



Année Universitaire : 2011-2012

Master Sciences et Techniques : CMBA
Chimie des Molécules Bio Actives



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Développement des procédés de greffage des fonctions amines à la surface de cellulose : Comparaison des approches par plasma radiofréquence et par voie chimique

Présenté par

Ihsan LATRACHE

Encadré par:

- Pr. A. Haoudi : Professeur à la faculté des sciences et techniques de Fès
- Dr. C. Rolando : Directeur de recherche au CNRS, Université Lille I

Soutenu Le 20 Juin 2012 devant le jury composé de:

- Pr. A. Haoudi -FST Fès
- Pr. Y. Kandri Rodi - FST Fès
- Pr. F. Ouazzani Chahdi- FST Fès
- Pr. S. Chakroune - FST Fès

Stage effectué au laboratoire MSAP : Miniaturisation pour la Synthèse,
l'analyse et la Protéomique, USR CNRS 3290.
Université Lille 1-France

Dédicaces

A mes chers parents,

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

C'est à travers vos encouragements et à travers vos critiques que je me suis réalisée. J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondé en moi.

Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour. Vous résumez si bien le mot parents qu'il serait superflu d'y ajouter quelque chose.

Que Dieu tout puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie pour que vous demeuriez le flambeau illuminant mon chemin.

A tous les membres de ma famille,

Mes grands-mères, mes oncles, mes tantes, mes cousins et mes cousines qui m'ont apporté un soutien capital le long de mon séjour en France.

A mes amis (e) et mes collègues du master CMB, promotion 2012.

A tous ceux que j'aime vous êtes si nombreux je ne peux pas tous vous citer.

REMERCIEMENTS

Au Dr. **Christian Rolando**, directeur de recherche au CNRS, laboratoire MSAP, université Lille I :

Recevez, mes sincères remerciements de m'avoir accueillie dans votre équipe et laissée accéder aux matériels disponibles pour la réalisation de différentes manipulations nécessaires à notre travail.

Au Dr. **Mohammed Kadjout**, Post doctorant au laboratoire MSAP, université Lille I :

Je tiens à vous remercier pour l'encadrement de ce travail et pour tout ce que vous avez fait pour moi durant ces mois de stage. Le travail avec vous était une opportunité et une grande chance pour moi. Vous étiez toujours disponible et à l'écoute. J'ai pu apprécier votre rigueur scientifique. Je tiens enfin à vous remercier pour votre implication dans ce travail, pour votre aide, votre disponibilité, vos nombreux conseils et votre grand soutien. Je vous dois tout mon respect et ma profonde gratitude.

Au Pr. **Ahmed Mazzah**, Professeur à l'université Lille I :

Je vous remercie sincèrement pour votre disponibilité, vos encouragements et vos conseils très pertinents. Je suis très reconnaissante pour votre grande contribution pour le bon déroulement de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements au personnel de l'équipe MSAP, ils ont montré une gentillesse remarquable tout au long des mois de stage.

Au Pr. **Charafeddine Jama**, Professeur à l'université Lille I :

Je vous adresse mes sincères remerciements d'avoir mis à ma disposition les moyens techniques nécessaires pour réaliser efficacement ce travail au sein de l'école nationale supérieure de chimie de Lille.

Je remercie aussi tout le personnel du laboratoire UMET (ENSCL) sans qui ce travail n'aurait pas pu être mené à bien.

Au Pr. **Amal Haoudi**, Professeur à la faculté des sciences et techniques de Fès:

Je vous adresse professeur mes profonds remerciements pour votre encadrement. Je suis très reconnaissante des conseils que vous m'avez prodigué et de la confiance que vous m'avez témoigné tout au long de la durée de stage. Je salue tout particulièrement votre générosité à disposer votre expérience et votre temps précieux.

Au Pr. **Youssef Kandri Rodi**, Professeur à la faculté des sciences et techniques de Fès:

Je suis très sensible à l'honneur que vous me faites en acceptant de participer à ce jury.

Au Pr. **Fouad Ouazzani Chahdi**, Professeur à la faculté des sciences et techniques de Fès et responsable du Master chimie des molécules bioactives :

Je suis très touchée de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Veuillez accepter mes plus sincères remerciements pour votre présence dans ce jury et soyez assuré, Professeur, de tout mon respect et de ma profonde gratitude.

Au Pr. **Said Chakroune** Professeur à la faculté des sciences et techniques de Fès:

Mes remerciements les plus respectueux vont au Professeur Chakroune, qui m'a fait l'honneur de prendre connaissance de ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

A mes amis de laboratoire, avec qui j'ai partagé de bons moments.

SOMMAIRE

Sommaire	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
La cellulose : Aspect général	2
A-Introduction.....	3
B-Cellulose : structure et propriétés.....	4
1-Structure chimique de la cellulose.....	4
2-La solubilité de la cellulose.....	6
2-1-Les solvants non dérivatisants.....	6
2-2-Les solvants dérivatisants.....	7
Références bibliographiques 1	8
Modifications des films Cellulosiques	10
I-Accessibilité et réactivité de la cellulose.....	11
I-1-L'etherification	12
I-2-L'esterification	13
I-3-L'oxydation	15
II- Fonctionnalisation de surface par différentes méthodes.....	16
II-1-Modification de la surface par plasma hors équilibre basse pression.....	16
II-1-1-Définition générale	16
II-1-2-Réacteur plasma utilisé pour le traitement de surface des films de cellulose.....	19
II-1-3-Choix du polymère support du greffage des fonctions amines.....	20
II-2-Modification de la surface par voie chimique	21
II-2-1-Principe.....	22
II-2-2-Mode opératoire.....	23
Références bibliographiques 2.....	24
Caractérisations physico-chimiques de la surface des films de cellulose traités	27
I-Quantification des amines greffées à la surface de films de cellulose	28
I-1- Méthode de dosage à base du réactif sulfo-LC-SPDP.....	28
I-2-Méthode de dosage à l'aide du réactif 2-iminothiolane (ITL)/acide bicinchoninic (BCA).....	28
I-3-Méthode de dosage mettant en jeu les réactifs sulfo-SHPP et l'acide bicinchoninic (BCA)	29
I-4-Méthode de dosage à partir du réactif NBZ (4-nitrobenzaldéhyde).....	30
I-4-1-Principe.....	30
I-4-2-Mode opératoire.....	31
I-5-Principe de la spectrophotométrie UV-visible	31
I-6-Résultats	32
II-Caractérisation de l'énergie de surface par la méthode de l'angle de contact.....	33
II-1- Principe	33
II-2-Appareillage	33
II-3-Résultats.....	34
III-Mise en évidence des modifications chimiques de la surface du film de cellulose par	

spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	37
III-1- Principe	37
III-2-Résultats.....	38
Références bibliographiques 3	42
Conclusion.....	43

LISTE DES ABREVIATIONS

AGU	: Unité anhydroglucose
BCA	: Acide bicinchoninic
BF	: Basse fréquence
CDI	: <i>N,N</i> -carbonyldiimidazol
CH ₃ I	: Iodure de méthyle
DMAc	: <i>N,N</i> -diméthylacetamide
DMF	: <i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	: Diméthyle sulfoxyde
DP	: Degré de polymérisation
DS	: Degré de substitution
DTT	: Dithiothreitol
FTIR	: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
ITL	: 2-iminothiolane
LiCl	: Chlorure de lithium
NaH	: L'hydrure de sodium
NaOH	: Hydroxyde de sodium
NBZ	: Nitrobenzaldéhyde
NMNO	: N-méthyl-morpholine-N-oxyde
RF	: Radiofréquence
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
Sulfo-LC- SPDP	: Sulfosuccinimidyl 6-[3'-(2-pyridyldithio)-propionamido] hexanoate
Sulfo-SHPP	: Sulfosuccinimidyl-3-[4-hydroxyphenyl] propionate
TBAF	: Fluorure de tetrabutylammonium trihydraté
TEMPO	: Radical 2, 2, 6, 6-tetraméthylpiperidine-1-oxyl
THF	: Tétrahydrofurane
UV/Vis	: Spectroscopie UV/Visible
XPS	: Spectroscopie de photoélectrons X

INTRODUCTION

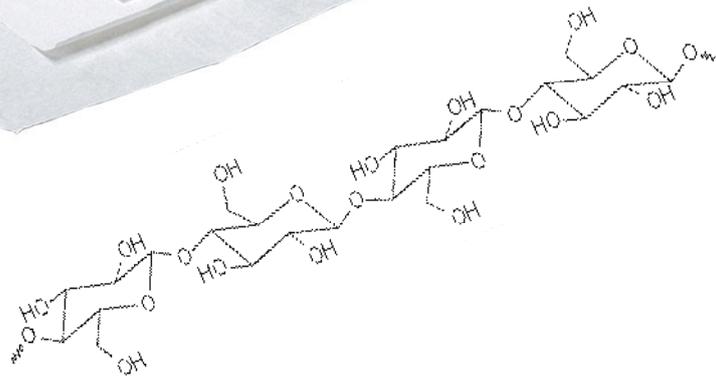
Au cours des deux dernières décennies, plusieurs équipes de recherche ont été impliquées dans différentes approches concernant la modification chimique de certains bio-polymères, afin de modifier leur caractère hydrophile ou hydrophobe, d'améliorer leurs propriétés, leur force d'adhésion avec des matrices organiques dans les matériaux composites...^[1]

La cellulose est la matière première organique la plus abondante^[2] dans la nature qui a des applications dans des domaines aussi divers que les matériaux composites : les textiles, les papeteries, les systèmes de délivrance de médicament, les produits d'hygiène et de soin personnels, etc.^[3]

Depuis qu'elle a été caractérisée en 1838^[4,5], un intérêt particulier a été porté sur ce bio-polymère peu coûteux, biodégradable et renouvelable faisant plus que jamais l'objet de très nombreuses études scientifiques. Utilisée pour sa structure, ses propriétés chimiques et physiques ainsi que les modifications susceptibles de lui apporter de nouvelles dispositions (hydrophobie, plasticité, compatibilité, etc.), la cellulose est aussi une matière première de l'industrie chimique.

C'est sur des films de ce bio-polymère que nous avons réalisé nos études. Nous avons développé deux procédés de greffage des fonctions amines sur la surface de la cellulose. Le premier greffage a été réalisé par plasma radiofréquence en utilisant un mélange de N₂/H₂ (95/5) ou NH₃/He (5/95). Le second greffage a été réalisé par voie chimique en utilisant le N,N'-carbonyldiimidazole (CDI)^[6] comme agent d'activation dans le DMF (dans lequel la cellulose est insoluble). Les amines présentes sur la surface ont été quantifiées par spectrophotométrie UV-visible après réaction réversible avec le para-nitrobenzaldéhyde. Les surfaces modifiées ont été caractérisées par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et par la mesure d'angle de contact.

La cellulose : Aspect général



A-Introduction

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur Terre ^[2], représentant plus de 50 % de la biomasse. En 1838 Anselme Payen a reconnu ce polymère comme une substance définitive et il lui a inventé le nom « Cellulose ». ^[7]

Depuis, plusieurs recherches ont donné lieu à la synthèse de nouvelles molécules à base de la cellulose. Principalement le nitrate de cellulose (connu sous nitrocellulose) découvert en 1856 ^[8] par Schönbein, et l'acétate de cellulose en 1865 ^[9] par Schützenberger. Actuellement ces deux produits ont un très grand intérêt commercial (Balsler et col. 1986). ^[10]

Elle se considère comme étant le principal constituant de la cellulaire des plantes, présente dans le bois (de 40 à 55%), les fibres végétales comme le coton (jusqu'à 95%), le lin, le chanvre et dans les grandes cultures agricoles comme le blé, le maïs et la canne à sucre. Sa production annuelle est estimée à 100 milliards de tonnes par an. ^[11]

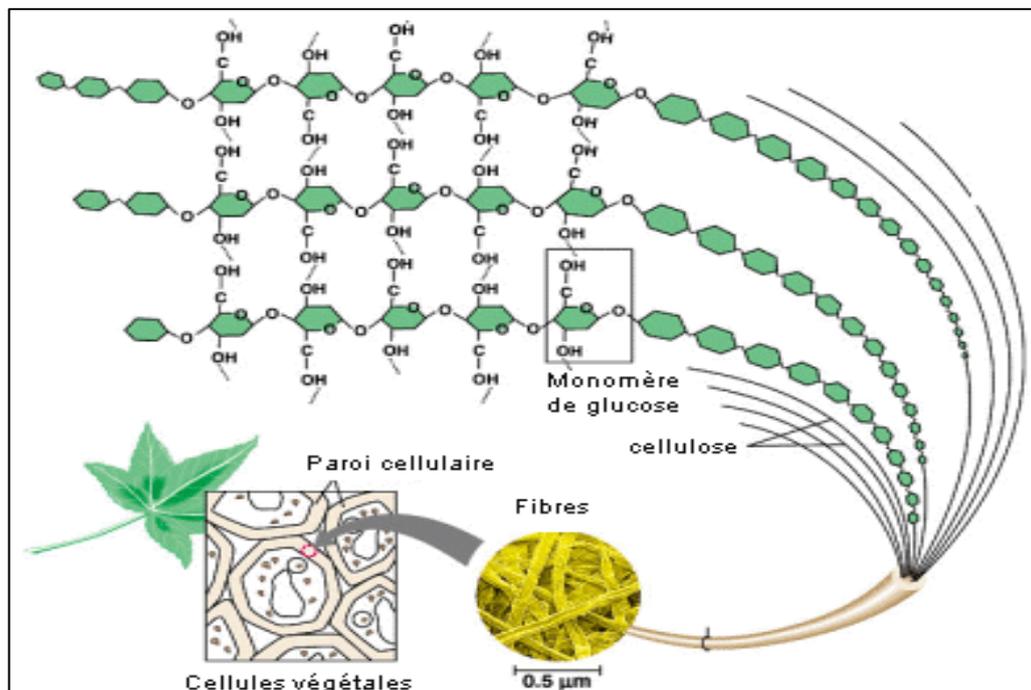


Figure 1: structure de la cellulose

B-Cellulose : structure et propriétés

1-Structure chimique de la cellulose

L'origine de la chimie de la cellulose comme étant une branche de recherche sur les biopolymères remonte aux expériences fondamentales de Staudinger dans les années 1920 et 1930, ces expériences ont abouti à démontrer la structure chimique de la cellulose (Staudinger et Daumiller 1937) ^[12] en se basant sur les réactions d'acétylisation et désacétylisation ^[4,5].

La cellulose de formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$ est un polysaccharide de la série des β -D-glucanes. Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux unités β -D-glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) dans leur conformation chaise et liés entre eux par une liaison glycosidique β (1 \rightarrow 4) ce qui lui confère une structure linéaire. ^[13]

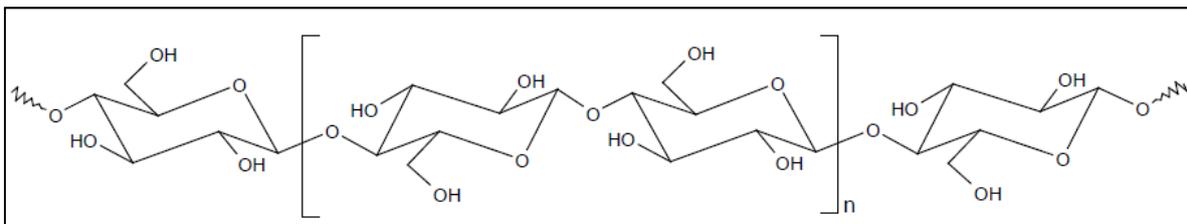


Figure 2 : Représentation de la molécule de cellulose

Le degré de polymérisation (DP) correspond au nombre des unités AGU, il varie entre 400 et 14000 selon l'origine de la cellulose et les modifications qu'elle a subi. Pour une cellulose native (n'ayant subi aucun traitement) il atteint la valeur maximale. En moyenne, après traitement de purification, les celluloses possèdent un DP de 2500. ^[14]

Chacune des unités anhydroglucoses possèdent 3 groupements hydroxyles dont 2 fonctions alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces groupes hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle.

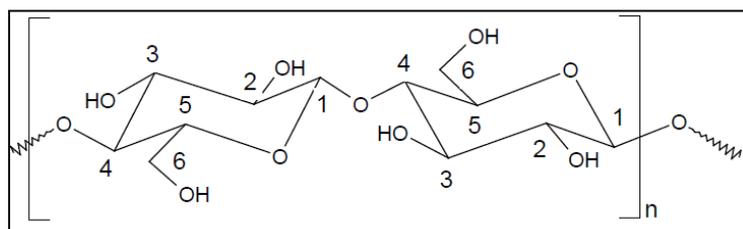


Figure 3: Numérotation des carbones d'une unité anhydroglucose (AGU)

En effet, hormis l'orientation équatoriale des hydroxyles et sa structure linéaire, les molécules de cellulose ont fortement tendance à former des liaisons hydrogènes.

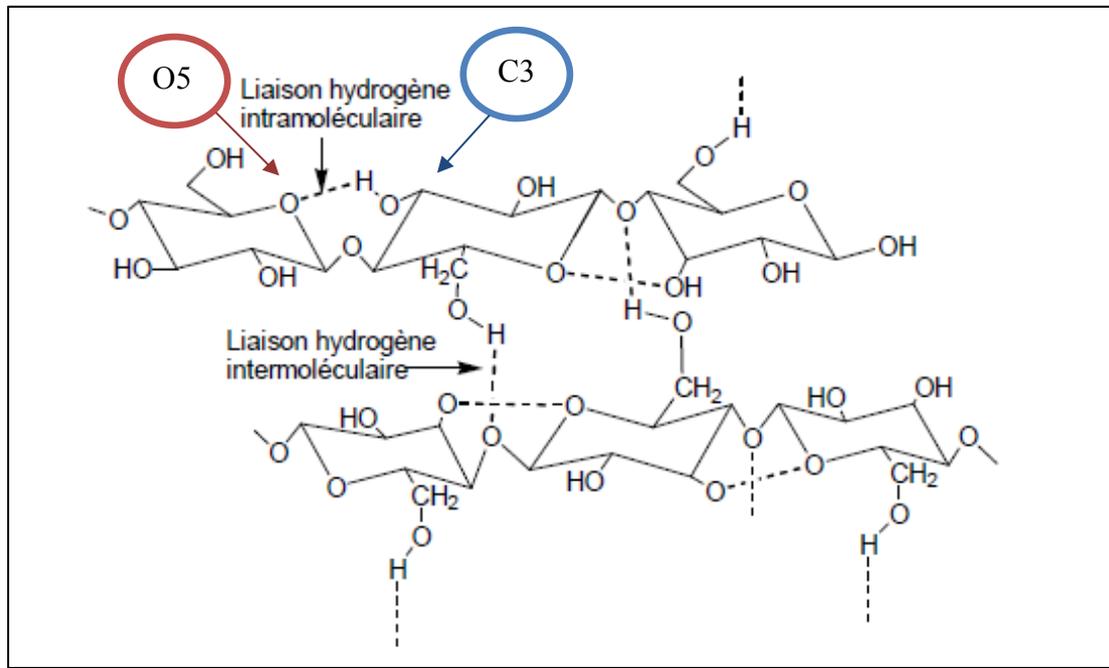


Figure 4 : Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires

En raison de cette conformation et du grand nombre de groupements hydroxyles ils existent de multiples possibilités d'avoir des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. Des études par diffraction des rayons X, combinées avec les spectroscopies FTIR et RMN ^[15] de la cellulose native, ont montré que des liaisons intramoléculaires se forment entre l'hydroxyle en position C3 de l'anhydroglucopyranose et l'oxygène en position O5 du cycle pyranose de la molécule adjacente.

Ces liaisons hydrogènes influent sur le caractère chimique de la molécule et par conséquent influent sur sa réactivité et ses propriétés :

- la cellulose est très difficilement soluble car il est peu aisé de rompre toutes ces interactions.
- La cellulose n'est pas fusible car la température nécessaire à la rupture de ces liaisons hydrogènes est supérieure à celle de la décomposition de la molécule, qui a lieu par rupture du cycle glucopyranosique.
- Les fibres de cellulose présentent une rigidité et ont une très grande résistance mécanique, cela est dû aux interactions intramoléculaires.

2-La solubilité de la cellulose

La solubilité de la cellulose est relative à son état de cristallinité : semi cristalline. Sa fraction amorphe, dans laquelle la disposition des molécules est plus ou moins désordonnée, est la plus accessible à l'eau et aux agents chimiques.

Elle est pratiquement insoluble dans l'eau, dans les solutions alcalines ou acides diluées. La cellulose peut être dissoute dans certains systèmes, le plus connu et le plus utilisé est le mélange de chlorure de lithium (LiCl) et de diméthyl acétamide (DMAc).

Une analyse de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de ces systèmes. Ils peuvent être classés en deux catégories : soit la dissolution de la cellulose se fait sans aucune modification chimique de celle-ci (on dit que les solvants sont non dérivatisants), soit la dissolution est réalisée grâce à une modification du biopolymère (on parle dans ce cas de solvant dérivatisant).^[16]

2-1-Les solvants non dérivatisants : ils peuvent être regroupés en 4 catégories :

- **Les solvants aqueux**: Ce sont principalement des solutions de sels inorganiques, des complexes de métaux de transition avec des amines, des NH_3 ou des solutions de soude NaOH .^[17]
- **Les hydrates de sels inorganiques**: Des hydrates de sels inorganiques fondus de formules générales $\text{LiX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$ ou ClO_4^-) ont permis de dissoudre la cellulose avec un DP jusqu'à 1500.^[18-19]
- **Les liquides ioniques** : Les liquides ioniques sont des sels organiques possédant un point de fusion inférieur à 100°C . Cette nouvelle classe de produits permet de dissoudre la cellulose jusqu'à 25% en masse.^[20]
- **Les solvants non-aqueux** : Des systèmes de sels dans des solvants non-aqueux sont très répandus pour dissoudre la cellulose^[17]. Le premier exemple est un mélange de 72,1% de thiocyanate d'ammonium, 26,5% d'ammonium et 1,4% d'eau, et il permet de dissoudre jusqu'à 14% de cellulose en masse. Le deuxième exemple est le système LiCl/DMAc (chlorure de lithium dans le *N,N*-diméthylacétamide) est un solvant très utilisé pour la fonctionnalisation de la cellulose. Un dernier système permettant de dissoudre la cellulose est le mélange DMSO/TBAF (*N,N*-diméthylformamide/ fluorure de tetrabutylammonium trihydraté).

Ce système dissout la cellulose rapidement et sans aucun prétraitement. Un autre avantage de ce système est la possibilité de réaliser des spectres RMN de très haute résolution (réalisés avec du DMSO deutéré).^[21]

2-2-Les solvants dérivatisants

Tous les solvants cités dans le paragraphe précédent ont montré la dissolution physique de la cellulose sans changement de sa structure chimique. Les solvants suivants entraînent une modification chimique de la cellulose en créant des intermédiaires instables solubles. Parmi les exemples relevés dans la littérature nous pouvons citer le système DMF/N₂O₄ (*N,N*-diméthylformamide / tétraoxyde de diazote) Le mélange de la cellulose et de ce système conduit à la formation de trinitrine de cellulose.^[22, 23]

Le deuxième système conduisant à la formation d'intermédiaire est le mélange de DMSO / paraformaldehyde. Ce procédé conduit à la formation de méthylol cellulose soluble dans des solvants non-aqueux (l'eau permet d'inverser la réaction et de retrouver la cellulose). Ce système a été utilisé pour la formation d'esters à partir d'anhydrides.^[24]

La transformation de la cellulose en xanthate de cellulose permet sa dissolution dans des solutions de soude. Ce procédé est connu sous le nom de procédé « Viscose ». La cellulose est gonflée dans une solution de soude et ensuite mélangée au disulfure de carbone (CS₂) pour former l'xanthate de cellulose.

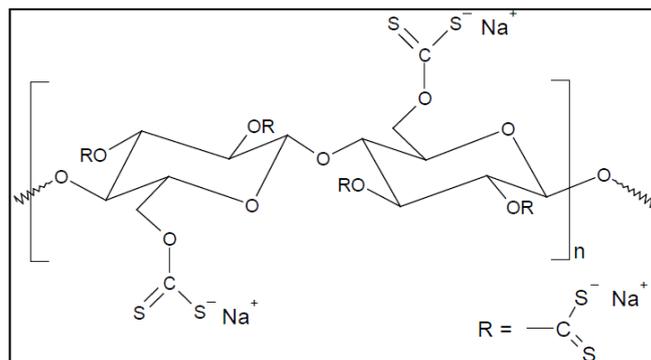


Figure 5: Xanthate de cellulose

L'extrusion de la viscose (nom donné à la solution de xanthate de cellulose) dans un bain d'acide permet d'obtenir une fibre textile appelé rayonne ou soie artificielle. Ce procédé est très toxique à cause de l'utilisation du disulfure de carbone. De nombreuses recherches sont en cours pour substituer ce composé par le CO₂ supercritique.

Références (1)

- [1] Rapport d'activité scientifique du LGP2 (2006-2009)
- [2] Krässig, HA., Effect of structure and morphology on accessibility and reactivity. Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity Gordon and Breach .Science PublishersKrässig HA, 11:167-324. (1993)
- [3] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., Comprehensive Cellulose Chemistry. 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, Vol.2 Functionalization of Cellulose, 221-235. , (1998).
- [4] Krässig, HA., Cellulose-Structure, Accessibility and Reactivity, Gordon and Breach Science Publisher, Yverdon, (1993).
- [5] Krässig, HA., in Cellulose and Its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications, ed. J. F. Kennedy, G. O. Phillips, D. J. Wedlock and P. A. Williams, Ellis Horwood Limited, Chichester, pp. 3–25, (1985).
- [6] Alila, S., Ferrara, A.M., Botelho do Rego, A.M., Boufi, S., Carbohydrate Polymers 77 -553_562, (2009).
- [7] Adler, E., Wood Science and Technology, Springer (1977).
- [8] Shibata, T., Macromolecular Symposia Special Issue: Cellulose Acetates: Properties and Applications. Volume 208, Issue 1, pages 353–370, (March 2004)
- [9] Rustemeyer, P., Macromolecular Symposia. Special Issue: Cellulose Acetates: Properties and Applications Volume 208, Issue 1, pages 1–6, (March 2004)
- [10] Klemm, D., Heinze Synthetic T., Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry ,Volume 16, Issue 12, (1986)
- [11] Lin, J.S., Tang, M.Y., Fellers, J.F., The structures of cellulose. ACS Symposium Series. 340: 233-254 (1987).
- [12] Staudinger, H., Naturwissenschaften. Volume 25, Number 42 , 673-681, (1937).
- [13] Kurt, H. Meyer, H. Wehrli., Comparaison chimique de la chitine et de la cellulose. Helvetica Chimica Acta. Volume 20, Issue 1, pages 353–362, (1937).
- [14] Nevell, T.P., Zeronian, S.H., "Cellulose chemistry fundamentals", in Cellulose Chemistry and Its Application, Ed. Nevell, T.P. and Zeronian, S.H. Horwood, Chichester. p. 15-29, (1985).
- [15] Robertson, A.A., Interactions of liquids with cellulose. Tappi. 53: 1331-1339 (1970).
- [16] Philipp, B., Organic solvents for cellulose. Polymer News. 6: 170-175 (1990).
- [17] Johnson, D.C., "Solvents for cellulose", in *Cellulose Chemistry and Its Application*, Ed. Nevell, T.P., Zeronian, S.H., Horwood, Chichester. p. 181-201, (1985).
- [18] Leipner, H., Fischer, S., Brendler, E. et Voigt, W., Structural changes of cellulose dissolved in molten salt hydrates. Macromolecular Chemistry and Physics. 201: 2041-2049 (2000).

- [19] Fischer, S., Leipner, H., Brendler, E., Voigt, W. et Fischer, K., Molten inorganic salt hydrates as cellulose solvents. ACS Symposium Series. 737: 143-150 (1999).
- [20] Swatloski, R.P., Spear, S.K., Holbrey, J.D. and Rogers, R.D., Dissolution of cellulose with ionic liquids. Journal of the American Chemical Society. 124: 4974-4975 (2002).
- [21] Heinze, T., "Chemical functionalization of cellulose", in Polysaccharides (2nd Edition), Ed. Severian, D., Marcel Dekker, Inc, New York. p. 551-590, (2005).
- [22] Philipp, B., Nehls, I., Wagenknecht, W. et Schnabelrauch, M., Carbon-13 NMR spectroscopic study of the homogeneous sulfation of cellulose and xylan in the dinitrogen tetroxide-DMF system. Carbohydrate Research. 164: 107-116, (1987).
- [23] Wagenknecht, W., Nehls, I. et Philipp, B., Studies on the regioselectivity of cellulose sulfation in a nitrogen oxide (N₂O₄)-N,N-dimethylformamide-cellulose system. Carbohydrate Research. 240: 245-252, (1993).
- [24] Saikia, C.N., Dutta, N.N. et Borah, M., Thermal behavior of some homogeneously esterified products of high α -cellulose pulps of fast growing plant species. *Thermochimica Acta*. 219:191-203, (1993).
- [25] Heinze, T., Liebert, T., Klufers, P. et Meister, F., Carboxymethylation of cellulose in unconventional media. Cellulose. 6: 153-165, (1999).

Modifications des films Cellulosiques



I-Accessibilité et réactivité de la cellulose

La cellulose présente un grand intérêt du point de vue industriel. Cependant, son utilisation est limitée vu sa faible solubilité dans différents solvants organiques, du fait des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles des unités glucoses. Ce polymère peut être modifié afin d'obtenir des dérivés de cellulose pour diverses applications industrielles (textiles, peintures, vernis), ou technologiques (phase stationnaire chirale pour chromatographie,...).

Au niveau de la réaction chimique, ce qui caractérise la cellulose est la présence sur chaque monomère de plusieurs groupements hydroxyles dont chacun possède une réactivité différente selon la réaction concernée. Cette différence se trouve au niveau des acidités de ces groupements. Des études Sur la chaîne cellulosique ont montré que l'acidité est répartie dans le sens où l'hydroxyle en position C2 est plus acide que l'hydroxyle en position C3 et est lui-même plus acide que l'hydroxyle en position C6.^[1]

L'accessibilité est généralement contrôlée et accrue par des procédés de gonflement dit « mercerisation » afin de dilater la structure. Ce procédé permet de libérer les sites hydroxyles et ainsi favoriser leur réaction. De manière générale pour que le traitement donne satisfaction, il est nécessaire de prendre en compte la réactivité potentielle de la cellulose. De plus, la réalisation de dérivés cellulosiques implique une conservation du degré de polymérisation afin de ne pas conduire à la dégradation de la cellulose.

Les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification, l'oxydation et l'éthérisation des groupements hydroxyles de la chaîne moléculaire.^[2]

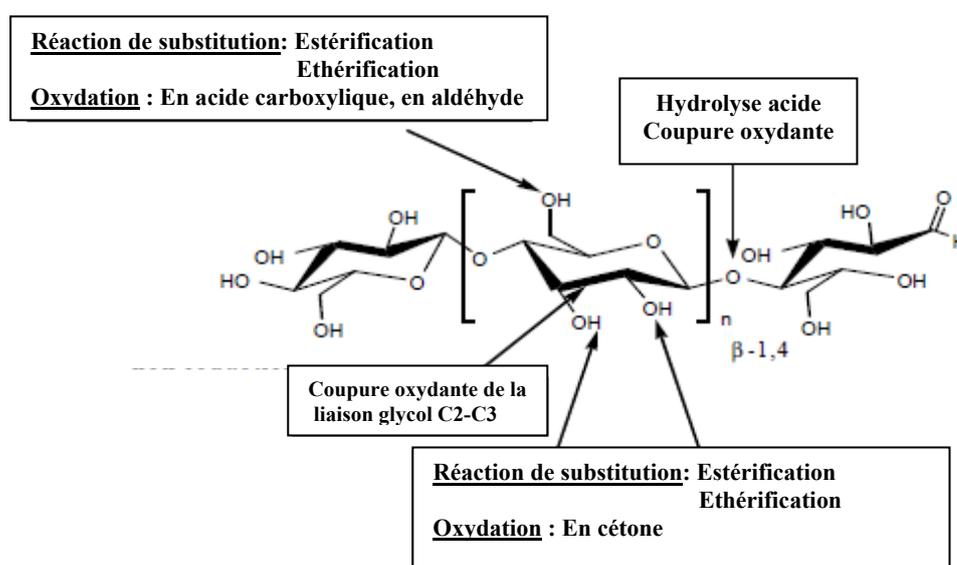


Figure 6 : les modifications chimiques de la cellulose les plus rencontrées Page | 11

I-1-L'etherification

La cellulose étherifiée est obtenue par action des halogénures. Une des applications les plus connues est la carboxyméthylation de la cellulose réalisée par action d'acide monochloroacétique sur la cellulose en présence d'une base. Par exemple, le (NMNO) est un solvant utilisé pour l'hydroxyméthylation, la cyanoéthylation et la carboxyméthylation de la cellulose.^[3, 4]

Le système LiCl/DMAc permet de réaliser l'éthérification de la cellulose mais il requiert l'utilisation d'un grand excès de réactifs et d'un long temps de réaction (réaction de 48h pour obtenir des DS d'environ 1,13 pour le carboxyméthylation^[5]). Parmi tous les éthers de cellulose pouvant être obtenus, le carboxyméthylcellulose est le composé le plus étudié et industriellement exploité (production mondiale de 300000 tonnes par an^[5]).

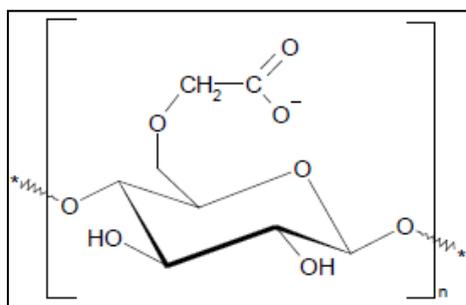


Figure 7 : Exemple de carboxyméthylcellulose

Industriellement, la cellulose est suspendue dans un mélange isopropanol / eau (ou éthanol / acétone), activée par de la soude en solution aqueuse. La conversion en carboxyméthylcellulose se fait grâce à l'acide monochloroacétique ou à son sel de sodium^[6, 7]. Le carboxyméthylcellulose est très employé dans l'industrie alimentaire comme agent texturant (E466) et dans l'industrie cosmétique comme épaississant.

Commercialement, d'autres éthers de cellulose sont disponibles : méthylcellulose (le seul soluble dans l'eau), hydroxypropylméthylcellulose, éthylcellulose, benzylcellulose...

Généralement, les méthylcelluloses ne sont pas totalement méthylés. Selon la réactivité des groupes hydroxyle, la fonctionnalisation se fera préférentiellement sur certaines positions. En examinant la distribution des groupes méthyles sur la chaîne de cellulose, il apparaît une légère préférence pour la position C2 comparée à la position C6 tandis que la position C3 est concernée en moindre mesure.

Dans le cas d'une cellulose méthylée par réaction de Williamson, il y a respectivement passage d'alcool à éther dans 70% des cas pour la position 2, 61.5% pour la position 6 et 35,4% pour la position 3. ^[8]

La distribution des groupes méthyles sur la chaîne dépend fortement de la procédure de synthèse. En laboratoire, plusieurs systèmes ont été mis au point en vue d'une amélioration au niveau de la méthylation de la cellulose. ^[8]

- DMSO/NaOH/CH₃I.
- DMSO/LiH/ CH₃I.
- DMF, THF/NaH/ CH₃I.

Au niveau des applications, les éthers de cellulose occupent différents secteurs industriels. ^[8]

Tableau 1: Applications des méthylcelluloses

Applications	Proportion %
Industrie bâtiment	47
Dispersant peinture	21
Peinture murals	14
Cosmetiques	5
Polymérisation	5
Détergent	4
Autres	4

I-2-L'esterification

L'estérification est l'une des réactions les plus appliquées sur la cellulose. Les esters de cellulose sont obtenus le plus souvent par réaction avec des dérivés d'acides, des anhydrides d'acide et des chlorures d'acides, ou avec des agents contenant des insaturations comme le sulfure de carbone, l'isocyanate de phényle et l'urée.

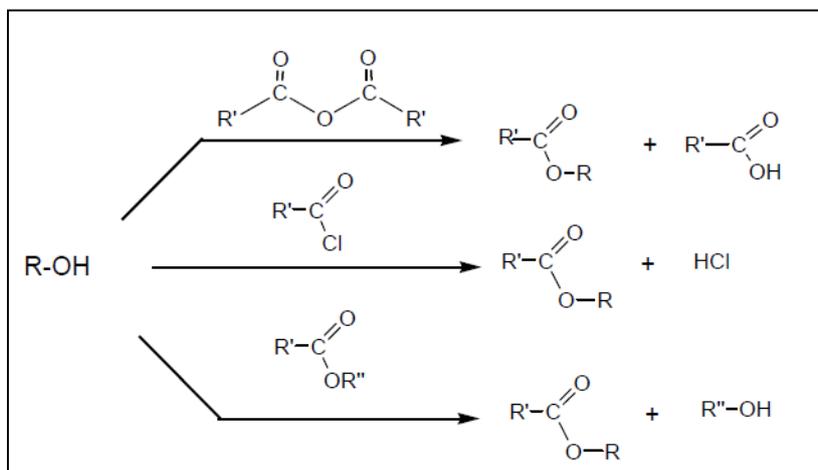


Figure 8: Schéma de synthèse des esters de cellulose

L'estérification de la cellulose concerne de nombreuses applications. Actuellement, les principaux produits concernent les nitrates de cellulose, les acétates de cellulose et les xanthogenates de cellulose. Ces dérivés concernent un gros volume de production mondiale. ^[9]

Tableau 2: Production mondiale d'esters de cellulose commerciaux.

Ester	Production par an (t/a)
Xanthogénate de cellulose	3200000
Acétate de cellulose	850000
Nitrate de cellulose	200000

Les esters de cellulose inorganiques sont obtenus par action d'un acide inorganique sur la cellulose. La réaction a alors lieu entre l'ion oxonium et les groupements hydroxyles de la cellulose. Cependant, les acides ont tendance aussi à détériorer la cellulose. Industriellement, le nitrate de cellulose a été largement exploité. Il est le résultat de la réaction de l'acide nitrique sur la cellulose en présence d'acide sulfurique et d'eau.

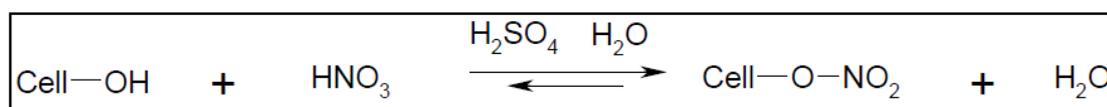


Figure 9: Nitration de la cellulose

Le premier ester de cellulose organique a été synthétisé par Schützenberger en 1865-1969. Les premiers essais avec l'acide acétique et H₂SO₄ ont conduit à des problèmes de dépolymérisation.

Les esters de cellulose organiques sont largement plus exploités industriellement que les esters inorganiques. En revanche, la production se limite aux esters à courte chaîne (de 2C à 4C). L'acétate de cellulose est l'ester le plus largement produit dans le monde. Il est présent dans les filtres à cigarette (600 millions de tonnes en 2003), les textiles, les plastiques... ^[10]

La substitution des groupements hydroxyles par des fonctions esters possédant des chaînes aliphatiques plus ou moins longues permet de conférer à la cellulose de nombreuses nouvelles propriétés telles que la thermoplasticité, le caractère hydrophobe, la résistance bactérienne, la stabilité dimensionnelle, la solubilité et l'inflammabilité. La biodégradabilité quant à elle diminue mais seulement dans le temps.

I-3-L'oxydation

L'oxydation des hydroxyles primaires en position C6 donne des aldéhydes qui se transforment en acides carboxyliques. L'oxydation sélective de l'hydroxyle primaire a été achevée depuis un siècle en utilisant le dioxyde d'azote, l'inconvénient de cette technique est la dégradation importante du polymère et l'oxydation non sélective qui nécessite une étape de réduction par le borohydrure de sodium.

En 1995, de Nooy et col. ^[11] ont réussi à oxyder l'hydroxyle primaire de la cellulose en utilisant le TEMPO (radical 2, 2, 6, 6-tetraméthylpiperidine-1-oxyl) avec une quantité catalytique de bromure de sodium, et l'hypochlorite de sodium comme premier oxydant. La réaction est réalisée à un pH compris entre 9 et 11, conduisant ainsi à la forme déprotonée de l'acide polyuronique, soluble dans l'eau, avec un bon rendement et une grande sélectivité.

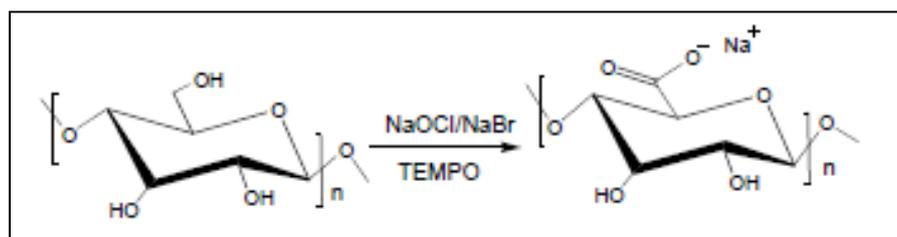


Figure 10: Oxydation de l'hydroxyle en position C-6 de la cellulose

L'oxydation des hydroxyles secondaires en positions C2 et C3 génère quant à elle des cétones, et lorsqu'il y a ouverture de cycle, on forme des aldéhydes qui peuvent conduire à la formation d'acides carboxyliques. El-Menchawy et col. ^[12] ont réussi à oxyder les groupes α -glycol de la cellulose en utilisant le periodate de potassium pour obtenir un dialdéhyde-cellulose.

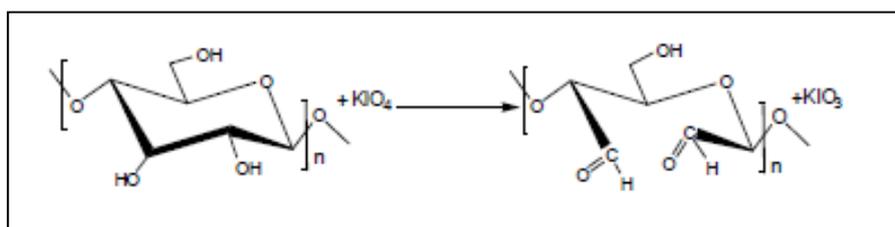


Figure 11: Schéma d'oxydation des hydroxyles secondaires de la cellulose

II- Fonctionnalisation de surface par différentes méthodes

La fonctionnalisation permet de créer à la surface du support des fonctions chimiques réactives, c'est-à-dire des fonctions utilisables pour la fixation par liaison covalente d'une autre molécule. Il existe plusieurs méthodes d'activation des supports de polymère parmi eux :

- L'activation par voie chimique.
- L'activation par plasma froid radiofréquence.

II-1-Modification de la surface par plasma hors équilibre basse pression

II-1-1-Définition générale

Le terme « Plasma » vient de la langue Grecque antique et qui signifie « ce qui est formé » ^[13]. Trois domaines de base d'étude ont contribué au développement de la physique du Plasma comme une discipline: les décharges électriques, la magnétohydrodynamique et la théorie cinétique. ^[14,15,16,17,18]

Ce terme décrit l'état d'un gaz partiellement ionisé contenant des électrons, des ions, des molécules, et des atomes. Des radicaux libres et des espèces excitées qui retombant à un niveau d'énergie inférieure émettent des rayonnements UV-visible sont produits dans ce type de milieu. Le plasma peut être considéré comme une colonne conductrice électriquement neutre. Il est aussi mentionné comme étant le quatrième état de la matière, distinct des états solide, liquide et gazeux. Un plasma peut, par ailleurs, être partiellement ou complètement ionisé. Dans le cas d'ionisation complète, il est constitué seulement d'électrons et d'ions. ^[15,19]

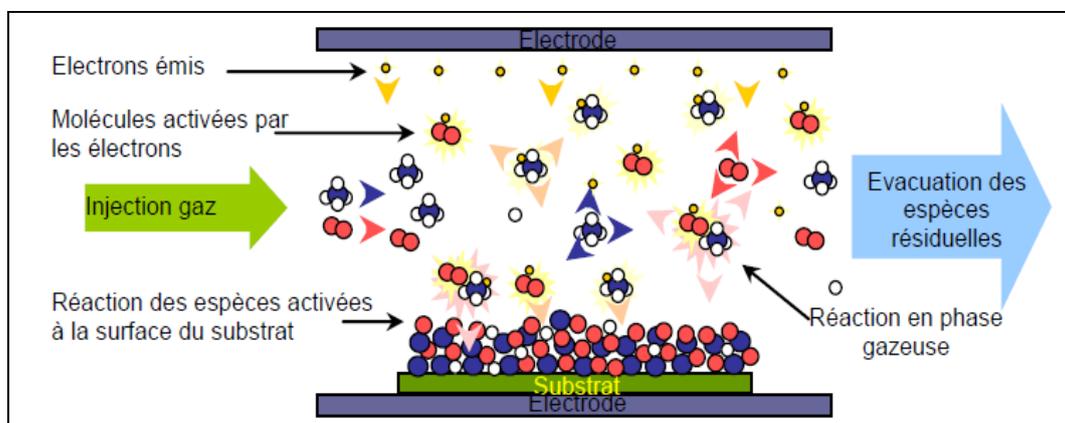


Figure 12 : Principe du plasma

Certains plasmas peuvent être produits dans le laboratoire. Un plasma peut être amorcé en créant un courant électrique au travers d'un gaz à partir d'un champ électromagnétique induisant des collisions ionisantes entre particules. De tels milieux se rencontrent dans les arcs, milieux cependant beaucoup plus chauds. La « décharge luminescente » constitue un type de plasma de laboratoire très répandu.

Les électrons chauds dans les décharges créent des réactions d'ionisation, d'attachement électronique, d'excitation et de dissociation lors de collisions avec les molécules du gaz vecteur. Ces réactions conduisent à la formation d'ions, de radicaux qui réagissent à leur tour avec les atomes et les molécules neutres ou ionisés des gaz plasmagènes.^[20]

La notion de la température est utilisée pour décrire les différents types de plasma. D'un point de vue thermodynamique, on distingue deux catégories de plasma :

- Les plasmas à l'équilibre, dits plasmas thermiques.
- Les plasmas hors équilibre, dits plasmas froids.

Le plasma froid que nous utilisons dans ce travail, est appelé également décharge luminescente. Ce type de plasma est dit froid car la température macroscopique du gaz reste voisine de la température ambiante. Ceci permet de modifier chimiquement la surface sans altérer les propriétés de cœur des matériaux très sensibles aux effets de température tels que les polymères. Il est généré à l'aide d'un champ électrique dans un gaz à pression réduite. Les décharges les plus courantes sont les décharges basses fréquences (BF), les décharges radiofréquences (RF) et les décharges micro-ondes.^[21]

On distingue alors trois types de plasma selon la fréquence excitatrice :

- Les plasmas basse fréquence dans la gamme 25-450 kHz, pour lesquels les ions et les électrons peuvent suivre instantanément les variations du champ électrique.
- Les plasmas Radiofréquence (RF) dans la gamme 1MHz-0,5GHz, pour lesquels les ions sont peu sensibles aux variations de champ électrique alternatif. Seuls les électrons peuvent suivre les variations du champ.
- Les plasmas hyperfréquences comme les décharges micro-ondes (2450 MHz) dans lesquels les ions sont immobiles et insensibles aux variations du champ électrique seuls les électrons suivent ces variations.

Des articles ^[22,23,24,25,26] sur les surfaces de polymères recensent les raisons les plus pertinentes pour l'emploi d'une modification de surface de polymères :

- ✓ Produire des groupes fonctionnels à la surface pour des interactions spécifiques avec d'autres groupes fonctionnels.
- ✓ Modifier l'énergie superficielle, pour augmenter l'hydrophilie ou l'hydrophobie.
- ✓ Introduire des réticulations à la surface.
- ✓ Enlever des couches de faible épaisseur ou des polluants.
- ✓ Modifier la morphologie de surface.
- ✓ Augmenter la conductivité électrique superficielle.
- ✓ Modifier la teinte.

Les avantages de cette technique par rapport à la voie chimique sont les suivants :

- ✓ Une homogénéité de la surface.
- ✓ Une amélioration de l'adhésion de support.
- ✓ Une bonne résistance chimique et physique.
- ✓ Une modification de la surface sans toucher les propriétés du cœur (bulk)
- ✓ Une possibilité de l'application sur différents supports comme les métaux, les polymères, céramiques, les verres avec différentes géométries de surface.
- ✓ Une possibilité de l'introduction des différentes fonctions comme amines, aldéhydes, carboxyliques, hydroxyles ...

La modification de surface par plasma a été employée dans le changement de la mouillabilité de surface, dans les biomolécules attachantes, dans la réduction de l'adsorption de protéine non spécifique sur une surface, et dans des microcanaux.

L'incorporation des groupes d'amines à la surface du support peut se faire Avec des gaz non polymérisables comme N₂, NH₃.

II-1-2-Réacteur plasma utilisé pour le traitement de surface des films de cellulose

L'enceinte utilisée est une enceinte de 1m*1m*10 cm permettant de traiter de grandes feuilles ou plaques de divers matériaux (polymères, verre, métaux...). Le générateur (Dressler) est un générateur Radio-Fréquence (13,56MHz) et l'enceinte dispose de 3 entrées de gaz.



Figure 13: Réacteur plasma froid radiofréquence utilisé.

Les paramètres opératoires utilisés pour le traitement des films de cellulose par plasma RF hors équilibre d'ammoniac et de mélange azote / hydrogène sont :

- Puissance : 500 W
- Débit : 1000 sccm

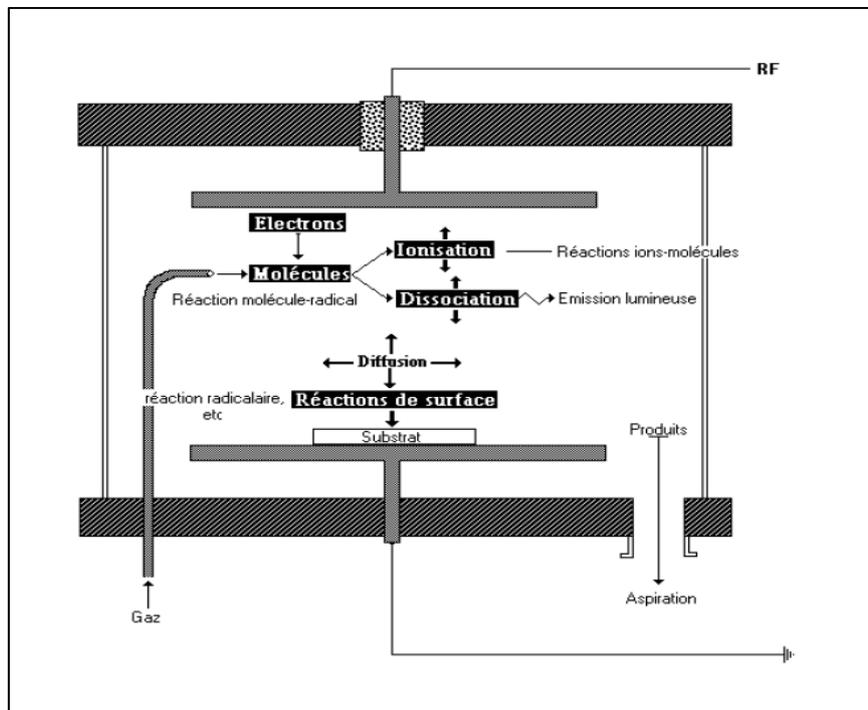


Figure 14: dispositif expérimental du réacteur plasma utilisé

Les échantillons sont traités par plasma froid radiofréquence généré à une fréquence de 13,56 MHz.

La décharge lumineuse est générée dans une chambre de réacteur en aluminium avec une puissance continue allant de 0 à 600W. La chambre est pompée vers le bas à l'aide d'une pompe 80 m³/h.

Le gaz est introduit dans la chambre, lorsque la pression est devenue constante, le générateur est allumé et réglé à une valeur de puissance (500 W) qui donne lieu à une décharge lumineuse continue.

II-1-3-Choix du polymère support du greffage des fonctions amines :

Comme nous l'avons cité précédemment, le traitement par plasma est très utilisé pour le traitement de surface de différents polymères; nous nous intéresserons ici à la cellulose dont les principales propriétés sont :

- Une résistance chimique élevée et une bonne flexibilité.
- Une bonne stabilité thermique.
- Une très haute pureté et une non toxicité biologique.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un film de cellulose fourni par la société industrielle Goodfellow. Les principales propriétés sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau 3: Propriétés du film cellulosique

Caractéristique		Valeur
Perméabilité à l'eau à 25°C	$\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	approx 20 000
Perméabilité à l'hydrogène à 25°C	$\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	0.01-0.05
Perméabilité à l'oxygène à 25°C	$\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	0.004-0.04
Perméabilité au dioxyde de carbone à 25°C	$\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	0.004-0.05
Perméabilité au nitrogène à 25°C	$\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	0.02-0.05

Après le traitement, le film de cellulose est découpé en carrés d'arêtes 2,5 cm (surface $S = 6,25 \text{ cm}^2$).

II-2-Modification de la surface par voie chimique

L'approche la plus adoptée pour la modification de surface de la cellulose par voie chimique est la réaction qui a lieu sur les groupes hydroxyles disponibles sur la surface [27,28,29]. L'ampleur de la modification de la surface dépend de l'accessibilité de ces groupes hydroxyles, cela dépend aussi du degré de réactivité du réactif et du mode d'activation utilisé soit sur la surface soit sur le réactif. Dans ce contexte, Boufi et col.^[30] ont montré que le carbonyldiimidazole (CDI) est un activateur efficace pour fonctionnaliser la surface de la cellulose avec un acide carboxylique.

Le CDI a été d'abord utilisé en 1960 par Paul et Anderson^[31] comme un agent de couplage peptidique par l'activation des acides carboxyliques afin de former un ester d'imidazole carboxylique et permettre par la suite la réaction avec les amines. Plus tard, CDI a été utilisé dans la synthèse sélective d'amides^[32], des carbamates^[33] et aussi dans la synthèse d'un certain nombre de produits pharmaceutiques, par exemple, sildénafil^[34] et sampatrilat.^[35]

Dans le domaine de la chimie des glucides, Heinze et col. ^[36,37,38] ont utilisé CDI comme un activateur de l'acide carboxylique pour préparer une grande variété de dérivés d'ester de cellulose.

La particularité du CDI est sa capacité de réagir avec de l'alcool, l'acide carboxylique et l'amine en donnant des réactifs intermédiaires de carbonyle d'imidazole qui sont plus faciles à manipuler et à isoler, si nécessaire. Le carbonyle de l'imidazole pourrait par la suite subir des réactions sélectives avec des amines primaires ou des alcools primaires pour former des dérivés amides, carbonates ou esters. ^[32,33]

Les avantages de cette méthode comprennent les conditions réactionnelles douces qui minimisent les réactions secondaires tout en évitant les longues étapes de purification. En outre, l'imidazole, le sous-produit obtenu lors de la réaction entre le CDI et les alcools primaires est facilement éliminé du mélange réactionnel par un lavage acide. Ces avantages, couplés avec le coût relativement faible du CDI, rend cette méthode une alternative intéressante des réactifs à base de carbodiimide comme le *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide DCC ^[39] ou du chlorure d'acide.

S.Alila et col. ^[40] dans leur travail, ont utilisé le CDI dans l'activation de surface des fibres de cellulose et sa réaction de l'ester d'imidazole formé avec différentes amines aliphatiques. En particulier, ils ont montré que la modification peut être effectuée dans des conditions hétérogènes et douces. Par ailleurs, lorsqu'ils ont utilisé une di-ou tri fonctionnelle amine, ils ont généré une surface réactive sur laquelle d'autres réactions peuvent être effectuées. La modification de la surface en utilisant des réactifs bifonctionnels a été d'abord adoptée par Gandini et col. ^[41]

II-2-1-Principe

L'activation de la surface du film celluloseux par voie chimique a été réalisée en présence du *N,N'*-carbonyldiimidazole comme agent d'activation, ce dernier génère un dérivé d'ester d'imidazole qui facilite le greffage des amines aliphatiques à travers la liaison carbamate (Figure 15).



Figure 15: La réaction chimique des films de cellulose activés par le CDI avec une amine aliphatique.

II-2-2-Mode opératoire

- Ajout de 800 μmol de CDI/g de film cellulosique dans 20 ml de DMF. (Surface de film = $6,25\text{cm}^2$ (0,0546 g) donc on a ajouté 7 mg de CDI)
- Immersion des échantillons dans cette solution à 50°C et pendant 3 heures sous argon.
- Lavage avec le toluène et puis séchage à l'air
- Préparation d'une solution de 10^{-3} mol/l du 1,8-diaminooctane (toluène/DMF (6/4) + 1,44 mg du 1,8-diaminooctane)
- Immersion du film dans la solution à 50°C et pendant 3 heures sous argon.
- Lavage avec le toluène puis séchage à l'air.
- Lavage avec le méthanol au bain ultra-son (eau) puis séchage à l'air.
- Le film est ensuite analysé par XPS.

Différentes séquences de modification pourrait être accomplies en utilisant des amines difonctionnelles ou trifonctionnelles. Il a été montré que la réaction avec les CDI activés produit des dérivés de cellulose par condensation d'un seul groupe amine laissant la seconde fonction amine terminale disponible pour une réaction ultérieure. Cette dernière pourrait être activée à nouveau par le CDI pour générer un carboxamide d'imidazole et subir une condensation avec une nouvelle amine aliphatique ou une diamine.

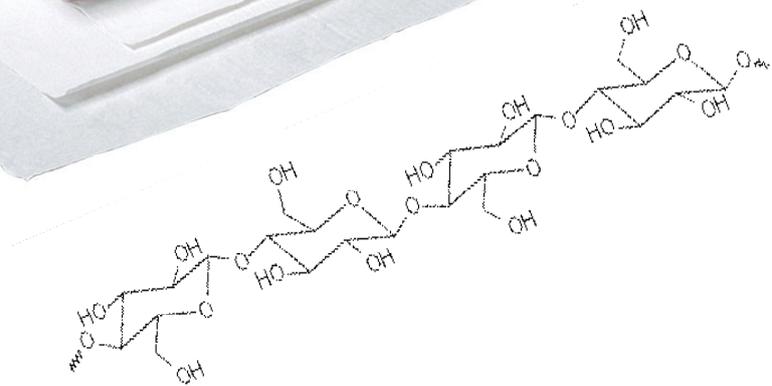
Références 2

- [1] Ekman, K.; "Cellulose: Structure Modification et Hydrolysis", Ed. R.A. Young & Rowell, R. M., Wiley interscience,. 7:133-134, (1986).
- [2] Isoga, A., Wood and cellulosic chemistry, 2^{ème} Ed, Ed. DNS Hon; N.Shiraishi, chap 14, 599-625, (2000).
- [3] Heinze, T., Liebert, T., Klufers, P. et Meister, F., Carboxymethylation of cellulose in unconventional media. Cellulose. 6: 153-165, (1999).
- [4] Johnson, D.L., Compounds dissolved in cyclic amine oxides, US Patent 3447939, (1966).
- [5] Heinze, T., "Chemical functionalization of cellulose", in Polysaccharides (2nd Edition), Ed. Severian, D., Marcel Dekker, Inc, New York. 551-590, (2005).
- [6] Olaru, N., Olaru, L., Stoleriu, A. et Timpu, D., Carboxymethyl cellulose synthesis in organic media containing ethanol and/or acetone. Journal of Applied Polymer Science. 67: 481-486, (1998).
- [7] Brandt, L., Cellulose ethers. Industrial Polymers Handbook. 3: 1569-1613, (2001).
- [8] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze W., Wagenknecht W., Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol 2, Wiley-VCH. (Eds) p212.
- [9] Bikales, N.M., Segal, L. (Eds), Cellulose and Cellulose Derivatives, New York: Wiley-Interscience, , Part V, 99, (1971).
- [10] Knill, C.J. et Kennedy, J.F., "Cellulosic biomass-derived products", in Polysaccharides (2nd Edition), Ed. SEVERIAN, D., Marcel Dekker, Inc, New York. p. 937-956, (2005).
- [11] Nooy, A.E.J., Besemer, A.C., Bekkum, H.V., Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans, Carbohydrate Research, 269, 89-98, (1995).
- [12] El-Menshawy, A.M., Salama, A., El-Asmy, A.A., New modified cellulose for separation and determination of mercury in environmental water samples, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 53, 206-213, (2008).
- [13] Arzimovich, L.A., Elementary Plasma Physics (originally published in Russian, 1963) (1965).
- [14] Chen, F.F., Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, vol. 1, Plasma. Physics. (1984).
- [15] Yasuda, H., Plasma Polymerization. Academic Press (1985).
- [16] Kelley, M.C., Heelis, R.A., The Earth's Ionosphere: Plasma Physics and Electrodynamics. Academic Press (1989).
- [17] Eliezer, Y., Eliezer, S., The Fourth State of Matter: An Introduction to the Physics of Plasma (1989).

- [18] Howes, R., A.F. (eds.), *The Energy Sourcebook, A Guide to Technology, Resources, and Policy*. New York: American Institute of Physics: (1991).
- [19] D'Agostino, R., Cramarossa, F., Fracassi, F., Illuzzi, F., *Plasma Deposition Treatment, and Etching of Polymers*. Academic Press, San Diego, CA, p.163 ,(1990).
- [20] Web site: www.plasmacat.com
- [21] Koch, A.W., Capitelli, M., Corse, C., *plasma technology* , Eds. Plenum Press, New York, p.109 (1992).
- [22] Yoshinari, M., Hayakawa, T., Matsuzaka, K., Inoue, T., Oda, Y., Shimono, M., Ide, T., Tanaka, T., *Biomedical Research-Tokyo* 27, (1), p.29-36, (2006).
- [23] Wavhal, D.S., Zhang, J.M., Steen, M.L, Fisher, E.R., *Plasma Processes & Polymers* 3,(3), p.276-287, (2006).
- [24] Unger, W.E.S., Swaraj, S., Oran, U., Lippitz, A., *Surface and Interface Analysis* 38,(4),p.522-525, (2006).
- [25] Muir, B.W., McArthur, S.L., Thissen, H., Simon, G.P., Griesser, H.J., Castner, D.G., *Surface and Interface Analysis* 38, (8), p.1186-1197,(2006).
- [26] Wapner, K., Grundmeier, G., *Surface & Coatings Technology* 200, (1-4), p.100-103, (2005).
- [27] Kadla, J. F., & Gilbert, R. D., *Cellulose structure: A review. Cellulose Chemistry and Technology*, 34, p.197–216,(2000)..
- [28] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. F., & Bohn, A., *Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angewandte Chemie*, 44, p.3358–3393, (2005).
- [29] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W., *Comprehensive cellulose chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. (2001).
- [30] Boufi, S., Rei Vilar, M., Parra, V., Ferraria, A. M., & Botelho do Rego, A. M., *Grafting of porphyrins on cellulose nanometric films. Langmuir*, 24, p. 7309–7315. (2008).
- [31] Paul, R., & Anderson, W., *N,N*-Carbonyldiimidazole, a New Peptide Forming Reagent. *Journal of the American Chemical Society*, 42, p.4596–4600. (1960).
- [32] Rannard, S. P., & Davis, N. J., The selective reaction of primary amines with carbonyl imidazole containing compounds: Selective amide and carbamate synthesis. *Organic Letters*, 2,p. 2117–2120. (2000).
- [33] Rannard, S. P., & Davis, N. J., Controlled synthesis of asymmetric dialkyl and cyclic carbonates using the highly selective reactions of imidazole carboxylic esters. *Organic Letters*, 1, p.933–936. (1999).
- [34] Dunn, P. J., Hughes, M. L., Searle, P. M., & Wood, A. S. The chemical development and scale-up of sampatrilat. *Organic Process Research Development*,7, p.244–253. (2003).
- [35] Dale, D. J., Dunn, P. J., Golightly, C., Hughes, M. L., Levett, P. C., Pearce, A. K., et col. The chemical development of the commercial route to sildenafil: A case history. *Organic Process Research Development*, 4, p.17–22. (2000).
- [36] Heinze, T., Pohl, M., Schaller, J., & Meister, F. Novel bulky esters of cellulose. *Macromolecular Bioscience*, 7, p.1225–1231. (2007).

- [37] Hussain, M. A., Liebert, T. F., & Heinze, T., Acylation of cellulose with *N,N*-carbonyldiimidazole-activated acids in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 916–920. (2004).
- [38] Heinze, T., & Lebert, L. Unconventional method in cellulose functionalization. *Progress in Polymer Science*, 26, p.1689–1762. (2001).
- [39] Samaranayake, G., et Glasser, W. G. Cellulose derivatives with low DSI. A novel acylation system. *Carbohydrate Polymers*, 22, p. 1–7. (1993).
- [40] Alila, S., Ferraria, A.M., Botelho do Rego, A.M., Boufi, S., *Carbohydrate Polymers* 77, p.553-562, (2009).
- [41] Gandini, A., Botaro, V., Zeno, E., & Bach, S. Activation of solid polymer surfaces with bifunctional reagents. *Polymer International*, 50, p.7–9. (2001).

Caractérisations physico-chimiques de la surface des films de cellulose traités



L'objectif de cette partie est d'étudier les modifications physico-chimiques induites par les différents traitements. Afin d'étudier la modification de surface engendrée nous avons fait appel à la méthode de l'angle de contact (détermination de l'énergie libre de surface), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette étude sera complétée par la détermination quantitative de la densité de surface de ces fonctions à l'aide de la méthode spectroscopique UV-Visible.

I-Quantification des amines greffées à la surface des films de cellulose :

Afin de mesurer la densité surfacique des amines greffées plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature parmi elles:

I-1- Méthode de dosage à base du réactif sulfo-LC-SPDP

Principe

La réaction du sulfosuccinimidyl 6-[3'-(2-pyridyldithio)-propionamido] hexanoate(sulfo-LC-SPDP) ^[1] est spécifique aux sites greffés par des amines primaires en formant une liaison amide (1). Cette liaison est hydrolysable en présence du dithiothreitol (DTT), le 2- pyridylthiol (forme tautomère de la pyridine 2-thione) libéré est alors déterminé par spectroscopie UV-visible (2).

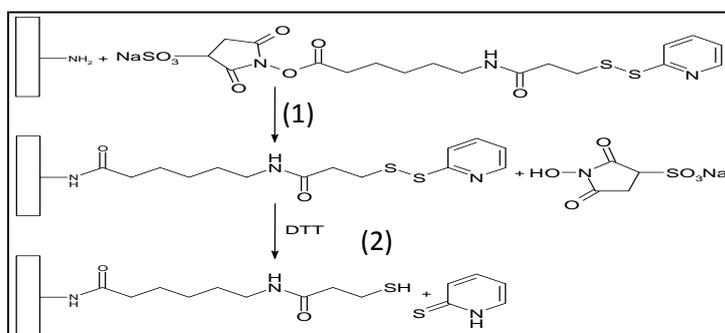


Figure16: Principe de la quantification des amines primaires par la méthode à base du sulfo-LC-SPDP

I-2-Méthode de dosage à l'aide du réactif 2-iminothiolane (ITL)/acide bicinchoninic (BCA)

Principe

Dans une première étape, le 2-iminothiolane (ITL) réagit sur la surface du film de cellulose spécifiquement avec les amines primaires, en formant une liaison covalente. Il se forme alors un chlorure d'iminium possédant une extrémité réductrice HS (sulphydryl). ^[2]

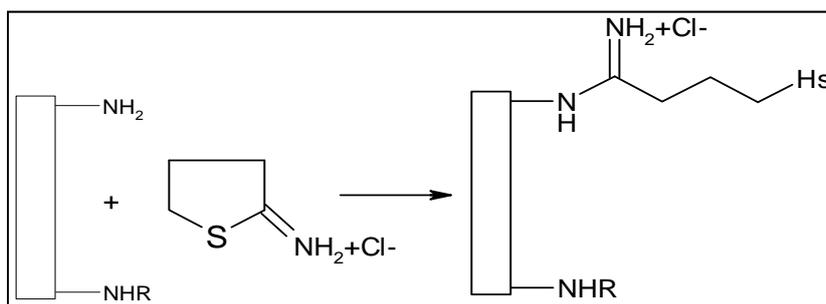


Figure 17 : Schéma réactionnel du 2-iminothiolane (ITL) avec les amines primaires

Dans la seconde étape de la dérivation, on utilise cette propriété réductrice de la surface pour réduire de façon quantitative l'ion cuivrique Cu^{2+} en ion cuivreux Cu^+ . Ce dernier est dosé ensuite par réaction avec l'acide bicinchoninic (BCA) qui forme un complexe coloré (bleu-violet intense).

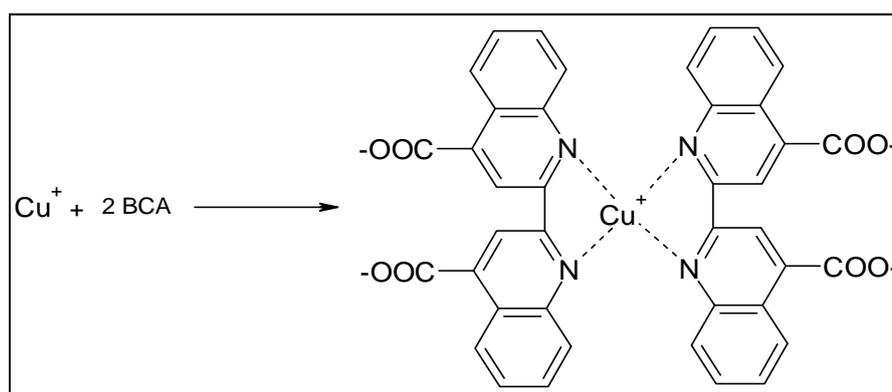


Figure18 : Réaction entre l'acide bicinchoninic (BCA) et les ions cuivreux (Cu^+)

I-3-Méthode de dosage mettant en jeu les réactifs sulfo-SHPP et l'acide bicinchoninic (BCA)

Principe

Le sulfosuccinimidyl-3-[4-hydroxyphenyl] propionate (sulfo-SHPP) réagit du côté de sa fonction succinimide avec les amines primaires et secondaires de surface pour donner une liaison amide, tandis que son extrémité réductrice (hydroxyphenyl) reste libre à la surface. ^[2]

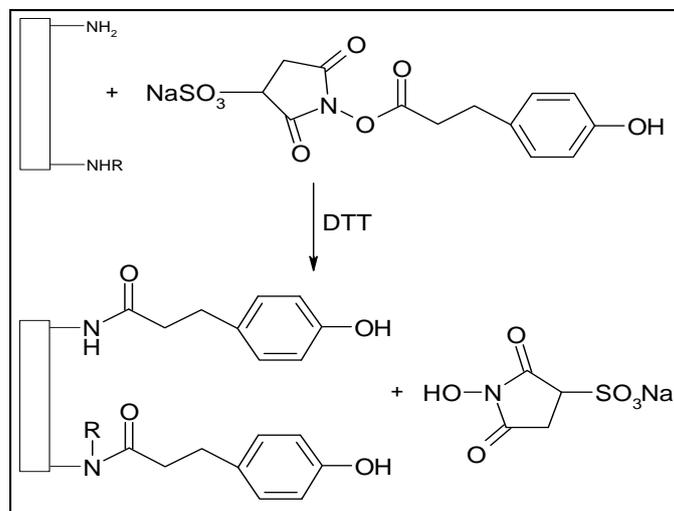


Figure 19: Schéma réactionnel du sulfo-SHPP avec les amines primaires et secondaires

La seconde étape repose sur la réduction quantitative des ions cuivriques Cu^{2+} par la fonction hydroxyphenyl. Les ions cuivreux Cu^+ ainsi formés sont alors titrés par le réactif BCA comme décrit précédemment.

I-4-Méthode de dosage à partir du réactif NBZ (4-nitrobenzaldéhyde)

I-4-1-Principe

Dans une première étape, on fait réagir le 4-nitrobenzaldéhyde (NBZ) avec les amines primaires en formant une imine stable. Cette fonction est hydrolysable en présence de l'acide acétique et les molécules du NBZ fixées sont régénérées et dosées par UV-visible à une longueur d'onde de 246 nm.

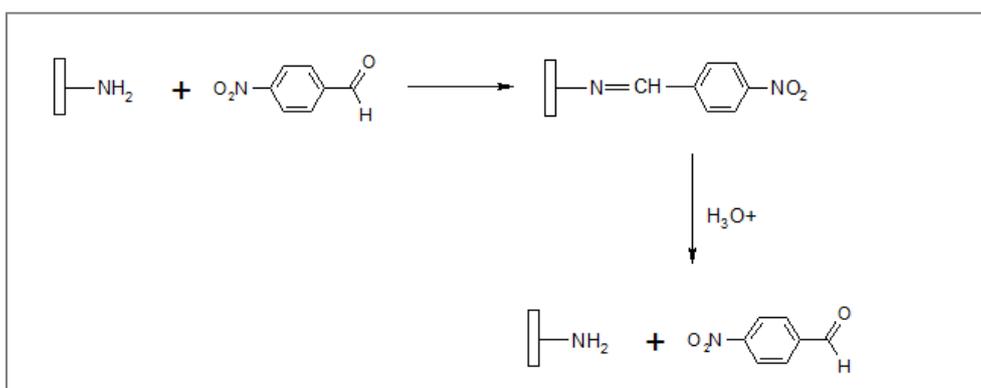


Figure 20: Réaction entre les amines primaires et NBZ.

I-4-2-Mode opératoire

Les étapes présentées ci-dessous suivent un mode décrit ailleurs^[3] :

- Préparation de 25 ml de méthanol anhydre contenant 10 mg de NBZ, 0,02 ml d'acide acétique et 1g de tamis moléculaire (4 Å) conservé sous argon.
- Immersion des échantillons dans cette solution à 50°C et pendant 3 heures
- Lavage au méthanol absolu dans un bain à ultra-sons et puis séchage à l'air.
- Immersion des films dans 15 ml de l'eau distillée contenant 0,02 ml d'acide acétique pendant 1 heure à 30°C.
- Séparation des films de cette solution après 1 heure.
- Mesure de la densité optique par spectroscopie UV/visible à 246 nm.

1-5-Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. La loi de Beer-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions : la lumière doit être monochromatique, la concentration des solutions doit être faible (de l'ordre de 10^{-4} mol.L⁻¹), les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

- A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).
- ε est l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en L·mol⁻¹·cm⁻¹. Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température. $\varepsilon = 1.45 \cdot 10^4$ mol⁻¹Lcm⁻¹ pour le NBZ.
- l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm). $l = 1$ cm.

Caractérisations physico-chimiques de la surface des films de cellulose traités

■ C est la concentration molaire de la solution (en mol.L^{-1}). Dans le cas d'un gaz, C peut être exprimée comme une densité (unités de longueur réciproque au cube, cm^{-3}).

1-6-Résultats

1-Traitement des films de cellulose par plasma N_2/H_2 (95/5)

Film	Traité N_2/H_2 60s 95/5	Traité N_2/H_2 120 s 95/5	Traité N_2/H_2 180s 95/5	Traité N_2/H_2 240 s 95/5	Traité N_2/H_2 300 s 95/5	Traité N_2/H_2 3000 s 95/5	Traité N_2/H_2 6000 s 95/5
Nombre de molécules greffées par nm^2	9	13	19	23	27	29	29

Le tableau ci-dessus présente les résultats obtenus après la caractérisation des films de cellulose traités par plasma N_2/H_2 (95/5).

On remarque que le nombre de molécules greffées par nm^2 augmente de 9 pendant 60s à 27 pendant 300s, pour un film traité par N_2/H_2 (95/5). Après 300s de traitement le nombre de molécules reste quasiment constant ; Ceci pourrait être expliqué par un phénomène de saturation qui dans notre cas est observé à partir de 300s de traitement.

2-Traitement des films de cellulose par plasma NH_3/He (5/95)

Film	Traité NH_3/He 60s 5/95	Traité NH_3/He 120 s 5/95	Traité NH_3/He 180s 5/95	Traité NH_3/He 240 s 5/95	Traité NH_3/He 300 s 5/95	Traité NH_3/He 3000 s 5/95	Traité NH_3/He 6000 s 5/95
Nombre de molécules greffées par nm^2	10	15	20	26	30	37	52

Le tableau 2 présente les résultats obtenus après la caractérisation des films de cellulose traités par plasma NH_3/He (5/95).

Caractérisations physico-chimiques de la surface des films de cellulose traités

On remarque que le nombre de molécules greffées augmente au cours du temps, de 10 molécules/nm² après un traitement de 60 s à 52 molécules/nm² après un traitement de 6000 s.

En comparant ces résultats avec ceux du tableau 2 on conclut que le traitement par plasma NH₃/He (5/95) est plus efficace que par N₂/H₂ (95/5)

II- Caractérisation de l'énergie de surface par la méthode de l'angle de contact

II-1- Principe

La détermination de l'énergie libre de surface permet de qualifier les modifications morphologiques et chimiques de l'extrême surface; cette mesure repose sur la méthode de l'angle de contact. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact.

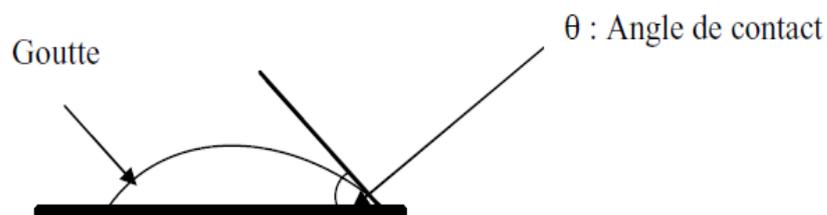


Figure 21: Principe de la mesure d'angle de contact

La mesure rend compte de l'aptitude du liquide choisi à s'étaler sur la surface d'un solide; elle permet de qualifier la surface après traitement: hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface).

II-2-Appareillage

L'énergie de surface est caractérisée par la mesure de l'angle de contact, a été réalisée avec un goniomètre Digidrop GBX, à température contrôlée.



Figure 22: appareil utilisé pour la mesure de l'angle de contact

Les mesures d'angle de contact sont effectuées automatiquement à l'aide d'un système de traitement d'image avec un intervalle de mesure toutes les 0,6 s. Le système comporte une caméra monochrome de télévision afin de visualiser la goutte déposée, une source de lumière pour l'éclairage de l'échantillon, une microseringue permettant de déposer un volume de $2 \pm 0,1 \mu\text{l}$ de liquide (l'eau distillée) sur le porte échantillon sur lequel est placé le film de cellulose. Pour chaque échantillon, une valeur moyenne a été calculée à partir de 3 analyses effectuées à différents endroits de l'échantillon

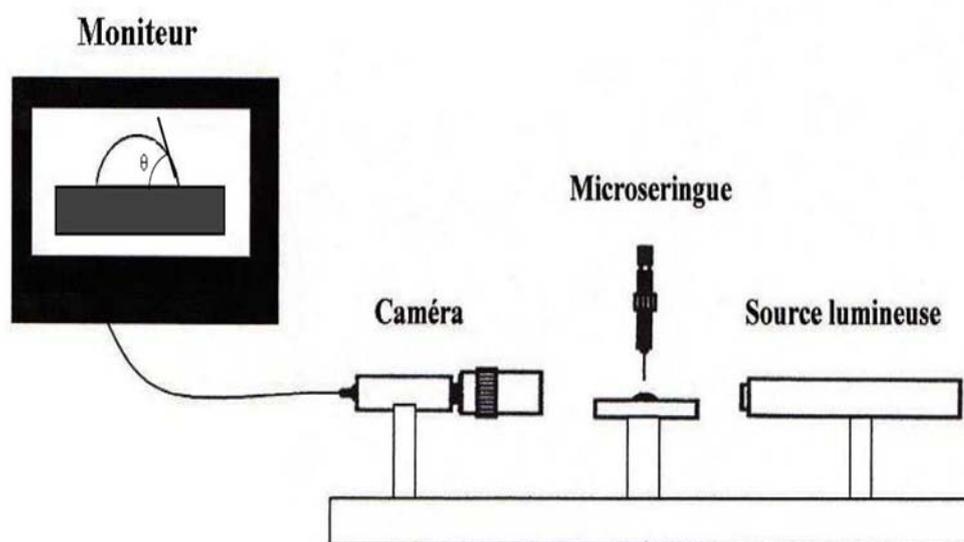


Figure 23: Dispositif de la mesure de l'angle de contact

II-3-Résultats

Les résultats de la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau pur sur la surface montrent que le film de cellulose non traité a une valeur relativement élevée de l'ordre de 110° ce qui indique le caractère hydrophobe.

Caractérisations physico-chimiques de la surface des films de cellulose traités

Cette valeur est en contradiction avec la nature chimique de la cellulose. En effet, la présence des fonctions hydroxyles engendraient des valeurs nettement plus inférieures à 110° . L'explication de cette valeur sera donnée plus loin.

En revanche après traitement par plasma d'ammoniac cette valeur atteint 74° ce qui révèle le caractère hydrophile de la surface dû à la présence des groupements amines greffés sur la surface traitée.

1-Influence de la durée de traitement par plasma N_2/H_2 (95/5) sur l'énergie de la surface

Durée de traitement (s)	0	120	180	240	300	3000	6000
Angle de contact en ($^\circ$)	110.4	108.5	107.3	106.2	104.8	104.9	104.9

Dans un premier temps on a étudié l'influence de la durée de traitement par plasma N_2/H_2 (95/5) sur l'énergie de la surface, les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus montrent que l'angle de contact baisse légèrement de $110,4^\circ$ pour le film non traité à une valeur de $104,8^\circ$ pour celui traité pendant 300 s. Au delà des 300 s on a remarqué que la valeur de l'angle de contact reste constante même si on augmente la durée du traitement.

On conclut donc qu'on atteint une saturation à 300 s ce qui confirme les résultats déjà obtenus par UV.

2-Influence du rapport N_2/H_2 sur l'énergie de la surface (Durée de traitement 300 s)

Film	Non traité	Traité par plasma N_2/H_2 (100/0)	Traité par plasma N_2/H_2 (98/2)	Traité par plasma N_2/H_2 (95/5)
Angle de contact en ($^\circ$)	110.4	104.66	103.85	104.55

Dans un deuxième temps on a étudié l'influence du rapport N_2/H_2 sur l'énergie de la surface pour une durée de traitement de 300s.

Les résultats obtenus (voir tableau ci-dessus) montrent que la valeur de l'angle de contact reste relativement constante même si on fait varier le rapport N_2/H_2 .

On conclut que la variation du rapport N_2/H_2 n'a aucune influence sur l'angle de contact.

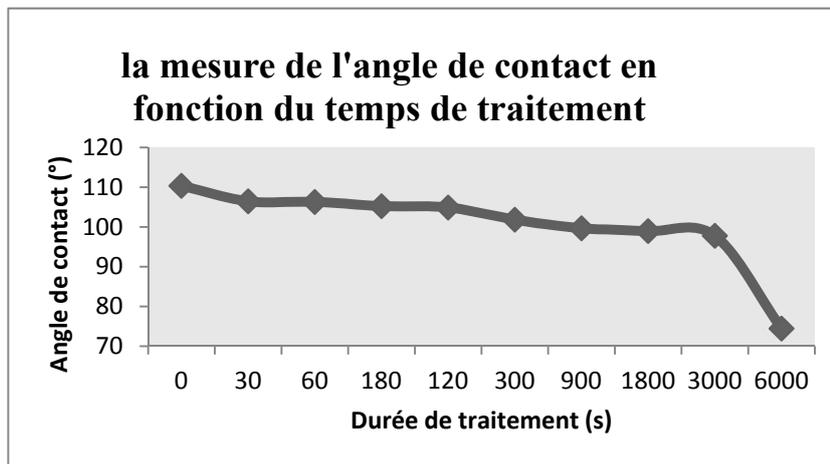
Caractérisations physico-chimiques de la surface des films de cellulose traités

Dans un deuxième temps, on a mesuré l'angle de contact pour un film de cellulose traité par NH_3/He (5/95) (voir tableau ci-dessous).

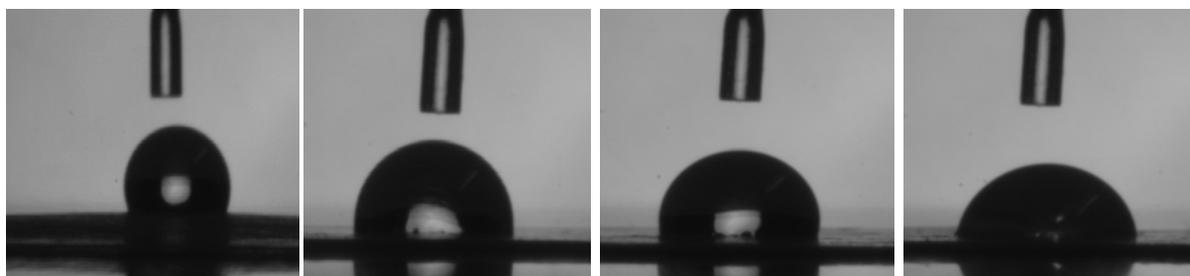
D'après les résultats obtenus, on remarque que l'angle de contact varie légèrement en augmentant la durée du traitement. Par contre une diminution importante a été observée après un traitement de 6000 s pour atteindre une valeur de 74° .

3-Traitement des films de cellulose par plasma NH_3/He (5/95).

Durée de traitement (s)	0	60	120	180	300	900	1800	3000	6000
Angle de contact en ($^\circ$)	110.4	106.3	105.23	104.90	101.83	99.66	98.96	97.76	74.43



Les photos suivantes montrent le profil de la goutte d'eau déposée sur les surfaces de différents films traités :



Film non traité

Film traité NH_3/He 5/95 1800 s

Film traité NH_3/He 5/95 3000 s

Film traité NH_3/He 5/95 6000 s

Cette étude comparative montre que le traitement par plasma NH_3/He (5/95) conduit à une densité plus importante des fonctions amines greffées que le traitement par plasma N_2/H_2 (95/5).

III-Mise en évidence des modifications chimiques de la surface du film de cellulose par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS est une technique pour étudier les surfaces à l'échelle macroscopique. Elle est particulièrement bien adaptée aux problématiques liées à l'élaboration des nouveaux matériaux, à la valorisation de ceux déjà existants ou tout simplement à leur caractérisation. C'est l'une des techniques de référence pour l'étude des surfaces car la profondeur d'analyse est de l'ordre de quelques nanomètres. Les spectres donnent un aperçu général de la surface des échantillons.

III-1-Principe

La spectroscopie XPS est basée sur l'interaction entre des photons avec la matière. L'irradiation de la matière par des rayons X entraîne l'éjection d'électrons. L'énergie de ces électrons permet d'identifier les éléments présents à la surface d'un matériau.

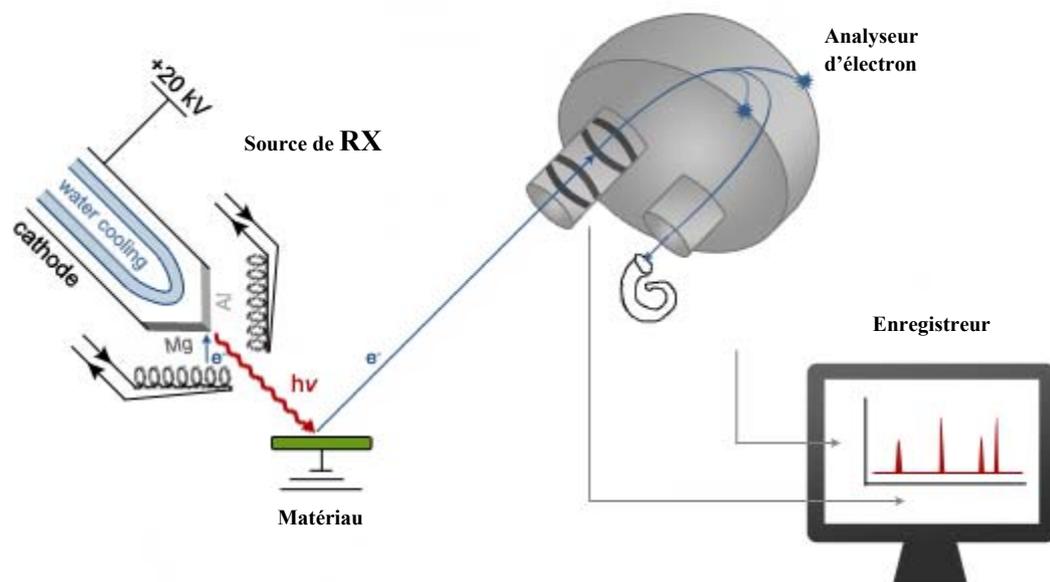
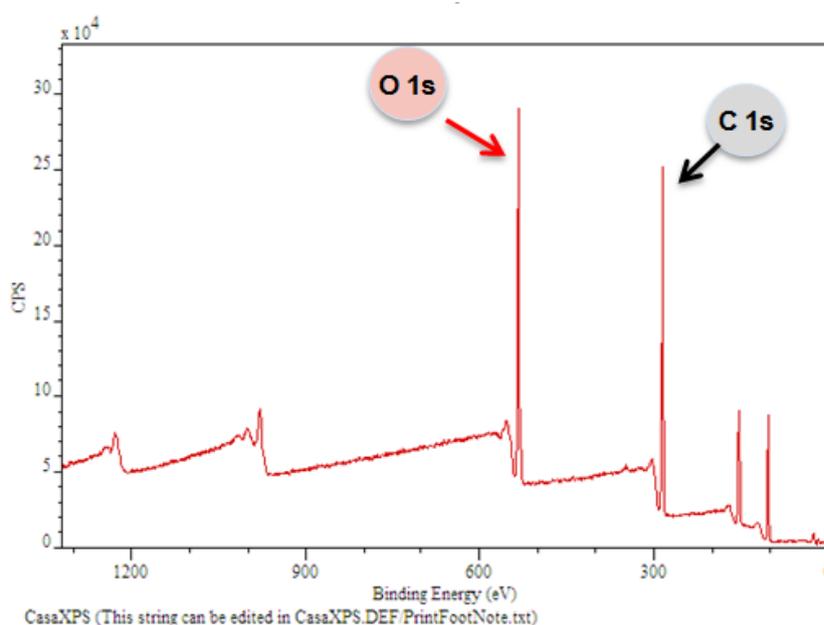


Figure 24: Principe de l'XPS

III-2-Résultats



Nom	Position	%At Conc
C 1s	285.0	58.4
O 1s	532.5	21.3
Si 2p	102.4	20.1

Figure 25 : Spectre XPS d'un film de cellulose non traité

La Figure 25 présente le spectre général analysé entre 0 et 1300 eV de la surface de film de cellulose non traité.

On observe sur le spectre la présence des photopics du carbone (C 1s) et d'oxygène (O 1s) respectivement en positions 285 eV et 532,5 eV avec des pourcentages de 58.4% et 21.3%.

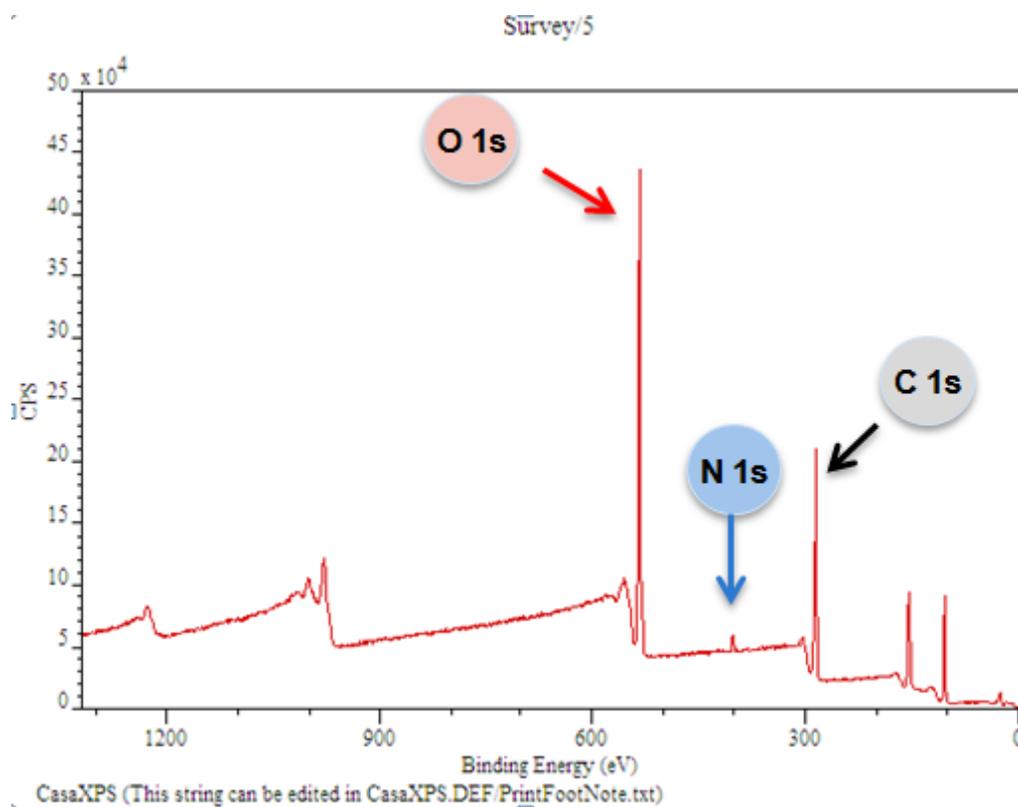
On a été étonné par la présence du photopic en position 102,4 eV avec un pourcentage de 20,1 % correspondant au silicium, ce qui est incompatible avec la structure chimique de cellulose. La présence du silicium à la surface du matériau ne peut être expliquée que pendant le processus de l'élaboration des films par le fournisseur (goodfellow).

La présence du silicium constitue une barrière au traitement par plasma avec les différents gaz à courtes périodes, ce qui justifie les valeurs élevées de l'angle de contact de la cellulose, permettant par la suite le greffage des fonctions amines entraînant ainsi la diminution des valeurs de l'angle de contact.

Caractérisations physico-chimiques de la surface des films de cellulose traités

Par contre, pour un traitement avec NH_3/He (5/95) à 6000 s, permet dans un premier temps le décapage de la couche du silicone de la surface de cellulose, permettant par la suite le greffage des fonctions amines entraînant ainsi la diminution des valeurs de l'angle de contact.

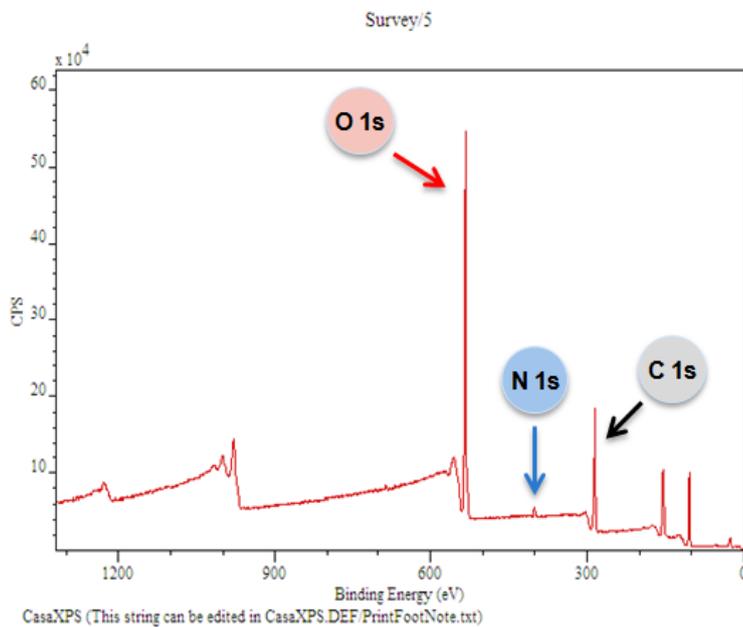
La Figure 26 présente le spectre XPS de la surface de film de cellulose traité par plasma N_2/H_2 (95/5) durant 300 s. On remarque la présence de l'élément azote à la surface par le photopic de (N 1s) à 400,8 eV avec un pourcentage de 1,6% confirmant ainsi la fonctionnalisation de la surface grâce au traitement par plasma.



Nom	Position	%At Conc
C 1s	285.0	49.1
O 1s	532.7	29.8
N 1s	400.8	1.6
Si 2p	102.6	19.5

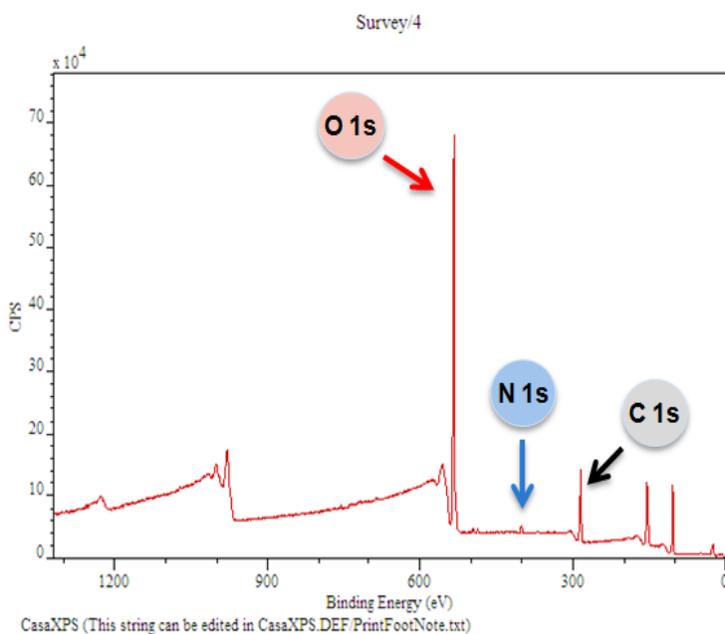
Figure 26 : Spectre XPS d'un film de cellulose traité (Plasma N_2/H_2 , 95/5, 300 s)

Caractérisations physico-chimiques de la surface des films de cellulose traités



Nom	Position	%At Conc
C 1s	285.0	51.9
O 1s	532.9	24.1
N 1s	400.7	1.7
Si 2p	102.4	22.3

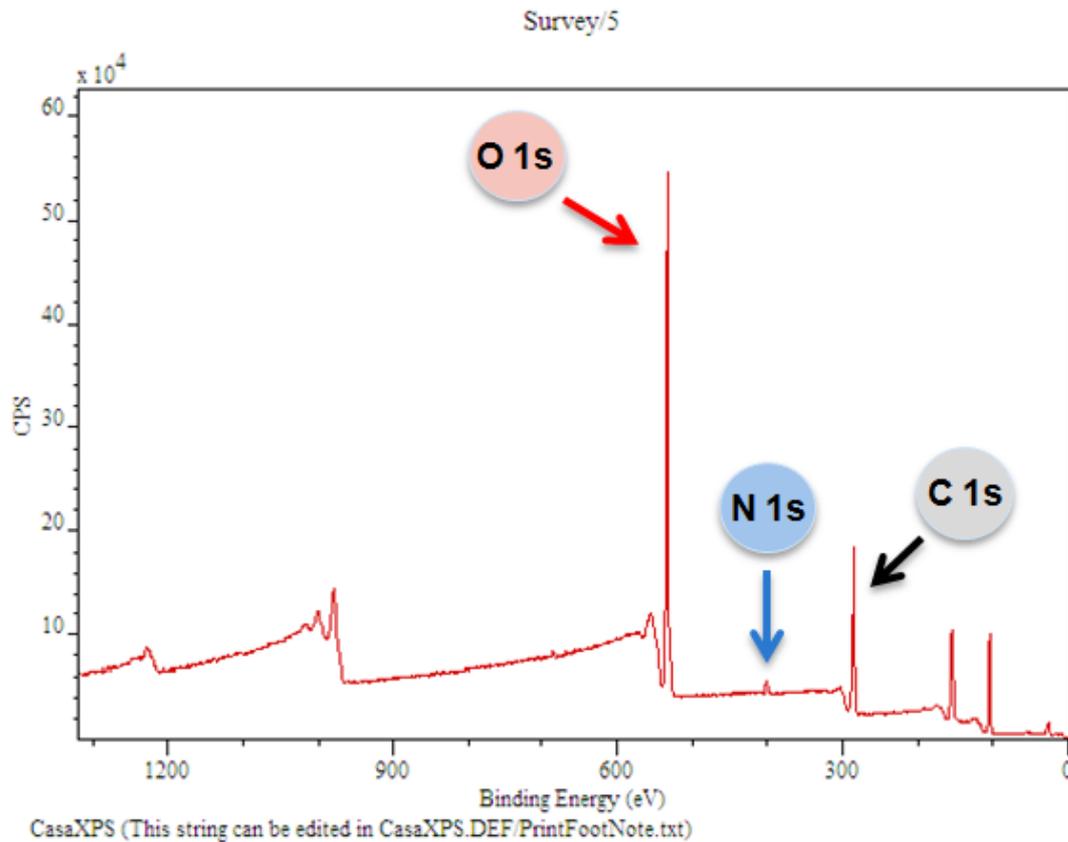
Figure 27 : Spectre XPS d'un film de cellulose traité (Plasma N_2/H_2 , 95/5, 3000 s)



Nom	Position	%At Conc
C 1s	285.0	52.1
O 1s	533.1	21.6
N 1s	400.7	1.9
Si 2p	102.4	24.4

Figure 28 : Spectre XPS d'un film de cellulose traité (Plasma N_2/H_2 , 95/5, 6000 s)

En comparant les résultats obtenus sur la figure 27 et 28 avec ceux obtenus sur la figure 26, On remarque que le pourcentage d'azote reste constant même si on augmente le temps de traitement. Ce qui confirme les résultats déjà obtenus par les autres méthodes de caractérisation, corroborant ainsi l'hypothèse du phénomène de saturation qui est atteint par traitement N_2/H_2 pendant 300 s.



Name	Position	%At Conc
C 1s	284.9	52.2
O 1s	532.8	24.2
N 1s	400.8	1.2
Si 2p	102.4	22.1

Figure 29 : Spectre XPS d'un film de cellulose modifié par 1,8-diaminooctane en utilisant le CDI comme agent d'activation

La figure 29 représente le spectre XPS d'un film de cellulose modifié par 1,8 -diaminooctane en utilisant le CDI comme agent d'activation.

On remarque d'après le spectre la présence de l'azote (N 1s) en position 400.8 eV ce qui traduit le greffage de l'amine aliphatique sur le film de cellulose, mais le pourcentage est un peu modeste, afin de l'améliorer il faut utiliser d'autres réactifs ayant plus d'un groupement amine.

Références (3)

- [1] Nakagawa, T., Tanaka, T., Niwa, D., Osaka, T., Takeyama, H., Matsunaga, T., Fabrication of amino silane-coated microchip for DNA extraction from whole blood, *Journal of Biotechnology*, 116, p.105-111, (2005)
- [2] Kakabakos, S.E., Tyllianakis, P.E., Evangelatos, G.P., Ithakissios, D.S., Colorimetric determination of reactive solid-supported primary and secondary amino groups. *Biomaterials*, 15, 4, p.289-297, (1994).
- [3] Kim, J., Shon, H.K., Jung, D., Moon, D.W., Han, S.Y., Lee, T.G., Quantitative chemical derivatization technique in time-of-flight secondary ion mass spectrometry for surface amine groups on plasma-polymerized ethylenediamine film. *Analytical Chemistry*, 77, 13, p .4137-4141, (2005).

Conclusion

L'objectif de ce travail était de mettre au point un procédé de greffage des fonctions amines à la surface du film de cellulose par plasma froid radiofréquence ainsi que par voie chimique, et de caractériser par la suite la surface du film cellulosique au cours des étapes successives du processus.

La plus grande partie de l'étude a été réalisée en mettant en œuvre une première étape de fonctionnalisation de la cellulose par plasma ammoniac NH_3/He (5/95) et un mélange de N_2/H_2 (95/5). La surface du film de cellulose issu de cette première étape de traitement a été caractérisée par différentes techniques complémentaires:

- la mesure de l'angle de contact permet de conférer le caractère hydrophile à la surface après un traitement de 6000 s par plasma NH_3/He (5/95).
- l'étude par spectrométrie XPS a confirmé le greffage de fonctions aminées.
- pour la détermination de la densité des fonctions amines de surface, on a utilisé la méthode de dérivation utilisant des sondes dosables par spectrophotométrie UV-visible : méthode mettant en jeu le 4-nitrobenzaldehyde.

On a conclut d'après les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation qu'on a une saturation après 5 min de traitement des films par plasma N_2/H_2 (95/5). La variation du rapport N_2/H_2 n'a aucune influence sur la densité des fonctions amines greffés. Par ailleurs, les traitements plasma des films de cellulose par plasma ammoniac NH_3/He (5/95) sont plus efficaces que les traitements par un mélange de N_2/H_2 (95/5).

Ce premier travail a ouvert un champ de perspectives pour comprendre et améliorer les procédés développés. On préconise pour la suite de ces travaux :

- Le traitement avec un plasma ammoniac avec différents rapports, différents débits pour différents temps de traitement.
- L'amélioration de la densité des amines greffées à la surface de cellulose pourrait être réalisée par des réactifs riches en fonctions amines, par exemple le polyéthylèneimine.



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: Ihsan LATRACHE

Année Universitaire : 2011/2012

Titre: Développement des procédés de greffage des fonctions amines à la surface de cellulose: Comparaison des approches par plasma radiofréquence et par voie chimique

Résumé

Du fait du développement des chimies bio-sourcées la modification chimique de la surface des bio-polymères est devenue un enjeu majeur afin d'augmenter leurs fonctionnalités et l'étendue de leur utilisation. La cellulose par exemple est le bio-polymère le plus répandu et est utilisé dans de nombreux produits de la vie courante comme le papier et tous ses dérivés. C'est sur des films de ce bio-polymère que nous avons réalisé nos études.

Nous avons développé deux procédés de greffage de fonctions amines sur la surface de la cellulose. Le premier greffage a été réalisé par plasma radiofréquence en utilisant un mélange de N_2/H_2 (95/5) ou NH_3/He (5/95). Ce greffage a lieu entièrement par voie sèche. Le second greffage a été réalisé par voie chimique humide en utilisant le *N,N'*-carbonyldiimidazole (CDI) comme agent d'activation dans le DMF dans lequel la cellulose est insoluble. Les amines présentes sur la surface des films celluloses ont été quantifiées par spectrophotométrie UV-visible après réaction réversible avec le para-nitrobenzaldéhyde. Les surfaces modifiées ont été caractérisées par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et par la mesure d'angle de contact.

Mots clés: cellulose, traitement plasma radiofréquence, quantification des amines, angle de contact, XPS, UV-Visible.