monchi, F. Schortgen, C. Vinsonneau, K. Clabault, J. Bohé, C. Ridel, Manuel d'épuration extrarénale en réanimation, *Elsevier Masson*, Paris, 2008, 136 p.

¹⁵³ F.J. Wang, Y.Y. Yang, Z.X. Zhang, X. Zhu, T.S. Chung, S. Mochhala, *Mat. Sci. Eng.*, 2002, **20**, 93-100.

¹⁵⁴ P.R. Rao, P.V. Diwan, *Pharm. Acta, Helv.*, 1997, **72**, 47-51.

¹⁵⁵ P.M. Kosaka, Y. Kawano, D.F.S. Petri, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2007, **316**, 671-677.

d'esters gras de cellulose présentent ainsi une souplesse suffisante, qui les rend maléables lors de leur manipulation, sans risque de déformation irréversible ou de détérioration.

Par ailleurs, Smith *et coll.*¹⁵⁶ ont mis en évidence le caractère antibactérien de l'acide laurique (C12), en réalisant des essais sur des bactéries de type Gram positif (*Staphylococcus aureus*) et Gram-négatif (*Escherichia coli*). De plus, lorsque cet acide gras est greffé sur un disaccharide ou converti en ester gras méthylique et déposé à la surface d'une membrane de cellulose, l'activité antibactérienne semble être préservée.¹⁵⁷

Ainsi, nous avons choisi d'étudier le comportement d'un film de laurate de cellulose (DS~3), dont les caractéristiques physico-chimiques ont été déterminées lors du chapitre précédent. Différents tests biologiques ont ainsi été menés afin d'évaluer les possibles applications de ce film dans le domaine médical, puisque, à notre connaissance, un tel matériau n'a encore jamais été utilisé pour l'obtention de dispositifs médicaux.

¹⁵⁶ A. Smith, P. Nobmann, G. Henehan, P. Bourka, J. Dunne, *Carbohydr. Res.*, **2008**, *343*, 2557-2566.

¹⁵⁷ L. Adamopoulos, J. Montegna, G. Hampikian, D.S. Argyropoulos, J. Heitmann, L.A. Lucia, *Carbohydr. Polym.*, **2007**, *69*, 805-810.

B. TESTS BIOLOGIQUES

Il est indispensable de réaliser des tests biologiques *in vitro* sur un biomatériau avant de déterminer son comportement *in vivo* après implantation chez un être vivant. C'est la raison pour laquelle notre étude a porté sur l'évolution des propriétés physico-chimiques d'un laurate de cellulose, après les étapes de stérilisation et d'immersion dans un fluide corporel simulé. Puis des tests biologiques ont été menés sur ce film cellulosique afin d'évaluer sa cytotoxicité et sa cytocompatibilité en présence de différentes lignées cellulaires.

I. Stérilisation

Pour éviter toute contamination bactérienne des cultures cellulaires, il est indispensable de stériliser les matériaux avant l'évaluation biologique. Toutefois, il est judicieux de s'assurer que cette étape de stérilisation n'affecte nullement le biomatériau.^{158,159} Parmi les différentes méthodes de stérilisation possible, nous avons choisi la stérilisation classique aux ultraviolets (UV), méthode la plus couramment utilisée.¹⁵⁹

Cette étape consiste à irradier chaque face du plastique durant 15 minutes par des UV. Nous avons également étendu la durée d'irradiation UV à 45 minutes par face, afin de s'assurer que cette étape de stérilisation ne modifiait pas la composition chimique du film de laurate de cellulose. Les matériaux ainsi stérilisés ont ensuite été analysés par RMN-¹H afin de contrôler la composition chimique du matériau ainsi que son DS (Figure 46).

¹⁵⁸ C. Fischbach, J. Tessmar, A. Lucke, E. Schnell, G. Schmeer, T. Blunk, A. Göpferich, *Surf. Sci.*, **2001**, *491*, 333-345.

¹⁵⁹ T. Von Woedtke, M. Schlosser, G. Urban, V. Hartmann, W.D. Jülich, P.U. Abel, L. Wilhem, *Biosensors and Biomaterials*, **2003**, *19*, 269-276.

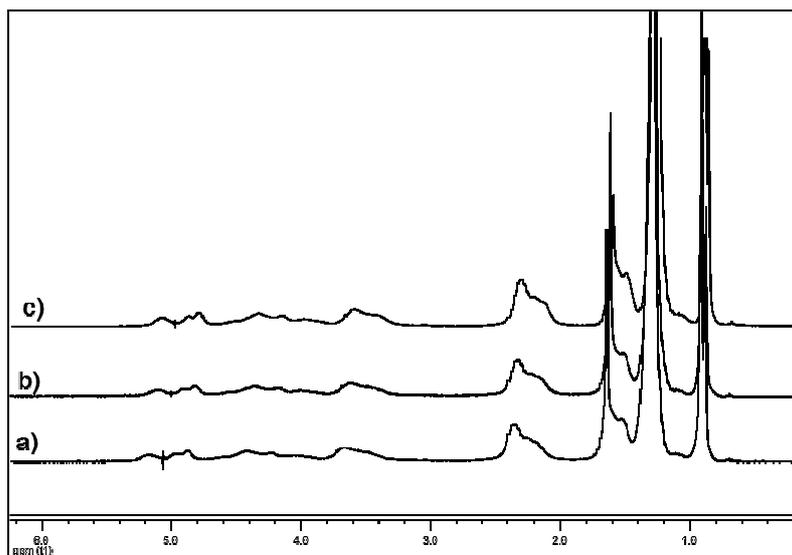


Figure 46. Spectres RMN-¹H de films de laurate de cellulose a) témoin ; b) stérilisé par irradiation UV (15 minutes par face) ; c) stérilisé par irradiation UV (45 minutes par face).

Nous n'avons observé aucune différence entre le spectre RMN-¹H du matériau témoin et ceux des films soumis aux irradiations UV durant 15 ou 45 minutes par face. De plus, les valeurs de DS calculés à partir de ces trois spectres ne subissent pas de variation notable : DS = 2,8 ± 0,1.

Etant donné que cette méthode de stérilisation UV agit en surface du matériau, nous nous sommes également intéressés aux mesures d'angle de contact du film cellulosique avant et après irradiation UV. Il s'avère que cette méthode n'entraîne pas de changement de surface puisque le film de laurate de cellulose reste hydrophobe après cette étape de stérilisation ($\theta = 95^\circ$). Ainsi, l'étape de stérilisation par irradiation UV semble être une méthode non destructrice pour un film de laurate de cellulose hautement substitué.

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement de ce matériau biosourcé lors de son immersion dans un liquide physiologique, avant d'aborder les tests cellulaires *in vitro*.

II. Immersion dans un liquide physiologique

II.1. Liquide corporel simulé

Kokubo *et coll.*¹⁶⁰ ont montré que l'immersion d'un matériau dans un liquide physiologique, de composition proche du plasma sanguin, permettait d'étudier les modifications de surface en simulant les conditions physiologiques. En effet, ce liquide physiologique reproduit les changements structuraux de la surface du matériau implanté *in vivo*, puisqu'il contient les éléments nécessaires à la réactivité des échantillons et à la formation des couches de liaison à l'os.

La solution la plus utilisée pour les tests d'immersion est le liquide corporel simulé, encore appelé SBF (Simulated Body Fluid) ou solution Kokubo.¹⁶⁰ Elle contient les mêmes ions à la même concentration que le plasma humain (Tableau 24), avec un pH variant de 7,2 à 7,4.

Tableau 24. Concentrations des ions contenus dans le SBF et dans le plasma sanguin humain.¹⁶¹

<u>Ion</u>	<u>Concentration (mmol/L)</u>	
	<i>SBF</i>	<i>Plasma sanguin humain</i>
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	4,2
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5

La différence de concentration des ions chlorures entre le SBF et le plasma sanguin humain est due à la présence des contre-ions des sels (NaCl, KCl...) utilisés pour la formulation du SBF.

¹⁶⁰ T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1990, 24, 721-134.

¹⁶¹ M. Arioua, Thèse : Elaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactif, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, n^o2007ISAL0078, 2007, 112 p.

II.2. Analyses chimiques

Nous avons procédé à l'immersion du film de laurate de cellulose dans le SBF durant différentes durées (de deux jours à six mois), afin d'observer toute modification éventuelle de notre matériau cellulosique au contact de ce fluide. Pour cela, nous avons réalisé des analyses RMN-¹H. Comme pour l'irradiation UV, nous n'avons constaté aucune modification du spectre RMN-¹H du laurate de cellulose jusqu'à 6 mois d'immersion dans le SBF. De même, les valeurs de DS calculées à partir de ces spectres ne montrent pas de variation significative : $DS = 2,7 \pm 0,1$.

II.3. Analyses mécaniques

Des tests de traction uniaxiale ont également été réalisés afin d'étudier l'évolution des propriétés physiques (E , σ_r et ε_r) du matériau après immersion dans le SBF à 37°C. La Figure 47 reprend ces valeurs pour le témoin et trois films de laurate de cellulose immergés durant 1, 3 et 6 mois.

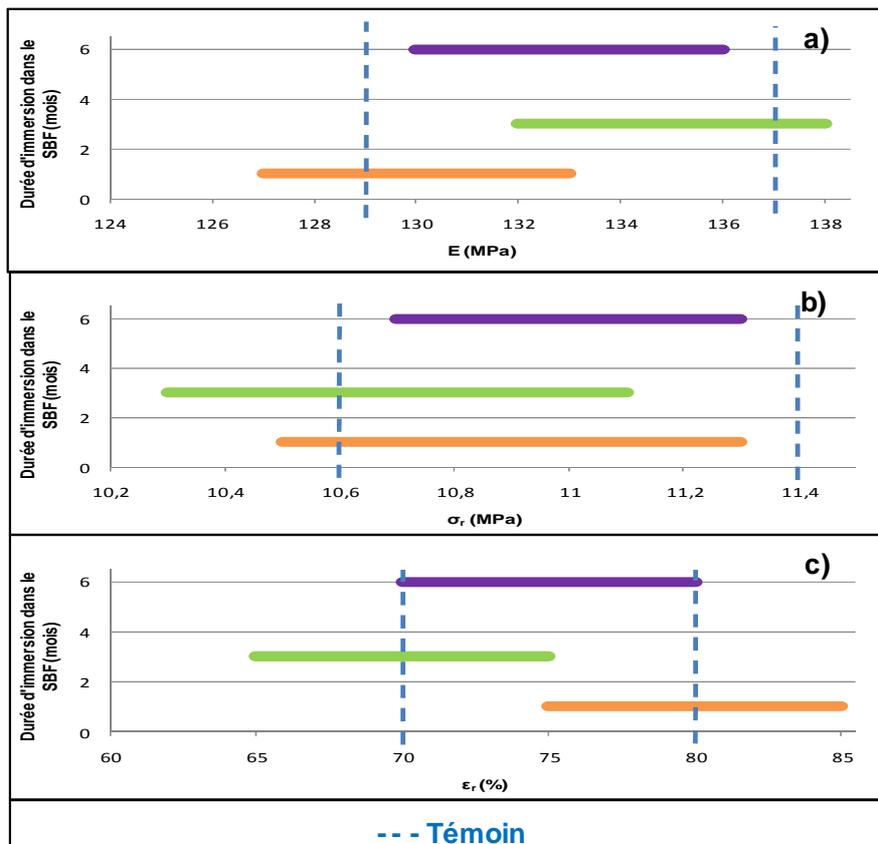


Figure 47. Propriétés mécaniques des films de laurate de cellulose après différents temps d'immersion dans le SBF à 37°C (a) Module de Young ; b) Contrainte à la rupture ; c) Allongement à la rupture).

Aucune modification significative de ces trois caractéristiques n'a été observée entre laurate de cellulose avant et après immersion dans le SBF jusqu'à six mois. Le module d'élasticité est d'environ 133 MPa (± 2 MPa), la contrainte à la rupture atteint 11 MPa ($\pm 0,5$ MPa), et l'allongement à la rupture est de 75% ($\pm 5\%$). Le laurate de cellulose reste donc stable lors de son immersion dans le SBF jusqu'à six mois.

II.4. Hydrophobicité

Enfin, nous avons réalisé des mesures d'angle de contact (θ) pour évaluer le caractère hydrophobe de notre matériau. Dans le cas d'un échantillon avant immersion, l'angle de contact entre la goutte d'eau et le film cellulosique de 97° . Ce film de laurate de cellulose est donc hydrophobe.¹¹⁰ Nous avons ensuite effectué ces mesures après différentes périodes d'immersion dans le SBF afin d'étudier l'évolution de l'hydrophilie de ce matériau cellulosique (Figure 48).

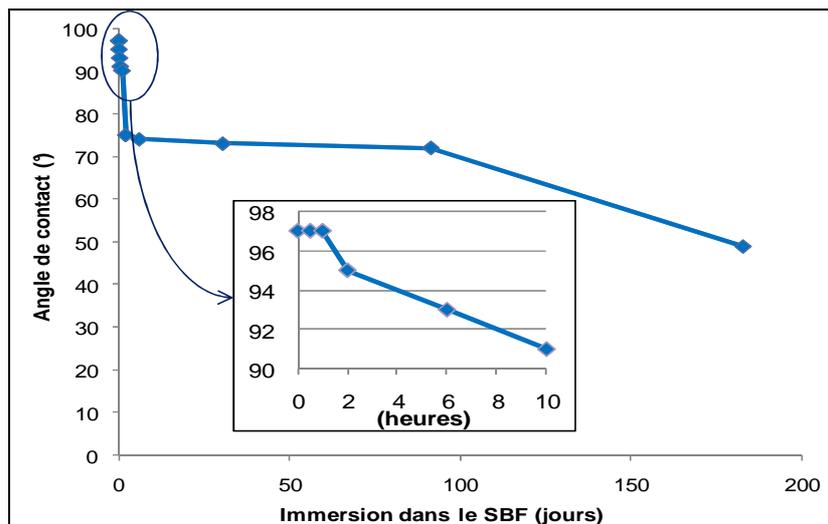


Figure 48. Evolution de l'angle de contact (θ) entre une goutte d'eau et le film de laurate de cellulose après différentes durées d'immersion dans le SBF.

Nous n'observons pas de modification significative de l'hydrophobicité du matériau après un temps d'immersion de 2 heures dans le SBF ($\theta > 95^\circ$). De plus, le film de laurate de cellulose reste hydrophobe après dix heures d'immersion dans le SBF à 37°C ($\theta = 91^\circ$), même si toutefois nous observons une diminution des valeurs de θ par rapport à la valeur initiale.

Cependant, après une durée d'immersion dans le SBF plus longue (2 jours), nous constatons une forte diminution des valeurs d'angles de contact jusqu'à 75°. Le matériau devient hydrophile et les valeurs d'angles de contact restent stables jusqu'à 3 mois d'immersion ($\theta = 72^\circ$), puis chutent de nouveau pour atteindre une valeur de 49° après 6 mois d'immersion dans le SBF.

La présence de sels précipités à la surface du matériau, qui se traduit par l'apparition de l'opacité de la surface du film cellulosique, peut expliquer ce changement d'hydrophobicité. Des analyses de surface ont alors été menées pour déterminer la cause de la variation des angles de contact mesurés.

II.5. Analyses de surface

Afin de mieux comprendre les variations des mesures d'angle de contact, des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur les surfaces des films de laurate de cellulose, avant et après deux périodes d'immersion dans le SBF (Figure 49). N'étant pas un matériau conducteur, la surface du film de laurate de cellulose a été préalablement métallisée par un mélange or/palladium.

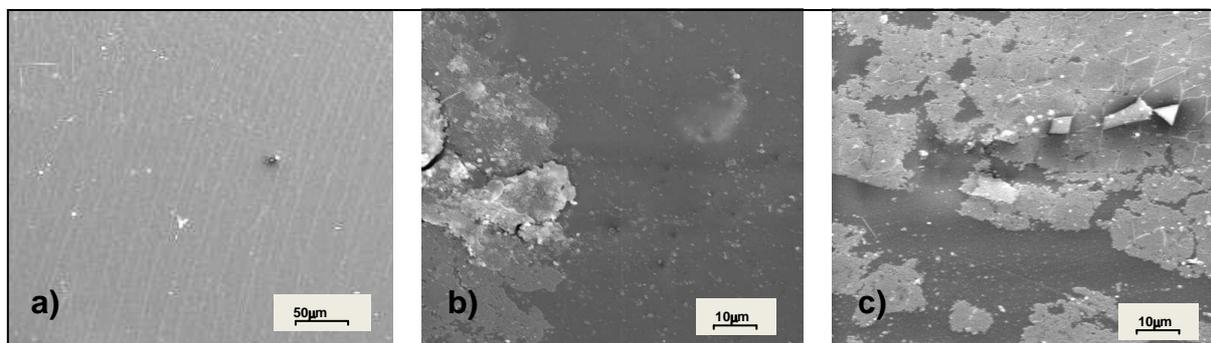


Figure 49. Clichés MEB du film de laurate de cellulose a) témoin ; b) immergé 2 jours dans du SBF ; c) immergé 6 jours dans du SBF.

La surface du film de laurate de cellulose est lisse avant une immersion dans le SBF. Cependant, après seulement deux jours d'immersion dans le liquide corporel simulé, une couche d'agrégats apparaît et elle recouvre partiellement la surface du film au bout de six jours d'immersion.

Des microanalyses X ont été réalisées afin de déterminer qualitativement les agrégats présents à la surface du film. Les spectres réalisés sont représentés en Figure 50.

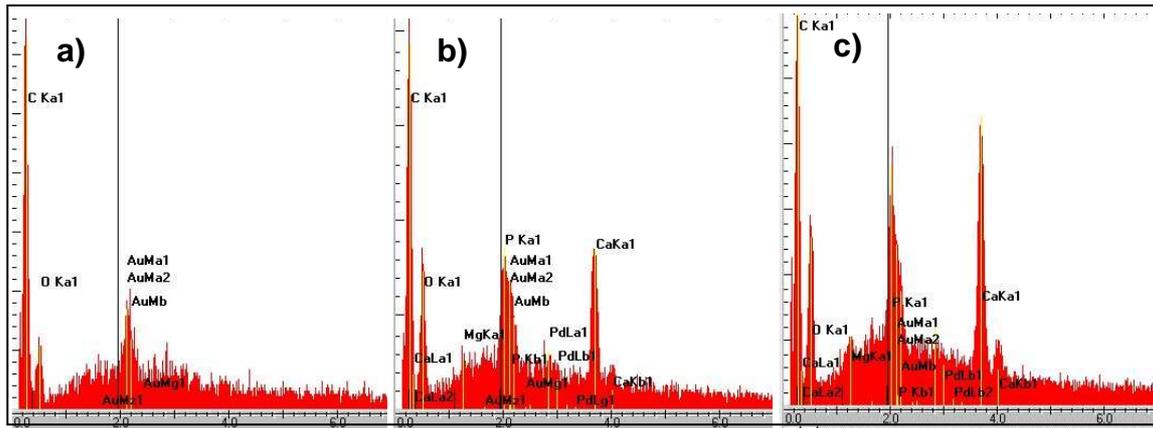


Figure 50. Spectres des microanalyses X du film de laurate de cellulose a) témoin ; b) immergé 2 jours dans du SBF ; c) immergé 6 jours dans du SBF.

Le spectre obtenu par microanalyses X du film témoin présente des pics caractéristiques des atomes de carbone et d'oxygène, constituant l'ester cellulosique, et des atomes d'or déposés lors de la métallisation. Les spectres des films de laurate de cellulose immergés dans le SBF durant deux et six jours présentent les mêmes signaux que ceux présents sur le spectre du témoin, avec en plus des pics relatifs aux atomes de calcium (Ca) et de phosphore (P). Des traces d'atomes de magnésium (Mg) ont également été détectées.

Les agrégats présents à la surface des films de laurate de cellulose sont donc composés de Ca, P et Mg. La présence de ces sels hydrophiles formés à la surface du film explique l'hydrophilie croissante observée avec l'allongement des durées d'immersion dans le SBF. Toutefois, ces analyses restent qualitatives, il n'est donc pas possible de déterminer la composition exacte de ces précipités.

L'étude des propriétés chimiques et mécaniques permettent de conclure à la stabilité du film de laurate de cellulose dans le SBF durant une immersion de 6 mois. Seule l'hydrophilie du film cellulosique va augmenter au cours de cette immersion par le dépôt de sels à la surface du matériau. Ces premiers résultats étant encourageants, des tests biologiques *in vitro* ont ensuite été réalisés sur ce matériau afin de déterminer la cytotoxicité et la biocompatibilité de ce film biosourcé.

III. Tests biologiques *in vitro*

L'ensemble des tests biologiques sont réalisés dans des conditions stériles, sous hotte à flux laminaire, et à partir de lignées cellulaires établies car elles assurent une meilleure reproductibilité des résultats par rapport aux cultures primaires. De plus, le laurate de cellulose étudié sous forme de film ou de poudre est stérilisé par irradiation UV avant chaque mise en culture. Dans ce chapitre, le nombre de tests effectués est défini par la lettre « n ».

III.1. Cytotoxicité (Test des clones)

Dans un premier temps, la cytotoxicité du film de laurate de cellulose a été évaluée par la méthode du clonage. Ce test permet d'évaluer l'effet cytotoxique du matériau en contact avec des cellules épithéliales (L132).

Le test des clones est une technique de culture cellulaire où les cellules se multiplient directement en contact avec le produit étudié. Il permet d'obtenir la concentration de produit qui provoque la mort de 50% des cellules exposées, appelée concentration létale 50% ou LC50. Selon la valeur de la LC50 obtenue, la substance testée est qualifiée de cytotoxique ou non.

Dans notre cas, ce test a été réalisé avec des cellules épithéliales (L132) dont l'aptitude au clonage a largement été établie.¹⁶² La viabilité cellulaire est déterminée en présence du matériau introduit à des concentrations croissantes de 0 à 400 µg/mL. Pour ce test, le laurate de cellulose est réduit en poudre et tamisé de manière à n'introduire que des particules de diamètre inférieur à 50 µm, comme cela est préconisé par la norme ISO 10993-5.¹⁶³

La survie des cellules exposées est calculée par rapport aux cultures témoins (100%) et permet d'établir la LC50. A titre comparatif, les valeurs obtenues pour le nickel, témoin positif reconnu, sont également représentées (Figure 51).

¹⁶² M.E. Frazier, T.K. Andrews, Trace metals health and disease, *Raven Press*, New York, 1979, 109 p.

¹⁶³ AFNOR, Norme ISO 10993-5/EN 30993-5 NF S 99-505, Evaluation biologique des dispositifs médicaux – Partie 5: Essais concernant la cytotoxicité – Méthodes *in-vivo*, 1994, 7 p.

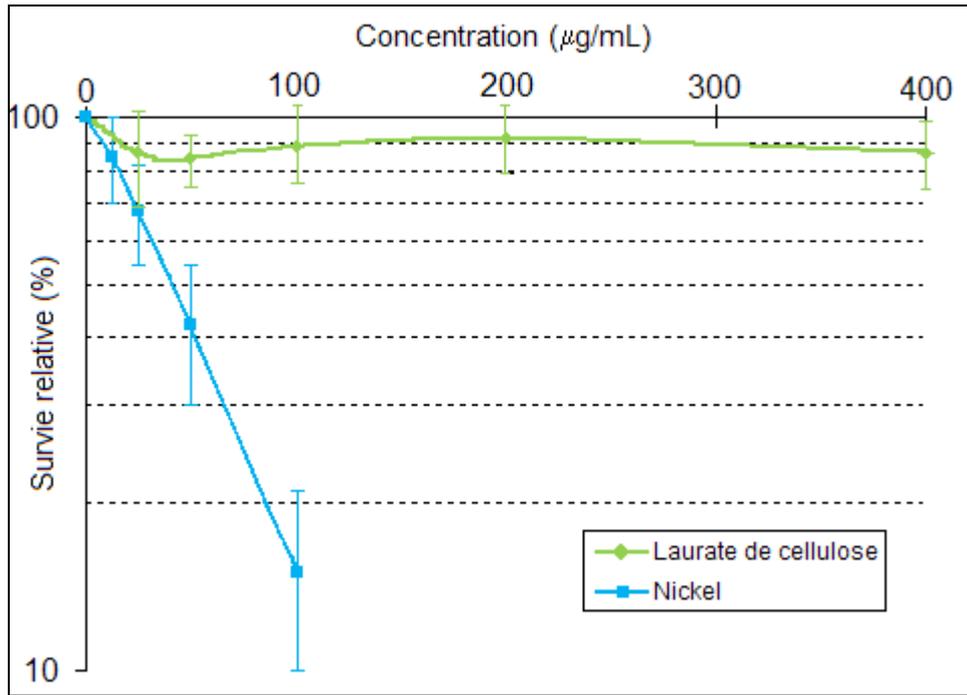


Figure 51. Courbes de survie des colonies de cellules épithéliales (L132) obtenues par la méthode du clonage (n=4).

La poudre de laurate de cellulose ne montre aucune cytotoxicité, puisque la LC50 n'est jamais atteinte. De plus, nous constatons que la survie cellulaire minimale reste supérieure à 80% même pour une concentration maximale de 400 µg/mL. Le nickel, utilisé comme témoin positif, montre quant à lui une cytotoxicité relative avec une valeur de LC50 égale à 40 µg/mL. Le laurate de cellulose ne présente donc aucun caractère cytotoxique lorsqu'il est en contact direct avec des cellules épithéliales.

III.2. Cytocompatibilité

Afin d'évaluer la réponse biologique de ce nouveau matériau, des cultures cellulaires *in vitro* ont été menées en utilisant deux familles de cellules : des fibroblastes (NIH3T3) et des ostéoblastes (MC3T3) pour les tests de prolifération et de vitalité cellulaire. Les fibroblastes sont des cellules fixes du tissu conjonctif, responsables de la formation des fibres de collagène. Les ostéoblastes sont des cellules osseuses jeunes, observées dans la moelle osseuse et présentes dans le tissu cartilagineux en voie d'ossification.¹²⁶

Lors de ces tests, les caractéristiques physiques de surface du substrat sont prises en compte puisque les essais sont réalisés directement sur le film de laurate de cellulose et non plus sur de la poudre comme pour le test des clones. L'essai comporte des témoins négatifs représentés par le fond des puits en polystyrène (TCPS) et le Thermanox®. Ce dernier est un polyester de la famille des PET qui est couramment utilisé comme référence pour la culture cellulaire.¹⁶⁴ Ces deux témoins négatifs ont été traités afin de rendre leur surface hydrophile ($\theta \sim 63^\circ$).¹²⁶

III.2.a) Prolifération cellulaire

Les cellules testées (fibroblastes et ostéoblastes) sontensemencées directement sur le film de laurate de cellulose. La prolifération cellulaire se caractérise par l'augmentation du nombre des cellules. Cette méthode est basée sur le comptage du nombre de cellules après culture. Elle permet d'établir une cytocompatibilité relative du matériau étudié par rapport aux témoins négatifs. Le taux de prolifération relative obtenu pour le matériau testé est exprimé en pourcentage par rapport au témoin négatif TCPS.

- ***Fibroblastes (NIH3T3)***

Les résultats obtenus lors des tests de prolifération cellulaire des fibroblastes (NIH3T3) sur un film de laurate de cellulose sont regroupés à la Figure 52.

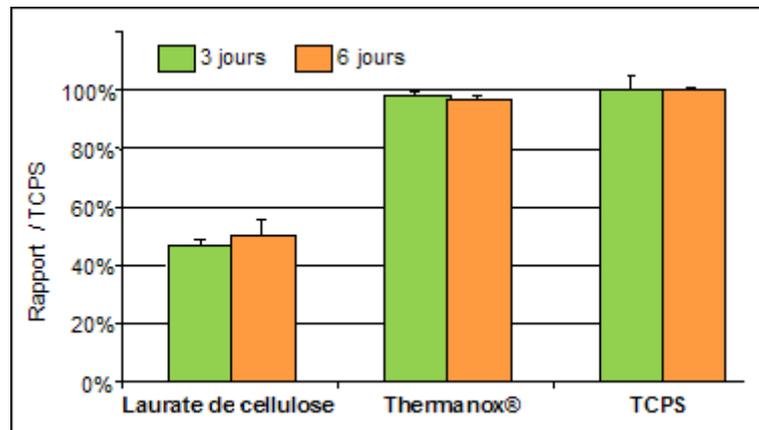


Figure 52. Résultats des tests de prolifération cellulaire réalisés avec des fibroblastes (NIH3T3) sur le laurate de cellulose, le Thermanox® et le polystyrène (TCPS) (n=2).

¹⁶⁴ M. Lampin, *Thèse*: Influence des propriétés physico-chimiques de polymères implantables sur leur potentiel de migration et d'adhésion cellulaire, Université de Compiègne, *n°95COMP842S*, 1995, 191 p.

Les résultats obtenus pour le laurate de cellulose montrent un taux de prolifération en très légère augmentation entre le 3^{ème} (47%) et le 6^{ème} jour (51%). Néanmoins, la prolifération de ces cellules reste moyenne par rapport à celles observées dans le cas des deux témoins Thermanox® et TCPS. Le caractère hydrophobe initial du film cellulosique pourrait être à l'origine de ce taux de prolifération moyen. Cependant, même si les taux de prolifération sont moyens, ils ne diminuent pas entre le 3^{ème} et le 6^{ème} jour.

- ***Ostéoblastes (MC3T3)***

Des tests de prolifération cellulaire ont également été menés sur un autre type de cellules, les ostéoblastes (MC3T3). Ainsi, il sera possible de comparer le comportement de différentes cellules vis-à-vis de ce film cellulosique. Les résultats obtenus lors des tests de prolifération cellulaire sont repris à la Figure 53.

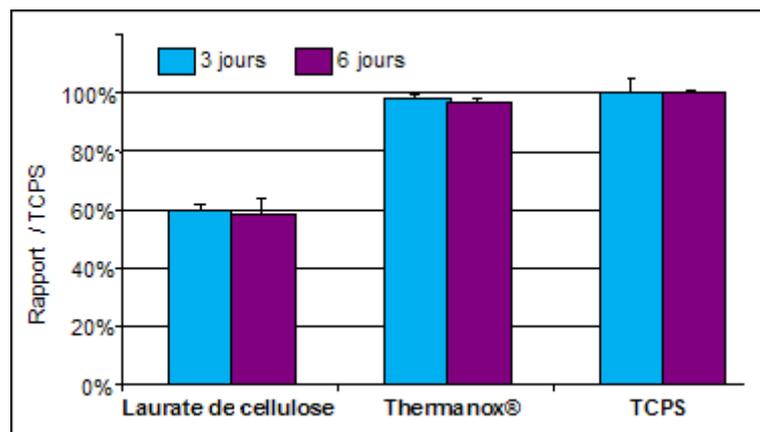


Figure 53. Résultats des tests de prolifération cellulaire réalisés avec des ostéoblastes (MC3T3) sur le laurate de cellulose, le Thermanox® et le polystyrène (TCPS) (n=2).

Les tests de prolifération cellulaire menés sur des ostéoblastes et le film de laurate de cellulose amènent à des résultats analogues à ceux obtenus avec les fibroblastes. Les taux de prolifération des MC3T3 sont de 60% au bout 3 jours et restent quasiment constants après 6 jours de test (59%). Là encore, le caractère hydrophobe initial du matériau peut être à l'origine de ces taux moyens.

III.2.b) Vitalité cellulaire

Afin de mieux comprendre la cinétique de prolifération cellulaire, un second test de cytocompatibilité, exprimant la vitalité cellulaire, est réalisé. Cette méthode, encore appelée méthode du bleu Alamar, permet de mesurer quantitativement l'activité cellulaire en fonction du substrat utilisé.¹⁶⁵ Le réactif au Bleu Alamar contient un indicateur de croissance colorimétrique et fluorescent, basé sur la détection de l'activité métabolique cellulaire. Le système comprend un indicateur de l'oxydation/réduction qui devient fluorescent et change de couleur en réponse à la réduction chimique du milieu de culture. Cette transformation n'est possible que par des cellules vivantes, et l'intensité de la coloration est proportionnelle à l'activité cellulaire.¹²⁵

- Fibroblastes (NIH3T3)

Les résultats obtenus lors des tests de vitalité cellulaire à partir de fibroblastes (NIH3T3) sont représentés à la Figure 54.

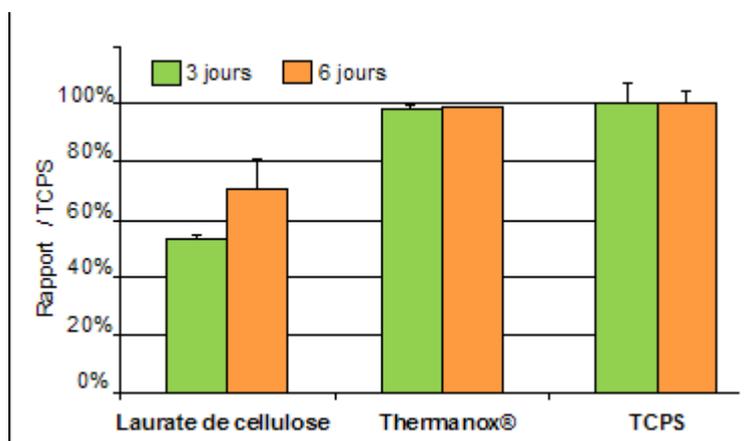


Figure 54. Résultats des tests de vitalité cellulaire réalisés avec les fibroblastes (NIH3T3) sur le laurate de cellulose, le Thermanox® et le polystyrène (TCPS) (n=2).

La vitalité cellulaire mesurée sur le laurate de cellulose à 3 jours est de 55% par rapport aux témoins et atteint 70% à 6 jours. L'augmentation de la vitalité entre le 3^{ème} et le 6^{ème} jour de culture démontre que les cellules ont gagné en activité lorsqu'elles sont en contact avec notre substrat (augmentation de 15%).

¹⁶⁵ J.C. Hornez, F. Chai, F. Monchau, N. Blanchemain, M. Descamps, H.F. Hildebrand, *Biomolecular Engineering*, 2007, 24, 505-509.

Cette évolution est en accord avec l'hydrophilie croissante du film cellulosique qui favorise le développement et la vitalité des fibroblastes. Néanmoins, cette activité reste inférieure à celle des témoins négatifs.

- **Ostéoblastes (MC3T3)**

Des tests de vitalité cellulaire ont également été réalisés à partir d'ostéoblastes et du film de laurate de cellulose (Figure 55).

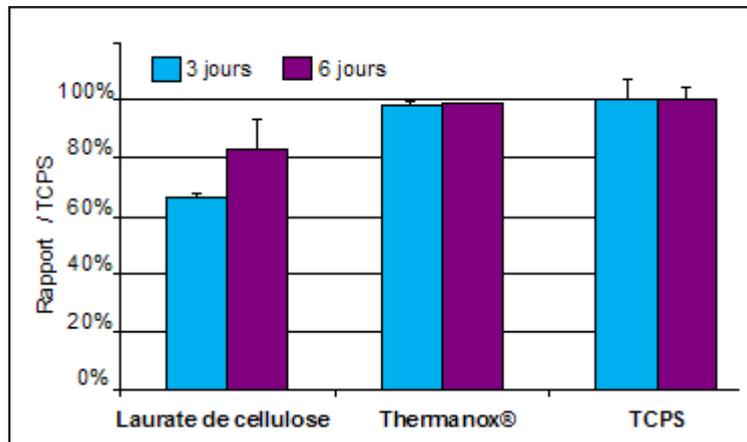


Figure 55. Résultats des tests de vitalité cellulaire réalisés avec les ostéoblastes (MC3T3) sur le laurate de cellulose, le Thermanox® et le polystyrène (TCPS) (n=2).

Les résultats obtenus lors de ces tests pour le MC3T3 sont analogues à ceux des NIH3T3 et suivent la même évolution entre le 3^{ème} et le 6^{ème} jour. Dans le cas des ostéoblastes, le taux de vitalité cellulaire est estimé à 66% au bout du troisième jour, puis croît jusque 83% après six jours. De plus, les ostéoblastes semblent montrer une vitalité cellulaire légèrement plus importante que celle observée pour les fibroblastes.

De manière générale, les tests biologiques réalisés sur le laurate de cellulose fortement substitué nous indiquent que ce matériau biosourcé est non cytotoxique (survie relative supérieure à 80% pour une concentration de 400 µg/mL) par rapport au témoin positif. Quelle que soit la nature des cellules testées (fibroblastes ou ostéoblastes), le taux de prolifération cellulaire mesuré reste moyen, certainement à cause de l'hydrophobicité initiale de sa surface. Les tests de vitalité cellulaire présentent, quant à eux, une évolution croissante entre le 3^{ème} et le 6^{ème} jour.

Ces résultats restent cependant très encourageants selon le type d'utilisation visé. En effet, une cytocompatibilité relative peut être recherchée pour des applications spécifiques, notamment lorsque la surface du matériau ne doit pas être colonisée trop rapidement.

IV. Comparaison avec des biomatériaux biosourcés

Au vue des propriétés de non cytotoxicité et de cytocompatibilité du film de laurate de cellulose fortement substitué, il nous semble judicieux de comparer ses propriétés mécaniques et son hydrophobicité avec celles des biomatériaux biosourcés couramment utilisés dans le domaine médical. L'ensemble de ces données sont regroupées dans le Tableau 25.

Tableau 25. Comparaison des propriétés mécaniques et de l'hydrophobicité d'un film de laurate de cellulose avec des biomatériaux biosourcés fréquemment utilisés.

Biomatériaux	E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	θ (°)
PLA ^{166,167}	1200-3000	28-50	2-6	80
Cellulose triacetate ¹⁵⁵	2300	10	20-78	60
Cellulose laurate	132 ± 3	11,4 ± 0,4	75 ± 5	95 ± 1

Le module d'élasticité du laurate de cellulose ($E = 132$ MPa) est nettement inférieur à ceux mesurés pour le PLA ou le triacetate de cellulose (respectivement 1200-3000 MPa et 2300 MPa). Les faibles valeurs de E mesurées pour le laurate de cellulose confirment la souplesse de ce matériau, induite par le greffage des chaînes grasses, et non par l'ajout d'additif. Ce comportement se traduit également par un allongement à la rupture du laurate de cellulose (autour de 75%) largement supérieur à celui du PLA (entre 2 et 6%). Enfin, le film de laurate de cellulose présentent des valeurs de contrainte à la rupture plus faibles (environ 11 MPa) que celles mesurées pour le PLA (entre 28 et 50 MPa), mais elles restent toutefois dans la gamme de celles du triacétate de cellulose (10 MPa).

¹⁶⁶ M.C. Kim, T. Masuoka, *Reactive & Functional Polymers*, 2009, 69, 287-292.

¹⁶⁷ G.E. Rudd, R.N. Sampson, Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, *McGraw-Hill*, New-York, 1992, 960 p.

Enfin, à l'inverse des biomatériaux hydrophiles constitués de PLA ($\theta = 80^\circ$) ou de triacétate de cellulose ($\theta = 60^\circ$), le film de laurate de cellulose est hydrophobe ($\theta = 95^\circ$). Cette propriété d'hydrophobicité peut trouver sa place dans certaines applications médicales où l'hydrophilie des biomatériaux déjà utilisés est un inconvénient, comme par exemple dans le cas d'une implantation non permanente qui nécessite le retrait du biomatériau.

Ces résultats ont fait l'objet d'un dépôt de brevet suite à une étude de marché prometteuse. En effet, lors de cette étude nous avons estimé le coût de revient basé sur les matières premières (réactifs et solvants) pour l'obtention d'un film de laurate de cellulose (20 cm x 20 cm) à 50 €. Ce prix unitaire peut paraître élevé, néanmoins il faut savoir que les biomatériaux sont des produits commercialisés avec une forte valeur ajoutée. A titre d'exemple, une plaque abdominale en PTFE de mêmes dimensions est facturée environ 250 € l'unité (TIPS 2010). Le coût de revient d'un film biosourcé en laurate de cellulose n'est donc pas considéré comme étant un frein à sa potentielle utilisation en tant que biomatériau.

C. CONCLUSION

Au cours de ce second chapitre, nous avons étudié le comportement d'un matériau biosourcé de laurate de cellulose (chaîne grasse en C12), caractérisé lors du premier chapitre. Dans un premier temps, nous nous sommes assurés que ce polymère était stable chimiquement et mécaniquement à l'étape de stérilisation choisie (irradiation UV) ainsi qu'après une immersion jusqu'à six mois dans un liquide corporel simulé (SBF).

Au cours de ces analyses, nous avons constaté l'augmentation de l'hydrophilie du film de laurate de cellulose à partir d'un temps d'immersion de 2 jours dans le SBF. Ce phénomène s'explique par la formation de précipités, constitués de calcium, de phosphore et de magnésium, à la surface du film cellulosique. Ainsi, le film de laurate de cellulose, initialement hydrophobe, devient de plus en plus hydrophile avec des durées croissantes d'immersion dans le SBF.

Par ailleurs, les tests de clonage démontrent la non cytotoxicité de ce matériau (survie relative supérieure à 80% pour une concentration de 400 µg/mL). De plus, les résultats des tests de cytocompatibilité (prolifération et vitalité cellulaire) réalisés sur des fibroblastes (NIH3T3) et des ostéoblastes (MC3T3) sont encourageants. En effet, les résultats moyens, mais constants, obtenus lors des tests de prolifération cellulaire *in vitro* sont probablement dus à l'hydrophobicité initiale du matériau. Selon l'application médicale visée cette propriété sera recherchée ou au contraire modifiée par des traitements de surface. Le film de laurate de cellulose apparaît donc comme cytocompatible lorsqu'il est mis en contact direct avec des fibroblastes ou des ostéoblastes.

Après ces premiers résultats encourageants, d'autres tests *in vitro* sont prévus, notamment des immersions dans d'autres fluides biologiques et des cinétiques d'adhésion cellulaire. En fonction des résultats obtenus, des tests dans des conditions *in vivo* pourront être réalisés. Ces futurs travaux confirmeront ou non le potentiel du laurate de cellulose en tant que biomatériau pour des applications médicales.

CHAPITRE 3 :

SYNTHESE ET

CARACTERISATION DE

SUPERPLASTIFIANTS

A. LES SUPERPLASTIFIANTS

Un superplastifiant est un adjuvant utilisé dans la formulation des ciments, qui permet d'améliorer la mise en œuvre d'un béton sans ajout supplémentaire d'eau, et/ou de diminuer la quantité d'eau pour augmenter les résistances mécaniques sans modifier l'ouvrabilité du béton.¹⁶⁸ L'objectif était de synthétiser et de tester divers superplastifiants biosourcés susceptibles de concurrencer les composés pétrochimiques actuellement utilisés dans la formulation du béton.

Pour cela, nous avons étudié le comportement de polysaccharides à l'état natif, puis chimiquement modifiés, et dans un premier temps le laurate de cellulose. En effet, après avoir réalisé divers tests biologiques en vue d'étudier les applications possibles d'un film de laurate de cellulose dans le domaine médical, nous avons aussi étudié les possibilités d'application de ce même matériau, sous forme pulvérulente, dans le génie civil.

Nous avons ensuite préparé d'autres dérivés polysaccharidiques à partir d'amidon. Ce polysaccharide, de formule brute analogue à celle de la cellulose, a été substitué par différents groupements (esters, carboxylates, sulfonates) afin de mimer les structures des superplastifiants pétrochimiques. Chaque dérivé d'amidon ainsi synthétisé, a été ajouté à la formulation de pâte de ciment afin d'évaluer leur pouvoir superplastifiant.

I. Les ciments

Les ciments sont des poudres fines obtenues par cuisson à haute température (vers 1450°C), et broyage d'un mélange minéral composé d'environ 25% d'argile et de 75% de calcaire.¹⁶⁸ La composition exacte de ce mélange, appelé clinker, ne peut être précisément définie, néanmoins des analyses ont permis d'identifier les principaux sels minéraux anhydres qui le constituent. Les clinkers sont principalement composés de silicate de tricalcium ($3\text{CaO},\text{SiO}_2$), de silicate de dicalcium ($2\text{CaO},\text{SiO}_2$), d'aluminate de tricalcium ($3\text{CaO},\text{Al}_2\text{O}_3$) et d'un dérivé ferrique ($4\text{CaO},\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Fe}_2\text{O}_3$).¹⁶⁸

¹⁶⁸ G. Dreux, J. Festa, Nouveau guide du béton – 7^{ème} Ed., Eyrolles, Paris, 1995, 416 p.

Lors de la formulation d'une pâte de ciment ou d'un béton, de l'eau est ajoutée à la poudre de ciment. Cette étape s'appelle le gâchage. Il s'en suit un phénomène d'hydratation qui permet à la pâte de ciment de durcir progressivement.¹⁶⁸ La pâte de ciment hydraté est le résultat de la réaction chimique entre l'eau et le ciment : l'eau va entourer chaque grain de ciment en formant un réseau capillaire, les composés anhydres du ciment sont alors attaqués en surface par l'eau pour produire des composés hydratés (Figure 56).

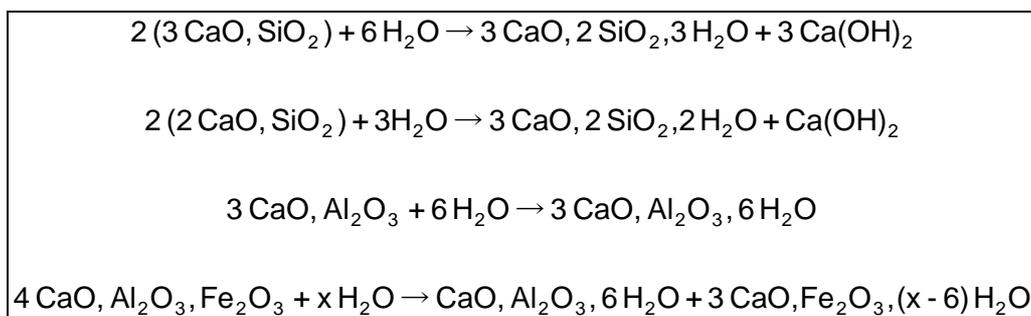


Figure 56. Réactions chimiques intervenant lors de l'hydratation d'un ciment

Le durcissement de la pâte de ciment est obtenu à la suite de l'hydratation des particules de ciment. Cette étape d'hydratation entraîne la libération, au sein de la solution, des ions calcium présents à la surface des grains, et crée ainsi des charges positives à la surface des particules de ciment.¹⁶⁹ L'apparition de ces charges favorise la formation des silicates de calcium hydratés ($3\text{CaO}, 2\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{CaO}, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) qui jouent le rôle de colle solidarissant les granulats entre eux pour former un matériau rigide. Les grains de ciment sont alors floclés entre eux. Cette étape d'hydratation est généralement couplée avec un important dégagement de chaleur, attribué à la formation de chaux hydratée (Ca(OH)_2).¹⁶⁸

Au cours de la mise en œuvre d'un béton, ce phénomène d'hydratation peut être contrôlé par l'ajout de divers adjuvants. Ces adjuvants permettent ainsi de travailler avec de grandes quantités de béton sans risque de prise dans la toupie lors de l'acheminement du béton jusqu'au chantier, mais en gardant toutefois une facilité de mise en œuvre du mélange, ainsi que des temps de prise contrôlés pour l'obtention d'un matériau aux propriétés physiques recherchées. Désormais, plus de la moitié des bétons sont ainsi adjuvantés.¹⁶⁸

¹⁶⁹ F. Perche, *Thèse* : Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments, Université de Rouen, *n°3041*, 2004, 342 p.

II. Nature des superplastifiants

Depuis moins d'un siècle, des adjuvants ont fait leur apparition dans la formulation des bétons. Leur consommation française, estimée à 100000 tonnes en 2005, est actuellement en pleine croissance.¹⁷⁰ A titre d'exemple pour les superplastifiants, le marché français est estimé à environ 300000 € en 2005, et représente un tiers de la consommation en adjuvants.¹⁷⁰ Ces composés, synthétiques, permettent de modifier une ou plusieurs caractéristiques physiques ou chimiques du béton, soit à l'état frais (matériau liquide), soit à l'état durcissant (matériau solide). Ils sont définis par une action principale et peuvent également présenter certaines actions secondaires.¹⁶⁸

La norme européenne EN 934-2, publiée en 1995, a retenu la classification suivante pour les actions des différents adjuvants :¹⁷¹

- plastifiants réducteurs d'eau
- superplastifiants hautement réducteurs d'eau
- rétenteurs d'eau
- entraîneurs d'air
- accélérateurs de prise
- accélérateurs de durcissement
- retardateurs de prise
- hydrofuges

Lors de ce chapitre, nous nous intéresserons principalement à la classe des superplastifiants hautement réducteurs d'eau (SPHRE). Cette désignation complexe est une traduction de l'anglais « superplasticizers - High Range Water Reducers ». Ils permettent de diminuer d'environ 30% la quantité d'eau nécessaire au mélange de béton.¹⁷² Leur dosage, qui doit rester inférieur à 5% du poids du ciment, selon la norme européenne EN 934-2, est généralement compris entre 0,8 et 3%.¹⁷¹

Les principaux avantages des superplastifiants sont de diminuer la quantité d'eau ajoutée lors de la formulation du béton, d'obtenir une meilleure ouvrabilité du béton malgré cette diminution d'eau, et d'accroître la résistance finale des bétons.¹⁷²

¹⁷⁰ Axim Italcementi Group, AximInfos Spécial Adjuvants, *Hors Série*, 2010, 10 p.

¹⁷¹ AFNOR, NF EN 934-2, Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Partie 2 : adjuvants pour bétons - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage, août 2009.

¹⁷² V.S. Ramachandran, V.M. Malhotra, S. Jolicœur, N. Spiratos, Superplasticizers: Properties and Applications in Concrete, *Canmet*, Ottawa, 1998, 404 p.

III. Mode d'action

Les réducteurs d'eau ont le pouvoir de disperser les grains de ciment en évitant l'ajout d'eau. En effet, si la pâte de ciment n'est pas adjuvantée par un superplastifiant, le ciment forme une suspension floculée dans laquelle les grains de ciment s'accrochent les uns aux autres. Les superplastifiants ont pour rôle d'empêcher ce phénomène d'agglomération en agissant directement à la surface des grains de ciment. Cette action provoque la défloculation des grains de ciments plus fins qui vont ainsi combler les espaces intergranulaires auparavant occupés par l'eau. Ce nouvel arrangement entraîne une libération de l'eau prisonnière des flocs et permet ainsi d'accroître la maniabilité du béton. Le volume d'eau peut alors être réduit, tout en maintenant la consistance de la solution (Figure 57).¹⁷³

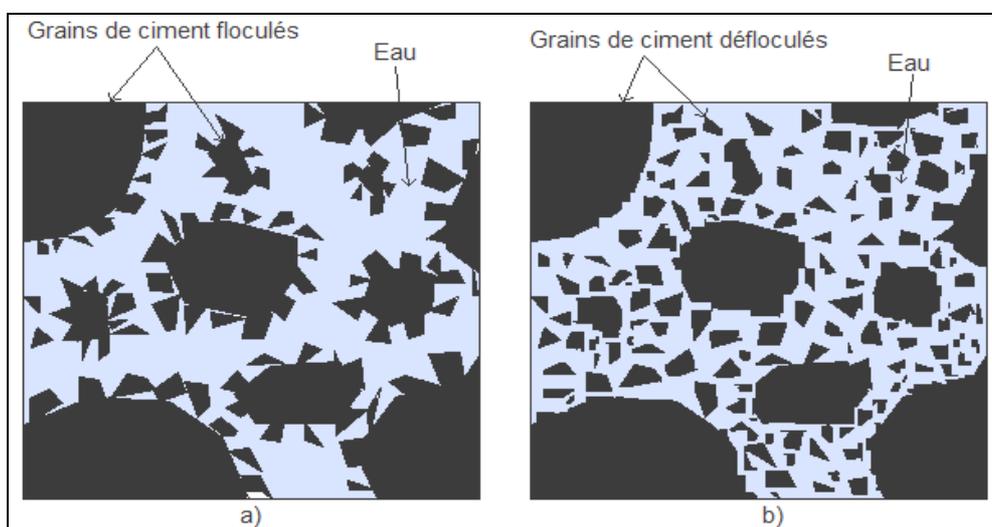


Figure 57. Schématisation de l'action d'un superplastifiant : a) ciment sans superplastifiant ; b) ciment avec superplastifiant.

Les grains de ciment sont des particules fortement chargées en ions calcium, leur surface présente donc une charge positive.¹⁷⁴ Afin d'interagir au mieux avec la surface des grains de ciment, les molécules de superplastifiant doivent être ioniques. Ces molécules fluidifiantes sont qualifiées de « polyélectrolytes », et présentent des charges négatives. Les molécules de superplastifiant peuvent ainsi se fixer par adsorption sur les grains de ciment. Une fois adsorbés, deux effets peuvent être à l'origine de la dispersion des grains de ciment : la défloculation par répulsion électrostatique ou la défloculation par répulsion stérique.¹⁷² La dispersion des grains de ciment, grâce à l'action des superplastifiants, réduit la viscosité de la pâte et permet ainsi d'augmenter l'ouvrabilité du béton.¹⁷³

¹⁷³ J. Baron, J.P. Ollivier, Les bétons: bases et données pour leur formulation, *Eyrolles*, Paris, 1996, 522 p.

¹⁷⁴ A. Pierre, R. Mercier, A. Foissy, J.M. Lamarche, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1989, 6, 219-231.

- **La répulsion électrostatique**

Lorsque des superplastifiants, présentant de nombreuses charges négatives, s'adsorbent sur les grains de ciments, ils confèrent aux grains de ciment une charge totale négative. Ainsi, deux particules de ciment présenteront à leur surface des polyélectrolytes de même charge négative. Ces particules vont alors se repousser comme des aimants en faisant intervenir une répulsion électrostatique (Figure 58).¹⁷²

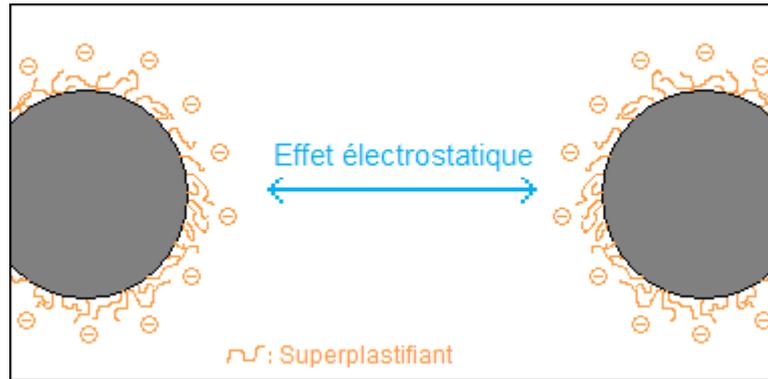


Figure 58. Schématisation de l'effet électrostatique de superplastifiants sur des grains de ciment

Les molécules multi-ionisées adoptant une structure linéaire induisent principalement un effet fluidifiant par répulsion électrostatique en s'adsorbant à la surface des grains de ciment. Les fonctions carboxylates et sulfonates sont préférentiellement greffées sur les chaînes de superplastifiant afin de leur conférer cette charge négative.¹⁷⁵ Ces deux fonctions sont bien connues dans la littérature pour se complexer en présence de cations multivalents tels que les ions calciums.¹⁷⁶ Cette complexation va retarder le phénomène d'hydratation, et ainsi permettre au mélange cimentaire de garder une meilleure ouvrabilité.

- **La répulsion stérique**

Certaines molécules, en plus de leur charge ionique, peuvent présenter une structure très encombrée. Cette gêne mutuelle empêche un rapprochement entre les grains de ciment, il s'agit d'un encombrement stérique (Figure 59).

¹⁷⁵ P.C. Aïtcin, C. Jolicœur, J.G. MacGregor, *Concrete International*, 1994, 16, 45-52.

¹⁷⁶ D. Platel, *Thèse*: Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les priorités physico-chimiques des coulis de ciment, Université de Paris VI, n°2005PA066161, 2005, 170 p.

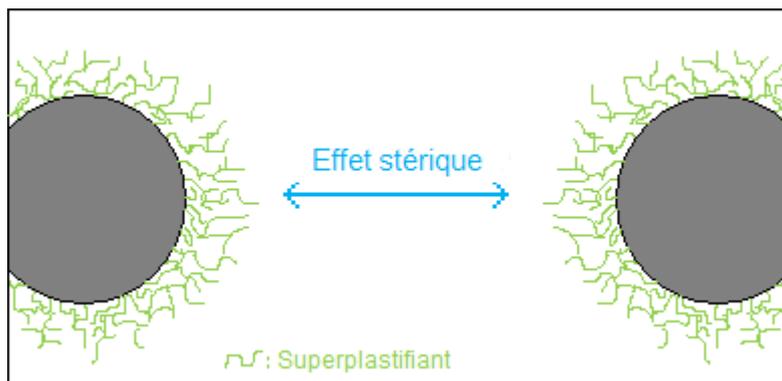


Figure 59. Schématisation de l'effet stérique de superplastifiants sur des particules de ciment

Les molécules ramifiées, présentant une structure en peigne, agissent principalement par répulsion stérique. La molécule s'adsorbe sur les grains de ciment par l'intermédiaire de la chaîne principale, alors que les chaînes ramifiées se prolongent dans l'eau environnant les grains de ciment. Ces molécules ramifiées vont alors induire un encombrement stérique entre les particules de ciment, augmentant ainsi leur dispersion au sein du mélange.

Enfin, les deux effets répulsifs précédemment décrits, électrostatique et stérique, sont parfois combinés par un même superplastifiant. Dans ce cas, le terme de stabilisation électro-stérique est utilisé pour décrire la manière dont les superplastifiants jouent le rôle de dispersants.¹⁷⁷

IV. Types de superplastifiants

Les superplastifiants peuvent être séparés en deux catégories selon leur origine, pétrochimique ou végétale. Ces deux catégories sont reprises succinctement ci-après, avec des exemples de superplastifiants actuellement utilisés pour la formulation des bétons.

¹⁷⁷ P.C. Aïtcin, S. Jiang, B.G. Kim, P.C. Nkinamubanzi, N. Petrov, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, juillet-août 2001, 233, 87-98.

IV.1. Superplastifiants pétrochimiques

Depuis les années 40, des superplastifiants pétrochimiques ont permis de fabriquer des bétons de très faible rapport eau/ciment et faciles à mettre en place grâce à leurs propriétés dispersantes. Les superplastifiants pétrochimiques sont généralement classés en quatre groupes : les polyméamines sulfonates (PMS),¹⁷⁸ les polynaphtalènes sulfonates (PNS),¹⁷⁹ les polyacrylates (PAC)¹⁶⁹ et les polycarboxylates (PC).¹⁸⁰ La Figure 60 reprend les structures chimiques de ces composés.

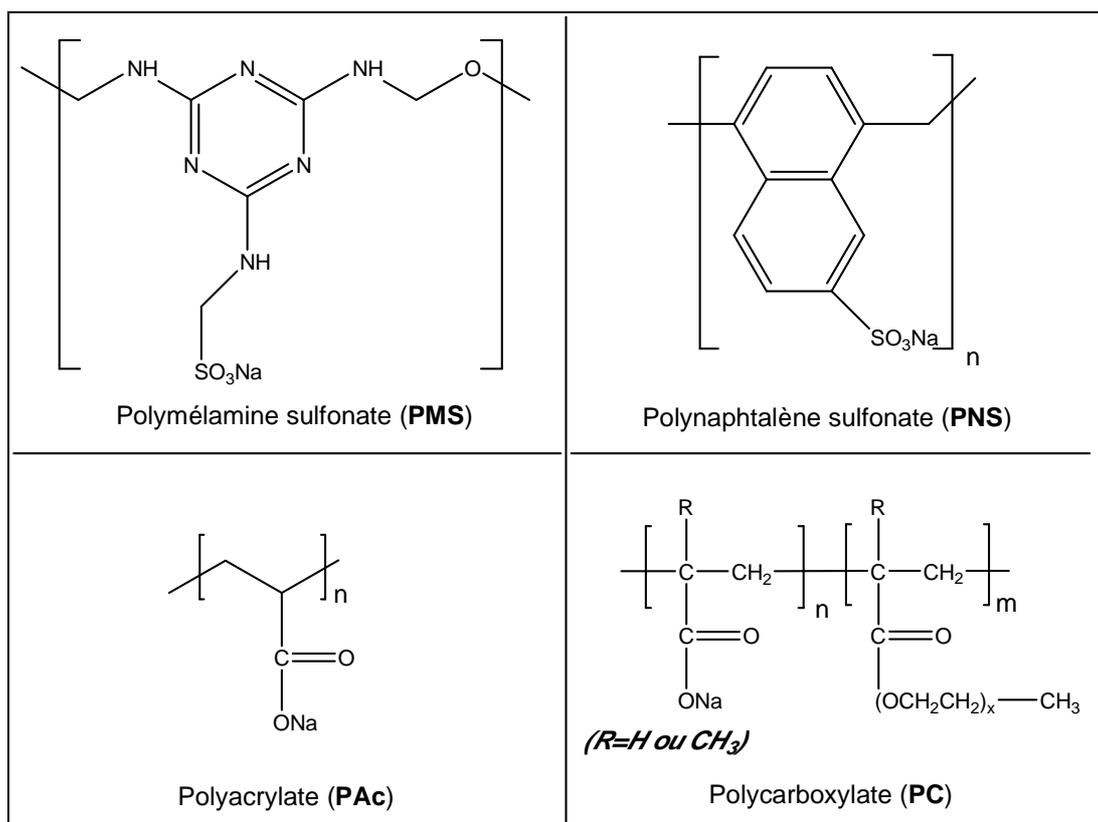


Figure 60. Structures chimiques générales de superplastifiants pétrochimiques.

La grande majorité des superplastifiants actuellement utilisés dans l'industrie du béton sont des polynaphtalènes sulfonates ou des polyméamines sulfonates dont le mode d'action est essentiellement la répulsion électrostatique. Les polycarboxylates apparaissent également sur le marché, leur mode d'action est basé sur la combinaison des répulsions stérique et électrostatique.¹⁸¹

¹⁷⁸ K.H. Khayat, *ACI Materials J.*, mai-juin 1999, 96, 346-353.

¹⁷⁹ G.R. Trucker, *Brevet*: Concrete and Hydraulic Cement, *US2141569*, 1938.

¹⁸⁰ F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martinez-Ramirez, *Advances in Cement Research*, 2005, 17, 77-89.

¹⁸¹ H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, *Cement and Concrete Res.*, 1997, 27, 37-50.

Cependant, ces superplastifiants pétrochimiques présentent l'inconvénient d'être issus de ressource fossile. De plus, l'utilisation de certains d'entre eux entraîne la formation de vapeurs de formaldéhydes.¹⁸² Ces dernières sont à l'origine d'effets secondaires néfastes pour la santé comme par exemple des irritations ou encore des cancers de type nasopharyngés pouvant survenir après de longues expositions.¹⁸³ Ces raisons font que des recherches ont été menées afin de synthétiser des superplastifiants biosourcés aux propriétés analogues à ceux d'origine pétrochimique.

IV.2. Superplastifiants biosourcés

Les superplastifiants biosourcés ont déjà été utilisés dès les années 1930-1940. Il s'agissait des lignosulfonates modifiés (LSM), sous-produits résultant de la fabrication de la pâte à papier, et des gluconates (GN), issus de l'amidon, dont les structures chimiques sont représentées à la Figure 61.¹⁸⁴

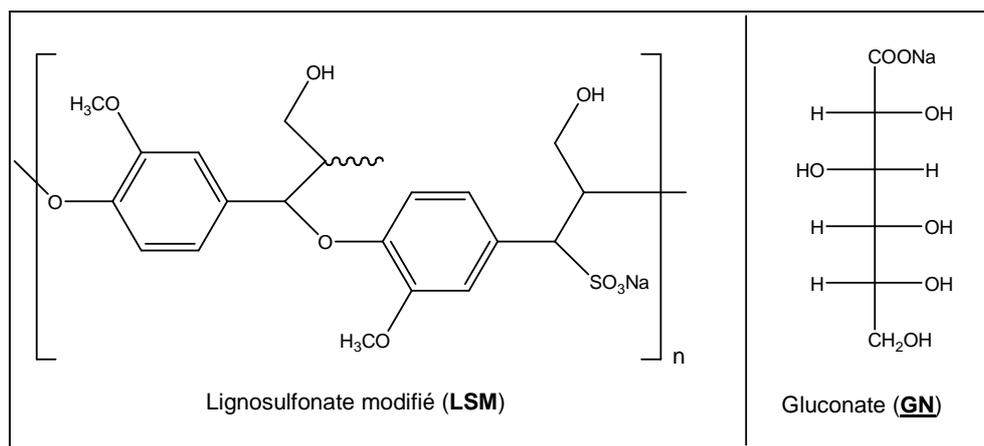


Figure 61. Structures chimiques de superplastifiants biosourcés.

Cependant, avec l'arrivée des adjuvants pétrochimiques, ces dérivés biosourcés ont été peu à peu abandonnés. Mais depuis les années 2000, d'autres composés biosourcés ont été synthétisés et testés en tant qu'adjuvants dans les ciments et bétons afin d'étudier leur pouvoir superplastifiant.^{185,186} Il s'agit principalement de dérivés amidonnés, tels que des amidons carboxylates,¹⁸⁵ succinates,¹⁸² sulfonates¹⁸² et sulfoéthyles,¹⁸⁵ ou encore quelques

¹⁸² D.F. Zhang, B.Z. Ju, S.F. Zhang, J.Z. Yang, *Carbohydr. Polym.*, 2008, 71, 80-84.

¹⁸³ A. Maison, E. Pasquier, S. Soubrié, Fiche toxicologique INRS ED 5032, *Corlet S.A.*, Paris, janvier 2008, 4 p.

¹⁸⁴ C. Comparet, *Thèse*: Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton, Université de Bourgogne, n2004DIJOS051, 2004, 222 p.

¹⁸⁵ M.C. Vieira, D. Klemm, L. Einfeldt, G. Albrecht, *Cem. Concr. Res.*, 2005, 35, 883-890.

¹⁸⁶ Y. Xu, V. Miladinov, M.A. Hanna, *Cereal Chem.*, 2005, 82, 336-340.

dérivés cellulosiques.¹⁸⁷ Actuellement, ces composés sont étudiés et testés en laboratoire, mais ils ne sont pas encore commercialisés.

Notre objectif a donc été de synthétiser plusieurs dérivés polysaccharidiques, puis de tester leur influence sur la rhéologie de pâtes de ciment afin d'évaluer leur pouvoir superplastifiant. Pour cela, nous avons choisi deux polysaccharides d'origine végétale : la cellulose et l'amidon. Ces deux polymères végétaux ont d'abord été testés à l'état natif, puis ils ont été dérivés en esters et en sulfonates afin d'étudier l'impact des différentes fonctions greffées sur les squelettes polysaccharidiques.

Le prochain point concerne le choix et les particularités des deux polysaccharides, ainsi que leurs dérivés utilisés lors des essais rhéologiques.

¹⁸⁷ S. Knaus, B. Bauer-Heim, *Carbohydr. Polym.*, 2003, 53, 383-394.

B. POLYSACCHARIDES UTILISES

Les deux polysaccharides utilisés lors des essais rhéologiques, que nous aborderons dans la prochaine partie, sont des polymères d'origine végétale. Notre choix s'est porté sur la cellulose et l'amidon, dont les principales caractéristiques sont reprises ci-dessous.

I. Cellulose

Comme nous l'avons vu au cours du premier chapitre, la cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur notre planète.² Il est donc intéressant de chercher à le valoriser, à l'état natif ou encore sous forme dérivée, afin de trouver une alternative aux composés pétrochimiques.

Suite à l'étude menée sur les esters gras de cellulose, nous avons étudié un autre domaine d'application pour le laurate de cellulose, à savoir le génie civil. Le choix du laurate de cellulose n'a pas été fortuit, puisque ce composé a déjà été étudié dans ce domaine. Son efficacité a d'ailleurs été revendiquée en tant que fluidifiant dans les bitumes.¹⁸⁸ C'est la raison pour laquelle nous avons testé un laurate de cellulose fortement substitué (DS~3), afin d'évaluer son aptitude de superplastifiant dans les ciments et bétons.

II. Amidon

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'amidon, un autre polysaccharide de plus en plus étudié pour l'obtention de superplastifiants biosourcés.

Après la cellulose, l'amidon est le polysaccharide le plus abondamment synthétisé par les plantes.¹⁸⁹ Ce polysaccharide est le constituant chimique majoritaire des plantes céréalières, et peut également provenir du maïs, de la pomme de terre, ou encore du riz. Sa production annuelle est de l'ordre de 6 millions de tonnes à l'échelle européenne.¹⁹⁰

¹⁸⁸ Institut National Polytechnique de Toulouse, Brevet : Enrobés non bitumeux pour revêtements routiers, *FR 2933090*, 2008.

¹⁸⁹ G.X. Xing, S.F. Zhang, B.Z. Ju, J.Z. Zhang, *Starch/Stärke*, 2006, **58**, 464-467.

¹⁹⁰ L. Bédard, Thèse: Nouvelles stratégies d'hydrophobation de matériaux à base d'amidon plastifié, Université de Reims, *n2007REIMS037*, 2007, 210 p.

L'amidon a la même formule brute que la cellulose (C₆H₁₀O₅)_n, mais il possède la particularité d'être constitué de deux chaînes polysaccharidiques : l'amylose et l'amylopectine.

- **L'amylose**

L'amylose est une macromolécule linéaire et cristalline constituée d'unités D-glucose reliées entre elles par des liaisons de type α(1→4) (Figure 62).

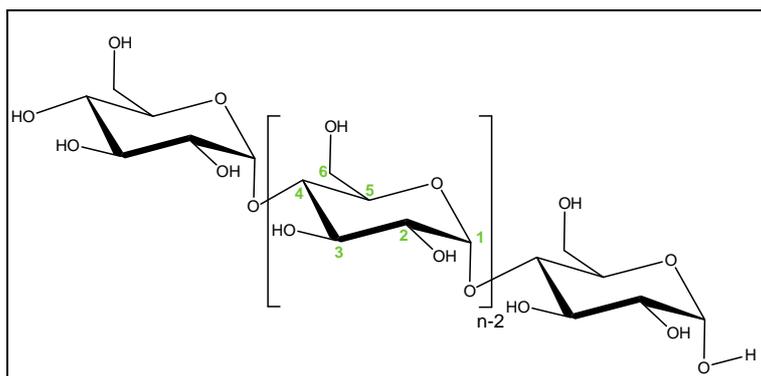


Figure 62. Structure chimique de l'amylose.

Les positions anomériques de la chaîne d'amylose (liaisons alpha), sont ainsi inversées par rapport à celle présentes dans les chaînes de cellulose (liaisons bêta). Le changement d'anométrie permet la solubilisation des chaînes d'amylose dans l'eau. Les deux extrémités présentent également une fonctionnalité différente. En position C4 se trouve l'extrémité non réductrice et en position C1 l'extrémité réductrice due à une fonction hémiacétalique de l'alcool secondaire terminal. Le degré de polymérisation (DP) moyen est de l'ordre de 500, mais l'amylose native peut contenir entre 500 et 6000 unités glucose selon l'origine botanique.¹⁹¹

- **L'amylopectine**

L'amylopectine est quant à elle le constituant majoritaire de l'amidon et possède la même unité monomérique que l'amylose. C'est un polymère ramifié et amorphe, formé par l'association de résidus D-glucose reliés entre eux par des liaisons α(1→4) et des ramifications en α(1→6) (Figure 63). Le taux de branchement est d'environ 4-5%.¹⁹²

¹⁹¹ S. Hizukuri, Y. Takeda, M. Yasuda, *Carbohydr. Polym.*, 1981, 94, 205-213.

¹⁹² H.F. Zobel, *Starch/Stärke*, 1988, 40, 44-50.

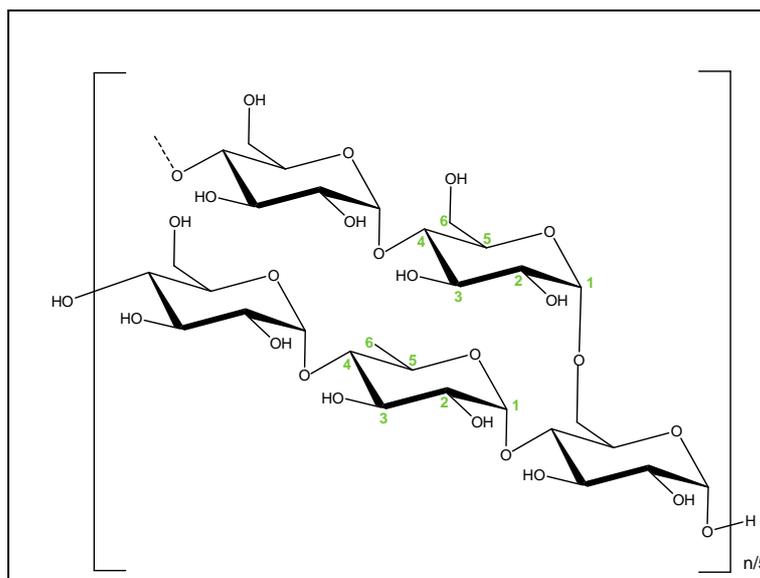


Figure 63. Structure chimique de l'amylopectine.

Ainsi, les chaînes d'amylopectine peuvent être assimilées à des chaînes d'amylose ramifiées et sont insolubles dans l'eau.

C. RESULTATS ET DISCUSSION

Après une brève présentation des matériaux utilisés pour la réalisation des tests rhéologiques sur les pâtes de ciment adjuvantées, nous décrivons les synthèses des différents dérivés amidonnés. Ensuite, nous étudierons l'influence de l'ajout des polysaccharides, à l'état natif (cellulose et amidon) et sous forme dérivatisée, sur les propriétés rhéologiques des mélanges cimentaires additivés. Pour cela, différents tests, tels que l'affaissement au mini-cône d'Abrams, l'écoulement au cône de Marsh et la viscosité, seront réalisés. Nous déterminerons enfin le temps de début de prise de la pâte de ciment avec l'aiguille de Vicat, ainsi que les résistances en compression des éprouvettes de ciment adjuvanté.

I. Caractéristiques des matériaux utilisés

I.1. Amidon

Il nous est apparu indispensable de caractériser ce polysaccharide avant d'envisager sa modification chimique, puisque ses caractéristiques peuvent influencer les propriétés des produits synthétisés.¹⁷² Afin de caractériser au mieux ce polysaccharide, son DP moyen ainsi que la proportion d'amylose et d'amylopectine qu'il contient, ont été déterminés par des dosages spectrophotométriques.¹⁹³

I.1.a) Rapport amylose / amylopectine

La méthode choisie pour déterminer le rapport amylose / amylopectine est basée sur l'action de l'iode sur l'amidon. En effet, l'iode (I_2) interagit avec l'amylose (AM) et l'amylopectine (AP) pour donner une coloration respectivement bleue et brune. Les spectres des complexes I_2 -amylose et I_2 -amylopectine sont différents. De ce fait, ces complexes ont des longueurs d'ondes d'absorbance maximales distinctes pour l'amylose ($\lambda_{max} = 630$ nm) et l'amylopectine ($\lambda_{max} = 548$ nm). De plus, l'amylose absorbe dans le proche visible, tandis que l'amylopectine n'y absorbe pas (Figure 64).¹⁹⁴ Cette différence spectrale peut ainsi être utilisée pour doser simultanément l'amylose et l'amylopectine.

¹⁹³ M.H. Dicko, TP Licence biochimie, *Travaux Pratiques Biochimie structurale et Enzymologie*, Université de Ouagadougou, 2006-2007, 4-8.

¹⁹⁴ C.E. Jarvis, J.R.L. Walker, *J. Sci. Food Agric.*, 1993, 63, 53-57.

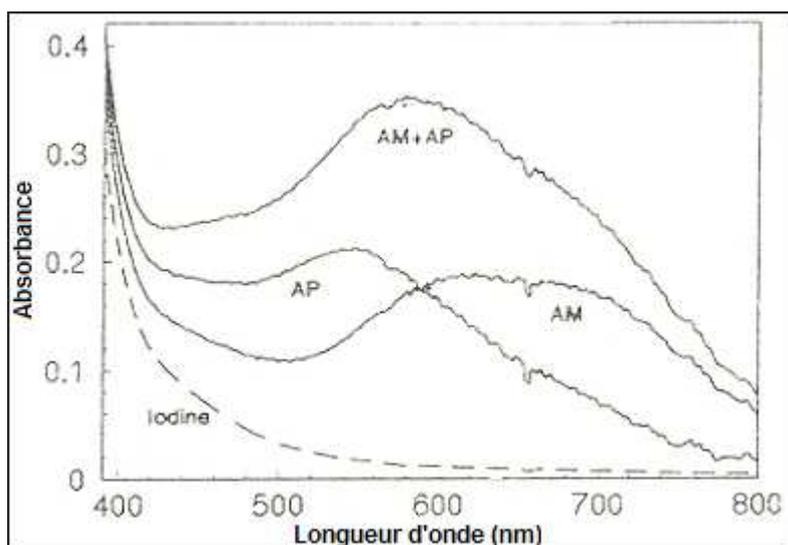


Figure 64. Spectres d'absorption de l'iode (Iodine), l'amylose (AM), l'amylopectine (AP) et du mélange amylose / amylopectine (AM+AP).¹⁹³

Dans ce dosage, l'absorbance à 580 nm est considérée comme étant liée à la fois à l'amylose et à l'amylopectine, et l'absorbance à 720 nm essentiellement liée à l'amylose.

Une courbe d'étalonnage (Figure 65) a été établie à partir d'échantillons, en traçant la concentration en amidon de pomme de terre des solutions étalon en fonction de leur absorbance à $\lambda = 580$ nm.

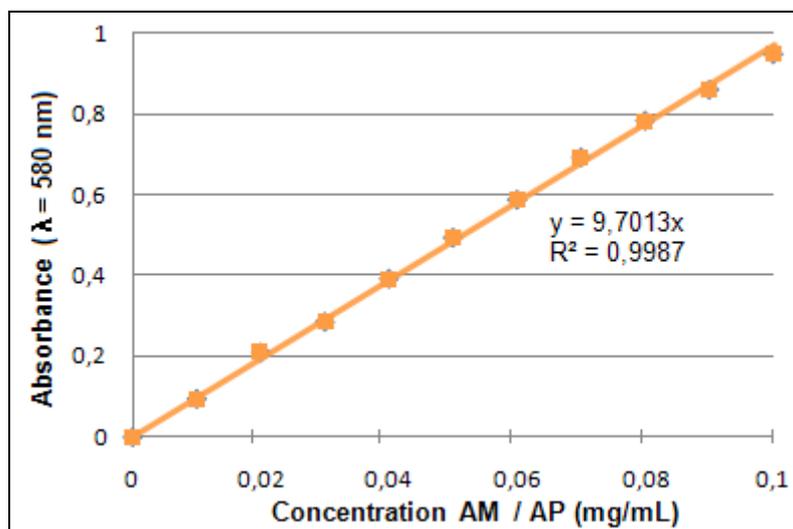


Figure 65. Courbe d'étalonnage représentant les mesures d'absorbance en fonction de la concentration en amylose (AM) et amylopectine (AP).

La courbe d'étalonnage est une droite qui passe par l'origine est d'équation (16) :

$$y = 9,7013x \quad (16), \text{ avec } r^2 = 0,9987$$

Lors de l'extraction de l'amidon, des impuretés peuvent se mêler au mélange AM / AP. Cette courbe permet de nous assurer de la teneur de l'échantillon en AM et AP, et ainsi recalculer la concentration de nos solutions en amidon.

En admettant que les proportions d'amylose et d'amylopectine dans l'amidon de pomme de terre sont respectivement de 20% et 80% (composition moyenne), il est possible de tracer la concentration de l'échantillon en amylose à partir des mesures d'absorbance réalisées (Figure 66).

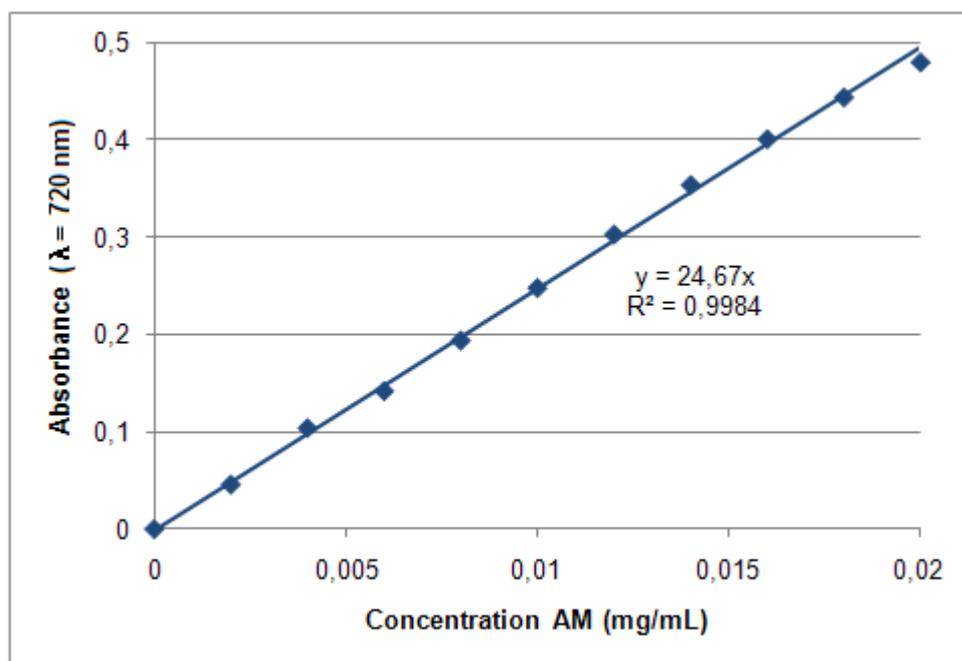


Figure 66. Courbe d'étalonnage représentant les mesures d'absorbance en fonction de la concentration en amylose (AM).

L'équation (17) de la courbe représentant la concentration en amylose dans chaque échantillon en fonction de l'absorbance lue à $\lambda = 720$ nm, est :

$$y = 24,67x \quad (17), \text{ avec } r^2 = 0,9984$$

L'échantillon d'amidon inconnu a ensuite été analysé par la même méthode, et sa composition en amylose et amylopectine est déterminée à partir de la l'équation (17). Dans notre cas, l'amidon inconnu était composé majoritairement d'amylopectine (96%) et de très peu d'amylose (4%). Ce polymère contient donc un taux important de chaînes polysaccharidiques ramifiées.

1.1.b) Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) de l'amidon utilisé a été déterminé en réalisant le rapport de la concentration en sucres totaux sur celle des sucres réducteurs. Ces deux concentrations ont été calculées à l'aide de dosages spectrophotométriques.

- Les sucres totaux

En milieu acide et à chaud, les liaisons glycosidiques des polysaccharides sont hydrolysées. Les oses simples ainsi libérés subissent une déshydratation intramolécule pour conduire à des dérivés furfuryliques (furfural ou hydroxyméthyl furfural). La fonction aldéhyde du furfural se condense ainsi en milieu acide avec l'hydroxyle d'un composé phénolique pour donner des acétals ou hémiacétals de couleur rougeâtre qui absorbent dans le visible, vers 450-500 nm (Figure 67). Cette méthode permet ainsi de doser tous les glucides totaux d'un matériel biologique.¹⁹⁵

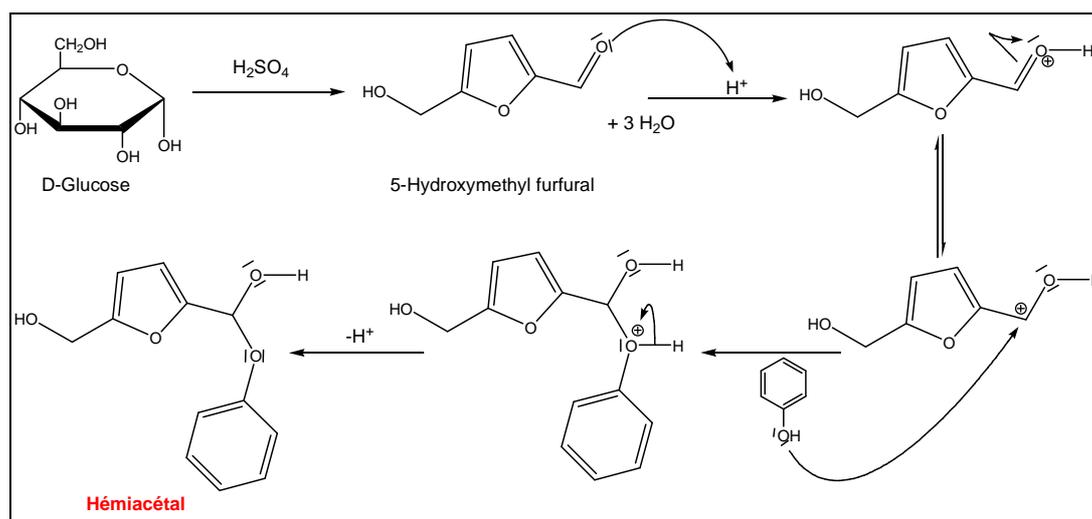


Figure 67. Formation d'un hémicétal à partir du D-glucose.

La courbe d'étalonnage (Figure 68) a été obtenue en traçant les valeurs d'absorbance des solutions étalons à $\lambda = 492$ nm en fonction de leur concentration en α -D-glucose.

¹⁹⁵ J.D. Fox, J.F. Robyt, *Analytical Biochemistry*, 1991, 195, 93-96.

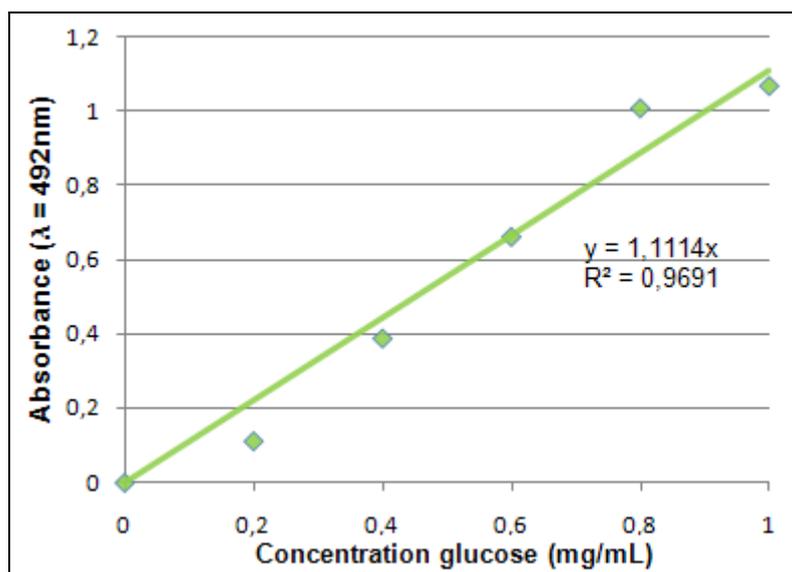


Figure 68. Courbe d'étalonnage représentant l'absorbance des solutions en fonction des solutions étalons de glucose.

Nous obtenons également une droite passant par l'origine et d'équation (18) :

$$y = 1,1114x \quad (18), \text{ avec } r^2 = 0,9691$$

L'échantillon d'amidon inconnu a ensuite été analysé par la même méthode à une longueur d'onde de 492 nm. La concentration en sucres totaux (ST) de la solution d'amidon inconnu a été déterminée à l'aide de l'équation (18).

- **Les sucres réducteurs**

Les sucres réducteurs sont dosés par une méthode colorimétrique avec le réactif à l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS). C'est une réaction d'oxydoréduction non stœchiométrique, permettant de quantifier les sucres réducteurs. En milieu alcalin et à chaud, le DNS, initialement de couleur jaune, est réduit par les oses réducteurs en acide 3-amino-5-nitrosalicylique de couleur rouge orangé (Figure 69). L'absorbance du DNS oxydé est lue à $\lambda = 546 \text{ nm}$.¹⁹⁶

¹⁹⁶ G.L. Miller, *Analytical Chemistry*, 1958, 31, 426-428.

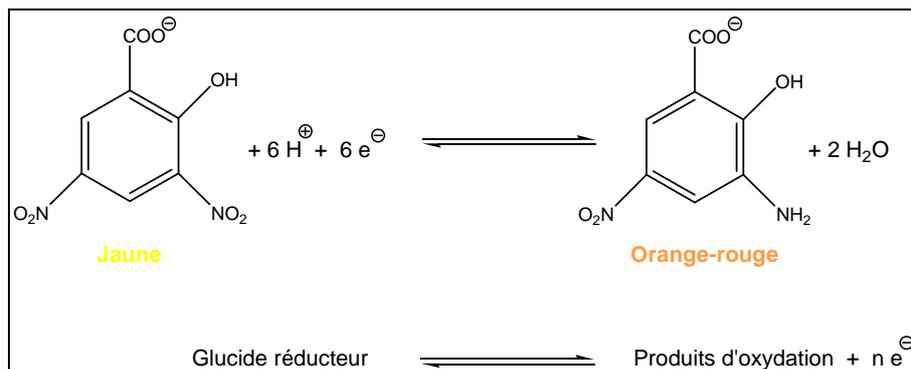


Figure 69. Equation d'oxydoréduction lors du dosage d'un ose réducteur par le DNS.

La courbe d'étalonnage (Figure 70) a été obtenue en traçant les valeurs d'absorbance des solutions étalon à $\lambda = 546 \text{ nm}$ en fonction de leur concentration en α -D-glucose.

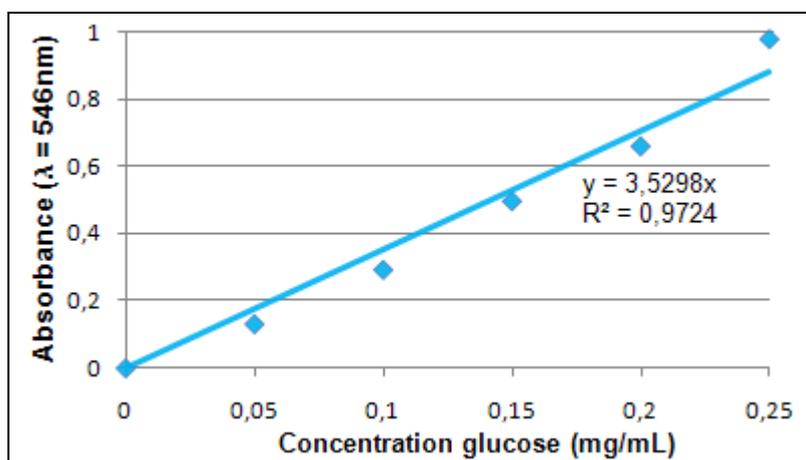


Figure 70. Courbe d'étalonnage représentant les mesures d'absorbance en fonctions des concentrations des solutions étalons de α -D-glucose.

La courbe d'étalonnage ainsi obtenue est une droite d'équation (19) :

$$y = 3,5298x \quad (19), \text{ avec } r^2 = 0,9724$$

Enfin, une solution d'amidon inconnu a été analysée par spectrophotométrie UV, à la longueur d'onde $\lambda = 546 \text{ nm}$. La concentration en sucres réducteurs (SR) de la solution d'amidon inconnu a été déterminée à l'aide de l'équation (19).

- **Détermination du DP de l'amidon**

Le rapport des concentrations des sucres totaux (ST) sur les sucres réducteurs (SR) permet de déterminer le degré de polymérisation (DP) de l'amidon inconnu (Equation 20) :

$$DP = \frac{Conc_{ST}}{Conc_{SR}} \quad (20).$$

Dans notre cas, l'amidon possédait un DP moyen de 24, et une masse molaire moyenne d'environ 4000 g/mol.

I.2. Ciment Portland

Le ciment Portland étant le plus répandu, il sera utilisé lors de nos différents essais rhéologiques. La composition chimique et les propriétés physiques de ce ciment (CEM I 52,5N) sont reprises dans le Tableau 26.

Tableau 26. Caractéristiques chimiques (analyses de Bogue) et physiques du ciment Portland utilisé lors des essais rhéologiques.

Composition chimique (%)		Propriétés physiques	
SiO ₂	20,5	<u>Finesse par surface Blaine (m²/kg) :</u>	410
Al ₂ O ₃	4,4		
Fe ₂ O ₃	2,3	<u>Densité :</u>	3,13
CaO	63,3		
MgO	2,1		
NaO ₂	0,66		
Clinker	97		
Calcaire	3		

La procédure pour la formulation du mélange peut affecter la rhéologie de la pâte de ciment, c'est la raison pour laquelle les mélanges ont tous été réalisés dans les mêmes conditions, en respectant les mêmes paramètres de temps et de température, afin que cette étape de formulation n'influence aucunement les résultats des tests rhéologiques.

Les pâtes de ciment ont été obtenues en mélangeant le ciment, l'eau de gâchage et le dérivé polysaccharidique durant 90 secondes à la vitesse de 140 tr/min. Après un temps de repos de 60 secondes, la pâte est de nouveau mélangée durant 90 secondes à la vitesse de 285 tr/min. Cette étape ainsi que tous les tests rhéologiques menés sur cette pâte de ciment sont réalisés à température ambiante ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$).^{197,198}

I.3. Superplastifiant pétrochimique de référence

Lors de nos essais, nous avons voulu comparer les résultats obtenus pour les dérivés polysaccharidiques avec un superplastifiant pétrochimique couramment utilisé dans les ciments et bétons. Nous avons choisi le Cimfluid 231, adjuvant non chloré, à base de polynaphtalènes sulfonates et appartenant à la famille des superplastifiants de type SPHRE, conformément à la norme EN 934-2.¹⁹⁹ Le Cimfluid 231 est commercialisé sous la forme d'une solution aqueuse brune et homogène, dont la concentration en superplastifiant est fixée à 30% en extrait sec.

Son action dispersante sur les éléments fins des bétons et des mortiers, permet leur fluidification. Son incorporation aux bétons permet d'obtenir, sans ségrégation, une très forte réduction d'eau qui entraîne une nette amélioration de la compacité du béton. Son introduction est comprise entre 0,6 et 3% du poids de ciment sec selon l'effet désiré. Notre échantillon témoin a été fluidifié à 1,6% en masse sèche de polymère par rapport à la masse sèche du ciment, ce qui correspond à un dosage commercial de 5%, et au point de saturation au-delà duquel l'ajout de superplastifiant n'induit aucune amélioration supplémentaire.

II. Synthèse des dérivés amidonnés

Afin de choisir les dérivés amidonnés à synthétiser puis à tester, nous nous sommes intéressés aux dérivés pétrochimiques existants et aux dérivés amidonnés cités dans la littérature. Les superplastifiants pétrochimiques possèdent principalement des groupements carboxylates ou sulfonates, et comme nous l'avons vu précédemment, les dérivés amidonnés cités comme fluidifiants de béton sont principalement des amidons succinates,¹⁸² sulfonés¹⁸² et sulfoéthyles.¹⁸⁵

¹⁹⁷ P.F.G Banfill, D.S. Swift, *Annual transactions of the Nordic rheology society*, 2004, 12, 9-20.

¹⁹⁸ D.M. Roy, K. Asaga, *Cement and Concrete Research*, 1979, 9, 731-739.

¹⁹⁹ Société Axim, Fiche Technique du Cimfluid 231, mars 2010.

II.1. Dérivés carbonylés

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux dérivés carbonylés. En effet, la dérivatisation acide de l'amidon est une technique qui permet d'obtenir des produits de faible viscosité, permettant une meilleure dispersion de ces produits par rapport à l'amidon natif.^{200,201} L'introduction d'un groupement acétique, succinique ou maléique va alors déstructurer l'organisation de l'amidon natif, inhibant ainsi le phénomène de gélatinisation de l'amidon et augmentant sa solubilité.²⁰² Nous avons donc choisi de greffer des substituants acétates, maléates et succinates sur l'amidon.

L'acétate d'amidon permettra d'évaluer l'impact d'un petit groupement non ionisé sur les propriétés rhéologiques par effet stérique. Les maléates et succinates d'amidon sont testés en vue d'obtenir une répulsion par effet électrostatique et peut-être également par effet stérique avec la chaîne de quatre atomes de carbone.

Les procédés d'obtention de ces produits sont établis depuis de nombreuses années, mais le plus efficace d'entre eux reste la réaction entre le polysaccharide et un anhydride d'acide carboxylique.²⁰³ Il existe plusieurs modes opératoires pour réaliser cette acylation, dont les conditions sont reprises dans le Tableau 27.

Tableau 27. Conditions opératoires pour l'obtention d'un dérivé carbonylé à partir d'amidon et d'un anhydride d'acide carboxylique.

Entrée	Catalyseur	Solvant	Précipitation / purification	Référence
1	Pyridine	DMSO	Alcool	204
2	I ₂	sans solvant	Thiosulfate de sodium	205
3	NaOH	sans solvant	Alcool	186

Les conditions décrites pour l'entrée 1, n'ont pas été retenues en raison de l'utilisation de la pyridine et du solvant organique (DMSO) nécessaire pour l'homogénéité du milieu réactionnel. Dans le cas de l'entrée 2, le diiode permet de synthétiser le composé désiré en absence de solvant, puisque les synthèses se font directement en présence d'anhydride. Néanmoins, la présence de diiode nécessite l'utilisation d'une solution aqueuse de thiosulfate

²⁰⁰ V.D. Miladinov, M.A. Hanna, *Industrial Crops and Products*, **2000**, *11*, 51-57.

²⁰¹ J.M. Raquez, Y. Nabar, M. Srinivasan, B.Y. Shin, R. Narayan, P. Dubois, *Carbohydr. Polym.*, **2008**, *74*, 159-169.

²⁰² A. Biswas, R.L. Shogren, S. Kim, J.L. Willett, *Carbohydr. Polym.*, **2008**, *74*, 137-141.

²⁰³ W.H. Minkema, *Brevet* : Preparation of starch esters, *US2868780*, 1959.

²⁰⁴ A. Biswas, R.L. Shogren, S. Kim, J.L. Willett, *Carbohydr. Polym.*, **2006**, *64*, 484-487.

²⁰⁵ A. Memmi, R. Granet, Y. Champavier, P. Krausz, *e-Polymers*, **2005**, *83*, 1-4.

de sodium pour la purification, ce qui entraîne le gonflement du polysaccharide et rend ainsi son extraction plus délicate. Lors de cette étude, nous avons donc choisi de synthétiser des dérivés amidonnés par une mise en suspension directe de l'amidon avec l'anhydride choisi, et en présence de soude (Figure 71). En effet, cette dernière permet des manipulations plus aisées, notamment lors de la neutralisation du milieu réactionnel en fin de réaction.

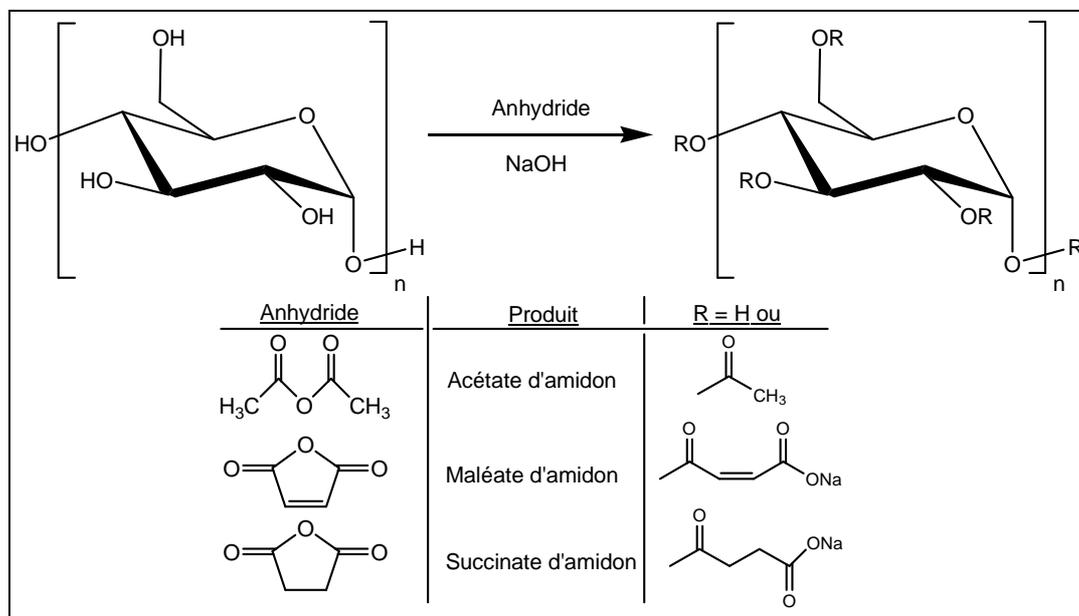


Figure 71. Synthèse de dérivés d'amidon carbonylés à partir d'anhydrides.

Le temps et la température de réaction ont été ajustés selon la réactivité de l'anhydride introduit. Enfin après neutralisation de la soude en excès, les dérivés amidonnés carbonylés sont récupérés par précipitation avec un solvant polaire, tel que le méthanol.

Pour chaque anhydride considéré, les synthèses ont été menées en faisant varier l'équivalence de ce réactif (1 et 2 équ.) par rapport à la quantité d'amidon introduite, et plus particulièrement par rapport à une unité glucidique, dans le but d'obtenir des produits finaux avec des DS différents.

II.2. Dérivés sulfonés

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux groupements sulfonates greffés sur l'amidon, afin de mimer l'effet répulsif électrostatique entraîné par les polymélamines sulfonates (PMS) et polynaphtalènes sulfonates (PNS). Pour cela, nous avons choisi de synthétiser et de tester deux dérivés amidonnés sulfonés, non étudiés jusqu'à présent : des amidons sulfopropyles et sulfobutyles.

L'obtention de dérivés polysaccharidiques sulfonés a été menée selon le mode opératoire établi par Engelskirchen, initialement utilisé pour de la cellulose.²⁰⁶ Lors de cette synthèse, l'amidon est mis en suspension dans un mélange eau/isopropanol avant l'ajout de la soude et de la sultone au milieu réactionnel (Figure 72).

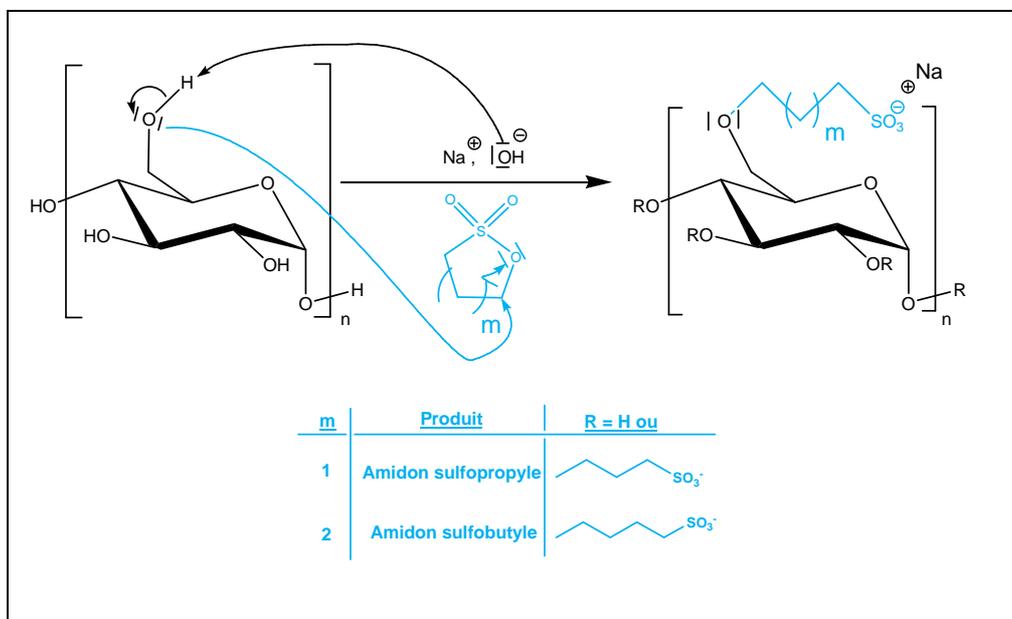


Figure 72. Mécanisme proposé pour l'obtention de dérivés d'amidon sulfonés à partir de sultones.

A la fin de la réaction, la soude en excès est neutralisée avec de l'acide acétique, et les dérivés amidonnés sulfonés sont extraits par précipitation au méthanol. Pour chaque dérivé sulfoné synthétisé, les synthèses ont été menées en faisant varier l'équivalence de la sultone (2 et 4 éq.) par rapport à la quantité d'amidon introduite, dans le but d'obtenir des produits finaux avec des DS différents.

II.3. Résumé des dérivés polysaccharidiques testés

Plusieurs dérivés polysaccharidiques ont donc été synthétisés puis testés. Pour une meilleure compréhension, nous avons listé l'ensemble des composés étudiés en prenant soin de les référencer. Pour cela, nous avons considéré l'unité glucidique la plus générale possible pouvant correspondre à celles de la cellulose et de l'amidon (Figure 73).

²⁰⁶ Engelskirchen, Polysaccharide-Derivate, *Georg Thieme Verlag*, Stuttgart, 1987, 2084 p.

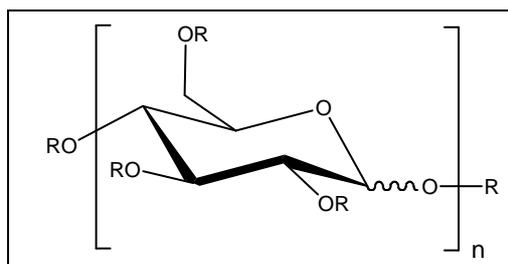
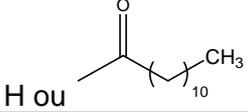
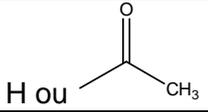
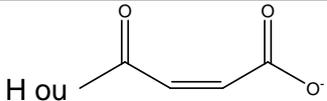
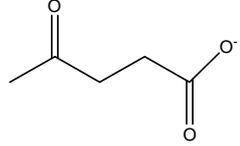
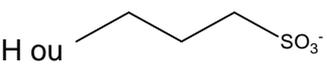
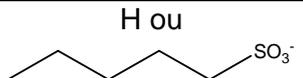


Figure 73. Unité glucidique de la cellulose et de l'amidon.

Le Tableau 28 reprend les résultats des réactions pour l'ensemble des composés synthétisés, selon la nature du polysaccharide, celle du substituant et la valeur du DS pour chaque produit obtenu, ainsi que leur hydrosolubilité.

Tableau 28. Structures et propriétés physico-chimiques des dérivés polysacchariques synthétisés.

Dérivés	R =	Eq.	DS	Rendement molaire	Hydrosolubilité	N°
Cellulose	H	0	0	-	-	1
Laurate de cellulose	H ou 	8	2,8	90%	-	2
Amidon	H	0	0	-	+	3
Acétate d'amidon	H ou 	1	0,7	99%	+	4a
		2	1,1	99%	-	4b
Maléate d'amidon	H ou 	1	0,1	95%	+	5a
		2	0,3	95%	+	5b
Succinate d'amidon	H ou 	1	0,1	90%	+	6a
		2	0,3	90%	+	6b
Amidon sulfopropyle	H ou 	2	0,3	70%	+	7a
		4	0,8	70%	+	7b
Amidon sulfobutyle	H ou 	2	0,4	70%	+	8a
		4	1,5	70%	+	8b

L'ensemble des produits synthétisés a été caractérisé chimiquement par des analyses IR-TF et RMN-¹H afin de contrôler l'efficacité des synthèses. Les valeurs de DS ont été déterminées par RMN-¹H (dérivés carbonylés : **2**, **4a,b** - **6a,b**) ou à partir d'une méthode volumétrique (dérivés sulfonés : **7a,b** - **8a,b**).

Les rendements molaires ont été déterminés en faisant le rapport des masses expérimentales des produits synthétisés sur la masse théorique calculée en fonction du DS.

Les produits carbonylés ont été obtenus avec des rendements supérieurs à 90% et se présentent sous la forme d'une poudre blanche. La majorité d'entre eux sont hydrosolubles, toutefois, les composés **1** et **4b** restent insolubles en solution aqueuse. Les rendements des synthèses des amidons sulfonés sont inférieurs à ceux obtenus pour les dérivés carboxylés, mais restent cependant corrects (70%). Cette diminution de rendement peut être due à la forme des dérivés sulfonés. En effet, ils se présentent sous la forme de pâtes ou d'huiles très visqueuses, ce qui rend leur récupération plus délicate. Les dérivés amidonnés sulfonés sont, quant à eux, tous hydrosolubles.

Pour des raisons de commodité d'utilisation, la plupart des adjuvants sont commercialisés sous la forme de solutions aqueuses. En effet, la dispersion homogène d'une petite quantité de poudre dans un malaxeur de centrale à béton est moins certaine que celle d'un liquide.¹⁶⁸ Cependant, la cellulose (**1**) à l'état natif, ainsi que le laurate de cellulose (**2**) et l'acétate d'amidon de DS supérieur à 1 (**4b**) étant insolubles dans l'eau, ils ont été ajoutés directement sous forme de poudre à la pâte de ciment. Tous les autres composés testés étant hydrosolubles, ils ont été dissouts à 30% en masse dans de l'eau distillée et ajoutés sous cette forme à la pâte de ciment.

III. Tests rhéologiques

III.1. Mini-cône d'Abrams

La maniabilité ou l'ouvrabilité d'un béton frais correspond à sa capacité à se mettre en œuvre sous son propre poids avec ou sans l'aide d'une vibration. En France, l'essai le plus répandu pour la quantifier est l'essai d'étalement au cône d'Abrams, encore appelé « slump-test ».²⁰⁷

²⁰⁷ N. Roussel, P. Coussot, *Revue Européenne de Génie Civil*, 2006, 10, 25-44.

Cet essai, initialement destiné aux bétons, a été modifié en vue de tester l'ouvrabilité des pâtes de ciment. Il est appelé « mini-cône » ou « mini-slump ». Le mini-cône d'Abrams possède une géométrie normée décrite en Figure 74.

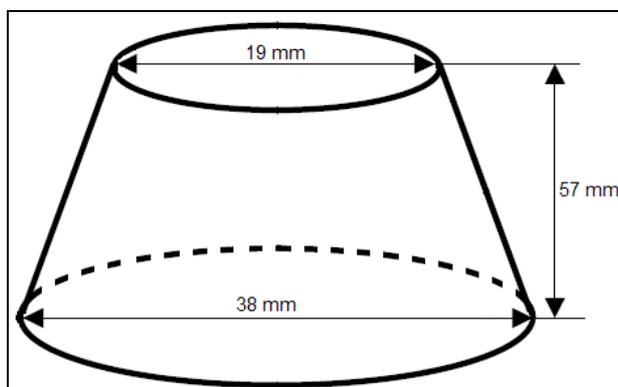


Figure 74. Géométrie du mini-cône d'Abrams.

Au cours de ce test, le moule tronconique est rempli de pâte de ciment, puis il est soulevé à 30 cm au dessus d'une plaque en acier légèrement humectée afin de s'affranchir des problèmes de rugosité au contact plaque / ciment. La pâte de ciment forme alors une galette sur la plaque, et l'étalement de cette dernière est mesuré.

La Figure 75 regroupe les résultats d'étalement au « mini-slump » pour l'ensemble des échantillons testés, ainsi que celui mesuré lors de l'introduction de la référence (Cimfluid 231). La quantité de dérivés polysaccharidiques introduite est donnée en pourcentage de polymère par rapport au poids de ciment contenu dans la pâte. Elle sera définie comme le dosage de l'additif dans la pâte de ciment.

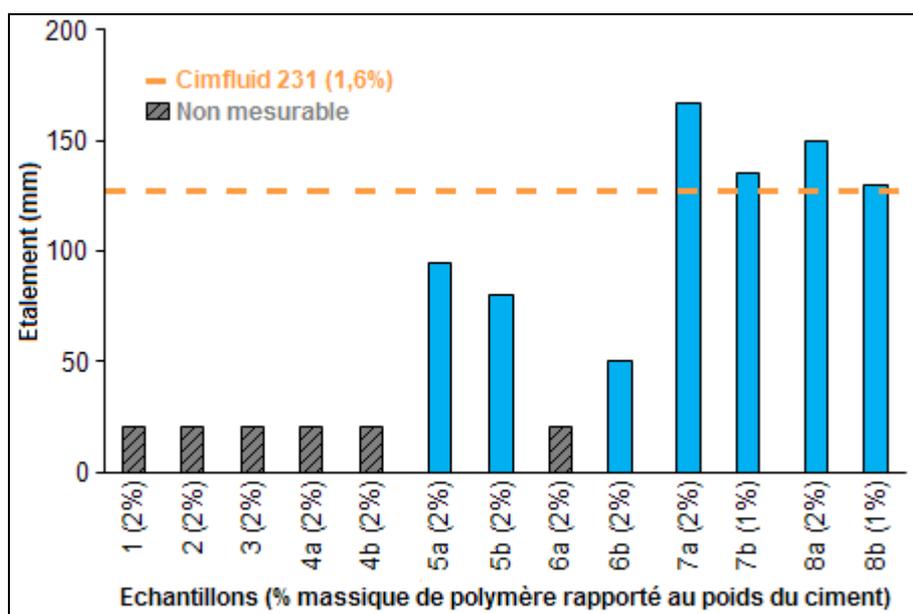


Figure 75. Etalement des pâtes de ciment mesuré lors du « mini-slump ».

Dans un premier temps, les composés **1** à **6** ont été introduits dans la pâte de ciment avec un dosage constant de 2% en poids sec par rapport à la teneur en poids sec de ciment.

Cette valeur de dosage a été choisie comme étant la valeur maximale acceptable, en comparaison avec le dosage du superplastifiant de référence. En effet, lorsque le SPHRE de référence (Cimfluid 231) est introduit avec un dosage de 1,6%, un étalement de la pâte de ciment de 133 mm est observé. Cet étalement a été évalué comme suffisant car il correspond à un mélange cimentaire de consistance très plastique.

Pour l'ensemble des produits **1** à **6**, aucun affaissement au mini-cône supérieur à 100 mm n'a été constaté. En effet, les composés **1** à **4** et **6a** conduisent à un mélange cimentaire ferme. Néanmoins, nous observons un effet plastifiant des maléates d'amidon (**5a,b**) et de l'un des succinates d'amidon (**6b**). D'après la littérature, le succinate d'amidon présente un effet SPHRE lorsqu'il est introduit avec un dosage de 1% et un DS de 0,5.¹⁷⁹ Dans notre cas, le DS du succinate d'amidon plus faible (DS = 0,3) peut expliquer cette différence de résultat. Enfin, lorsque les maléates **5a,b** et le succinate **6b** d'amidon sont introduits à la pâte de ciment à DS et dosage équivalents, le maléate d'amidon semble présenter un effet plastifiant supérieur. Ceci peut provenir d'un effet stérique plus important des composés **5a,b** de part la présence d'insaturation sur les substituants greffés.

Lors de l'introduction des amidons sulfonés à faible DS (**7a** et **8a**) avec un dosage de 2%, l'étalement observé est supérieur à celui observé pour le Cimfluid 231. Ils atteignent respectivement les valeurs de 167 mm pour l'amidon sulfopropyle **7a** et 150 mm pour l'amidon sulfobutyle **8a**. L'ajout de ces produits a pour effet de rendre le mélange cimentaire fluide. Cependant, lorsque le dosage de ces composés est diminué à 1%, les mesures d'affaissement au cône, non représentées en Figure 75, diminuent fortement et deviennent inférieures au seuil établi par la référence pétrochimique. Afin de diminuer le dosage de ces dérivés sulfonés sans modifier fortement les mesures d'étalement obtenues, nous avons décidé d'augmenter les valeurs de DS pour augmenter l'effet répulsif électrostatique des substituants sulfonés greffés. Nous obtenons alors des mesures équivalentes à celle du Cimfluid 231 (1,6%) avec des étalements de 135 mm et 130 mm, respectivement pour l'amidon sulfopropyle **7b** et l'amidon sulfobutyle **8b**, conduisant à une pâte de ciment de consistance très plastique. Les amidons sulfonés de DS supérieurs (**7b** et **8b**) permettent ainsi de diminuer le dosage d'additifs à 1%, tout en obtenant des mesures d'affaissements au cône analogues, voire légèrement supérieures, à celles obtenues avec le SPHRE d'origine pétrochimique (dosage de 1,6%).

Ainsi, la comparaison des étalements des mélanges cimentaires additivés démontre que les dérivés amidonnés sulfonés semblent être de meilleurs candidats que les succinates et maléates d'amidon pour le rôle de superplastifiant dans les bétons. En effet, à DS équivalent (DS $\sim 0,3$) les dérivés sulfonés entraînent un affaissement plus important que celui observé pour les dérivés carbonylés. Le groupement sulfonate semble donc être plus efficace en tant que substituant répulsif électrostatique que le groupement carboxylate.

Enfin, seuls les composés **7a,b** et **8a,b**, introduits en quantité raisonnable (entre 1 et 2% en poids sec rapporté au poids du ciment), ont entraîné un étalement suffisant lors du « mini-slump ». La suite des tests rhéologiques sera donc orientée uniquement sur ces quatre produits, afin de déterminer l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur les propriétés physiques des mélanges cimentaires adjuvantés.

III.2. Cône de Marsh

L'écoulement au cône de Marsh est un autre test permettant de mesurer la fluidité d'une pâte de ciment. Il s'agit d'un cône, aux dimensions normées, dans lequel est versée la pâte de ciment. Une fois rempli, l'extrémité inférieure du cône est ouverte afin que la pâte de ciment s'écoule par cet orifice (Figure 76).

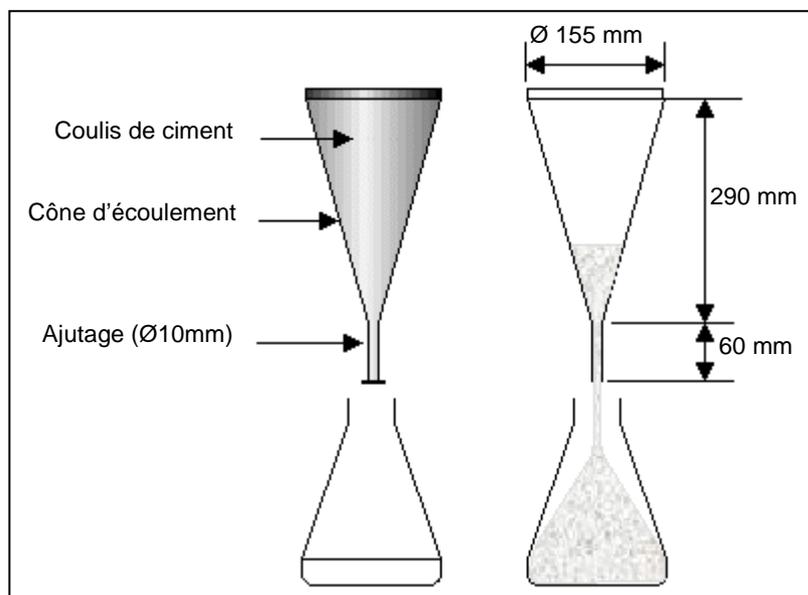


Figure 76. Dimensions du cône de Marsh.

Le temps d'écoulement du mélange est mesuré afin de caractériser l'ouvrabilité de la pâte de ciment. A titre d'exemple, le Cimfluid 231 introduit avec un dosage de 1,6% présente un temps d'écoulement de 70 secondes au cône de Marsh.

Les amidons sulfopropyles (**7a,b**) permettent un maintien rhéologique élevé de la pâte de ciment, mais cette dernière reste toutefois trop visqueuse pour permettre une mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh. Ce test n'a donc pas pu être réalisé pour ces dérivés sulfonés.

L'amidon sulfobutyle (**8a,b**) est caractérisé, quant à lui, par un pouvoir fluidifiant important. Cependant, au bout de quelques minutes, la pâte de ciment testée se gélifie, rendant l'essai au cône de Marsh impossible. Cette gélification en cours d'essai est également accompagnée d'un court mais important dégagement de chaleur. Néanmoins, la mise en place de la pâte reste possible lorsqu'un apport d'énergie est fourni par vibration. Les dérivés sulfobutyles semblent ainsi engendrer une forte thixotropie, ce qui pourra être un atout ou, au contraire, devra être corrigé selon la finalité choisie.

Toutefois, l'étalement au mini-cône et la mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh ne donnent que des résultats indicatifs, suffisants pour une mise en œuvre sur chantier de construction, mais scientifiquement insuffisants car ils ne quantifient aucune grandeur physique intrinsèque au matériau. Ils ont alors été complétés par des essais rhéologiques sur viscosimètre, afin d'obtenir le seuil de cisaillement et la viscosité plastique des pâtes de ciment.

III.3. Viscosimétrie

L'écoulement d'un mélange cimentaire nécessite, au préalable, de vaincre les effets de surface dus à la présence de charges électriques d'attraction ou de répulsion à la surface des grains fins et qui donnent à la pâte une cohésion au repos. Deux grandeurs caractérisent le comportement rhéologique d'une pâte de ciment : le seuil de cisaillement et la viscosité plastique.

- Le seuil de cisaillement (τ_0) correspond à la force appliquée au mélange par unité de surface à appliquer au mélange pour le mettre en mouvement.
- La viscosité plastique (μ) se traduit, quant à elle, par une force qui augmente de façon proportionnelle avec la vitesse de déformation. Elle conditionne ainsi la vitesse de déformation et donc l'écoulement du matériau.²⁰⁸ Une pâte s'écoule plus rapidement lorsque sa viscosité est faible.

²⁰⁸ S.P. Shah, M.S. Konsta-Gdoutos, Measuring, monitoring and modeling concrete properties, *Springer*, Dordrecht, **2006**, 785 p.

Des essais viscosimétriques ont été menés à 10 et 60 minutes afin de déterminer les grandeurs physiques : τ_0 (Pa) et μ (Pa.s). Les mesures réalisées à 10 minutes nous renseignent sur les propriétés physiques initiales du mélange cimentaire, et les tests à 60 minutes nous permettent d'observer le raidissement de la pâte, dû à l'hydratation, et les conséquences sur la maniabilité du mélange. Le modèle Bingham a été choisi pour traiter les résultats bruts des rhéogrammes. La Figure 77 reprend les valeurs de seuil de cisaillement obtenues pour les différentes pâtes adjuvantées étudiées.

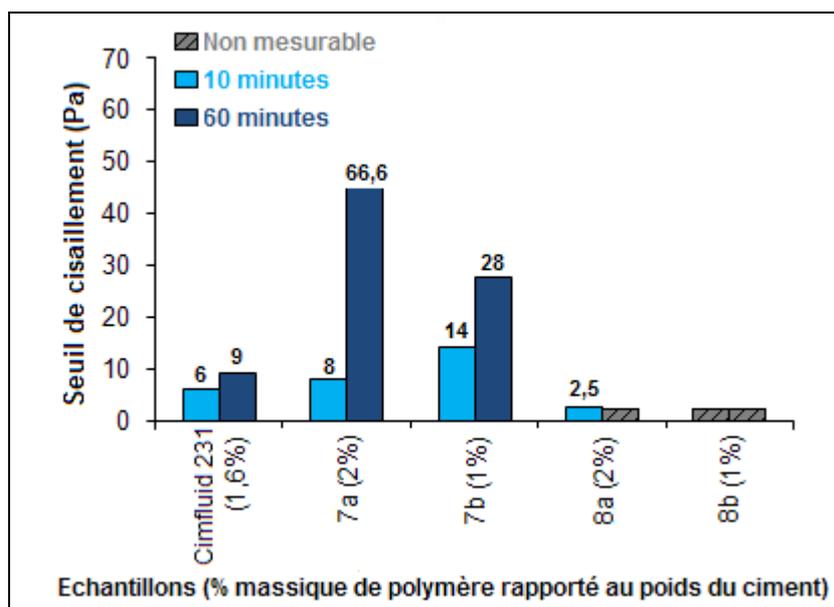


Figure 77. Seuils de cisaillement (τ_0) calculés en fonction des adjuvants introduits.

L'ajout de Cimfluid 231 confère au mélange cimentaire un seuil de cisaillement faible qui ne subit pas une forte évolution entre 10 et 60 minutes (respectivement 6 Pa et 9 Pa). Cela indique que l'application d'une faible force suffit à mettre en œuvre la pâte de ciment. Lorsque le superplastifiant pétrochimique est remplacé par un amidon sulfopropyle (**7a,b**), nous constatons que le seuil de cisaillement mesuré à 10 minutes est plus élevé (respectivement 8 Pa et 14 Pa). Comme nous l'avons vu précédemment, cela peut s'expliquer par le fait que les pâtes de ciments contenant des amidons sulfopropyles sont plus fermes que celles contenant le Cimfluid 231. Nous remarquons également que les valeurs de τ_0 augmentent fortement entre 10 et 60 minutes pour les produits **7a,b**, contrairement à celui obtenu pour le superplastifiant pétrochimique. Cette évolution brusque traduit un début de prise prononcé du mélange cimentaire. Ces résultats sont en accord avec les observations faites lors des tests d'affaissement au cône d'Abrams. Enfin, lorsque le dérivé amidonné introduit possède des groupements sulfobutyles (**8a,b**), les mesures de τ_0 n'ont généralement pas pu être réalisées car le mélange cimentaire était trop ferme pour mettre en place ces tests viscosimétriques. Seule une valeur de seuil de cisaillement a pu être obtenue pour le produit **8a** à 10 minutes (2,5 Pa).

Les viscosités plastiques (μ) ont également été déterminées pour chaque mélange additivé (Figure 78).

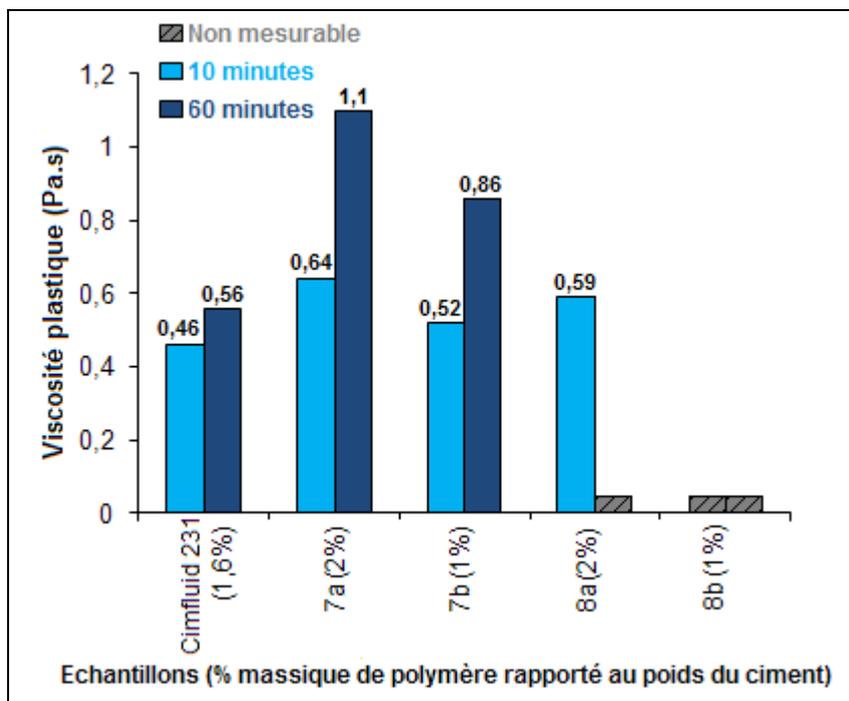


Figure 78. Viscosités plastiques (μ) calculées en fonction des adjuvants introduits.

Les viscosités plastiques (μ) mesurées pour un mélange cimentaire contenant le superplastifiant de référence sont relativement basses (inférieures à 0,6 Pa.s) et n'évoluent que faiblement de manière croissante entre 10 et 60 minutes. Ces résultats indiquent que cette pâte de ciment est peu visqueuse, et qu'elle garde une bonne ouvrabilité une heure après sa formulation. Quand l'adjuvant ajouté au mélange cimentaire est constitué d'un amidon sulfoné **7a,b** ou **8a**, la viscosité plastique mesurée au bout de 10 minutes est supérieure à celle obtenue avec le Cimfluid 231. Néanmoins, les valeurs de μ à 10 minutes dans le cas des amidons sulfonés (autour de 0,6 Pa.s) entrent dans la gamme de celle mesurée pour le superplastifiant pétrochimique ($\mu \sim 0,5$ Pa.s). La différence notable entre les dérivés pétrochimiques et les dérivés amidonnés a lieu pour les valeurs de μ à 60 minutes. En effet, pour les dérivés amidonnés **7a,b** les valeurs de μ augmentent considérablement, (respectivement à 1,1 et 0,86 Pa.s) confirmant ainsi le caractère visqueux des mélanges cimentaires, mais également un début de prise dès 60 minutes. Le composé **8a** engendre un durcissement trop important de la pâte de ciment pour réaliser les mesures de viscosité plastique à 60 minutes. Enfin, l'utilisation du composé **8b** entraîne, une fois de plus, un durcissement très rapide du mélange cimentaire, rendant les mesures de viscosités plastiques impossibles dès 10 minutes.

Les informations obtenues à partir de ces essais viscosimétriques nous renseignent sur les propriétés de mise en œuvre du matériau à l'état liquide (mélange pompable, extrudable), mais restent toutefois insuffisantes pour juger du temps au bout duquel le matériau est décoffrable.²⁰⁸ D'autres tests ont donc été réalisés sur ces pâtes de ciment adjuvantées afin de déterminer le temps de début de prise du mélange cimentaire.

IV. Détermination du temps de début de prise

La mesure de l'évolution des caractéristiques mécaniques pendant la période de prise des matériaux cimentaires représente un des paramètres indispensables de la maîtrise des procédés en génie civil.²⁰⁹ Nous avons mené des essais avec l'aiguille de Vicat afin de caractériser le début du temps de prise du mélange cimentaire.

IV.1. Aiguille de Vicat

Le test de Vicat correspond à l'essai standard du suivi de la prise d'un mélange cimentaire.²⁰⁵ Il permet la détermination du temps de prise d'une pâte de ciment, qui est induite par la précipitation du calcium dans le mélange, entraînant l'accélération du phénomène d'hydratation. Ce temps de prise est mesuré lorsque l'aiguille de Vicat, soumise à une charge de 300 g, s'enfonce dans la pâte d'une distance de 36 mm (soit à 4 mm du fond du moule) avant de s'immobiliser (Figure 79).

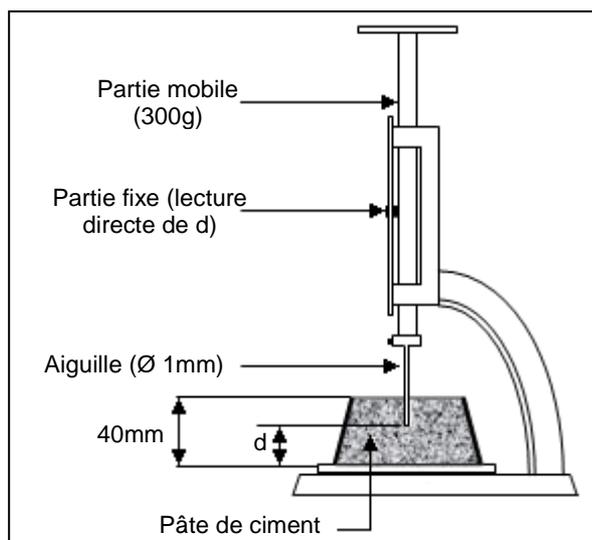


Figure 79. Schématisation de l'Appareil de Vicat.

²⁰⁹ S. Amziane, Thèse : Contribution à l'étude des matériaux cimentaires à l'état frais, Université de Bretagne Sud, n°0069705, 2005, 109 p.

Les résultats obtenus lors de ces tests de Vicat sont regroupés dans la Figure 80. Le temps de début de prise d'une pâte de ciment contenant la référence pétrochimique est également donné.

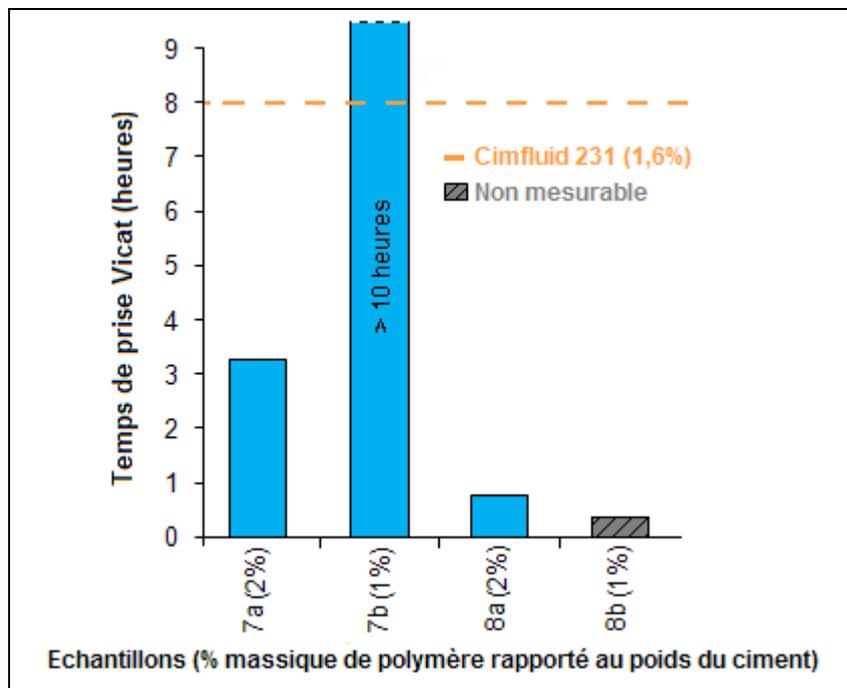


Figure 80. Temps de début de prise des pâtes de ciment adjuvantées déterminés par le test de l'aiguille de Vicat.

L'amidon sulfopropyle de faible DS et à 2% en dosage (**7a**), présente un temps de début de prise nettement inférieur (environ 3 heures) à celui mesuré pour le Cimfluid 231 (8 heures). Le composé **7a** permet donc d'obtenir une pâte de ciment facilement ouvrable (mesures d'affaissement au mini-cône d'Abrams), mais une fois mise en place elle présentera un temps de début de prise court. Lorsque l'amidon sulfopropyle possède un DS plus élevé et un dosage plus faible (**7b**), le temps de début de prise devient supérieur à 10 heures. Ce dérivé sulfoné **7b** qui permet, lui aussi, l'obtention d'une pâte de ciment facilement ouvrable, présente un temps de début de prise très long, contrairement au dérivé **7a**. La différence notable des temps de début de prise peut être expliquée par un excès de fonctions sulfonate. Lorsqu'elles atteignent une concentration seuil, elles vont retarder fortement le phénomène d'hydratation du ciment, comme dans le cas du composé **7b**. Selon l'application visée, l'un ou l'autre de ces dérivés (**7a** ou **7b**) pourra être choisi afin de moduler le temps de début de prise du mélange cimentaire. En effet, le composé **7a** pourra être utilisé pour des applications demandant un temps de début de prise plus court, comme par exemple pour des utilisations par des particuliers. A l'inverse, le composé **7b** sera choisi pour des applications demandant un temps de début de prise plus long, comme dans le cas de durées d'acheminement importantes.

Dans le cas de l'ajout d'amidon sulfobutyle, le temps de début de prise de la pâte de ciment devient très court, voire même non mesurable. En effet, le dérivé **8a** (DS faible et 2% en dosage) présente un temps de début de prise inférieur à une heure, et son homologue **8b** (DS plus important et 1% en dosage) entraîne une gélification du mélange cimentaire tellement rapide que le temps de prise n'est pas mesurable. Ces dérivés sulfobutyles auront donc un autre type d'application que les amidons sulfopropyles. En effet, les composés **8a,b** permettent une bonne ouvrabilité de la pâte de ciment lorsque cette dernière reste agitée, puis une fois mise au repos son temps de début de prise est très rapide. Ces dérivés possèdent donc deux effets : un effet SPHRE et un autre effet accélérateur de prise, qui pourront trouver leurs applications pour des travaux de finition ou des utilisations nécessitant des prises instantanées.

Les différences notables de temps de début de prise entre les dérivés amidonnés sulfopropyles et sulfobutyles étaient inattendues. Il est surprenant de constater de tels changements avec l'allongement du substituant d'un seul carbone. Cela montre que les mélanges cimentaires sont très sensibles aux adjuvants et que les caractéristiques chimiques des SPHRE (DS, nature du substituant greffé) ainsi que leur dosage lors de la formulation permet des variations importantes de leurs propriétés physiques, qui pourront ainsi être modulées selon l'application visée.

V. Tests de compression

Les derniers tests réalisés à partir des pâtes de ciment adjuvantées concernent des tests de compression. Des éprouvettes (4 cm x 4 cm x 16 cm) sont moulées à partir des différentes pâtes de ciment adjuvantées afin de déterminer leur résistance à une force de compression dont la vitesse de charge imposée est fixée à 2,4 kN/s. Un délai de sept jours, après le moulage des éprouvettes, est respecté avant de réaliser les essais afin de nous assurer que les éprouvettes soient en phase de durcissement lors des tests. Les résultats obtenus lors de ces essais pour les différents dérivés amidonnés sulfonés ajoutés sont reportés dans le Tableau 29, ainsi que la mesure déterminée pour l'éprouvette adjuvantée avec la référence Cimfluid 231.

Tableau 29. Résistance à la compression des éprouvettes au bout de 7 jours en fonction du dérivé testé.

Echantillon	Résistance à la compression (MPa)
Cimfluid 231 (1,6%)	72,2
7a (2%)	66,5
7b (1%)	69,1
8a (2%)	66,9
8b (1%)	<i>non mesurable</i>

De manière générale, les résistances déterminées lors des tests de compression pour les pâtes de ciment adjuvantées avec les dérivés amidonnés sulfonés sont légèrement plus faibles (entre 66 MPa et 70 MPa) que la résistance mesurée dans le cas du Cimfluid 231 (72,2 MPa). Néanmoins, elles restent dans le même ordre de grandeur. Enfin, aucune résistance à la compression n'a pu être mesurée pour le mélange cimentaire contenant le dérivé amidonné **8b**. En effet, nous avons constaté précédemment qu'il présentait un temps de prise quasiment instantané. Dans ces conditions, le moulage d'éprouvettes n'a pas pu être réalisé. Pour les autres composés (**7a,b** et **8a**), les variations de temps de prise mesurées précédemment ne semblent pas influencer les résistance à la compression des éprouvettes.

L'ensemble des mesures de résistance à la compression pour les éprouvettes adjuvantées d'un dérivé amidonné sulfoné de type **7a,b** et **8a** démontre que ces mélanges cimentaires présentent des résistances analogues à celle d'un mélange témoin adjuvanté avec un superplastifiant pétrochimique appartenant à la famille des PNS. Les dérivés polysaccharidiques sulfonés testés ne semblent donc pas affecter la solidité et la compacité des pâtes de ciment.

D. CONCLUSION

L'objectif de ce dernier chapitre était d'évaluer le pouvoir superplastifiant de différents polysacchariques, à l'état natif ou sous une forme dérivée, afin de proposer un substitut biosourcé au superplastifiant d'origine pétrochimique, utilisé dans le domaine du génie civil.

Dans un premier temps, nous avons testé la cellulose et l'amidon à l'état natif. Cependant, ces deux polysaccharides ne présentaient aucun effet superplastifiant. Nous avons également testé un laurate de cellulose précédemment caractérisé, mais ce dernier ne présentait également aucun caractère superplastifiant.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur des dérivés amidonnés carbonylés et sulfonés, afin de déterminer l'efficacité de ces composés biosourcés en comparaison avec celle d'un superplastifiant pétrochimique de référence (Cimfluid 231), couramment utilisé dans le génie civil. L'ensemble des résultats obtenus lors de ces tests sont résumés ci-dessous.

- ***Propriétés rhéologiques***

De manière générale, les dérivés amidonnés sulfonés (amidon sulfopropyle et sulfobutyle) semblent être de meilleurs candidats que les dérivés carbonylés. En effet, l'ajout des dérivés sulfonés en faible dosage (1 à 2 % en poids par rapport au poids de ciment sec) permettent d'obtenir un affaissement des pâtes de ciment équivalent, voire supérieur, à celui mesuré pour un mélange cimentaire adjuvanté avec le Cimfluid 231 (1,6%). Cependant, les pâtes de ciment contenant des dérivés amidonnés sulfonés restent relativement visqueuses, rendant ainsi leur écoulement moins aisé que celui mesuré en présence du Cimfluid 231, comme le confirment les tests d'affaissement au mini-cône d'Abrams et les tests viscosimétriques.

- ***Temps de début de prise***

Les temps de début de prise des pâtes de ciment adjuvantées présentent de grandes différences en fonction de la longueur du substituant sulfonate greffé. En plus de leur effet principal, ces dérivés amidonnés présentent un effet secondaire dépendant de leur longueur de chaîne. En effet, le groupement sulfopropyle aura un effet retardateur de prise important lorsque son DS sera proche de 1, alors que le groupement sulfobutyle aura un effet

accélérateur de prise très marqué, quelle que soit sa valeur de DS. Cette différence notable est intéressante et les phénomènes intervenant au cours du processus d'hydratation des particules de ciment devront être étudiés de manière approfondie, afin d'expliquer les changements importants constatés lors de l'ajout d'un seul carbone sur le greffon.

- **Résistance à la compression**

Les tests de résistance à la compression ne témoignent pas d'une diminution importante de la résistance à la compression des éprouvettes adjuvantées des dérivés sulfonés par rapport à celles contenant le superplastifiant pétrochimique. La longueur du substituant greffé (sulfopropyle ou sulfobutyle) ne semble pas engendrer de différences significatives pour les résistances à la compression des éprouvettes de mélanges cimentaires additivés, sauf dans le cas de l'amidon sulfobutyle de DS supérieur (DS~1,5) qui entraîne un durcissement trop rapide pour réaliser les tests de mesure. Les dérivés polysaccharidiques sulfonés, ajoutés lors de la formulation des pâtes de ciment, ne semblent donc pas affecter la solidité et la compacité des pâtes de ciment, puisque les résistances à la compression mesurées sont similaires à celles obtenues lors de l'ajout du Cimfluid 231.

En conclusion, les amidons sulfonés semblent être de meilleurs candidats que les amidons carbonylés pour jouer le rôle de SPHRE. De plus, la comparaison entre les deux dérivés amidonnés sulfonés montre deux voies d'application possibles selon la longueur de chaîne greffée et le degré de substitution. L'augmentation du DS des amidons sulfopropyles permettra d'accroître le temps de début de prise du mélange cimentaire pour passer d'un temps de prise rapide (3 heures) à un temps de prise tardif (supérieur à 10 heures). Les amidons sulfobutyles, quant à eux, seront préférentiellement choisis pour des temps de début de prise instantanés, quel que soit leur DS.

D'autres études pourront être menées afin d'optimiser les valeurs de DS et de dosage en amidon sulfoné en fonction des propriétés rhéologiques attendues. De plus, la modulation des caractéristiques chimiques de l'amidon, telles que sa masse molaire et sa teneur en amylose, pourront être étudiées afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment adjuvantées. Enfin, cette étude pourra être étendue à d'autres polysaccharides, comme par exemple la cellulose, la pectine ou la chitine.

CONCLUSION

GENERALE

Lors de la première partie de ces travaux de thèse, nous avons étudié les propriétés chimiques et physiques d'une gamme d'esters cellulosiques de longueur de chaîne comprise entre 8 et 18 atomes de carbone. L'objectif de ces travaux était de déterminer l'influence de la longueur de la chaîne grasse greffée, sur les propriétés physico-chimiques, thermiques, mécaniques et structurales de ces composés biosourcés.

De manière générale, les esters cellulosiques synthétisés ont été obtenus selon un mode opératoire simple et efficace. Tous ces composés sont également caractérisés par un caractère hydrophobe marqué quelle que soit la longueur du greffon. De plus, les films transparents obtenus à partir de ces produits présentent un module de Young faible. Cette souplesse est induite par le greffage des chaînes grasses qui jouent le rôle de plastifiant interne au sein du matériau.

Un modèle structural a également été proposé, dans lequel le squelette cellulósique s'agencerait selon des plans parallèles avec les chaînes grasses greffées déployées perpendiculairement au polysaccharide. Aucun recouvrement entre les chaînes latérales n'a été constaté, cependant à partir de onze atomes de carbone des zones cristallines sont observées. Ces dernières augmentent avec l'allongement des chaînes grasses, entraînant une augmentation des températures de transition vitreuse et de fusion des films cellulósiques, ainsi qu'une diminution de leur allongement à la rupture.

Des études complémentaires sur la variation du DS et de la nature de la chaîne grasse greffée (saturée ou insaturée) permettront de finaliser cette étude, qui pourra être étendue à des celluloses de différents DP.

Une application du laurate de cellulose (DS~3) a ensuite été proposée afin d'utiliser ce composé dans le domaine médical. Les résultats aux tests biologiques en font un biomatériau biosourcé prometteur. En effet, ce composé est non cytotoxique, et ne se dégrade pas au contact d'un liquide physiologique de type SBF, même après six mois d'immersion. Les tests de cytocompatibilité (prolifération et vitalité cellulaires) *in vitro* confirment le caractère non toxique de ce film cellulósique vis-à-vis de cellules tissulaires ou osseuses, et démontrent une croissance modérée de ces cellules, certainement à cause du caractère hydrophobe initial du matériau.

D'autres tests *in vitro* dans différents fluides corporels sont nécessaires avant de réaliser des études dans des conditions *in vivo*. Ces dernières confirmeront ou non l'utilisation potentielle de ce film de laurate de cellulose en tant que biomatériau. Ces études pourront également être étendues à des Laurates de cellulose partiellement substitués, ou encore des composites formés de laurate de cellulose additivé de charges minérales, afin de modifier les caractéristiques mécaniques et biologiques du matériau.

Enfin, une dernière thématique a été abordée au cours de ces travaux de thèse. Il s'agissait de l'obtention, de la caractérisation et de l'étude des propriétés de dérivés amidonnés afin de trouver une alternative aux superplastifiants pétrochimiques. Les divers tests réalisés sur ces composés ont établi l'effet superplastifiant des dérivés amidonnés sulfopropyles et sulfobutyles. Selon leur DS et leur dosage dans les mélanges cimentaires, des effets secondaires ont été déterminés. Il s'agissait d'un effet retardateur de prise dans le cas des amidons sulfopropyles de DS proche de 1 et faiblement dosés (1% par rapport au poids de ciment sec). Pour les amidons sulfopropyles de DS plus faible (DS~0,3) et les amidons sulfobutyles, un effet accélérateur de prise plus ou moins prononcé a été observé. Selon le type d'application visée, l'un ou l'autre de ces composés sera choisi.

Des études complémentaires permettront d'optimiser les valeurs de DS et de dosage de ces dérivés amidonnés, afin d'améliorer leurs propriétés rhéologiques des mélanges cimentaires additivés et plus particulièrement les propriétés viscosimétriques. De plus, d'autres amidons et différents polysaccharides seront également modifiés chimiquement et analysés pour compléter cette étude, et notamment afin d'évaluer l'influence du poids moléculaire et de l'encombrement stérique du dérivé testé.

PARTIE

EXPERIMENTALE

A. REACTIFS ET SOLVANTS

I. Réactifs

Le Tableau 30 reprend l'ensemble des réactifs utilisés lors des différentes synthèses et analyses, ainsi que leur pureté et leur fournisseur. Tous les réactifs cités ci-dessous ont été stockés à température ambiante.

Tableau 30. Réactifs utilisés au cours de ces travaux.

Réactif	Pureté	Fournisseur
Acide 3,5-dinitrosalicylique	98%	Acros
α -D-glucose	99%	Riedel-de Haën
Amidon soluble	-	Roquette Frères
Anhydride acétique	99%	Alfa Aesar
Anhydride maléique	99%	Janssen Chimica
Anhydride succinique	99%	Alfa Aesar
1,4-butanésultone	$\geq 99\%$	Molekula
Cellulose microcristalline (20 μ m)	-	Aldrich
Chlorure d'acide caprique	98%	Aldrich
Chlorure d'acide caprylique	99%	Aldrich
Chlorure d'acide laurique	98%	Aldrich
Chlorure d'acide myristique	99%	Fluka
Chlorure d'acide palmitique	98%	Acros
Chlorure d'acide oléique	85%	Aldrich
Chlorure d'acide stéarique	90%	Fluka
Ciment Portland (CEM I 52,5N)	97,2% de clinker	Holcim
Cimfluid 231 TM	-	Axim
Cu(OH) ₂	94%	Alfa Aesar
DMAP	99%	Acros
HCl (0,1N)	Normex 100%	Carl Erba
H ₂ SO ₄ concentré	95%-97%	Scharlau
I ₂	99%	Prolabo

Réactif	Pureté	Fournisseur
Inuline	99%	Sigma
KI	99%	Prolabo
LiCl	99%	Acros
NaOH	≥ 99%	Acros
Phénol	99%	Acros
1,3-propanesultone	99%	Alfa Aesar
Tartrate de sodium-potassium tétrahydraté	99%	Merck

II. Solvants

Tous les solvants cités ci-dessous (Tableau 31) ont été utilisés sans étape de purification ou de déshydratation supplémentaire. Ils ont été stockés à température ambiante, sauf les solvants deutérés qui ont été conservés à 4°C.

Tableau 31. Solvants utilisés au cours de ces travaux.

Solvant	Pureté	Fournisseur
Acétone	≥ 99%	Aldrich
Acide acétique	≥ 99%	Aldrich
CDCl ₃	≥ 99%	Aldrich
Chloroforme	≥ 99%	Prolabo
DMAc	99%	Acros
D ₂ O	≥ 99%	Aldrich
Ethylènediamine	99%	Acros
Isopropanol	≥ 99%	Prolabo
Méthanol	≥ 99%	Prolabo

III. Tests biologiques

Le Tableau 32 reprend les produits utilisés pour la préparation des milieux de culture cellulaire, ainsi que pour la réalisation des tests biologiques *in vitro*.

Tableau 32. Produits utilisés pour réaliser les tests biologiques in vitro.

Produit	Pureté	Fournisseur
Amphotéricine B	-	Panpharma
Bleu Alamar	-	Interchim
Cristal violet	> 96%	Prolabo
DMEM	-	Gibco
Gentamicine	-	Panpharma
HCl (1N)	Normex 100%	Carl Erba
KCl	99%	Prolabo
K ₂ HPO ₄ , 3H ₂ O	≥ 99%	Merck
MgCl ₂ , 6H ₂ O	99%	Prolabo
NCS	-	Eurobio
NaCl	≥ 99%	Prolabo
NaHCO ₃	99%	Merck
Na ₂ SO ₄	≥ 99%	Prolabo
Solution isotonique	-	Sigma
Thermanox™	-	Nunc
Tris-hydroxyméthylaminométhane	≥ 99,8%	Sigma
Trypsine/EDTA	-	Prolabo

B. TECHNIQUES INSTRUMENTALES

I. Infrarouge

Les spectres Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Vector 22, équipé d'un dispositif de réflexion totale atténuée (ATR). Les échantillons (sous forme solide ou liquide) sont directement déposés sur la cellule de diamant du dispositif. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} , et les spectres sont enregistrés en réalisant 10 acquisitions entre 600 et 4000 cm^{-1} .

II. Résonance Magnétique Nucléaire

Les analyses par Résonance Magnétique Nucléaire proton ($\text{RMN-}^1\text{H}$), ont été réalisées avec un appareil Bruker DRX-300. Les spectres sont enregistrés à une fréquence de 300 MHz et à température ambiante, et correspondent à une accumulation d'au moins 1600 scans. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, et le tétraméthylsilane (TMS) est pris comme référence interne ($\delta = 0$ ppm).

III. Angle de contact

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre Apollo Instruments OCA 20, en déposant une goutte d'eau de 3 μL sur le matériau testé, dans les conditions normales de température et de pression. Les angles de contact entre la goutte d'eau et le support sont calculés à l'aide d'une méthode de calcul de type elliptique, et en choisissant la méthode de la goutte posée (sessile drop). Les valeurs obtenues sont la moyenne d'au moins quatre mesures réalisées à la surface du matériau.

IV. Microscopie électronique à balayage

Les clichés des surfaces des films d'esters cellulosiques ont été obtenus par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Ils sont réalisés avec un appareil Hitachi 2460N à pression variable (de 1 à 270 Pa), muni d'un canon à émission thermo-ionique et d'une

cathode de tungstène. Il est équipé d'un dispositif de micro-analyse X sigma de Kevex. Pour obtenir ces clichés, tous les échantillons sont métallisés, par une fine pellicule or/palladium, déposée à la surface des matériaux à l'aide d'un métalliseur à pulvérisation cathodique Fisons Instruments Polaron.

V. Analyses thermiques

Les analyses thermiques ont été réalisées en collaboration avec l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET – UMR CNRS 8207) de l'Université de Lille 1.

- ***Analyse calorimétrique différentielle***

Les analyses calorimétriques différentielles (DSC) sont menées sur un appareil Perkin Elmer Diamond. L'appareil est calibré en température et en énergie de fusion à l'aide d'un échantillon d'indium de très haute pureté. Chaque échantillon (10 mg) est analysé sous une atmosphère d'azote et avec un gradient de température 20°C/min.

- ***Analyse mécanique dynamique***

Les analyses mécaniques dynamiques (DMA) sont réalisées sur un appareil Rheometrics RSA III, opérant à une fréquence de 1 Hz, et sur une gamme de température comprise entre -120°C et +110°C. Chaque échantillon analysé a la forme d'une éprouvette « haltère » (longueur utile de 24 mm et largeur de 5 mm), directement découpée à l'aide d'un emporte pièce dans le film d'esters cellulosiques.

VI. Analyses mécaniques

Les analyses mécaniques ont également été menées en collaboration avec l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET – UMR CNRS 8207) de l'Université de Lille 1.

Les essais de traction uniaxiale sont conduits à l'aide d'un dynamomètre de type INSTRON 4466. Les éprouvettes « haltères » (longueur utile de 24 mm et largeur de 5 mm) sont déformées à température ambiante et à une vitesse de traverse de 1,44 mm/min, soit une vitesse de déformation initiale de 1.10^{-3} s^{-1} .

VII. Diffraction des Rayons X

Les analyses par diffraction des Rayons X (RX) ont été menées en collaboration avec l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET – UMR CNRS 8207) de l'Université de Lille 1.

Les données sont collectées sur un détecteur MAR345 Image, en utilisant la radiation CuK_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) générée par une anode tournante de type Bruker Nonius FR591, et opérant à 100 mA et 50 kV. Les analyses sont réalisées à température ambiante et en mode transmission sur les films d'esters cellulosiques.

VIII. Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres d'absorption des dosages, réalisés afin de caractériser l'amidon utilisé, sont menés sur un spectrophotomètre UV/Visible Perkin Elmer Lambda 10. Les cuves utilisées pour les mesures d'absorbance sont en polystyrène.

IX. Tests biologiques *in vitro*

L'ensemble des tests biologiques *in vitro* ont été réalisés en collaboration avec le Groupe de Recherche sur les Biomateriaux (GRB – INSERM U1008) de la Faculté de Médecine Henri Warembourg de Lille 2.

- **Compteur de cellules**

Le comptage des cellules lors des tests de prolifération cellulaire est réalisé par un compteur électronique de type Coulter Coultronics Z1.

- **Fluorométrie**

Les mesures de fluorescence lors des tests de vitalité au bleu Alamar sont réalisées à l'aide d'un lecteur de fluorescence Packard Fluorocount.

X. Tests rhéologiques sur les pâtes de ciment

Les tests rhéologiques menés sur les pâtes de ciment ont été réalisés en collaboration avec le Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE – EA 4515) de la Faculté des Sciences Appliquées de Béthune (Université d'Artois).

Tous ces essais sont menés sur des mélanges obtenus par une procédure de malaxage préconisée par la norme NF EN196-1, selon le protocole ci-dessous.

L'eau est introduite en premier dans la cuve du malaxeur, puis le ciment est ajouté, avec un rapport eau/ciment de 0,33. Le mélange est malaxé à vitesse lente pendant 30 secondes, puis 1 à 2% de superplastifiant, en extrait sec par rapport au poids du ciment sec, sont ajoutés au mélange cimentaire. Le mélange est ensuite malaxé pendant 90 s à petite vitesse (140 tr/min), puis laissé au repos durant 60 s tout en effectuant un raclage de la cuve. Enfin, un dernier malaxage de 90 s à grande vitesse (185 tr/min) a lieu avant de réaliser les différents tests rhéologiques sur ces pâtes de ciment à 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).

- ***Mini-slump***

Le test au mini-slump (Norme ISO 4109) permet de mesurer l'étalement d'une pâte de ciment. Un mini-cône d'Abrams aux dimensions suivantes est utilisé : 38 mm de diamètre à la base, 19 mm de diamètre au sommet, 57 mm de hauteur, et ouvert aux deux extrémités. Il est placé au centre d'une plaque, puis rempli d'une pâte de ciment. Il est ensuite élevé à environ 30 cm de la plaque, afin que la pâte de ciment s'en écoule. L'étalement de la pâte de ciment est ensuite mesuré sur la plaque pour rendre compte de la fluidité du mélange étudié.

- ***Cône de Marsh***

Le cône de Marsh est un outil normalisé (Norme NF P18-358) pour caractériser la fluidité d'une pâte de ciment. Le temps d'écoulement d'un volume donné de mélange est mesuré lors de son écoulement à travers le cône de Marsh de 1875 cm³. Le temps mis par un litre de mélange, pour passer au travers d'un ajutage calibré (orifice de 10 mm de diamètre et 60 mm de long), est chronométré. L'essai s'effectue sur 3 échantillons.

- **Test Vicat**

Les essais de prise au test Vicat (Norme NF P18-356) sont réalisés sur les pâtes de ciment, à l'aide d'un appareil nommé Aiguille de Vicat. Il s'agit du temps de début de prise du mélange. Il correspond au temps au bout duquel une aiguille à bout plat, et de 1 mm² de section circulaire, s'enfonce à une profondeur de 36 mm dans le mélange (soit à 4 mm du fond du moule), lorsque cette aiguille est soumise à une charge de 300 g.

- **Viscosimétrie**

La viscosité du mélange est mesurée à l'aide d'un essai de rhéologie à cylindres coaxiaux, en utilisant un viscosimètre Haake VT550. Les analyses viscosimétriques sont réalisées à température constante (20°C ± 2°C) à l'aide d'un bain thermostaté. Elles permettent de déterminer le seuil de cisaillement (τ_0 en Pa) et la viscosité plastique (μ en Pa.s) du mélange étudié. Les essais sont menés à 10 et 60 minutes. Le modèle de Bingham est utilisé pour traiter les résultats bruts.

- **Compression**

Des éprouvettes prismatiques, de section carrée 4 cm x 4 cm et de longueur 16 cm, sont moulées à partir des pâtes de ciment testées. Les résistances en compression sont réalisées à l'aide d'une presse de compression, à une vitesse de charge fixée à 2,4 kN/s. Elles sont mesurées, en MPa, au bout de 7 jours.

C. CARACTERISATION

I. Polysaccharides utilisés

I.1. Cellulose microcristalline

I.1.a) Perte à la dessiccation

1 g de cellulose microcristalline est placé dans une capsule tarée pendant 3 heures à 100-105°C dans une étuve. La perte à la dessiccation (b) ne doit pas être supérieure à 6%.

I.1.b) Détermination du DP

1,3 g de cellulose microcristalline sont mis en suspension dans 25 mL d'eau et 25 mL de solution d'hydroxyde de cupriéthylènediamine à 1 M. Après dissolution complète, le milieu est transvasé dans un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde. Le temps d'écoulement entre deux graduations du viscosimètre est alors mesuré et exprimé en secondes (t_1). La viscosité cinématique V_1 de la solution est déterminée d'après l'équation (21) suivante, où k_1 est la constante caractéristique du viscosimètre :

$$V_1 = t_1 \times (k_1) \quad (21)$$

La viscosité cinématique V_2 du témoin, composé de 25 mL d'eau et d'une solution d'hydroxyde de cupriéthylènediamine à 1 M, est à son tour déterminée et calculée selon l'équation (22), avec t_2 correspondant au temps d'écoulement du témoin :

$$V_2 = t_2 \times (k_1) \quad (22)$$

La viscosité relative η_{rel} (Equation (23)) de l'échantillon de cellulose microcristalline est déterminée par le rapport des viscosités cinématiques V_1 (Equation (21)) et V_2 (Equation (22)). Elle devient donc le rapport du temps d'écoulement t_1 de la solution de cellulose et du temps t_2 du solvant :

$$\eta_{rel} = \frac{t_1}{t_2} \quad (23)$$

La viscosité intrinsèque η_c est ensuite déterminée par extrapolation, en utilisant la table de viscosité intrinsèque (Annexe 1). Le degré de polymérisation (DP) est calculé d'après la formule (24) :

$$DP = \frac{95 \times \eta_c \times 100}{m \times (100 - b)} \quad (24)$$

où m est la masse (g) de la prise d'essai et b est la valeur obtenue lors de la perte à la dessiccation (%).

I.2. Amidon soluble

1.2.a) Proportion amylose et amylopectine

0,1 g d'amidon de pomme de terre sont dispersés dans 100 mL d'eau distillée, puis agités et portés à ébullition pendant 5 minutes afin d'obtenir une solution limpide. Le mélange est refroidi puis ajusté à 100 mL avec de l'eau distillée. Ceci constitue une solution stocke d'amidon à 1 mg/mL.

Le réactif d'iode est obtenu à partir de 0,2 g de I_2 dissous dans 100 mL d'une solution de KI à 2% (poids / volume) dans HCl à 0,1 N. Une série de 10 échantillons est préparée à partir de ces deux solutions selon le Tableau 33.

Tableau 33. Composition des solutions étalons pour la courbe d'étalonnage (amylose / amylopectine).

Réactif	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Amidon (mL)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
I_2 / KI (mL)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H ₂ O	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5	9,4	9,3	9,2	9,1	9,0	8,9

1.2.b) Sucres totaux

1 g d' α -D-glucose est solubilisé dans 100 mL d'eau distillée (solution à 10 mg/mL). Une courbe d'étalonnage est établie à partir de cinq solutions étalons composées d' α -D-glucose et d'une solution aqueuse de phénol à 5% (poids / volume), préparées selon les indications du Tableau 34.

Tableau 34. Composition des solutions étalons pour le dosage des sucres totaux.

Réactif	0	1	2	3	4	5
α -D-glucose (mL)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
H ₂ O (mL)	2,5	2,4	2,3	2,2	2,1	2,0
Phénol à 5% (mL)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
H ₂ SO ₄ (mL)	2	2	2	2	2	2
100°C	15 minutes					
Obscurité	15 minutes					

1.2.c) Sucres réducteurs

1 g d' α -D-glucose est solubilisé dans 100 mL d'eau distillée (solution à 10 mg/mL).

Le réactif au DNS est préparé selon la méthode suivante. Une solution 1, constituée de 2 g de DNS dispersés dans 40 mL d'eau distillée, et une solution 2, obtenue par la dissolution de 3,2 g d'hydroxyde de sodium dans 30 mL d'eau distillée, sont mélangées. Puis 60 g de tartrate double de sodium et de potassium sont ajoutés à ce mélange. La dissolution du mélange peut nécessiter un léger chauffage, puis le volume est ajusté à 100 mL avec de l'eau distillée. Une courbe d'étalonnage est établie à partir de cinq solutions étalons composées d' α -D-glucose et du réactif au DNS, préparées selon les indications du Tableau 35.

Tableau 35. Composition des solutions étalons pour le dosage des sucres réducteurs.

Réactif	0	1	2	3	4	5
α -D-glucose (mL)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
H ₂ O (mL)	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5
Réactif au DNS (mL)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
100°C	8 minutes					

II. Degré de substitution

II.1. RMN-¹H

Pour toutes les formules mathématiques ci-après, les abréviations suivantes sont utilisées :

- DS = degré de substitution total du composé
- I_{CH_3} = intégration des protons du groupement méthyle terminal du substituant
- $I_{\text{CH=CH}}$ = intégration des protons éthyléniques
- $I_{(\text{CH}_2)_2}$ = intégration des protons des groupements méthylènes du maléate
- $I_{\text{sucré}}$ = intégration des protons d'une unité glucose

La valeur du DS des esters polysaccharidiques s'obtient en faisant le rapport de l'intégration des protons d'un groupement spécifique sur celle des protons d'une unité glucose ($I_{\text{sucré}}$).

Selon la nature du substituant greffé sur l'amidon, la détermination du degré de substitution varie. Le Tableau 36 regroupe les équations (25), (26) et (27) utilisées pour le calcul du DS en fonction du dérivé polysaccharidique considéré.

Tableau 36. Détermination des DS de quelques dérivés polysaccharidiques par RMN-¹H.

Produit	Equation	Condition	Référence
Esters gras de cellulose	$DS = \frac{I_{\text{CH}_3}/3}{I_{\text{sucré}}/7}$ (25)	$I_{\text{CH}_3} = 3$	210
Acétate d'amidon	$DS = \frac{I_{\text{CH}_3}/3}{I_{\text{sucré}}/7}$ (25)	$I_{\text{CH}_3} = 3$	210
Maléate d'amidon	$DS = \frac{I_{\text{CH=CH}}/2}{I_{\text{sucré}}/7}$ (26)	$I_{\text{CH=CH}} = 2$	211
Succinate d'amidon	$DS = \frac{I_{(\text{CH}_2)_2}/4}{I_{\text{sucré}}/7}$ (27)	$I_{(\text{CH}_2)_2} = 4$	-

²¹⁰ R.L. Shogren, *Carbohydr. Polym.*, **2003**, *52*, 319-326.

²¹¹ M. Elomaa, T. Asplund, P. Soininen, R. Laatikainen, S. Peltonen, S. Hyvarinen, A. Urtti, *Carbohydr. Polym.*, **2004**, *57*, 261-267.

II.2. Volumétrie

Pour les amidons sulfopropyle et sulfobutyle, la spectroscopie RMN-¹H ne permet pas de déterminer les valeurs de DS. Une méthode par volumétrie est alors utilisée pour ces dérivés. Cette méthode est inspirée des dosages par volumétrie pour la détermination des DS d'esters celluloses.

Les amidons sulfopropyle et sulfobutyle sont dissous dans 7,5 mL de soude à 0,1 N, puis la soude en excès est dosée en retour par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N à l'aide d'un titrimètre pH-métrie automatique 702 SM Titrimo.

Pour toutes les formules mathématiques ci-après, les abréviations suivantes sont utilisées :

- [HCl] = concentration de la solution d'acide chlorhydrique (mol/L)
- [NaOH] = concentration de la solution de soude (mol/L)
- m = masse de l'échantillon dosé (g)
- M_{UG} = masse molaire d'une unité glucidique (g/mol)
- M_{RSO₃⁻} = masse molaire de la chaîne sulfopropyle ou sulfobutyle greffée (g/mol)
- M_{US} = masse molaire d'une unité glucidique substituée (g/mol)
- n_{RSO₃⁻} = nombre de moles de fonctions sulfonates (mol)
- n_{US} = nombre de moles d'unité glucidique substituée (mol)
- n_{soude} = nombre de moles de soude (mol)
- V_{HCl} = volume d'acide chlorhydrique ajouté à l'équivalence (L)
- V_{NaOH} = volume de soude introduit au départ (L)

Le nombre de moles de dérivés sulfonés correspond au nombre de moles de soude ayant réagi (équation (28)) :

$$n_{\text{RSO}_3^-} = n_{\text{soude}} = V_{\text{HCl}} \times [\text{HCl}] - V_{\text{NaOH}} \times [\text{NaOH}] \quad (28)$$

D'après la définition du DS (nombre de moles de substituants greffés par unité glucose), la formule de calcul (29) est la suivante :

$$\text{DS} = \frac{n_{\text{RSO}_3^-}}{n_{\text{US}}}, \text{ d'où } \text{DS} = \frac{n_{\text{RSO}_3^-} \times M_{\text{US}}}{m} \quad (29)$$

Cependant, la masse molaire moyenne de l'unité glucose substituée est conditionnée par la valeur du DS selon l'équation (30) :

$$M_{US} = M_{UG} + DS \times M_{\text{RSO}_3^-} \quad (30)$$

En combinant l'équation (30) et l'équation (29), l'expression (31) du DS devient :

$$DS = \frac{M_{UG}}{\frac{m}{n_{\text{RSO}_3^-}} - M_{\text{RSO}_3^-}} \quad (31)$$

III. Tests biologiques *in vitro*

III.1. Immersion dans le SBF

Le liquide corporel, souvent nommé SBF (Simulated Body Fluid) ou solution Kokubo, est obtenu en dissolvant un mélange de sels (NaCl ; NaHCO₃ ; KCl ; K₂HPO₄,3H₂O ; MgCl₂,6H₂O ; Na₂SO₄) dans de l'eau distillée. Le pH du mélange est ajusté à 7,4 avec du tris-hydroxyméthylaminométhane et de l'acide chlorhydrique (1M), à une température de 37°C.

L'échantillon de laurate de cellulose testé est immergé dans le SBF pendant des périodes de 2 jours à 6 mois, dans une étuve à 37°C .

III.2. Tests biologiques *in vitro*

III.2.a) Préparation des cellules testées

Les tests biologiques *in vitro* réalisés dans cette étude ont été menés selon la norme ISO 10993-5/EN 30993-5. Les cellules utilisées dans ces tests appartiennent à une lignée cellulaire pour une meilleure reproductibilité. Différents types de cellules sont utilisés selon les tests biologiques effectués. Pour les tests des clones, il s'agit de cellules épithéliales embryonnaires (L132) provenant de poumons humains. Pour les tests de prolifération et de vitalité cellulaire, des fibroblastes (NIH3T3) et des ostéoblastes (MC3T3) de souris seront utilisés.

Les cellules sont cultivées dans le milieu de culture suivant :

- 45% de milieu essentiel minimum alpha avec glutamax, contenant du rouge de phénol (Annexe 2)
- 45% de milieu essentiel minimum modifié Dulbecco (Dulbecco's Modified Eagle Medium, DMEM) contenant du rouge de phénol (Annexe 3)
- 10% de sérum de vœu fœtal (Newborn Calf Serum, NCS)
- un antibiotique (Gentamycine, 50 µg/mL)
- un antifongique (Amphotéricine B, 1 µg/mL)

Les cellules sont mises en culture à la concentration de 2000 cellules/cm². Elles sont cultivées à 37°C en atmosphère humide (100%) et en présence de CO₂ (5%), grâce à une étuve Sanyo IR Sensor.

III.2.b) Cytotoxicité

La cytotoxicité du laurate de cellulose (DS = 2,8) est évaluée par la méthode du clonage. Environ 300 cellules sont déposées dans une boîte de Pétri de 50 mm de diamètre, en présence ou non du composé étudié sous forme de poudre, dans un volume total de 5mL de milieu de culture. Les essais portent sur des concentrations croissantes de poudre : 0,25, 50, 100, 200 et 400 µg/mL, réalisées en triplette. Les résultats sont obtenus pour une moyenne de quatre séries de tests au minimum. La période d'incubation est de 7 jours, sous immobilisation complète à 37°C et en présence de 5% de CO₂. En fin de test, les boîtes sont colorées avec le cristal violet. Après séchage, les colonies sont comptées manuellement sous une loupe binoculaire (grossissement : x 100), tout en écartant les clones contenant moins de 25-30 cellules.

La survie des cellules exposées est calculée par rapport aux cultures témoins (100%), et permet d'établir la concentration létale 50% (LC50). Pour cela, des taux de culture contrôle et culture exposée sont calculés selon les équations (32) et (33).

$$\text{Culture contrôle C : } X_C(\%) = \frac{\text{nombre de colonies} \times 100}{\text{nombre de cellulesensemencées}} \quad (32)$$

$$\text{Culture exposée E : } X_E(\%) = \frac{\text{nombre de colonies} \times 100}{\text{nombre de cellulesensemencées}} \quad (33)$$

III.2.c) Prolifération cellulaire

Avant chaque ensemencement de cellules, chaque face d'échantillon est stérilisée par irradiation Ultraviolet (UV) pendant 15 minutes.

Les cellules sont ensemencées dans des plaques multipuits (15 mm de diamètre/puits), et sur trois supports distincts : deux témoins négatifs, l'un représenté par le fond des puits en polystyrène (Tissue Culture Polystyrene, TCPS) et l'autre par des pastilles en ThermanoxTM, le dernier support est le matériau testé. Un test complet est constitué de six séries de tests, chacun d'entre eux étant réalisé en triplette. Approximativement 10000 cellules sont déposées par puits, contenant chacun 1 mL de milieu de culture, et sont incubées à 37°C sous une atmosphère humide contenant 5% de CO₂ sans changement de milieu de culture.

Après 3 et 6 jours d'incubation, les cellules sont détachées des supports à l'aide d'une solution de trypsine/acide éthylènediamine tétracétique (EDTA). La suspension cellulaire est

recupérée et ajustée à 8 mL à l'aide d'une solution isotonique, puis les cellules sont comptées trois fois par puits.

Le taux de prolifération du matériau testé, exprimé en pourcentage, est le rapport entre le nombre de cellules sur l'échantillon et celui sur les témoins (TCPS et Thermanox™).

III.2.d) Vitalité cellulaire

La vitalité cellulaire est déterminée par la méthode du bleu Alamar, basée sur la fluorescence des cellules vivantes. Pour ces essais, les cellules sontensemencées dans les mêmes conditions opératoires que pour les tests de prolifération cellulaire. Le test est réalisé juste avant le comptage cellulaire à 3 et 6 jours.

Le milieu de culture est remplacé par 0,5 mL de solution de bleu Alamar, diluée à 10% dans le milieu de culture. Après 3 heures d'incubation, 0,2 mL de solution de chaque puits sont transférés dans une nouvelle plaque multipuits, en prenant soin de les préserver de la lumière. Les mesures de fluorescence sont réalisées avec un lecteur de fluorescence à $\lambda = 560$ nm. Chaque mesure est réalisée deux fois.

La vitalité cellulaire d'un matériau est exprimée en pourcentage par rapport aux valeurs obtenues lors des tests témoins (TCPS et Thermanox™).

D. SYNTHESES

Pour l'ensemble des synthèses décrites ci-après, le nombre d'équivalents (éq.) est déterminé par rapport à une unité glucose (masse molaire = 162,14 g/mol). Il est donc dépendant de la quantité de matière polysaccharidique introduite dans le milieu réactionnel :

$$1 \text{ éq.} = \frac{m_{\text{polysaccharide}}}{162,14} \quad (10)$$

I. Synthèse des esters celluloses

I.1. Dissolution de la cellulose

134 g de LiCl sont dissous dans 2 L de DMAc sous agitation à 70°C. La solution ainsi préparée est à 6,7% (poids / volume).

44-45 g de cellulose sont mis en suspension 30 minutes dans 150 mL de méthanol puis filtrés sur büchner. La cellulose est ensuite agitée dans 150 mL de DMAc durant 30 minutes, et de nouveau filtrée sur büchner. Le polysaccharide ainsi traité est ensuite ajouté à la solution de LiCl/DMAc, le tout est agité 12 heures à 70°C. La solution mère de cellulose ainsi obtenue a une concentration de 20 g/L.

I.2. Casting

10 g d'esters celluloses sont dissous dans 100 mL de chloroforme, filtrés puis versés dans un moule à fond plat (20 cm x 20 cm). Le solvant s'évapore à température ambiante et pression atmosphérique, puis au bout de 12 heures un film d'esters celluloses est obtenu.

I.3. Acylation de la cellulose

	R	Nom
	-H <i>ou</i> -CO-(CH ₂) ₆ -CH ₃	Caprylate
	-H <i>ou</i> -CO-(CH ₂) ₈ -CH ₃	Caprate
	-H <i>ou</i> -CO-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	Laurate
	-H <i>ou</i> -CO-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	Myristate
	-H <i>ou</i> -CO-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	Palmitate
	-H <i>ou</i> -CO-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	Stéarate
	-H <i>ou</i> -CO-(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₃	Oléate

6,6 g de DMAP (55,5 mmol, 3 éq.) sont dissous dans 3 g de cellulose (18,5 mmol ; 150 mL solution mère ; 1 éq.), puis le chlorure d'acide gras (37 à 166,5 mmol ; 8,3 à 54,5 mL ; 2 à 9 éq.) est ajouté au mélange. L'activation de la cellulose se fait par chauffage classique (3 heures à 180°C).

Ensuite, le mélange réactionnel est versé dans 300 mL de méthanol pour précipiter l'ester cellulosique, puis filtré. Le solide blanc récupéré est purifié par des étapes successives de solubilisation – précipitation, respectivement dans 100 mL de chloroforme et 300 mL de méthanol, filtré et séché à température ambiante et pression atmosphérique.

- **Esters cellulosiques saturés** (*du caprylate au stéarate de cellulose*)

Les esters cellulosiques saturés se présentent sous la forme d'un solide blanc (45% < Gain massique < 345%).

IR-TF : 3400 cm⁻¹ (O-H élongation) ; 2800-2900 cm⁻¹ (C-H élongation symétrique et antisymétrique) ; 1740 cm⁻¹ (O-C=O élongation) ; 720 cm⁻¹ (-(CH₂)₄- torsion).

RMN-¹H : δ ppm (CDCl₃) 0,89 (3H, t, J = 6,3 Hz) -CH₃ ; 1,26 (2nH, m) -(CH₂)_n- ; 1,60 (2H, m) -CH₂-C-C=O ; 2,34 (2H, m) -CH₂-C=O ; 3,00-5,00 (7H, m) H_{sucre}.

- **Esters cellulosiques insaturés (oléates de cellulose)**

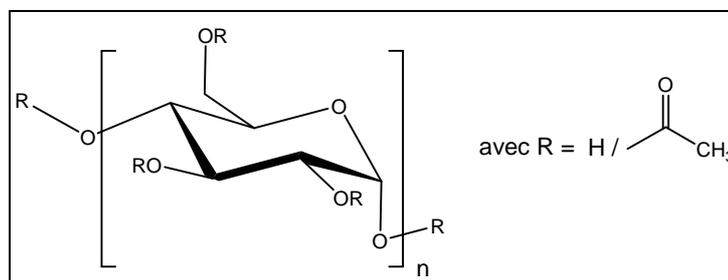
Les oléates de cellulose se présentent sous la forme d'un solide blanc (142% < Gain massique < 333%).

IR-TF: 3400 cm^{-1} (O-H élongation) ; 3010 cm^{-1} (=C-H élongation) ; 2800-2900 cm^{-1} (C-H élongation symétrique et antisymétrique) ; 1740 cm^{-1} (O-C=O élongation) ; 1630 cm^{-1} (C=C élongation) ; 720 cm^{-1} (-(CH₂)₄- torsion).

RMN-¹H: δ ppm (CDCl₃) 0,89 (3H, t, J = 6,3 Hz) -CH₃ ; 1,26 (2nH, m) -(CH₂)_n- ; 1,60 (2H, m) -CH₂-C-C=O ; 2,02 (2H, m) -CH₂-C=C-CH₂- ; 2,34 (4H, m) -CH₂-C=O ; 3,00-5,00 (7H, m) H_{sucré} ; 5,35 (2H, m) -CH=CH-.

II. Synthèse des dérivés d'amidon

II.1. Acétate d'amidon



20 g d'amidon (1 éq.) et l'anhydride acétique (1 ou 2 éq.) sont agités pendant 5 minutes, puis 2 mL d'une solution de soude à 50% sont ajoutés. La température du milieu réactionnel est portée à 120°C pendant 2 heures. Le produit final est obtenu par précipitation dans l'eau froide, filtré, lavé à l'eau froide jusqu'à pH > 5 (filtrat), puis lyophilisé.

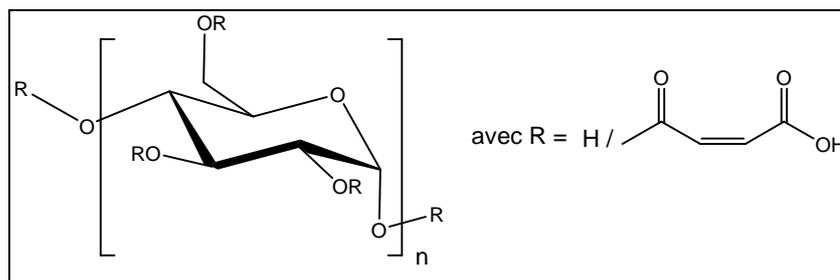
- Acétate d'amidon

L'acétate d'amidon se présente sous la forme d'un solide blanc (Rendement = 99%).

IR-TF : 3400 cm^{-1} (O-H élongation) ; 2800-2900 cm^{-1} (C-H élongation symétrique et antisymétrique) ; 1740 cm^{-1} (O-C=O élongation).

RMN- ^1H : δ ppm (D_2O) 1,9-2,1 (3H, m) $-\text{CH}_3$; 3,50-5,30 (7H, m) $\text{H}_{\text{sucrose}}$.

II.2. Maléate d'amidon



20 g d'amidon (1 éq.) et l'anhydride maléique (1 ou 2 éq.) sont agités pendant 5 minutes, puis 2 mL d'une solution de soude à 50% sont ajoutés. La température du milieu réactionnel est portée à 80°C pendant 2 heures. Le produit final est récupéré par précipitation à l'eau froide, filtré et lavé à l'eau froide jusqu'à pH > 5 (filtrat), puis lyophilisé.

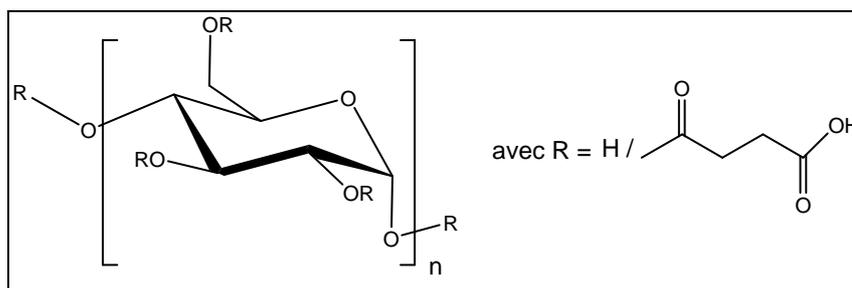
- Maléate d'amidon

Le maléate d'amidon se présente sous la forme d'un solide blanc (Rendement = 99%).

IR-TF: 3400 cm^{-1} (O-H élongation) ; 3010 cm^{-1} (=C-H élongation) ; 2800-2900 cm^{-1} (C-H élongation symétrique et antisymétrique) ; 1740 cm^{-1} (O-C=O élongation) ; 1630 cm^{-1} (C=C élongation).

RMN-¹H: δ ppm (D_2O) 3,50-5,30 (7H, m) $\text{H}_{\text{sucré}}$; 5,90 (1H, d, J = 11,4 Hz) -CO-CH= ; 6,50 (1H, d, J = 11,4 Hz) -CH=COOH.

II.3. Succinate d'amidon



20 g d'amidon (1 éq.) sont dissous dans 30 mL d'eau distillée et 1,2 g de soude en pastilles. Après une agitation pendant 5 minutes à 80°C, l'anhydride succinique (1 ou 2 éq.) est ajouté. Le mélange réactionnel est agité à 80°C durant 4 heures. Le produit est obtenu par précipitation au méthanol, filtré et lyophilisé.

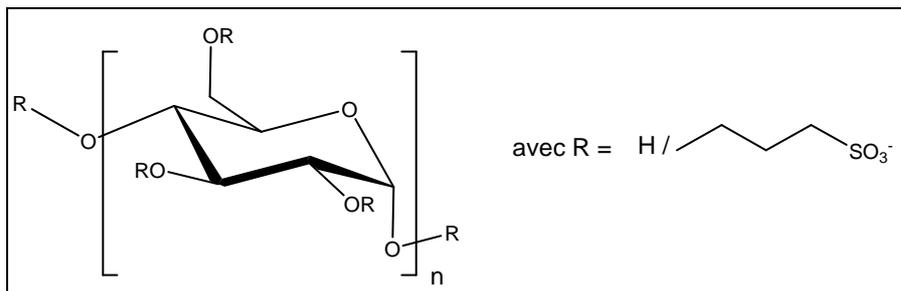
- Succinate d'amidon

Le succinate d'amidon se présente sous la forme d'un solide jaune (Rendement = 90%).

IR-TF : 3400 cm^{-1} (O-H élongation) ; 2800-2900 cm^{-1} (C-H élongation symétrique et antisymétrique) ; 1740 cm^{-1} (O-C=O élongation).

RMN-¹H : δ ppm (D_2O) 2,50 (2H, m) $-\text{CH}_2-\text{COOH}$; 2,60 (2H, m) $-\text{CO}-\text{CH}_2-$; 3,50-5,30 (7H, m) $\text{H}_{\text{sucrose}}$.

II.4. Amidon sulfopropyle



Une solution de soude (30%, 2 éq.) est ajoutée goutte à goutte à une suspension d'amidon (20 g, 1 éq.) dans de l'isopropanol (8 mL/g amidon) et de l'eau distillée (0,9 mL/g amidon). Le mélange réactionnel est agité à 45°C pendant une heure, puis la 1,3-propanesultone (2 ou 4 éq.), dissoute dans de l'acétone (1 mL/g sultone), est ajoutée. La suspension est agitée à 45°C durant 6 heures, puis à température ambiante durant 12 heures. Le produit est récupéré par précipitation au méthanol (15 mL/g amidon), et neutralisé avec de l'acide acétique. Il est ensuite filtré, lavé avec du méthanol et séché à température ambiante.

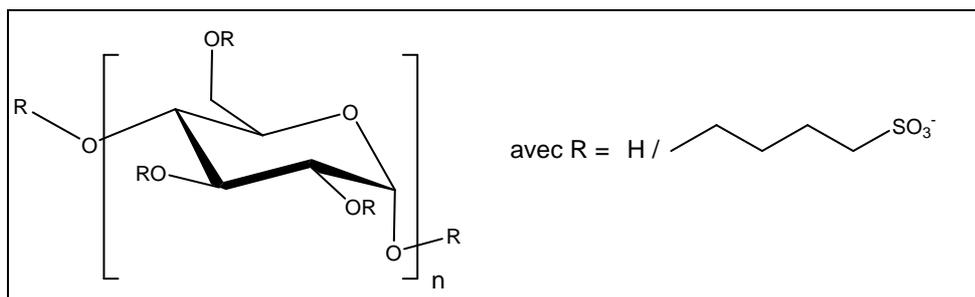
- **Amidon sulfopropyle**

L'amidon sulfopropyle se présente sous la forme d'un solide jaune (Rendement = 70%).

IR-TF : 3400 cm⁻¹ (O-H élongation) ; 2800-2900 cm⁻¹ (C-H élongation symétrique et antisymétrique) ; 1380-1347 cm⁻¹ (-S=O valence des sulfonates) ; 1193-1170 cm⁻¹ (SO₃H/SO₃⁻ élongation antisymétrique) ; 1040 cm⁻¹ (SO₃H/SO₃⁻ élongation symétrique).

RMN-¹H : δ ppm (D₂O) 1,90 (2H, m) -O-C-CH₂-C-S ; 2,86 (2H, m) -CH₂-S ; 3,50-5,30 (7H, m) H_{sucré} ; 4,33 (2H, m) -CH₂-O.

II.5. Amidon sulfobutyle



Une solution de soude (30%, 2 éq.) est ajoutée goutte à goutte à une suspension d'amidon (20 g, 1 éq.) dans de l'isopropanol (8 mL/g amidon) et de l'eau distillée (0,9 mL/g amidon). Le mélange réactionnel est agité à 45°C pendant une heure, puis la sultone 1,4-butanesultone (2 ou 4 éq.), dissoute dans de l'acétone (1 mL/g sultone), est ajoutée. La suspension est agitée à 45°C durant 6 heures, puis à température ambiante durant 12 heures. Le produit est récupéré par précipitation au méthanol (15 mL/g amidon), et neutralisé avec de l'acide acétique. Il est ensuite filtré, lavé avec du méthanol et séché à température ambiante.

- **Amidon sulfobutyle**

L'amidon sulfobutyle se présente sous la forme d'une huile brune (Rendement = 70%).

IR-TF : 3400 cm^{-1} (O-H élongation) ; 2800-2900 cm^{-1} (C-H élongation symétrique et antisymétrique) ; 1380-1347 cm^{-1} (-S=O valence des sulfonates) ; 1193-1170 cm^{-1} ($\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$ élongation antisymétrique) ; 1040 cm^{-1} ($\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$ élongation symétrique).

RMN- ^1H : δ ppm (D_2O) 1,90 (2H, m) $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}$; 2,86 (2H, m) $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{S}$; 3,33 (2H, m) $-\text{CH}_2-\text{S}$; 3,50-5,30 (7H, m) $\text{H}_{\text{sucrose}}$; 4,34 (2H, m) $-\text{CH}_2-\text{O}$.

ANNEXES

ANNEXE 1 : TABLE DE LA VISCOSITE INTRINSEQUE (η_c) EN FONCTION DE LA VALEUR DE LA VISCOSITE RELATIVE (η_{rel}).

 η_c

η_{rel}	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,1	0,098	0,106	0,115	0,125	0,134	0,143	0,152	0,161	0,170	0,180
1,2	0,189	0,198	0,207	0,216	0,225	0,233	0,242	0,250	0,259	0,268
1,3	0,276	0,285	0,293	0,302	0,310	0,318	0,326	0,334	0,342	0,350
1,4	0,358	0,367	0,375	0,383	0,391	0,399	0,407	0,414	0,422	0,430
1,5	0,437	0,445	0,453	0,460	0,468	0,476	0,484	0,491	0,499	0,507
1,6	0,515	0,522	0,529	0,536	0,544	0,551	0,558	0,566	0,573	0,580
1,7	0,587	0,595	0,602	0,608	0,615	0,622	0,629	0,636	0,642	0,649
1,8	0,656	0,663	0,670	0,677	0,683	0,690	0,697	0,704	0,710	0,717
1,9	0,723	0,730	0,736	0,743	0,749	0,756	0,762	0,769	0,775	0,782
2,0	0,788	0,795	0,802	0,809	0,815	0,821	0,827	0,833	0,840	0,846
2,1	0,852	0,858	0,864	0,870	0,876	0,882	0,888	0,894	0,900	0,906
2,2	0,912	0,918	0,924	0,929	0,935	0,941	0,948	0,953	0,959	0,965
2,3	0,971	0,976	0,983	0,988	0,994	1,000	1,006	1,011	1,017	1,022
2,4	1,028	1,033	1,039	1,044	1,050	1,056	1,061	1,067	1,072	1,078
2,5	1,083	1,089	1,094	1,100	1,105	1,111	1,116	1,121	1,126	1,131
2,6	1,137	1,142	1,147	1,153	1,158	1,163	1,169	1,174	1,179	1,184
2,7	1,190	1,195	1,200	1,205	1,210	1,215	1,220	1,225	1,230	1,235
2,8	1,240	1,245	1,250	1,255	1,260	1,265	1,270	1,275	1,280	1,285
2,9	1,290	1,295	1,300	1,305	1,310	1,314	1,319	1,324	1,329	1,333
3,0	1,338	1,343	1,348	1,352	1,357	1,362	1,367	1,371	1,376	1,381
3,1	1,386	1,390	1,395	1,400	1,405	1,409	1,414	1,418	1,423	1,427
3,2	1,432	1,436	1,441	1,446	1,450	1,455	1,459	1,464	1,468	1,473
3,3	1,432	1,436	1,441	1,446	1,450	1,455	1,459	1,464	1,468	1,473
3,4	1,477	1,482	1,486	1,491	1,496	1,500	1,504	1,508	1,513	1,517
3,5	1,521	1,525	1,529	1,533	1,537	1,542	1,546	1,550	1,554	1,558
3,6	1,604	1,608	1,612	1,617	1,621	1,625	1,629	1,633	1,637	1,642
3,7	1,646	1,650	1,654	1,658	1,662	1,666	1,671	1,675	1,679	1,683
3,8	1,687	1,691	1,695	1,700	1,704	1,708	1,712	1,715	1,719	1,723
3,9	1,727	1,731	1,735	1,739	1,742	1,746	1,750	1,754	1,758	1,762
4,0	1,765	1,769	1,773	1,777	1,781	1,785	1,789	1,792	1,796	1,800
4,1	1,804	1,808	1,811	1,815	1,819	1,822	1,826	1,830	1,833	1,837
4,2	1,841	1,845	1,848	1,852	1,856	1,859	1,863	1,867	1,870	1,874
4,3	1,878	1,882	1,885	1,889	1,893	1,896	1,900	1,904	1,907	1,911
4,4	1,914	1,918	1,921	1,925	1,929	1,932	1,936	1,939	1,943	1,946
4,5	1,950	1,954	1,957	1,961	1,964	1,968	1,971	1,975	1,979	1,982
4,6	1,986	1,989	1,993	1,996	2,000	2,003	2,007	2,010	2,013	2,017
4,7	2,020	2,023	2,027	2,030	2,033	2,037	2,040	2,043	2,047	2,050
4,8	2,053	2,057	2,060	2,063	2,067	2,070	2,073	2,077	2,080	2,083
4,9	2,087	2,090	2,093	2,097	2,100	2,103	2,107	2,110	2,113	2,116
5,0	2,119	2,122	2,125	2,129	2,132	2,135	2,139	2,142	2,145	2,148
5,1	2,151	2,154	2,158	2,160	2,164	2,167	2,170	2,173	2,176	2,180
5,2	2,183	2,186	2,190	2,192	2,195	2,197	2,200	2,203	2,206	2,209
5,3	2,212	2,215	2,218	2,221	2,224	2,227	2,230	2,233	2,236	2,240
5,4	2,243	2,246	2,249	2,252	2,255	2,258	2,261	2,264	2,267	2,270
5,5	2,273	2,276	2,279	2,282	2,285	2,288	2,291	2,294	2,297	2,300
5,6	2,303	2,306	2,309	2,312	2,315	2,318	2,320	2,324	2,326	2,329
5,7	2,332	2,335	2,338	2,341	2,344	2,347	2,350	2,353	2,355	2,358
5,8	2,361	2,364	2,367	2,370	2,373	2,376	2,379	2,382	2,384	2,387
5,9	2,390	2,393	2,396	2,400	2,403	2,405	2,408	2,411	2,414	2,417

η_c

η_{rel}	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	2,419	2,422	2,425	2,428	2,431	2,433	2,436	2,439	2,442	2,444
6,1	2,447	2,450	2,453	2,456	2,458	2,461	2,464	2,467	2,470	2,472
6,2	2,475	2,478	2,481	2,483	2,486	2,489	2,492	2,494	2,497	2,500
6,3	2,503	2,505	2,508	2,511	2,513	2,516	2,518	2,521	2,524	2,526
6,4	2,529	2,532	2,534	2,537	2,540	2,542	2,545	2,547	2,550	2,553
6,5	2,555	2,558	2,561	2,563	2,566	2,568	2,571	2,574	2,576	2,579
6,6	2,581	2,584	2,587	2,590	2,592	2,595	2,597	2,600	2,603	2,605
6,7	2,608	2,610	2,613	2,615	2,618	2,620	2,623	2,625	2,627	2,630
6,8	2,633	2,635	2,637	2,640	2,643	2,645	2,648	2,650	2,653	2,655
6,9	2,658	2,660	2,663	2,665	2,668	2,670	2,673	2,675	2,678	2,680
7,0	2,683	2,685	2,687	2,690	2,693	2,695	2,698	2,700	2,702	2,705
7,1	2,707	2,710	2,712	2,714	2,717	2,719	2,721	2,724	2,726	2,729
7,2	2,731	2,733	2,736	2,738	2,740	2,743	2,745	2,748	2,750	2,752
7,3	2,755	2,757	2,760	2,762	2,764	2,767	2,769	2,771	2,774	2,776
7,4	2,779	2,781	2,783	2,786	2,788	2,790	2,793	2,795	2,798	2,800
7,5	2,802	2,805	2,807	2,809	2,812	2,814	2,816	2,819	2,821	2,823
7,6	2,826	2,828	2,830	2,833	2,835	2,837	2,840	2,842	2,844	2,847
7,7	2,849	2,851	2,854	2,856	2,858	2,860	2,863	2,865	2,868	2,870
7,8	2,873	2,875	2,877	2,879	2,881	2,884	2,887	2,889	2,891	2,893
7,9	2,895	2,898	2,900	2,902	2,905	2,907	2,909	2,911	2,913	2,915
8,0	2,918	2,920	2,922	2,924	2,926	2,928	2,931	2,933	2,935	2,937
8,1	2,939	2,942	2,944	2,946	2,948	2,950	2,952	2,955	2,957	2,959
8,2	2,961	2,963	2,966	2,968	2,970	2,972	2,974	2,976	2,979	2,981
8,3	2,983	2,985	2,987	2,990	2,992	2,994	2,996	2,998	3,000	3,002
8,4	3,004	3,006	3,008	3,010	3,012	3,015	3,017	3,019	3,021	3,023
8,5	3,025	3,027	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044
8,6	3,046	3,048	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,060	3,062	3,064
8,7	3,067	3,069	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085
8,8	3,087	3,089	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106
8,9	3,108	3,110	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	1,126
9,0	3,128	3,130	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,146
9,1	3,148	3,150	3,152	3,154	3,156	3,158	3,160	3,162	3,164	3,166
9,2	3,168	3,170	3,172	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186
9,3	3,188	3,190	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206
9,4	3,208	3,210	3,212	3,214	3,215	3,217	3,219	3,221	3,223	3,225
9,5	3,227	3,229	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,242	3,244
9,6	3,246	3,248	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264
9,7	3,266	3,268	3,269	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283
9,8	3,285	3,287	3,289	3,291	3,293	3,295	3,297	3,298	3,300	3,302
9,9	3,304	3,305	3,307	3,309	3,311	3,313	3,316	3,318	3,320	3,321
10	3,32	3,34	3,36	3,37	3,39	3,41	3,43	3,45	3,46	3,48
11	3,50	3,52	3,53	3,55	3,56	3,58	3,60	3,61	3,63	3,64
12	3,66	3,68	3,69	3,71	3,72	3,74	3,76	3,77	3,79	3,80
13	3,80	3,83	3,85	3,86	3,88	3,89	3,90	3,92	3,93	3,95
14	3,96	3,97	3,99	4,00	4,02	4,03	4,04	4,06	4,07	4,09
15	4,10	4,11	4,13	4,14	4,15	4,17	4,18	4,19	4,20	4,22
16	4,23	4,24	4,25	4,27	4,28	4,29	4,30	4,31	4,33	4,34
17	4,35	4,36	4,37	4,37	4,38	4,39	4,41	4,42	4,43	4,44
18	4,45	4,46	4,47	4,48	4,49	4,50	4,52	4,53	4,54	4,56
19	4,57	4,58	4,59	4,60	4,61	4,62	4,63	4,64	4,64	4,66

ANNEXE 2 : COMPOSITION DU MILIEU ESSENTIEL MINIMUM ALPHA.• ***Amino-acides (mg/L)***

L-alanine	25,00
L-arginine, HCl	126,40
L-asparagine	50,00
L-asparagine acide	30,00
L-cystine	24,02
L-cystéine, HCl, H ₂ O	100,00
L-glutamine	292,00
L-glutamine acide	75,00
L-glycine	50,00
L-histidine, HCl, H ₂ O	41,90
L-isoleucine	52,50
L-leucine	52,50
L-lysine, HCl	73,06
L-méthionine	14,90
L-phénylalanine	33,02
L-proline	40,00
L-sérine	25,00
L-thréonine	47,64
L-tryptophane	10,20
L-tyrosine	36,22
L-valine	46,90

• ***Sels et autres composants (mg/L)***

KCl	400
CaCl ₂	200
NaCl	6800
NaHCO ₃	1870
NaH ₂ PO ₄ , H ₂ O	140
MgSO ₄	98
D-glucose	1000
Pyruvate de sodium	110
Rouge de Phénol	10

• ***Vitamines (mg/L)***

Acide ascorbique (<i>C</i>)	50,00
Acide folique (<i>B9</i>)	1,00
Acide lipoïque (<i>E</i>)	0,20
D-biotine (<i>B8</i>)	0,10
Choline chlorure (<i>B4</i>)	1,00
I-inositol (<i>B7</i>)	2,00
Nicotinamide (<i>B3</i>)	1,00
D-Ca-pantothénate (<i>B5</i>)	1,00
Pyridoxal, HCl (<i>B6</i>)	1,00
Riboflavine (<i>B2</i>)	0,10
Thiamine, HCl (<i>B1</i>)	1,00
Vitamine B12	1,36

ANNEXE 3 : COMPOSITION DU MILIEU ESSENTIEL MINIMUM MODIFIE DULBECCO.

- ***Amino-acides (mg/L)***

L-arginine, HCl	84
L-cystine	48
L-glutamine	584
Glycocolle	30
L-histidine, H ₂ O	42
L-isoleucine	105
L-leucine	105
L-lysine, HCl	146
L-méthionine	30
L-phénylalanine	66
L-sérine	42
L-thréonine	95
L-tryptophane	16
L-tyrosine	72
L-valine	94

- ***Sels et autres composants (mg/L)***

KCl	400
CaCl ₂	200
NaCl	6400
NaHCO ₃	3700
NaH ₂ PO ₄ , H ₂ O	124
Fe(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	0,1
MgSO ₄ , 7H ₂ O	200
D-glucose	4500
Rouge de Phénol	15

- ***Vitamines (mg/L)***

Acide folique (B9)	4,0
Choline chlorure (B4)	4,0
I-inositol (B7)	7,2
Nicotinamide (B3)	4,0
D-Ca-pantothénate (B5)	4,0
Pyridoxal, HCl (B6)	4,0
Riboflavine (B2)	0,4
Thiamine (B1)	4,0

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

1. A. Brogniart, A.B. Pelonze, R. Dumas, Rapport interne de l'Académie Française, *Comptes Rendus*, **1839**, *8*, 302-305.
2. E.J. Vandamme, S. De Baets, A. Steinbüchel, Biopolymers. Polysaccharides I: Polysaccharides from Prokaryotes Book Description, *Wiley-VCH*, Weinheim, **2002**, *6*, 532 p.
3. J.L. Guignard, Biochimie végétale - 2^e ed., *Dunod*, Paris, **2000**, 274 p.
4. B. Montiès, Les polymères végétaux. Polymères pariétaux et alimentaires non azotés, *Bordas*, Paris, **1980**, 345 p.
5. E.S. Wilks, Industrial Polymers Handbook, *Wiley-VCH*, Weinheim, **2001**, 2367 p.
6. D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3358-3393.
7. P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, *Cornell University Press*, New York, chap.6, **1953**. 605 p.
8. M.R. Kasaai, Comparison of various solvents for determination of intrinsic viscosity and viscosimetric constants for cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *86*, 2189-2193.
9. T. Röder, B. Morgenstern, N. Schelosky, O. Glatter, Solutions of cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide studied by light-scattering methods, *Polymer*, **2001**, *42*, 6765-6773.
10. A.D. French, D.P. Miller, A. Aabloo, Miniature crystal models of cellulose polymorphs and other carbohydrates, *Int. J. Biol. Macromol.*, **1993**, *15*(1), 30-36.
11. S.D. Mansfield, C. Mooney, N.J. Saddler, Substrate and enzyme characteristics that limit cellulose hydrolysis, *Biotechnol. Prog.*, **1999**, *15*, 804-816.
12. A. Gandini, M.N. Belgacem, Monomers, polymers and composites from renewable resources, *Elsevier*, Amsterdam, **2008**, 560 p.
13. [http://www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/notesmolecules/glucides_3 .htm](http://www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/notesmolecules/glucides_3.htm).
14. A.C. O'Sullivan, *Cellulose*. the structure slowly unravels, *Cellulose*, **1997**, *4*, 173-207.
15. S. Saka, Wood and cellulosic chemistry, 2nd ed., *DNS Hon, N. Shiraishi*, **2000**, 51-81.
16. G. Champetier, L. Monnerie, Introduction à la chimie macromoléculaire, *Masson et C^{ie}*, Paris, **1969**, 737 p.
17. M. Ibrahim, W.G. Glasser, Steam-assisted biomass fractionation. III. A quantitative evaluation of the "Clean Fractionation" concept, *Bioresource Technology*, **1999**, *70*, 181-192.
18. G. Avignon, M. Delmas, Brevet : Method for producing paper pulp, lignins, sugars and acetic acid by fractionation of lignocellulosic vegetable material in formic/acetic acid medium, *US7402224*, **2008**.
19. J.H. Banoub, M. Delmas, Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, **2003**, *38*, 900-903.
20. A.J. Brown, On an acetic ferment which forms cellulose, *J. Chem. Soc.*, **1886**, *49*, 432-439.
21. R. Jonas, L.F. Farah, Production and application of microbial cellulose, *Polym. Degrad. Stabil.*, **1998**, *59*, 101-106.
22. <http://www.azonano.com/news.asp?newsID=8590>.
23. P.F. Laboureur, Brevet : Procédé de production de cellulose bactérienne à partir de matière d'origine végétale, *EP0318543*, **1989**.
24. S. Berlioz, Thèse : Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites, Université J. Fourier – Grenoble 1, *n2007GRE10260*, **2007**, 293 p.

25. M. Egal, Thèse : Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects, Ecole des Mines de Paris, *n2229*, **2006**, 245 p.
26. E. Doelker, R. Gurny, J. Schurz, A. Janosi, M. Matin, Degrees of crystallinity and polymerization of modified cellulose powders for direct tableting, *Powder Technol.*, **1987**, *52*, 207-213.
27. A Girard, Preparation and properties of hydrocellulose, *Ann. Chim. Phys.*, **1881**, *24*, 333.
28. G. Chauvelon, N. Gergaud, L. Saulnier, D. Lourdin, A. Buléon, J.F. Thibault, P. Krausz Esterification of cellulose-enriched agricultural by-products and characterization of mechanical properties of cellulosic films, *Carbohydr. Polym.* **2000**, *42*, 385-392.
29. C.L. McCormick, P.A. Callais, Derivatization of cellulose in lithium chloride and *N,N*-dimethylacetamide solutions, *Polymer*, **1987**, *28*, 2317-2323.
30. N.M. Bikales, L. Segal, Cellulose and Cellulose Derivatives, *Wiley-Interscience*, New York, **1971**, 991 p.
31. T.P. Nevell, S.H. Zeronian, Cellulose Chemistry and its Application, *Ellis Horwood*, New York, **1985**, 552 p.
32. T.R. Dawsey, Cellulosic Polymers, *Hanser Publishers*, München, **1994**, 171 p.
33. E. Sjöholm, K. Gustafsson, B. Eriksson, W. Brown, A. Colmsjö, Aggregation of cellulose in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide, *Carbohydr. Polym.*, **2000**, *41*, 153-162.
34. A.F. Turbak, R.B. Hammer, R.E. Davies, H.L. Hergert, Cellulose solvent, *Chemtech*, **1980**, *10*, 5551-5557.
35. A.L. Dupont, Cellulose in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions, *Polymer*, **2003**, *44*, 4117-4126.
36. O.A. El Seoud, G.A. Marson, G.T. Ciacco, E. Frollini, An Efficient, One-Pot Acylation of Cellulose under Homogeneous Reaction Conditions, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 882-889.
37. H. Firgo, M. Eibl, D. Eichinger, Lyocell process, *Lenzinger Ber.* **1995**, *75*, 47-50.
38. J. Callewaert, P. Claeys, F. Gevers, J. Gevers, J. Pieraerts, C. Quintelier, Y. Schmitz, G. Van der Stock, J. Van Reet, P. Vosswinkel Philippe, Brevet : Aqueous *N*-methylmorpholine-*N*-oxide solution of cellulose, *0467008*, **1995**.
39. T. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A.H. Kull, E.A. Klor, W. Koch, Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 627-631.
40. G.T. Ciacco, T.F. Liebert, E. Frollini, T.J. Heinze, Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose, *Cellulose*, **2003**, *10*, 125-132.
41. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, Comprehensive Cellulose Chemistry, *Wiley-VCH*, Weinheim, **1998**, 157 p.
42. R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Dissolution of cellulose with ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124(18)*, 4974-4975.
43. N. Timizar, *Info Chimie Magazine*, déc.2007/janv.2008, *483*, 40-45.
44. C. Cuvelier, J.F. Cabaraux, I. Dufrasne, J.L. Hornick, L. Istasse, Acides gras : nomenclature et sources alimentaires, *Ann. Méd. Vét.*, **2004**, *148*, 133-140.
45. International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry Commission on Biochemical Nomenclature, *J. Lipid Res.*, **1978**, *19*, 114-129.
46. National Research Council, Nutrient requirements of dairy cattle, 7th ed., *National Academy Press*, Washington, **2001**, 381 p.

47. <http://www.prolea.com/index.php?id=1274>.
48. E. Hatziemmanouil, Brevet : Procédé servant à raffiner des huiles végétales et additif pour ce procédé et utilisation de celles-ci en tant que produit de remplacement du carburant diesel, **EP2059579**, 2009.
49. V. Seita, V. Delaire, Y. Denolle, Brevet : Utilisation d'un ester d'alkyle d'huile de ricin en tant qu'agent de nettoyage et de dégraissage, **FR2935984**, 2010.
50. K.M. Faucher, H. Tang, P. Martakos, S.A. Herweck, T. Karwoski, A. Sullivan, G. Melville, S.E. Corbell, Brevet : Cross-linked fatty acid-based biomaterials, **WO2010042241**, 2010.
51. J.W. Hyatt, Adresse of acceptance, **J Ind. Eng. Chem.**, 1914, **6**, 158-161.
52. H. Brocannot, **Ann.**, 1833, **1**, 242-245.
53. J.D. Wilson, J. K. Hamilton, Wood cellulose as a chemical feedstock for the cellulose esters industry, **J Chem. Ed.**, 1986, **63**, 49-53.
54. O.A.C. Burhoej, Brevet : Coating medium used as wood varnish – comprises cellulose nitrate, organic solvent degradable in biofilter and alkyd resin, **DK175965**, 2004.
55. E. Fredon, Thèse : Obtention de films plastiques hydrophobes à partir de polysaccharides contenus dans les co-produits agricoles, Université de Limoges, **n2001TOU30199**, 2001, 178 p.
56. N.K. Luvena, L.I. Petrovskaya, T.I. Ezovitova, Synthesis and properties of cellulose phosphates, **Russian J. Appl. Chem.**, 2007, **80(11)**, 1923-1927.
57. J. Engelhardt, Industrial Derivatives and Commercial. Applications of Cellulose, **Carbohydr. Eur.**, 1995, **12**, 5-14.
58. K.J. Edgar, C.M. Buchanan, J.S. Debenham, P.A. Rundquist, B.D. Seiler, M.C. Shelton, D. Tindall, Advances in cellulose esters performance and application, **Prog. Polym. Sci.**, 2001, **26**, 1605-1688.
59. P.L. Granja, L. Pouységú, M. Petraud, B. de Jéso, C. Baquey, M.A. Barbosa, Cellulose phosphates as biomaterials. Synthesis and characterization of highly phosphorylated cellulose gels, **J. Appl. Polym. Sci.**, 2001, **82**, 3341-3353.
60. N. Gospodinova, A. Grelard, M. Jeannin, G.C. Chitanu, A. Carpov, V. Thiéry, T. Besson, Efficient solvent-free microwave phosphorylation of microcrystalline cellulose, **Green Chemistry**, 2002, **4**, 220-222.
61. B. Philipp, W. Wagenknecht, Cellulose sulphate half-ester. Synthesis, structure and properties, **Cellul. Chem. Technol.**, 1983, **17**, 443-459.
62. J. Einfeldt, T. Heinze, T. Liebert, A. Kwasniewski, Influence of the p-toluenesulphonylation of cellulose on the polymer dynamics investigated by dielectric spectroscopy, **Carbohydr. Polym.**, 2002, **49**, 357-365.
63. J.E. Sealey, G. Samaranayake, J.G. Todd, W.G. Glasser, Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose, **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.**, 1996, **34**, 1613-1620.
64. W.B. Horback, W.J. Myles, E.J. Wickson, Brevet : Plasticized and stabilized lower fatty ester of cellulose, **CA517545**, 1955.
65. N. Joly, Thèse : Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose, Université de Limoges, **n2003LIMO0020**, 2003, 231 p.
66. C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, M.N. Belgacem, A. Gandini, Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties, **J. Appl. Polym. Sci.**, 2006, **100(2)**, 1093-1102.
67. P. Wang, B.Y. Tao, Synthesis and characterization of long-chain fatty acid cellulose ester (FACE), **J. Appl. Pol. Sci.**, 1994, **52**, 755-761.
68. S. Thiebaud, M. E. Borredon, G. Baziard, F. Senocq, Properties of wood esterified by fatty-acid chlorides, **Bioresource Technology**, 1997, **59**, 103-107.

69. C. Vaca Garcia, M.E. Borredon, A.E. Gaset, Brevet : Procédé de transformation d'un ester gras de cellulose ou d'amidon par estérification ou transestérification d'une matière cellulosique ou amylicée à l'aide d'un réactif gras, **FR2789994**, 1999.
70. D. Samain, Brevet : Method for treating a solid material to make it hydrophobic, material obtained and uses, **EP1007202**, 2000.
71. R.G. Gordon, Brevet : Process for treating cellulose, **US4107426**, 1978.
72. A.M. Regiani, E. Frollini, G.A. Marson, G.M. Arantes, O.A. El Seoud, Some aspects of acylation of cellulose under homogeneous solution conditions, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, **37(9)**, 1357-1363.
73. K.J. Edgar, R.T. Bogan, Brevet : A direct process for the production of cellulose esters, **WO9620960**, 1996.
74. N. Joly, R. Granet, P. Branland, B. Verneuil, P. Krausz, New methods for acylation of pure and sawdust-extracted cellulose by fatty acid derivatives – Thermal and mechanical analyses of cellulose-based plastic films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **97**, 1266-1278.
75. G. Samaranayake, W.G. Glasser, Cellulose derivatives with low DS. II. Analysis of Alkanoates, *Carbohydr Polym*, 1993, **22**, 79-86.
76. B. Tosh, C.N. Saikia, Homogeneous Esterification of Fractionated Cellulose in Dimethylsulfoxide/Paraformaldehyde Solvent System: Characterization of Esterified Products, *Trends in Carbohydr. Chem.*, 1999, **4**, 55-67.
77. B. Tosh, C.N. Saikia, N.N. Dass, Homogeneous esterification of cellulose in the lithium chloride-*N,N*-dimethylacetamide solvent system: Effect of temperature and catalyst, *Carbohydr. Res.*, 2000, **27**, 345-352.
78. C.J. Malm, J.W. Hench, D.L. Kendall, G.D. Hiatt, Aliphatic Acid Esters of Cellulose. Preparation by Acid Chloride–Pyridine Procedure, *Ind. Eng. Chem.* 1951, **43**, 684-688.
79. F.J. Wotherspoon, Brevet : Higher fatty acid ester of cellulose, **CA438288**, 1946.
80. W.G. Glasser, B.K. McCartney, G. Samaranayake, Cellulose derivatives with low DS. III. The biodegradability of cellulose esters using a simple enzyme assay, *Biotechnol. Prog.* 1994, **10**, 214-219.
81. T.L. Vigo, N. Sachinvala, Deoxycelluloses and related structures, *Polym. Adv. Technol.* 1999, **10**, 311-320.
82. C. Satgé, Thèse : Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, Université de Limoges, **n2002LIMO0025**, 2002, 221 p.
83. C. Gourson, R. Benhaddou, R. Granet, P. Krausz, B. Verneuil, P. Branland, G. Chauvelon, J.F. Thibault, L. Saulnier, Valorization of maize bran to obtain biodegradable plastic films, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 3040-3045.
84. A.M. Regiani, E. Frollini, G.A. Marson, O.A. El Seoud, *Proceedings of the International Symposium on natural polymers and composites*, 1998, 235-239.
85. J. Peydecastaing, J. Bras, C. Vaca-Garcia, M.E. Borredon, N. Iftimie, M. Giurginca, A. Meghea, NIR study of chemically modified cellulosic biopolymers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, 2006, **448**, 115-122.
86. J. Bras, C. Vaca-Garcia, M.E. Borredon, W. Glasser, Oxygen and water vapor permeability of fully substituted long chain cellulose esters (LCCE), *Cellulose*, 2007, **14(3)**, 367-374.
87. C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud, M.E. Borredon, G. Gozzelino, Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide medium, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998, **75**, 315-319.
88. L.B. Genung, R.C. Mallatt, Analysis of cellulose derivatives — determination of total combined acyl in cellulose organic esters, *Ind. Eng. Chem.*, 1941, **13**, 369-374.

89. A.H. Otto, Critical situations at the determination of the degree of substitution for amylose compounds via their carbon content, *Starch/Stärke*, **1994**, *46*, 257-262.
90. C. Vaca-Garcia, M.E. Borredon, A. Gaset, Determination of the degree of substitution (DS) of mixed cellulose esters by elemental analysis, *Cellulose*, **2001**, *8*, 225-231.
91. W.G. Glasser, G. Samaranayake, Cellulose derivatives with low DS. II. Analysis of Alkanoates, *Carbohydr. Polym.*, **1993**, *22*, 79-86.
92. C.M. Buchanan, J.A. Hyatt, D.W. Lowman, Two-dimensional NMR of polysaccharides: spectral assignments of cellulose triesters, *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2750-2754.
93. A.K. Mohanty, H. Wibowo, M. Misra, L.T. Drzal, Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites, *Composites: Part A*, **2004**, *35*, 363-370.
94. T.F. Liebert, T.J. Heinze, Exploitation of reactivity and selectivity in cellulose functionalization using unconventional media for the design of products showing new superstructures, *Biomacromolecules*, **2001**, *2(4)*, 1124-1132.
95. A.K. Mohanty, H. Wibowo, M. Misra, L. T. Drzal, Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics, *Polym. Eng. Sci.*, **2003**, *43(5)*, 1151-1161.
96. H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, Matériaux polymères. Propriétés mécaniques et physiques. Principes de mise en œuvre, *Presses polytechniques et universitaires romandes*, Lausanne, **2001**, *14*, 658 p.
97. T. Morooka, M. Norimoto, T. Yamada, N. Shiraishi, Dielectric properties of cellulose acylates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, *29*, 3981-3990.
98. T. Morooka, M. Norimoto, T. Yamada, N. Shiraishi, Viscoelastic properties of cellulose acylates, *Wood Research*, **1983**, *69*, 61-70.
99. C. Vaca Garcia, G. Gozzelino, W.G. Glasser, M.E. Borredon, Dynamic mechanical thermal analysis transitions of partially and fully substituted cellulose fatty esters, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2003**, *41*, 281-288.
100. W. De Oliveira, W.G. Glasser, Multiphase materials with lignin: 13. Block copolymers with cellulose propionate, *Polymer*, **1994**, *35(9)*, 1977-1985.
101. M.R. Huang, X.G. Li, Thermal degradation of cellulose and cellulose esters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, *68*, 293-304.
102. P. Jandura, B. Riedl, B.V. Kokta, Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids, *Polym. Degrad. Stability*, **2000**, *70*, 387-394.
103. C. Satgé, R. Granet, B. Verneuil, P. Branland, P. Krausz, Synthesis and properties of biodegradable plastic films obtained by microwave-assisted cellulose acylation in homogeneous phase, *C.R. Chimie*, **2004**, *7*, 135-142.
104. N. Joly, P. Martin, L. Liénard, D. Rutot, F. Stassin, R. Granet, P. Krausz, J.P. Cavrot, Effect of degree of substitution on the mechanical and thermomechanical properties of lauroyl cellulose ester films, *e-Polymers*, **2006**, *70*, 1-9.
105. A. Memmi, R. Granet, M.A. Gahbiche, A.Kekih, A. Bakhrouf, P. Krausz, Fatty esters of cellulose from olive pomace and barley bran: improved mechanical properties by metathesis crosslinking, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *101*, 751-755.
106. D. Harris, V. Bulone, S.Y. Ding, S. Debolt, Tools for cellulose analysis in plant cell walls, *Plant Physiology*, **2010**, *153*, 420-426.
107. Codex Œnologique International, *Cellulose microcristalline*, n°SIN : 460, **2002**, *Oeno 9*.

108. A. Gaset, La lipochimie et le carbone renouvelable : une opportunité pour l'agro-industrie, *Oléagineux, Corps Gras Lipides*, **2006**, *13*, 143-151.
109. J. Lu, P. Askeland, L.T. Drzal, Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications, *Polymer*, **2008**, *49*, 1285-1296.
110. M.J. Azzopardi, L. Delattre, N. Codazzi, Brevet : Hydrophobic coating in particular for glazing sheet, *WO9918168*, **1999**.
111. D. Pasquini, M.N. Belgacem, A. Gandini, A.A. da Silva Curvelo, Surface esterification of cellulose fibers: characterization by DRIFT and contact angle measurements, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2006**, *295*, 79-83.
112. J.L. Lee, E.M. Pearce, T.K. Kwei, Side-chain crystallization in alkyl-substituted semiflexible polymers, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6877-6883.
113. J.L. Lee, E.M. Pearce, T.K. Kwei, Morphological development in alkyl-substituted semiflexible polymers, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8233-8244.
114. A.F. Klarman, A.V. Galanti, L.H. Sperling, Transition temperatures and structural correlations for cellulose triesters, *J. Polym. Sci.*, **1969**, *7*, 1513-1523.
115. K. Ogura, Y. Miyachi, H. Sobue, S. Nakamura, Infrared spectroscopic studies of polymer transitions. 4. Second-order transition of cellulose triacetate in the vicinity of 30.deg., *Die Makromol. Chem.*, **1975**, *176*, 1173-1178.
116. F. Lopez-Carrasquero, A. Martinez de Ilarduya, M. Carrillo, M.L. Arnal, E. Laredo, C. Torres, B. Mendez, A. Muller, New comb-like poly(n-alkyl itaconate)s with crystalizable side chains, *Polymer*, **2003**, *44*, 4969-4979.
117. H. Shi, Y. Zhao, X. Zhang, S. Jiang, D. Wang, C.C. Han, D. Xu, Phase transition and conformational variation of N-alkylated branched poly(ethyleneimine) comblike polymer., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 9933-9940.
118. J.E.F. Jordan, D.W. Feldeisen, A.N. Wrigley, Side-chain crystallinity. I. Heats of fusion and melting transitions on selected homopolymers having long side chains, *J. Polym. Sci.*, **1971**, *9*, 1835-1852.
119. M.G. Broadhurst, An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **1962**, *66*, 241-249.
120. J.L. Lee, E.M. Pearce, T.K. Kwei, Liquid crystallinity and side chain order in partially substituted semiflexible polymers, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 1003-1011.
121. E. Arici, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, J.H. Wendorff, Optical properties of guest host systems based on cellulose derivatives, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 2083-2090.
122. J.M. Rodriguez-Parada, R. Duran, G. Wegner, A comparative study of mesophase formation in rigid-chain polyesters with flexible side chains, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 2507-2516.
123. M. Renaud, C. Barbie, C. Augagneur, L'arthroplastie de nos jours ou l'emploi des biomatériaux en quête d'un implant idéal, *Sci. Vét. Comp.*, **1995**, *97*, 15-32.
124. D.F. Williams, Definition in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials, *Elsevier Science Publisher*, Amsterdam, **1987**, *4*, 72 p.
125. H.N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, Les polymères issus du végétal : matériaux aux propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **2006**, *10(3)*, 185-196.
126. F. Monchau-Godbille, Thèse : Elaboration et caractérisations physico-chimiques et biologiques de biocéramiques utilisées comme substituts osseux, Université de Lille 2, *n2001LIL2MT07*, **2001**, 260 p.
127. A.S. Conjat, Thèse : Contribution à l'étude des biomatériaux pour la réparation de la paroi abdominale en chirurgie, Université Claude-Bernard de Lyon, *n2001LYO1V088*, **2001**, 100 p.

128. D.P. Martin, S.F. William, Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial, *Biochem. Eng. J.*, **2003**, *16*, 97- 105.
129. I.L. Shih, M.H. Shen, Y.T. Van, Microbial synthesis of poly- ϵ -lysine and its various applications, *Bioresour. Technol.*, **2006**, *97(9)*, 1148-1159.
130. P. Teixeira, R. Oliveira, Influence of surface characteristics on the adhesion of *Alcaligenes denitrificans* to polymeric substrates, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1999**, *13(11)*, 1287-1294.
131. P. Conort, J.L. Pariente, Biomatériaux : Applications aux biomatériels complexes en urologie, *Prog. Urol.*, **2005**, *15(5)*, 953-963.
132. V. Chatal, Biomatériaux, *Dossier: Tout Savoir sur la Recherche*, **19/12/2006**, 5 p.
133. G.A. Silva, P. Ducheyne, R.L. Reis, Materials in particulate form for tissue engineering. 1. Basic concepts, *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, **2007**, *1*, 4-24.
134. R. Schmidt, Traité des matériaux - Comportement des matériaux dans les milieux biologiques, **1999**, *Presses Polytechniques et Universitaires*, Paris, 464 p.
135. J.C. Middleton, A.J. Tipton, Synthetic biodegradable polymers as medical devices, *Med. Plast. Biomater. Mag.*, mars **1998**, 30-39.
136. J.W. Liu, Q. Zhao, C.X. Wan, Research progresses on degradation mechanism *in vivo* and medical applications of polylactic acid, *Space Med. Eng.*, **2001**, *14(4)*, 308-312.
137. I. Yamaguchi, S. Itoh, M. Suzuki, M. Sakane, A. Osaka, J. Tanaka, The chitosan prepared from crab tendon I: the characterization and the mechanical properties, *Biomaterials*, **2003**, *24(12)*, 2031-2036.
138. Y. Ikada, H. Tsuji, Biodegradable polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 117-132.
139. G.H. Altman, F. Diaz, C. Jakuba, T. Calabro, R.L. Horan, J. Chen, H. Lu, J. Richmond, D.L. Kaplan, Silk-based biomaterials, *Biomaterials*, **2003**, *24(3)*, 401-416.
140. F. Villart, J.L. Pariente, P. Conort, Biological materials in Urology, *Prog. Urol.*, **2005**, *15(5)*, 985-991.
141. P. Rocher, C. Veron, M. Vert, M. Chavanaz, M. Donazzan, H.F. Hildebrand, Risques et réglementations relatifs aux matériaux utilisés en implantologie et chirurgie maxillo-faciale, *Rev. Stomatol. Chir. Maxillofac.*, **1995**, *96(4)*, 281-292.
142. K. Lovedeep, S. Jaspreet, L. Qiang, Starch: a potential biomaterial for biomedical applications - Nanomaterials and Nanosystems for Biomedical Applications, *Springer*, Dordrecht, 159 p.
143. N. Hoenich, Cellulose for medical applications: past, present and future, *BioResources*, **2006**, *1(2)*, 270-280.
144. S. Williams, D. Martin, Biopolymers. Vol. 4. Polyesters III - Applications and Commercial Products, *Wiley-VCH*, Weinheim, **2002**, 127 p.
145. O. Pillai, R. Panchagnula, polymers in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2001**, *5*, 447-451.
146. G.Q. Chen, Q. Wu, The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, *Biomaterials*, **2005**, *26*, 6565-6578.
147. D.M. Wiseman, L. Saferstein, Brevet : Bioabsorbable medical devices from oxidized polysaccharides, *WO0815879*, **1998**.
148. Chandra R., Rustig R., Biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, 1273-1335.
149. P.N. Thanki, E. Dellacherie, J.L. Six, Surface characteristics of PLA and PLGA films, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *253*, 2758-2764.
150. T. Miyamoto, S. Takahashi, H. Ito, H. Inagaki, Y. Noishiki, Tissue biocompatibility of cellulose and its derivatives, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1989**, *23*, 125-133.

151. M.P. Grooteman, M.J. Nube, J. Van Limbeek, A.J. Van Houte, M.R. Daha, J.A. Van Geelen, Biocompatibility and performance of a modified cellulosic and a synthetic high flux dialyzer. A randomized crossover comparison between cellulose triacetate and polysulphon, *ASAIO J*, **1995**, *41*, 215-220.
152. R. Robert, M. Monchi, F. Schortgen, C. Vinsonneau, K. Clabault, J. Bohé, C. Ridet, Manuel d'épuration extrarénale en réanimation, *Elsevier Masson*, Paris, **2008**, 136 p.
153. F.J. Wang, Y.Y. Yang, Z.X. Zhang, X. Zhu, T.S. Chung, S. Moochhala, Cellulose acetate membranes for transdermal delivery of scopolamine base, *Mat. Sci. Eng.*, **2002**, *20*, 93-100.
154. P.R. Rao, P.V. Diwan, Permeability studies of cellulose acetate free films for transdermal use: influence of plasticizers, *Pharm. Acta, Helv.*, **1997**, *72*, 47-51.
155. P.M. Kosaka, Y. Kawano, D.F.S. Petri, Dewetting and surface properties of ultrathin films of cellulose esters, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2007**, *316*, 671-677.
156. A. Smith, P. Nobmann, G. Henehan, P. Bourka, J. Dunne, Synthesis and antimicrobial evaluation of carbohydrate and polyhydroxylated non-carbohydrate fatty acid ester and ether derivatives, *Carbohydr. Res.*, **2008**, *343*, 2557-2566.
157. L. Adamopoulos, J. Montegna, G. Hampikian, D.S. Argyropoulos, J. Heitmann, L.A. Lucia, A simple method to tune the gross antibacterial activity of cellulosic biomaterials, *Carbohydr. Polym.*, **2007**, *69*, 805-810.
158. C. Fischbach, J. Tessmar, A. Lucke, E. Schnell, G. Schmeer, T. Blunk, A. Göpferich, Does UV irradiation affect polymer properties relevant to tissue engineering?, *Surf. Sci.*, **2001**, *491*, 333-345.
159. T. Von Woedtke, M. Schlosser, G. Urban, V. Hartmann, W.D. Jülich, P.U. Abel, L. Wilhem, The influence of antimicrobial treatments on the cytocompatibility of polyurethane biosensor membranes, *Biosensors and Biomaterials*, **2003**, *19*, 269-276.
160. T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1990**, *24*, 721-134.
161. M. Arioua, Thèse : Elaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactif, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, *n2007ISAL0078*, **2007**, 112 p.
162. M.E. Frazier, T.K. Andrews, Trace metals health and disease, *Raven Press*, New York, **1979**, 109 p.
163. AFNOR, Norme ISO 10993-5/EN 30993-5 NF S 99-505, Evaluation biologique des dispositifs médicaux – Partie 5: Essais concernant la cytotoxicité – Méthodes *in-vivo*, **1994**, 7 p.
164. M. Lampin, Thèse : Influence des propriétés physico-chimiques de polymères implantables sur leur potentiel de migration et d'adhésion cellulaire, Université de Compiègne, *n95COMP842S*, **1995**, 191 p.
165. J.C. Hornez, F. Chai, F. Monchau, N. Blanchemain, M. Descamps, H.F. Hildebrand, Biological and physico-chemical assessment of hydroxyapatite (HA) with different porosity, *Biomolecular Engineering*, **2007**, *24(5)*, 505-509.
166. M.C. Kim, T. Masuoka, Degradation properties of PLA and PHBV films treated with CO₂-plasma, *Reactive & Functional Polymers*, **2009**, *69*, 287-292.
167. G.E. Rudd, R.N. Sampson, Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, *McGraw-Hill*, New-York, **1992**, 960 p.
168. P.M. Kosaka, Y. Kawano, D.F.S. Petri, Dewetting and surface properties of ultrathin films of cellulose esters, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2007**, *316*, 671-677.
169. G. Dreux, J. Festa, Nouveau guide du béton – 7^{ème} Ed., *Eyrolles*, Paris, **1995**, 416 p.
170. Axim Italcementi Group, AximInfos Spécial Adjuvants, *Hors Série*, **2010**, 10 p.
171. F. Perche, Thèse : Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments, Université de Rouen, *n3041*, **2004**, 342 p.

172. AFNOR, NF EN 934-2, Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Partie 2 : adjuvants pour bétons - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage, **août 2009**.
173. V.S. Ramachandran, V.M. Malhotra, S. Jolicœur, N. Spiratos, Superplasticizers: Properties and Applications in Concrete, *Canmet*, Ottawa, **1998**, 404 p.
174. J. Baron, J.P. Ollivier, Les bétons: bases et données pour leur formulation, *Eyrolles*, Paris, **1996**, 522 p.
175. A. Pierre, R. Mercier, A. Froissy, J.M. Lamarche, Adsorption of cement superplasticizers onto mineral dispersions, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **1989**, *6*, 219-231.
176. P.C. Aïtcin, C. Jolicœur, J.G. MacGregor, Superplasticizers: How they Work and they Occasionally Don't, *Concrete International*, **1994**, *16*, 45-52.
177. D. Platel, Thèse : Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les priorités physico-chimiques des coulis de ciment, Université de Paris VI, *n2005PA066161*, **2005**, 170 p.
178. P.C. Aïtcin, S. Jiang, B.G. Kim, P.C. Nkinamubanzi, N. Petrov, L'interaction ciment/superplastifiant. Cas des polysulfonates, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, juillet-août **2001**, *233*, 87-98.
179. K.H. Khayat, Workability, testing, and performance of self-consolidation concrete, *ACI Materials J.*, mai-juin **1999**, *96(3)*, 346-353.
180. G.R. Trucker, Brevet : Concrete and Hydraulic Cement, *US2141569*, **1938**.
181. F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martinez-Ramirez, Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes, *Advances in Cement Research*, **2005**, *17(2)*, 77-89.
182. H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixtures, *Cement and Concrete Res.*, **1997**, *27(1)*, 37-50.
183. D.F. Zhang, B.Z. Ju, S.F. Zhang, J.Z. Yang, The study on the synthesis and action mechanism of starch succinate half ester as water-reducing agent with super retarding performance, *Carbohydr. Polym.*, **2008**, *71*, 80-84.
184. A. Maison, E. Pasquier, S. Soubrié, Fiche toxicologique INRS ED 5032, *Cortet S.A.*, Paris, **janvier 2008**, 4 p.
185. C. Comparet, Thèse : Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton, Université de Bourgogne, *n2004DIJOS051*, **2004**, 222 p.
186. M.C. Vieira, D. Klemm, L. Einfeldt, G. Albrecht, Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides, *Cem. Concr. Res.*, **2005**, *35*, 883-890.
187. Y. Xu, V. Miladinov, M.A. Hanna, Starch acetate-maleate mixed ester synthesis and characterization, *Cereal Chem.*, **2005**, *82(3)*, 336-340.
188. S. Knaus, B. Bauer-Heim, Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete, *Carbohydr. Polym.*, **2003**, *53*, 383-394.
189. Institut National Polytechnique de Toulouse, Brevet : Enrobés non bitumeux pour revêtements routiers, *FR 2933090*, **2008**.
190. G.X. Xing, S.F. Zhang, B.Z. Ju, J.Z. Zhang, Microwave-assisted synthesis of starch maleate by dry method, *Starch/Stärke*, **2006**, *58*, 464-467.
191. L. Bêlard, Thèse : Nouvelles stratégies d'hydrophobation de matériaux à base d'amidon plastifié, Université de Reims, *n2007REIMS037*, **2007**, 210 p.
192. S. Hizukuri, Y. Takeda, M. Yasuda, Multi- branched nature of amylose and the action of debranching enzymes, *Carbohydr. Polym.*, **1981**, *94(2)*, 205-213.

193. H.F. Zobel, Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review, *Starch/Stärke*, **1988**, *40(2)*, 44-50.
194. M.H. Dicko, TP Licence biochimie, *Travaux Pratiques Biochimie structurale et Enzymologie*, Université de Ouagadougou, **2006-2007**, 4-8.
195. C.E. Jarvis, J.R.L. Walker, Simultaneous, rapid, spectrophotometric determination of total starch, amylose and amylopectin, *J. Sci. Food Agric.*, **1993**, *63*, 53-57.
196. J.D. Fox, J.F. Robyt, Miniaturization of three carbohydrate analyses using a microsample plate reader, *Analytical Biochemistry*, **1991**, *195*, 93-96.
197. G.L. Miller, Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Analytical Chemistry*, **1958**, *31*, 426-428.
198. P.F.G Banfill, D.S. Swift, The effect of mixing on the rheology of cement-based materials containing high performance superplasticisers, *Annual transactions of the Nordic rheology society*, **2004**, *12*, 9-12.
199. D.M. Roy, K. Asaga, Rheological properties of cement mixes: III. The effects of mixing procedures on viscosimetric properties of mixes containing superplasticizers, *Cement and Concrete Research*, **1979**, *9*, 731-739.
200. Société Axim, Fiche Technique du Cimfluid 231, **mars 2010**.
201. V.D. Miladinov, M.A. Hanna, Starch esterification by reactive extrusion, *Industrial Crops and Products*, **2000**, *11*, 51-57.
202. J.M. Raquez, Y. Nabar, M. Srinivasan, B.Y. Shin, R. Narayan, P. Dubois, Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion, *Carbohydr. Polym.*, **2008**, *74*, 159-169.
203. A. Biswas, R.L. Shogren, S. Kim, J.L. Willett, Rapid and environmentally friendly preparation of starch esters, *Carbohydr. Polym.*, **2008**, *74*, 137-141.
204. W.H. Minkema, Brevet : Preparation of starch esters, *US2868780*, **1959**.
205. . Biswas, R.L. Shogren, S. Kim, J.L. Willett, Rapid preparation of starch maleate half-esters, *Carbohydr. Polym.*, **2006**, *64*, 484-487.
206. A. Memmi, R. Granet, Y. Champavier, P. Krausz, A highly efficient, solvent-free and energy-effective method of cellulose acetylation, *e-Polymers*, **2005**, *83*, 1-4.
207. Y. Xu, V. Miladinov, M.A. Hanna, Starch acetate-maleate mixed ester synthesis and characterization, *Cereal Chem.*, **2005**, *82(3)*, 336-340.
208. Engelskirchen, Polysaccharide-Derivate, *Georg Thieme Verlag*, Stuttgart, **1987**, 2084 p.
209. N. Roussel, P. Coussot, Ecoulements d'affaissement et d'étalement : modélisation, analyse et limites pratiques, *Revue Européenne de Génie Civil*, **2006**, *10*, 25-44.
210. S.P. Shah, M.S. Konsta-Gdoutos, Measuring, monitoring and modeling concrete propertie, *Springer*, Dordrecht, **2006**, 785 p.
211. S. Amziane, Thèse : Contribution à l'étude des matériaux cimentaires à l'état frais, Université de Bretagne Sud, *n°00069705*, **2005**, 109 p.
212. R.L. Shogren, Rapid preparation of starch esters by high temperature/pressure reaction, *Carbohydr. Polym.*, **2003**, *52*, 319-326.
213. M. Elomaa, T. Asplund, P. Soininen, R. Laatikainen, S. Peltonen, S. Hyvarinen, A. Urtili, Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, ¹H NMR and TGA/IR, *Carbohydr. Polym.*, **2004**, *57*, 261-267.