

UNIVERSITÉ DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science - Technologie - Santé
Faculté des Sciences et Techniques
Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Chimie Appliquée – Chimie des Substances Naturelles

présentée et soutenue par
François Schmitt

le 26/10/2009

ELABORATION DE NOUVELLES
CELLULOSES RÉTICULÉES
—
QUELQUES APPLICATIONS AUX PILES À
COMBUSTIBLE

Directeurs de Thèse :

M. Robert GRANET	Ingénieur de recherches
M. Pierre KRAUSZ	Professeur

Rapporteurs

Mme Françoise HEYMANS	Professeur, Université Denis Diderot, Paris VII
M. Grahame MACKENZIE	Professeur, University of Hull (UK)

Examineurs

M. Christian SARRAZIN	PAST, Université de Cergy-Pontoise
M. Robert GRANET	Ingénieur de Recherches, Université de Limoges
M. Pierre KRAUSZ	Professeur, Université de Limoges

Remerciements

Je remercie Monsieur le Professeur Pierre Krausz, directeur du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, pour son soutien et la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur l'Ingénieur de Recherches Robert Granet pour avoir accepté de diriger ce travail. Je le remercie pour sa grande patience, sa disponibilité et sa bonne humeur, ainsi que pour les passionnantes histoires qu'il nous a fait partager, preuves de sa grande culture scientifique.

Mes remerciements sincères s'adressent aux Professeurs Françoise Heymans et Grahame Mackenzie pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je tiens à remercier Monsieur le Docteur Christian Sarrazin pour ses conseils et l'intérêt qu'il porte à ces travaux, et je lui suis très reconnaissant de prendre part au jury de soutenance.

Je remercie également tout le personnel du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, pour leur compétence et leur bonne humeur. Je remercie le Professeur Rachida Zerrouki pour ses conseils et son aide lors de la rédaction de ce mémoire. Je remercie aussi le Docteur Vincent Sol, le Docteur Vincent Chaleix, ainsi que (et surtout) Karine Cléries, qui m'ont énormément aidé tout au long des enseignements que j'ai effectués à la Faculté ou à l'ENSIL.

Je remercie mes collègues et amis thésards, parmi eux : Ludovic Colombeau et sa barbe, Marc-Elias Bakleh et ses ninjas, Carmen Malepeyre et ses enfants, les deux autres grâce Florian Ménard et Yannick Vignaud, Cyril Ringot, et pour les plus jeunes Nicolas Drogat et Julien Vergnaud. Je tiens tout particulièrement à remercier Virginie Neto, qui elle aussi m'a beaucoup aidé et que je ne pourrai jamais assez remercier avec une simple phrase.

Parmi mes amis qui ne font pas de chimie tous les jours, j'aimerais remercier les sieurs Gaétan Murat et Germain Buisine, qui ont découvert le verbe tosyler, ce qui a changé radicalement leur vie. Je remercie aussi les personnes qui devraient figurer dans ces remerciements et que j'ai oubliées.

Je remercie enfin mes parents et ma sœur Marion, ainsi que le reste de ma

famille qui est très nombreuse, et bien sûr en dernier Judith qui a supporté tout ça en première ligne, et sans qui tout cela n'aurait probablement pas été possible. A charge de revanche.

Je dédie ce travail à mon Grand-père Maurice Schmitt, un simple retour d'ascenseur.

Liste des abréviations

- APTS** : Acide *para*-toluènesulfonique
- CCM** : Chromatographie sur couche mince
- CEI** : Capacité d'échange ionique
- CP-MAS** : Cross polarization - Magic Angle Spinning
- DABCO** : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
- DFT** : Density functional theory
- DIB** : 1,4-diiodobutane
- DMAc** : Diméthylacétamide
- DMF** : Diméthylformamide
- DMSO** : Diméthylsulfoxyde
- DP** : Degré de polymérisation
- DS_{Alcyne}** : Degré de substitution en fonctions alcyne
- DS_{Bn}** : Degré de substitution en groupements benzyle
- DS_{Cl}** : Degré de substitution en groupements chlorodéoxy
- DS_{DABCO}** : Degré de substitution en DABCO
- DS_{N₃}** : Degré de substitution en groupement azido
- DS_{Ts}** : Degré de substitution en fonctions tosyle
- DS_{Ts+TsO⁻}** : Degré de substitution en fonctions tosyle et anions tosylate
- IR** : Infrarouge
- M_{UAG}** : Masse molaire de l'unité anhydroglucose (modifiée ou non)
- PTFE** : Polytétrafluoroéthylène
- RMN¹H** : Résonance magnétique nucléaire du proton
- RMN¹³C** : Résonance magnétique nucléaire du carbone
- TA** : Température ambiante

TEA : Triéthylamine
THF : Tétrahydrofurane
Ts : Groupement tosyle (*para*-toluènesulfonyle)
TsO⁻ : Anion tosylate (*para*-toluènesulfonate)
UAG : Unité anhydroglucose
UV : Ultraviolet
WAXS : Wide angle X-ray scattering

Table des matières

Remerciements	i
Liste des abréviations	v
Table des matières	vii
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Introduction Générale	1
I Etat de la question	5
1 Les piles à combustible	7
1.1 Origine des piles à combustible	7
1.2 L'intérêt pour les piles à combustible	8
1.3 Le fonctionnement d'une pile à combustible	9
1.3.1 Principe	9
1.3.2 Caractéristiques du courant produit par une pile à combustible	12
1.3.3 Les composants	17
1.4 Les différents types de piles à combustible	18
1.4.1 Piles à électrolyte acide	19
1.4.2 Piles à électrolyte basique	20
1.4.3 Piles à électrolyte céramique	25
1.4.4 La Famille des PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cells	27
1.4.5 Conclusion	34
2 Les membranes échangeuses d'ions	37
2.1 Les membranes	37

2.2	Les membranes échangeuses ioniques	37
2.2.1	Généralités	37
2.2.2	Différents types de membranes conductrices	38
2.2.3	La réticulation	40
3	La cellulose	41
3.1	Introduction	41
3.2	La chimie de la cellulose	42
3.3	Structure	43
3.3.1	Structure moléculaire	43
3.3.2	Structure supramoléculaire	46
3.3.3	Structure morphologique	49
3.4	Modifications chimiques de la cellulose	49
3.4.1	Purification de la cellulose	50
3.4.2	Augmentation de la réactivité : dissolution de la cellulose	51
3.4.3	Réactions sur la cellulose	55
3.5	Membranes en cellulose	56
4	Finalité du travail	58
II	Résultats et discussions	61
1	Réticulation par une diamine tertiaire : le DABCO	63
1.1	Tosylation de la cellulose	64
1.2	Amination et formation des membranes	72
1.3	Conclusion	75
2	Réticulation avec un diiodoalcane	77
2.1	Cellulose aminée	79
2.2	Réticulation avec un diiodoalcane	83
2.3	Conclusion	85
3	Réticulation par une réaction de "Click Chemistry"	86
3.1	La réaction de "Click Chemistry catalysée par le cuivre (I) : Etat des lieux	87
3.1.1	Origine du catalyseur	87
3.1.2	Influence du solvant	89
3.1.3	Mécanisme	89

3.1.4	Applications	92
3.2	Une première étude de réticulation par cycloaddition	92
3.2.1	Synthèse du polymère cationique alcyné	94
3.2.2	Synthèse du polymère cationique azidé	95
3.2.3	Synthèse de la cellulose réticulée 9	100
3.3	Diminution de la quantité d'ammoniums quaternaires	101
3.3.1	Synthèse de la cellulose azidée	102
3.3.2	Synthèse de la cellulose réticulée 11a	104
3.4	Fixation de groupements hydrophobes sur le polymère azidé	104
3.4.1	Synthèse de la cellulose azidée tosylée	105
3.4.2	Synthèse de la cellulose azidée benzylée	106
3.4.3	Réticulation	108
3.5	Optimisation des caractéristiques des membranes réticulées avec la cellulose azidée tosylée 10b	109
3.5.1	Introduction d'un second polymère azidé, la cellulose cationique 8	110
3.5.2	Influence de la quantité de solvant	113
3.5.3	Influence des DS_{DABCO}	115
4	Essais électrochimiques	117
4.1	Méthode de détermination de la conductivité des membranes	117
4.2	Résultats obtenus	119
	Conclusion générale	123
III	Partie expérimentale	127
1	Réactifs et Solvants	129
2	Chromatographies	131
3	Mesures physiques	132
4	Caractérisation des membranes	133
4.1	Capacité d'Echange Ionique	133
4.2	Conductimétrie	133

5 Synthèses	135
5.1 Préparation des solutions de cellulose	135
5.1.1 Cellulose microcristalline	135
5.1.2 Coton	135
5.2 Cellulose tosylée	136
5.3 Amination de la cellulose tosylée 1 et réticulation	138
5.4 Cellulose aminée	139
5.5 Membranes 4 réticulées par le diiodobutane	141
5.6 Cellulose aminée et propargylée	142
5.7 4-méthylbenzènesulfonate de 11-azidoundécyle	144
5.8 4-méthylbenzènesulfonate de 1-(11-azidoundécyl) -1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-ium	146
5.9 Cellulose aminée portant un bras ω -azidoundécyle	147
5.10 Cellulose azidée	149
5.11 Cellulose azidée et tosylée	151
5.12 Cellulose azidée et benzylée	153
5.13 Membranes 9, 11a,b,c et 12 réticulées par "Click Chemistry"	155

Références bibliographiques	157
------------------------------------	------------

Annexe Calcul du DS à partir de l'analyse élémentaire	168
A.1 Cellulose tosylée (1a, 1b)	170
A.2 Cellulose aminée (3a, 3b)	171
A.3 Cellulose aminée et alcynée (5)	172
A.4 Cellulose aminée et azidée (8)	173
A.5 Cellulose azidée (10a, 10b)	174
A.6 Cellulose azidée et benzylée (10c)	175

Table des figures

I.1	La pile à combustible de William R. Grove	7
I.2	Pile à combustible à hydrogène	10
I.3	Oxydation de l'hydrogène à l'anode	11
I.4	Réduction de l'oxygène à la cathode	11
I.5	Tensions à l'équilibre	14
I.6	L'évolution du potentiel en fonction de la densité de courant	15
I.7	Les différentes surtensions	16
I.8	Un dispositif DCFC	23
I.9	Structure du Nafion	28
I.10	Structure interne de la PEMFC	29
I.11	Fonctionnement d'une DBFC avec une membrane cationique et anionique	34
I.12	Polymères utilisés pour la synthèse de membranes cationiques	39
I.13	Mécanisme de l'élimination d'Hoffman	39
I.14	Polymères utilisés pour la synthèse de membranes anioniques	40
I.15	Structure de la cellulose	41
I.16	Structure du cellobiose	43
I.17	Une molécule de cellulose (DP=6)	44
I.18	Equilibre entre les formes fermées et ouvertes de l'extrémité réductrice de la cellulose	45
I.19	Liaisons H intramoléculaires dans la cellulose	45
I.20	Alternance des zones cristallines et amorphes dans la cellulose	46
I.21	Cellulose I	47
I.22	Cellulose II	48
I.23	Obtentions des différentes structures cristallines de la cellulose	49
I.24	Rupture des liaisons hydrogène de la cellulose	53
I.25	Strucutre de la N-méthylmorpholine-N-oxyde (MMNO)	53
I.26	Rupture des liaisons hydrogène de la cellulose dans le système DMAc/LiCl	54

I.27	Structure du chlorure de N-éthylpyridinium (EPC)	54
I.28	Liquides ioniques employés dans des réactions avec la cellulose	55
I.29	Structure schématique générale des membranes synthétisées	58
II.1	Quaternarisation et réticulation avec le DABCO	63
II.2	Synthèse de membranes à partir de cellulose tosylée 1	64
II.3	Tosylation de la cellulose	65
II.4	Mécanisme de tosylation de la cellulose	66
II.5	Mécanisme de la formation de chlorodésoxycellulose	67
II.6	Solubilité de la cellulose microcristalline tosylée dans quelques sol- vants en fonction du DS_{Ts}	68
II.7	Spectres IR de la cellulose tosylée et de la cellulose non modifiée	70
II.8	Spectre RMN ¹ H de la cellulose tosylée 1	70
II.9	Spectre RMN ¹³ C de la cellulose tosylée 1	71
II.10	Formation du composé 2 par amination avec le DABCO	72
II.11	Membrane 2	72
II.12	Augmentation de la réticulation par chauffage	73
II.13	Enceinte étanche pour traitement des membranes à 100 °C	74
II.14	Spectre IR d'une membrane 2	75
II.15	Réticulation par action d'un bras espaceur sur le DABCO	77
II.16	Stratégie de réticulation des membranes avec un diiodoalcane	78
II.17	Obtention de la cellulose aminée 3	79
II.18	Spectres IR des celluloses tosylées et aminées (1000-1500 cm ⁻¹)	81
II.19	RMN ₁ H de la cellulose aminée (7-8 ppm)	82
II.20	Réticulation de la cellulose aminée avec un diiodoalcane	84
II.21	Réticulation de deux chaînes de cellulose par cycloaddition 1,3	86
II.22	Cycloaddition classique et catalysée par le Cu ^I	87
II.23	Cycloaddition 1,3 catalysée avec des sels de Cu ^I	88
II.24	Réduction <i>in situ</i> du Cu ^{II} pour catalyser la cycloaddition	88
II.25	Emploi de cuivre métallique pour catalyser la réaction	89
II.26	Mécanisme de la cycloaddition 1,3 catalysée par le Cu ^I	90
II.27	Formation du "Cu-acétylure"	90
II.28	Diagramme énergétique de la cycloaddition catalysée par Cu ^I	91
II.29	Principe de la synthèse	92
II.30	Stratégie d'obtention des membranes par cycloaddition	93
II.31	Synthèse de la cellulose cationique alcynée 5	94

II.32 Spectre IR de la cellulose cationique propargylée	95
II.33 Stratégie de synthèse de la cellulose cationique azidée	96
II.34 Synthèse "one-pot" du bras azidé et tosylé	96
II.35 Spectre IR du composé 6	97
II.36 Formation du composé cationique 7	98
II.37 Fixation du bras azidé sur la cellulose cationique	98
II.38 Caractérisation IR de la cellulose cationique azidée	99
II.39 Formation du polymère réticulé à partir des celluloses cationiques azidée et alcynée	100
II.40 Montage pour la réticulation des membranes avec du cuivre (0)	101
II.41 Synthèse de la structure réticulée 11a	102
II.42 Obtention de la cellulose azidée	102
II.43 Spectre IR de la cellulose azidée	103
II.44 Réticulation de la cellulose cationique alcynée 5 avec la cellulose azi- dée 10a	104
II.45 Synthèse des structures réticulées 11b,c	105
II.46 Obtention de la cellulose azidée et tosylée	105
II.47 Greffage d'un groupement benzyle sur la cellulose azidée	106
II.48 Spectre IR de la cellulose azidée portant des benzyles	107
II.49 Réticulation des cellulose azidée 10b,c avec la cellulose cationique alcynée 5	108
II.50 Structures et proportions des polymères présents dans les membranes	110
II.51 Cycloadditions possibles entre les polymères 5 , 8 et 10b	111
II.52 Structure schématique d'une membrane 12 réticulée avec les poly- mères 5 , 8 et 10b	112
II.53 Influence de la quantité de polymère cationique sur la CEI	113
II.54 Cellule de mesure	117
II.55 Déphasage observé entre la tension et le courant aux bornes de la cellule de mesure	118
II.56 Détermination de $R_{membrane}$ par la méthode des impédances complexes	119
III.1 Montage : réticulation avec cuivre métallique	155

Liste des tableaux

I.1	Les différentes Piles à Combustible	35
I.2	Proportion de cellulose dans différentes espèces	42
I.3	DP de la cellulose de différentes espèces	44
I.4	Applications des différents dérivés de la cellulose	57
II.1	Tosylation de la cellulose microcristalline	68
II.2	Tosylation du coton	69
II.3	Préparation des membranes : essais préliminaires	73
II.4	Etude de chauffage des membranes après casting	74
II.5	Amination de la cellulose tosylée	80
II.6	Déplacement chimique des protons Ts et TsO ⁻ en RMN ¹ H de la cellulose aminée 3	82
II.7	Réticulation des membranes avec différentes quantités de DIB	85
II.8	Composition de la cellulose alcynée 5 formée	94
II.9	Composition de la cellulose cationique azidée	99
II.10	Composition de la cellulose azidée	103
II.11	Composition de la cellulose azidée tosylée	106
II.12	Composition de la cellulose azidée benzylée	107
II.13	Différentes membranes 11 obtenues	109
II.14	Influence de la quantité de solvant sur les propriétés des membranes	114
II.15	Structure des polymères cationiques employés	115
II.16	Evolution de la CEI en fonction de produits de départ	116
II.17	Conductivité ionique de quelques membranes synthétisées	120
III.1	Liste des réactifs et solvants	130

Introduction Générale

A l'ère du recyclage et des matières renouvelables, la transformation des substances considérées comme des déchets en nouveaux produits à haute valeur ajoutée est vue comme essentielle pour le développement durable de la société humaine. Dans ce contexte, la valorisation de la biomasse constitue un enjeu important. La cellulose, qui constitue la moitié de la masse végétale sur Terre, est une ressource renouvelable facile d'accès et bon marché. Elle est depuis longtemps utilisée par l'Homme sous sa forme native comme matériau de construction, fibre textile ou papier. Cependant, une très grande partie de la cellulose issue de l'exploitation humaine n'est pas utilisée et est laissée à l'abandon. Pourtant, ce polymère est très utilisé dans de nombreux domaines, des plus courants comme l'industrie des matières plastiques, des peintures, des épaississants et des adhésifs, aux plus pointus comme la dépollution et les nanoparticules. La cellulose constitue donc un réservoir potentiel de nouvelles molécules à valoriser le mieux possible.

Le problème des matières premières renouvelables apparaît de manière plus flagrante dans le domaine énergétique. La déplétion des gisements fossiles ne permettra bientôt plus d'assouvir les besoins en énergie sans cesse croissants d'une humanité en pleine expansion. De plus en plus, l'idée d'énergies renouvelables et de vecteurs énergétiques non-polluants est évoquée. La pile à combustible qui convertit directement l'énergie chimique en énergie électrique est vue comme un vecteur d'énergie efficace et propre. Les nombreuses recherches menées dans ce domaine ont permis des progrès considérables, et notamment la miniaturisation des composants pour une application mobile. La mise au point d'électrolytes solides constitue une avancée majeure. Les liquides corrosifs et peu conducteurs d'ions employés jusqu'alors sont remplacés par des membranes conductrices d'ions qui simplifient énormément les piles à combustible et réduit leur encombrement. Malheureusement, les polymères employés jusqu'à présent comme membranes conductrices ioniques présentent des inconvénients tels qu'une grande fragilité et des prix prohibitifs. Les recherches effectuées dans le domaine des membranes tentent de réduire des deux handicaps.

Compte tenu de ces éléments, nous nous sommes demandés si une modification adéquate de la cellulose ne permettrait pas l'obtention de membranes conductrices ioniques plus faciles d'accès et renouvelables.

I

Etat de la question

1 Les piles à combustible

1.1 Origine des piles à combustible

La pile à combustible est souvent assimilée à une technologie de pointe et moderne. S'il est vrai que cette technique a connu d'énormes avancées ces dernières années, elle n'en est pas moins très ancienne puisque son origine remonte aux débuts de l'électrochimie, à l'aube du XIX^e siècle.



W. R. Grove présente son invention à la London Institution. (émail sur aluminium, The Fuel Cell, Pool in the Park, Woking, Surrey)

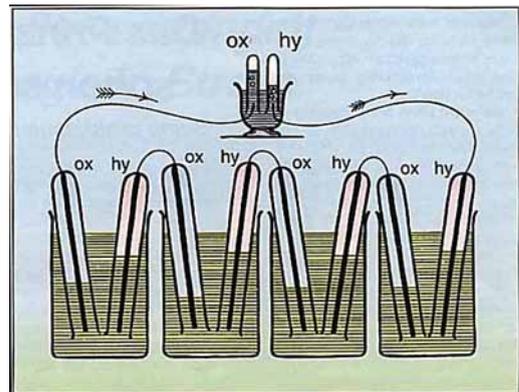
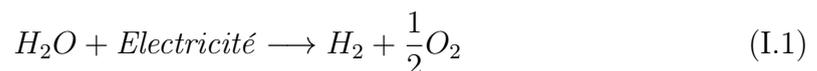


Schéma de l'invention paru dans un article de 1839.¹

FIGURE I.1 – La pile à combustible de William R. Grove

En mai 1800, deux mois après l'invention de la pile de Volta, les anglais Nicholson et Carlisle réalisent la première électrolyse de l'eau qui produit de l'oxygène et de l'hydrogène.² L'équation (I.1) résume cette réaction.



Le suisse Schönbein découvre en 1838 que l'arrêt du courant pendant une électrolyse dans un tube en 'U' fermé crée un courant électrique en sens inverse.³ Peu après,

Images fig. I.1 : <http://people.clarckson.edu/~ekatz/scientists/grove.htm>

l'anglais Grove relie les travaux de Schönbein et ceux de Carlisle et Nicholson. Il émet l'idée que s'il est possible de séparer l'eau en hydrogène et en oxygène grâce à l'électricité, il doit être possible de produire un courant électrique avec la réaction inverse. En 1839, il présente un modèle de batterie voltaïque gazeuse (*gaseous voltaic battery*).⁴ Son invention (fig. I.1) consiste en plusieurs cuves d'acide sulfurique dilué contenant chacune deux électrodes de platine. Une électrode est en contact avec de l'hydrogène, l'autre avec de l'oxygène. Les cuves sont reliées entre elles par un conducteur électrique. L'existence d'un courant électrique aux bornes de l'ensemble est confirmée par le fonctionnement d'une lampe à incandescence, ou la production d'oxygène et d'hydrogène par électrolyse de l'eau. La première pile à combustible était née.

1.2 L'intérêt pour les piles à combustible

L'invention de Grove ne suscite pas grand enthousiasme à l'époque où elle apparaît. L'électricité est une "invention" très récente qui n'a alors que peu d'intérêt industriel. A ce moment-là, la révolution industrielle est en marche, le charbon est la source d'énergie la plus facile d'accès et la plus abondante, et le développement des machines à vapeur est fulgurant. L'apparition d'autres générateurs de courant plus simples à fabriquer et moins chers comme la pile de Daniell contribue à marginaliser un peu plus l'invention. Grove lui-même avait inventé une pile fonctionnant au zinc et à l'acide nitrique qui fut longtemps employée pour le télégraphe. En 1859, Planté met au point l'accumulateur au plomb. A cette époque, l'utilisation de gaz pour alimenter un générateur ne semble donc pas perçue comme pertinente.

Cependant, il serait faux de dire que la pile à combustible est mise au rebut pendant un siècle et demi. De nombreuses mises au point et nouvelles inventions ont permis de développer la technique de la pile à combustible au fil des ans. Quelques unes des plus célèbres sont citées ci-après. En 1889, Mond et Langer travaillent sur un appareil qu'ils baptisent *fuel cell* et qui devrait produire de l'électricité à partir du gaz de Mond (un mélange industriel d'hydrogène, de monoxyde de carbone et d'ammoniac). Dans les années 1920, Baur travaille sur un ensemble électrolyseur - pile à combustible à hydrogène pour stocker l'électricité produite en trop par les barrages hydroélectriques.⁵ Il étudie notamment l'influence de l'emploi de différents électrolytes comme la soude ou les carbonates. En 1959, Bacon présente un modèle de pile à hydrogène de 5 kW avec un électrolyte basique : l'hydroxyde de sodium. Ce module sera utilisé dans les navettes spatiales américaines. Le développement des piles à combustible continuera doucement jusqu'aux années 1990.

A partir de cette époque, la pile à combustible revient sur le devant de la scène. La prise de conscience des problèmes environnementaux actuels et à venir a mené à une remise en question des politiques énergétiques dans les pays industrialisés. De nombreuses alternatives aux énergies fossiles ont alors été étudiées, et notamment l'emploi d'hydrogène comme vecteur énergétique. Le renouveau des piles à combustible initié par la société canadienne Ballard ainsi que leur grande médiatisation a contribué à leur popularité. La pile à combustible est alors apparue comme la solution miracle à tous les problèmes. Cette technologie est en effet capable de transformer directement l'hydrogène en électricité avec un rendement beaucoup plus élevé que les centrales électriques actuelles. En plus, le seul sous-produit est l'eau, ce qui a encore augmenté le prestige des piles à hydrogène comme énergie propre du futur.

En réalité, la solution aux problèmes ne saurait être aussi simple et si l'idée d'une "économie hydrogène" enthousiasme beaucoup de monde,^{6,7} elle a au moins autant de détracteurs. Les piles à combustible sont notamment en concurrence directe avec les accumulateurs qui présentent également de nombreux avantages.⁸ Cependant, même si les piles à combustible ne constituent probablement pas l'unique solution à la crise énergétique, elles restent une technologie d'avenir qui intéresse beaucoup les pays industrialisés.⁹ Les nombreuses avancées réalisées en peu de temps dans ce domaine permettent d'envisager l'utilisation prochaine de ces générateurs dans de nombreux domaines tout en réduisant l'émission de produits nocifs.

1.3 Le fonctionnement d'une pile à combustible

Une pile à combustible est un appareil apparenté aux *piles* puisqu'il produit un courant continu, mais qui emploie un *combustible* comme réducteur et l'*oxygène* comme oxydant, au lieu des métaux (zinc et cuivre) utilisés dans la pile classique de Volta.

1.3.1 Principe

Comme les piles classiques et les accumulateurs, les piles à combustibles sont des cellules électrochimiques composées de deux compartiments contenant chacun une *électrode* – anode pour l'un, cathode pour l'autre – et sont séparés physiquement par un *électrolyte* (figure I.2). Ces termes ont été définis par Faraday en 1834.¹⁰

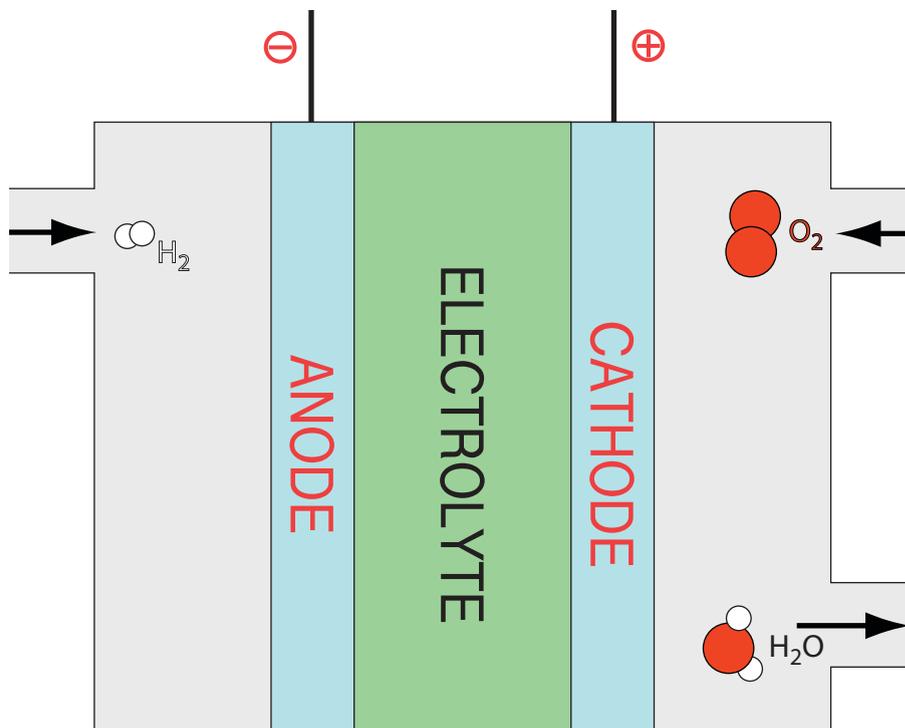


FIGURE I.2 – Pile à combustible à hydrogène

L'anode (du grec $\alpha\nu - \sigma\delta\omicron\varsigma$ "chemin vers le haut") est l'électrode où a lieu l'oxydation du *combustible*. Cette réaction produit des électrons.

La cathode (du grec $\kappa\alpha\tau\alpha - \sigma\delta\omicron\varsigma$ "chemin vers le bas") est l'électrode où a lieu la réduction du *comburant* (l'oxygène, pur ou atmosphérique). Cette réaction consomme des électrons.

L'électrolyte (du grec $\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\nu - \lambda\nu\epsilon\iota\nu$) est un composé qui est dissocié par l'électricité. Il contient des ions – ou laisse circuler les ions – mais empêche le passage des électrons (isolant électrique). Dans une pile à combustible, il sépare l'anode de la cathode.

Pour expliquer le fonctionnement d'une pile à combustible, nous allons reprendre l'exemple de la pile de Grove (fig. I.1 page 7). Le combustible est l'hydrogène, le comburant l'oxygène et l'électrolyte l'acide sulfurique dilué.

L'oxydation de l'hydrogène a lieu à l'anode (fig. I.3). Les ions H^+ libérés migreront jusqu'à la cathode à travers l'électrolyte (ici l'acide sulfurique dilué). Les électrons produits lors de l'oxydation ne pouvant pas passer à travers l'électrolyte qui est un isolant, ils sont collectés par l'anode et transmis à la cathode via un circuit électrique.

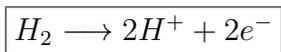
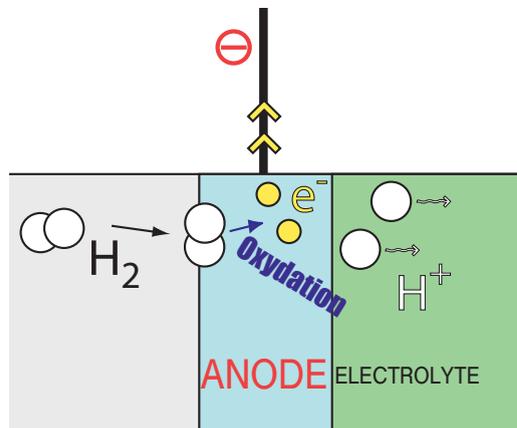


FIGURE I.3 – Oxydation de l'hydrogène à l'anode

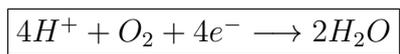
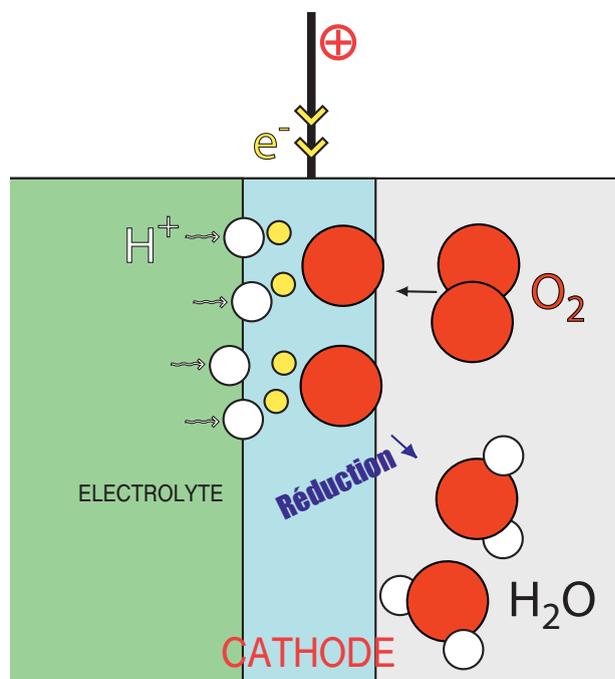


FIGURE I.4 – Réduction de l'oxygène à la cathode

A la cathode, les ions H^+ et les électrons venus de l'anode vont permettre la réduction de l'oxygène (fig. I.4).

L'équation globale (I.2) du fonctionnement de cette pile à combustible est donc l'inverse de l'équation de l'électrolyse de l'eau (I.1) :



La pile à combustible permet donc de récupérer l'énergie produite au cours d'une réaction d'oxydoréduction exothermique sous forme d'électricité.

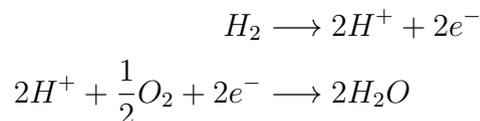
1.3.2 Caractéristiques du courant produit par une pile à combustible

1.3.2.1 Tension à vide

Une pile à combustible produit un courant continu. La tension de la pile, exprimée en volts (V) est le rapport de l'énergie chimique produite lors de la réaction avec la charge de la totalité des électrons mis en jeu.

$$\textit{Tension (en V)} = \frac{\textit{Energie électrique produite (en J)}}{\textit{Charge électrique mise en jeu (en C)}} \quad (\text{I.3})$$

La charge électrique mise en jeu dépend de la réaction qui fait fonctionner la pile. En reprenant l'exemple de la pile de Grove alimentée en hydrogène et en oxygène, la réaction mise en jeu (équation (I.2)) est composée des deux demi-équations suivantes :



Pour une mole d'hydrogène consommée, deux moles d'électrons sont produites. Pour une mole d'hydrogène, la charge électrique mise en jeu sera donc deux fois la charge d'une mole d'électrons ($2 \times F = 2 \times 96485 \text{ C}$). L'équation (I.3) permet de calculer la tension d'une pile dans tous les cas. La valeur calculée de la tension dépendra donc de la quantité d'énergie électrique produite par la pile.

○ **tension fictive** Si l'énergie électrique produite par la réaction est assimilée à l'enthalpie standard ΔH^0 de cette réaction, on peut calculer la tension de la pile avec :

$$\Delta E_{\textit{fictive}} = -\frac{\Delta H^0}{nF} \quad (\text{I.4})$$

Dans le cas de la pile de Grove (dans les conditions standard avec production d'eau liquide, $\Delta H^0 = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta E_{fictive} &= -\frac{-285800}{2 \times 96485} \\ &= 1,48V\end{aligned}$$

Cette tension est dite fictive, puisqu'on considère que toute l'énergie produite au cours de la réaction est convertie en énergie électrique, sans production de chaleur, ce qui n'est jamais possible.

◦ **tension théorique** La tension théorique notée E^0 prend en compte la perte d'énergie liée à création d'entropie. L'énergie électrique produite par la pile est assimilée à l'enthalpie libre standard ΔG^0 de la réaction :

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (\text{I.5})$$

Dans le cas de la pile de Grove (dans les conditions standard avec production d'eau liquide, $\Delta G^0 = -237,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta E^0 &= -\frac{-237100}{2 \times 96485} \\ &= 1,23V\end{aligned}$$

◦ **tension irréversible** Les piles à combustibles fonctionnent rarement dans les conditions standard de température et de pression. Ceci change encore la valeur de la tension aux bornes de la pile. La tension irréversible de la pile est calculée avec l'équation de Nernst :

$$\Delta E_{irr.} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{réactifs}}{a_{produits}} \right) \quad (\text{I.6})$$

La tension irréversible est donc la tension maximale de la pile à température et pression données. Il est donc intéressant d'alimenter les piles à combustible avec des réactifs gazeux sous pression pour augmenter la valeur de la tension irréversible. Par exemple, dans le cas de la pile de Grove alimentée avec de l'hydrogène à 5 bars à l'anode, de l'oxygène à 4 bars à la cathode et avec production d'eau liquide à

température standard on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta E_{irr.} &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \\ &= 1,23 + 0,06 \log \left(\frac{5 \times 4^{1/2}}{1} \right) \\ &= 1,29V\end{aligned}$$

La figure I.5 présente un récapitulatif des tensions à vide calculées dans ce paragraphe.

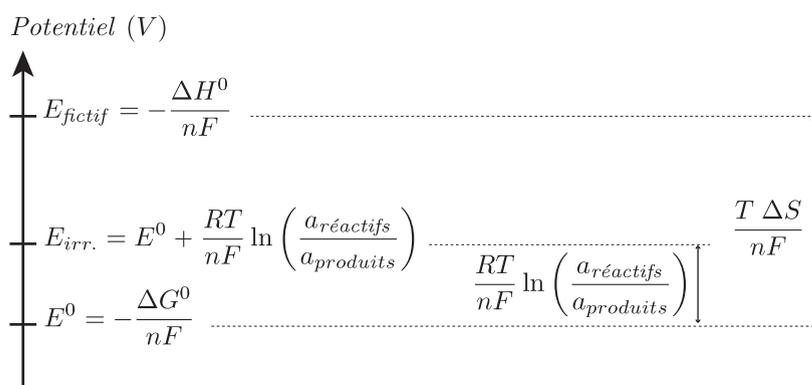


FIGURE I.5 – Tensions à l'équilibre

1.3.2.2 Densité de courant

La tension théorique d'une pile correspond à un état d'équilibre de la pile, dans lequel le système n'évolue pas. Quand la pile alimente un appareil, le système évolue et n'est donc plus à l'équilibre. Des ions traversent l'électrolyte et les électrons transitent de l'anode à la cathode en créant un courant électrique. Comme les réactions électrochimiques qui ont lieu dans la pile sont un transfert d'électrons à la surface des électrodes, l'intensité du courant produit est proportionnelle à la surface des électrodes. On parlera donc de densité de courant (notée j), qui est l'intensité I du courant rapportée à la surface S de l'électrode, en $A.cm^{-2}$.

$$j = \frac{dI}{dS}$$

Hors équilibre, la tension n'est pas constante. Elle dépend de la densité de courant. La courbe qui représente la valeur de la tension en fonction de la densité de

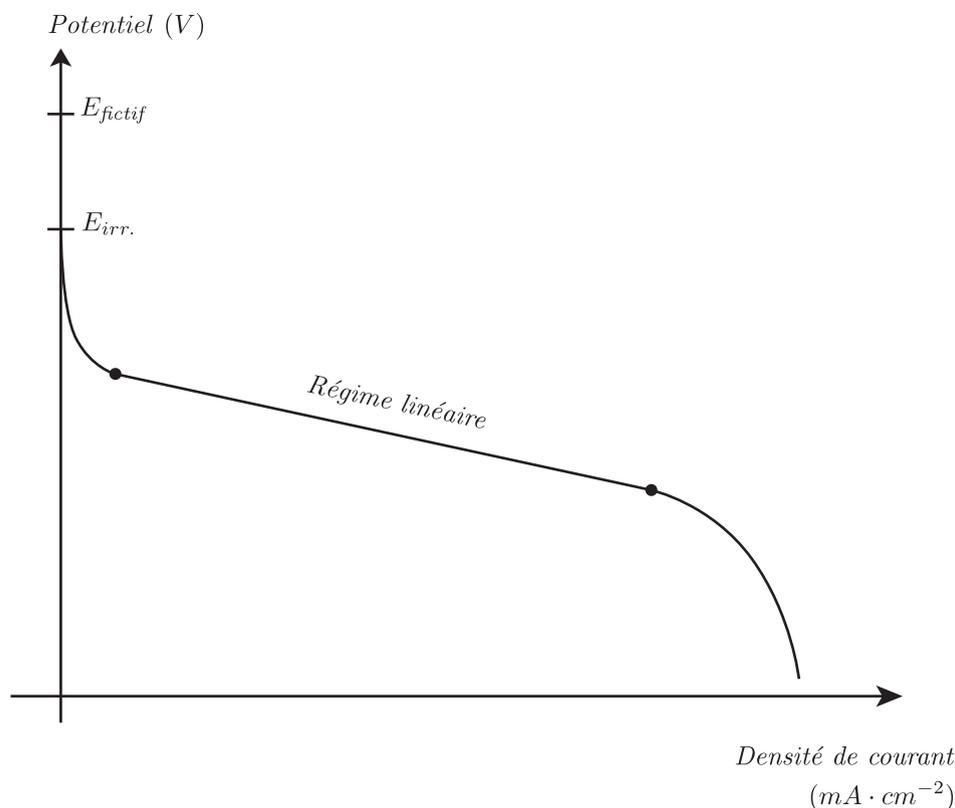


FIGURE I.6 – L'évolution du potentiel en fonction de la densité de courant

courant dans une pile à combustible (encore appelée courbe de polarisation ou caractéristique tension - courant) est représentative du fonctionnement de la pile à combustible. Une telle représentation graphique (figure I.6), permet de remarquer facilement que, lorsque la densité de courant augmente, la tension diminue d'abord fortement, puis légèrement en passant par un régime linéaire, pour finalement chuter jusqu'à zéro.

1.3.2.3 Les surtensions

La différence de tension observée quand le courant circule est due à des dissipations d'énergie appelées *surtensions* (notées η) qui ont lieu lors du fonctionnement. Dans une pile à combustible, il en existe trois sortes :

1. La *surtension d'activation* η_{act} . est la perte d'énergie liée à l'activation des réactions électrochimiques aux électrodes. Cette énergie est nécessaire pour franchir la barrière énergétique de l'oxydation et de la réduction, elle a lieu dès que le courant commence à circuler.

2. La *surtension de résistance* (ou dissipation ohmique) $\eta_{rés.}$ est une perte d'énergie liée à la résistance interne de l'électrolyte. Sa valeur est fonction de la densité de courant et de la résistance électrique de l'électrolyte $R_{électrolyte}$.

$$\eta_{rés.} = j \cdot R_{électrolyte}$$

Plus l'électrolyte sera résistant électriquement, plus cette surtension sera élevée. La surtension de résistance varie linéairement en fonction de la densité de courant.

3. La *surtension de concentration* $\eta_{conc.}$ est liée à la diminution de la concentration en réactifs. Aux densités de courant élevées, les réactifs sont consommés rapidement. Il s'ensuit une diminution de la concentration du réactif (ou de la pression partielle quand le réactif est un gaz) qui entraîne une diminution de la tension si on s'en réfère à l'équation (I.6).

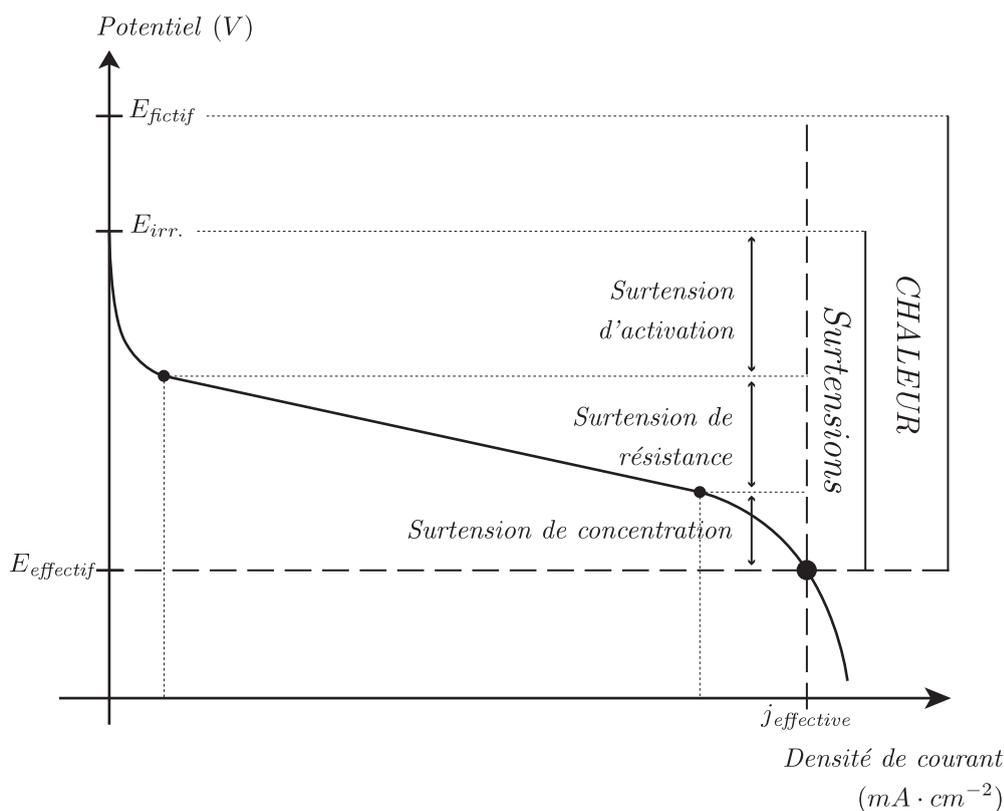


FIGURE I.7 – Les différentes surtensions

Plus les surtensions sont importantes, plus la tension diminuera lorsque la densité de courant augmentera (fig. I.7). Pour éviter de perdre de l'énergie dans une pile à combustible, il faut donc limiter les surtensions. Cependant, quoi qu'il arrive,

la densité de courant d'une pile à combustible ne pourra pas dépasser une certaine valeur puisque au delà, la tension deviendra nulle. En pratique, les piles à combustible sont prévues pour fonctionner à des valeurs de densité de courant correspondant au *régime linéaire* observé sur la figure I.6, de façon à éviter les surtensions de concentration qui sont les plus importantes.

1.3.3 Les composants

En définitive, l'étendue de la zone de fonctionnement d'une pile va dépendre directement des surtensions : plus elles seront faibles, plus la pile pourra fonctionner à des densités de courant élevées. Il est donc nécessaire de rechercher à minimiser le plus possible ces surtensions. Cela est rendu possible par le perfectionnement des composants de la pile.

1.3.3.1 Les électrodes

Les électrodes doivent être en matériau conducteur afin de pouvoir transmettre les électrons. Elles ne peuvent pas être massives, puisqu'il faut que les réactifs et les produits, souvent gazeux, puissent passer au travers. Les matériaux employés sont donc poreux et conducteurs, comme le graphite ou le carbone mésoporeux.¹¹

Elles contiennent un catalyseur spécifique de la réaction qui va y avoir lieu. Le catalyseur abaisse l'énergie d'activation de la réaction, donc la surtension d'activation ($\eta_{act.}$) sera moins importante. Dans ce domaine, les efforts sont portés sur l'activité des catalyseurs qui doivent réduire au maximum la barrière énergétique de la réaction. Les plus actifs sont généralement ceux de la cathode quand elle fonctionne à l'oxygène, puisque la réduction de l'oxygène est une réaction cinétiquement défavorisée. Le catalyseur est dispersé sur l'électrode sous forme de fines particules afin d'obtenir la plus grande surface de contact possible.

La porosité des électrodes est nécessaire au transport des réactifs et produits, afin qu'ils puissent atteindre (ou quitter) le plus rapidement possible la zone dite "de triple contact", c'est-à-dire la zone où sont en contact simultanément le réactif, le catalyseur-électrode et l'électrolyte. De la structure poreuse des électrodes dépendra l'importance des surtensions de concentration ($\eta_{conc.}$).

1.3.3.2 L'électrolyte

L'électrolyte d'une pile à combustible doit être imperméable, sinon les réactifs de l'anode et de la cathode se rencontrent pour donner lieu à des réactions souvent

violentes, comme dans le cas d'une pile hydrogène – oxygène. Quand l'électrolyte est percé, les piles "claquent", ce qui les rend totalement inutilisables.

L'électrolyte doit être également isolant électrique, sinon les électrons produits à l'anode sont transmis directement à la cathode sans passer par les bornes de la pile ni par le circuit qu'elle est censée alimenter. Il se produit alors un court-circuit entre l'anode et la cathode.

Enfin, le plus important, l'électrolyte doit être un bon conducteur ionique et le plus fin possible. Plus la conductivité ionique de l'électrolyte est élevée et plus il est fin, plus sa résistance est faible, et plus les surtensions de résistance sont faibles.

1.4 Les différents types de piles à combustible

Il existe de nombreux modèles de piles à combustible. Fondamentalement, toutes les piles à combustible fonctionnent de manière similaire, on y trouve toujours une anode, une cathode et l'électrolyte. Cependant, d'un modèle à l'autre, il peut y avoir de grandes différences, qui dépendent de l'utilisation finale à laquelle est destinée la pile :

Portable : la pile alimente des appareils électroniques (ordinateurs, téléphones portables. . .). Elle doit être de taille très réduite pour être embarquée dans le système qu'elle alimente. Elle doit également être la plus légère possible. Enfin, elle doit avoir un rendement le plus élevé possible et fonctionner à faible température (≤ 100 °C) pour éviter les pertes de chaleur trop importantes. La puissance dépend de l'appareil alimenté (de quelques mW à quelques W).

Mobile : La pile alimente un ou plusieurs moteurs électriques destinés à la propulsion d'un véhicule (automobile, autobus, sous-marin. . .). Ici encore, la taille et le poids doivent être le plus faible possible pour que le système soit intégré au véhicule. Le rendement doit être élevé et la température de fonctionnement faible pour éviter les pertes de chaleur. Pour les applications routières, la pile doit en plus avoir un temps de mise en route faible et doit pouvoir changer de régime rapidement. La puissance de la pile dépend du véhicule alimenté : de quelques kW à plusieurs centaines de kW.

Stationnaire : la pile alimente un système immobile comme un bâtiment, une maison, une usine, voire tout un quartier. La puissance du système doit être élevée : de la centaine de kW à quelques MW. La taille et le poids importent peu. La température de fonctionnement peut être plus élevée, si la pile émet de la chaleur, celle-ci peut être récupérée et utilisée pour le chauffage (on parle alors de cogénération).

Outre la taille, les systèmes varient principalement au niveau du combustible consommé, de la composition et de la structure des électrodes, et surtout de l'électrolyte employé.¹² Voici une liste non exhaustive des différentes piles à combustible classées en fonction de la nature de leur électrolyte.

1.4.1 Piles à électrolyte acide

Dans cette partie sont présentées les piles à combustible fonctionnant avec un électrolyte de type acide minéral.

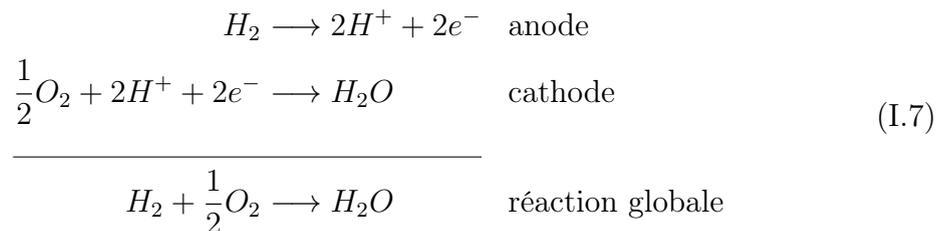
Les électrolytes acides sont historiquement les premiers à être utilisés dans les piles à combustible. La première pile à combustible, celle de William R. Grove (page 7), fonctionnait avec de l'acide sulfurique dilué comme électrolyte. Cependant l'utilisation d'un électrolyte liquide entraîne quelques problèmes comme la possibilité de fuites. Les recherches dans le domaine des électrolytes acides ont donc porté sur le passage à un électrolyte solide.

La PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell

La PAFC ou pile à combustible à acide phosphorique est développée depuis le début du XX^e siècle. L'électrolyte employé est l'acide phosphorique qui est conducteur ionique à haute température.

Au fil des ans, la technique s'est affinée et les électrolytes sont maintenant constitués d'acide phosphorique dans une matrice de carbure de silicium supportée par du PTFE. Le catalyseur présent aux électrodes est du platine (ou un mélange platine-nickel) déposé sur particules de carbone.

Alimentée en hydrogène, une PAFC fonctionne exactement de la même manière que la pile de Grove (équation (I.7)).



Cette technologie est maintenant bien développée et de nombreuses PAFC sont commercialisées essentiellement pour de la cogénération (électricité + chaleur). En effet, cette pile fonctionne à haute température, puisque l'acide phosphorique n'est conducteur ionique qu'à partir de 150 °C. C'est un avantage, puisqu'on peut produire chaleur et électricité en même temps, mais c'est aussi un inconvénient de taille. En

effet, la gestion de la température est capitale dans ce système :

au dessus de 210 °C l'électrolyte se vaporise et il peut s'échapper du système,

en dessous de 190 °C l'électrolyte est susceptible de se dissoudre dans l'eau et d'être entraîné avec l'eau formée au cours de la réaction,

en dessous de 40 °C l'électrolyte se solidifie, augmente de volume et peut donc détruire les électrodes.

La température optimale de fonctionnement du système est donc comprise entre 190 et 210 °C, ce qui laisse peu de place à l'erreur. A long terme, l'électrolyte corrosif abîme les électrodes, et doit être renouvelé puisqu'il peut s'évaporer.

Les PAFC sont employées pour des applications stationnaires de cogénération. Cette technologie est la seule qui soit commercialisée à grande échelle à l'heure actuelle.

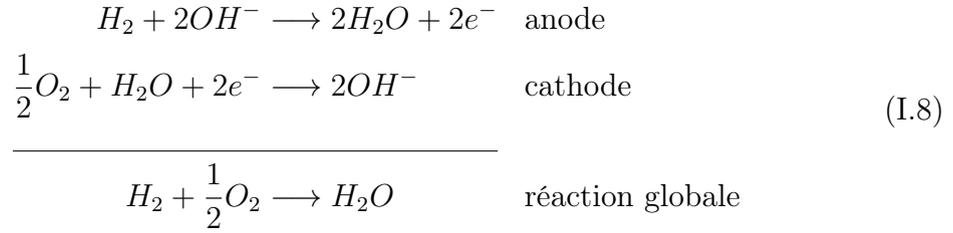
1.4.2 Piles à électrolyte basique

Dans les années 1920 sont apparues des piles à combustible avec des électrolytes alcalins. A cause des nombreux problèmes techniques rencontrés à l'époque, il faudra attendre les années 1950 pour que se développe cette famille.

1.4.2.1 L'AFC : Alkaline Fuel Cell

Les Piles à Combustible Alcalines sont apparues à partir des années 1920, pour connaître leur heure de gloire dans les années 1960, époque à partir de laquelle elles sont employées dans tous les vols spatiaux américains. L'électrolyte employé est un hydroxyde alcalin (hydroxyde de sodium ou de potassium) qui peut être fondu ou en solution très concentrée. Ces systèmes ont été développés essentiellement pour fonctionner avec de l'hydrogène et de l'oxygène, ce qui a permis leur utilisation dans les navettes spatiales qui sont propulsées avec ces deux gaz. L'eau produite pendant le fonctionnement pouvait être consommée par l'équipage après purification. Elles peuvent fonctionner entre 60 et 90 °C à pression ambiante ou à 250 °C sous 5 MPa. ¹³

Dans une AFC alimentée avec de l'hydrogène, les demi équations aux électrodes ne sont pas les mêmes qu'en milieu acide, mais la réaction globale de fonctionnement reste inchangée (équation (I.8)).



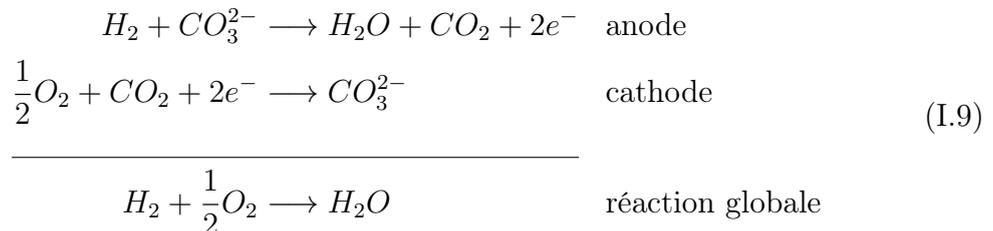
Comme on peut le remarquer avec les demi-équations électroniques (équation (I.8)), il y a production d'eau à la cathode. Cette eau n'apparaît pas dans le bilan puisqu'elle traverse l'électrolyte pour être consommée à l'anode. Cette migration de l'eau dilue peu à peu l'électrolyte qui doit donc être renouvelé régulièrement.

L'avantage d'opérer en milieu alcalin est que la réduction de l'oxygène est plus rapide et que les catalyseurs employés sont à base de métaux non-nobles (argent et nickel) donc beaucoup moins chers qu'en milieu acide.¹⁴

L'inconvénient majeur de ce système est l'empoisonnement au dioxyde de carbone. En effet, quand ce gaz atteint l'électrolyte alcalin, il y a précipitation de carbonates sur les électrodes, ce qui à terme empêchera la cellule de fonctionner. Un deuxième inconvénient de taille est l'utilisation d'un électrolyte liquide hautement corrosif. Une fuite du système entraîne l'assèchement de la cellule qui cesse de fonctionner définitivement. De plus, la présence d'un agent corrosif entraîne un danger pour les opérateurs éventuels présents à proximité.

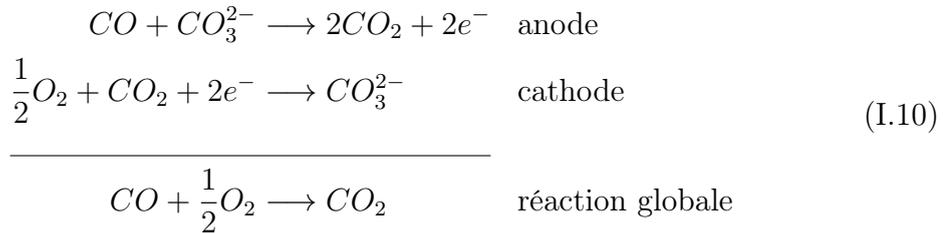
1.4.2.2 La MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell

Ces cellules sont développées dès 1921 par les suisses Baur et Preis, puis plus tard dans les années 1960 par Broers et coll.¹⁵ L'électrolyte employé est un carbonate qui, une fois fondu, devient bon conducteur ionique. Alimentée en hydrogène, la pile produit du courant selon les équations (I.9).



L'électrolyte est un mélange de carbonates de potassium et de lithium supporté par une matrice d'aluminate de lithium γ ($K_2CO_3 + LiCO_3, \gamma - LiAlO_2$).³ Cet électrolyte doit être maintenu fondu pour être conducteur, ce qui implique des températures de fonctionnement élevées, de l'ordre de 700 °C.

Cette température élevée au sein du système apporte de nombreux avantages. Tout d'abord, le système ne nécessite pas de catalyseurs à base de platine, puisque du nickel suffit. Le prix des électrodes est donc diminué. De plus, à cette température, le catalyseur n'est plus sensible au monoxyde de carbone, ce gaz peut même être utilisé comme combustible selon les équations (I.10). Du fait de cette tolérance au monoxyde de carbone, on peut utiliser de l'hydrogène non purifié comme celui provenant du reformage d'hydrocarbures. Là encore, la chaleur produite par le système permet en plus de faire fonctionner un reformeur à hydrocarbures et ainsi d'obtenir facilement de l'hydrogène reformé. La chaleur excédentaire peut être récupérée pour faire fonctionner un système de chauffage.

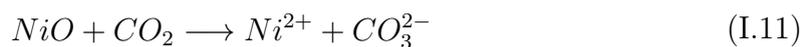


Enfin, contrairement à l'AFC, le CO_2 ne détruit pas l'électrolyte, puisqu'il est intégré au cycle de fonctionnement de la pile.

Cependant, si le CO_2 transite de la cathode à l'anode sous forme d'ions carbonates CO_3^{2-} , il doit revenir à la cathode sinon la pile ne peut pas fonctionner. La gestion du CO_2 dans les MCFC est un problème épineux. Le gaz comburant qui alimente la cathode doit être un mélange $CO_2 : O_2$ (2 : 1) pour respecter la stoechiométrie de la réaction. Pour alimenter la cathode en CO_2 , deux solutions sont envisageables :

- soit on alimente directement la cathode avec un mélange $CO_2 : O_2$ en bouteille, auquel cas le système ne pourra pas fonctionner avec l'air ambiant comme comburant,
- soit on récupère le CO_2 sortant à l'anode, ce qui nécessite un système externe complexe de circulation des gaz.

De plus, si l'électrolyte est insensible au CO_2 , l'inconvénient de fonctionner à haute température est que le catalyseur de la cathode à base d'oxyde de nickel peut être oxydé par le CO_2 selon la réaction (I.11)



Lors de cette dégradation, outre le fait que le catalyseur perd de son activité, il existe une possibilité de court-circuiter le système si le nickel qui migre vers l'anode est réduit sous sa forme métallique au sein de l'électrolyte. Un autre inconvénient de

travailler à haute température est la nécessité de chauffer l'ensemble au démarrage jusqu'à 700 °C, ce qui prend du temps.

Du fait de son encombrement et de sa lenteur au démarrage, ce système peut difficilement être employé pour des applications mobiles compactes. Ce système est donc principalement développé pour des applications stationnaires de cogénération, puisqu'il produit électricité et chaleur.

1.4.2.3 La DCFC : Direct Carbon Fuel Cell

Les DCFC représentent le vieux rêve des pionniers des piles à combustible : convertir l'énergie chimique contenue dans le charbon directement en énergie électrique.

Les centrales thermiques convertissent l'énergie du combustible en chaleur via la combustion, la chaleur en travail mécanique avec une turbine, puis le travail mécanique en énergie électrique avec un alternateur. La DCFC (fig. I.8) est une pile à combustible alimentée directement avec du charbon solide et qui permet de produire de l'électricité sans autre transformation qu'une transformation chimique.

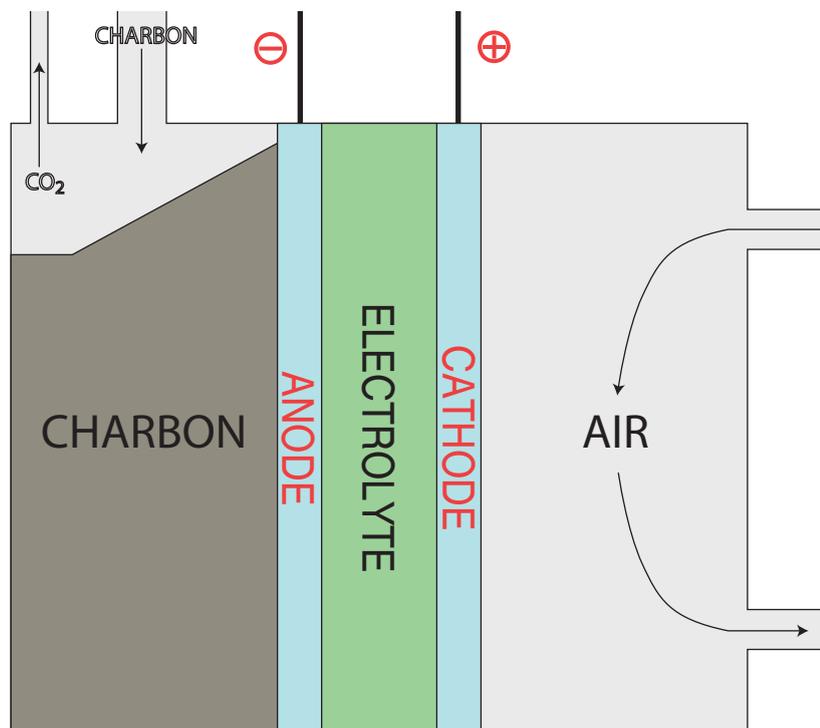
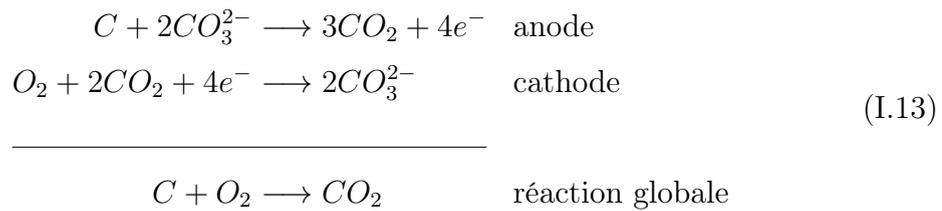
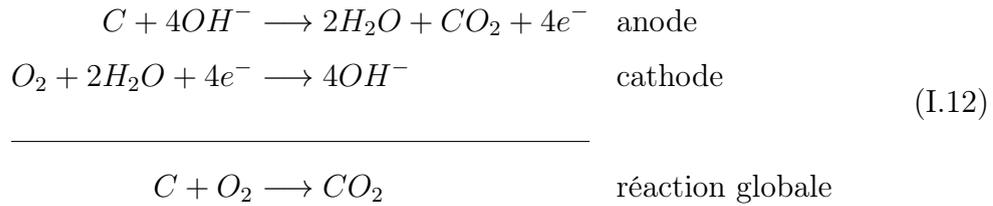


FIGURE I.8 – Un dispositif DCFC

Si cette pile à combustible est classée dans les piles à électrolyte basique, c'est parce que les électrolytes utilisés sont le plus souvent des hydroxydes (équation

(I.12)) ou des carbonates fondus (équation (I.13)).¹⁶ La DCFC fonctionne sur les mêmes principes que l'AFC ou la MCFC, elle tire son originalité par le fait qu'elle est alimentée par un combustible solide et non pas par un gaz.

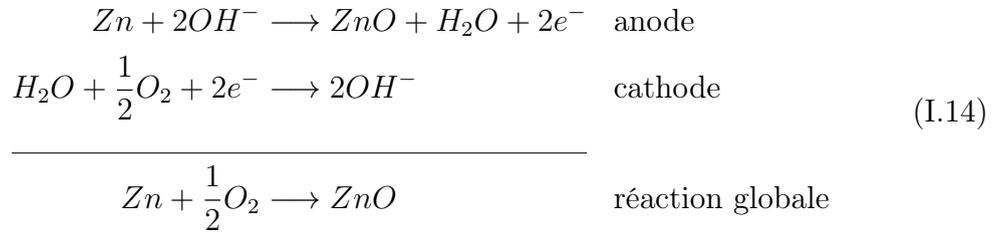


Comme pour les MCFC, la DCFC est développée pour des applications stationnaires, voire pour le remplacement des centrales thermiques. De nos jours en Europe, l'utilisation du charbon dans la production d'électricité a nettement diminué puisqu'on lui a préféré le pétrole ou le nucléaire. En revanche, dans d'autres pays comme la Chine notamment, le charbon est la principale source d'énergie et cette technologie représente une avancée énorme par rapport aux centrales thermiques classiques. En effet, les centrales thermiques actuelles brûlent du charbon, ce qui produit du dioxyde de carbone mais également des composés organiques volatils toxiques, de la suie, et des cendres, sources importantes de désagréments au niveau local et de pollution au niveau régional.

Le remplacement des centrales thermiques par des Direct Carbon Fuel Cells permettrait de réduire les émissions toxiques tout en augmentant le rendement de production puisqu'il n'y aurait plus qu'une seule transformation énergétique,.

1.4.2.4 La ZAFC : Zinc-Air Fuel Cell

La ZAFC est une pile à combustible récente qui recueille l'énergie produite lors de la réaction d'oxydation du zinc métallique en oxyde de zinc (équation (I.14)). L'électrolyte utilisé est une solution basique concentrée, comme dans une AFC.¹⁷



L'intérêt de cette cellule est l'utilisation d'un combustible solide, plus facile à manipuler qu'un liquide ou qu'un gaz. Lors de la recharge en zinc, l'oxyde de zinc est récupéré et peut être retraité.

1.4.3 Piles à électrolyte céramique

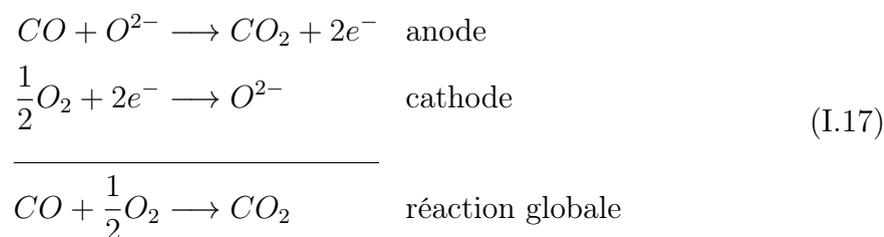
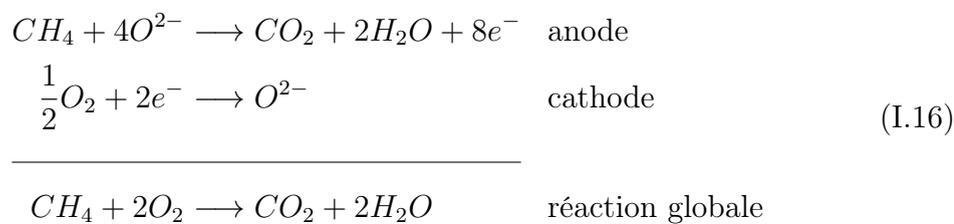
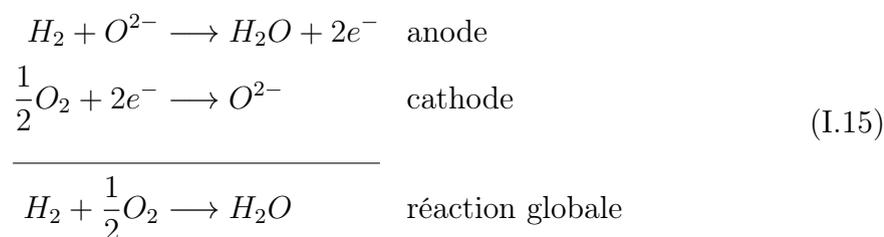
Dans tous les types de piles à combustible décrits jusqu'ici, l'électrolyte peut se dissoudre, être contaminé, et doit souvent être changé. En 1899, Nernst met au point des nouvelles lampes à incandescence qui ne fonctionnent plus avec un filament métallique, mais avec des solides conducteurs à haute température. Ces céramiques conductrices ont pu également être employées comme électrolyte. Dans cette section sont regroupées les piles à combustible qui utilisent comme électrolyte des composés céramiques rendus conducteurs ioniques à haute température.

1.4.3.1 La SOFC : Solid Oxide Fuel Cell

Les premières SOFC datent de 1960. A l'heure actuelle, l'électrolyte employé pour ces piles est composé de zircone dopée à l'yttrium à hauteur de 8% (YSZ, $ZrO_2 + Y_2O_3$). Cette structure présente des lacunes en oxygène qui permet la circulation d'anions superoxydes (O^{2-}) quand la température est suffisamment élevée. La conductivité ionique de ce matériau céramique est de l'ordre de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui est suffisant pour l'utilisation dans une pile à combustible.¹⁸ Cet électrolyte céramique présente l'avantage d'être très stable, ce qui confère aux SOFC une durée de vie très élevée par rapport aux autres piles à combustible à haute température (plus de 30000 h).

Comme pour les MCFC, la haute température de fonctionnement de l'ensemble présente de nombreux avantages. La chaleur dégagée permet d'activer facilement les réactions d'oxydation et de réduction, les catalyseurs ne sont donc pas à base de métaux nobles mais de nickel, ce qui diminue leur prix. On peut employer l'hydrogène (éq. (I.15)), le monoxyde de carbone (éq. (I.17)) et même le méthane (éq. (I.16)) sans traitement préalable. De plus la chaleur dégagée permet un reformage de plusieurs autres combustibles. Avec un traitement adéquat, presque tous les com-

bustibles peuvent être employés : gaz naturel liquéfié, diesel, biogaz... Les SOFC peuvent donc utiliser les infrastructures pour hydrocarbures déjà existantes, ce qui en fait le système de choix pour une période de transition énergétique.¹⁹ Quand le système est alimenté en hydrogène, la vapeur d'eau produite permet d'entraîner une turbine, ce qui augmente le rendement global de l'ensemble. L'énergie calorifique excédentaire peut servir au chauffage (cogénération).



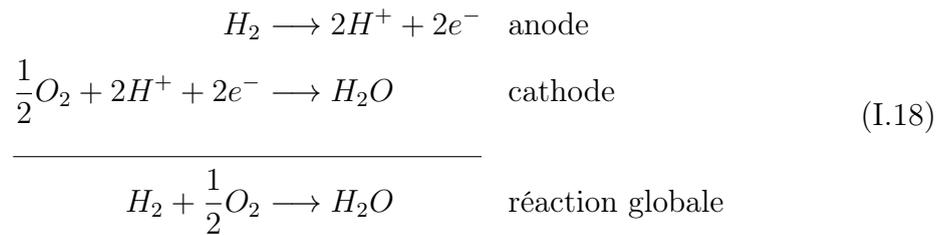
De plus les SOFC sont simplifiées par rapport aux MCFC puisqu'il n'y a pas besoin d'un système externe de gestion du CO_2 . Cette simplification (qui permet de réduire l'encombrement de l'ensemble) ainsi que la grande variété de combustibles pouvant être utilisés permet même d'envisager une utilisation dans les automobiles.

Ce système très prometteur comporte cependant les habituels inconvénients inhérents à un fonctionnement à haute température. Le temps de démarrage est long puisqu'il faut atteindre 1000 °C. La gestion de la chaleur au coeur du système est compliquée : une température trop élevée diminue le rendement global de la pile, ainsi que la tension délivrée. Dans le cas d'une SOFC alimentée à l'hydrogène à 1000 °C, la tension théorique est de 0,95 V (contre 1,23 V à 25 °C). Le système est également très sensible au soufre, ce qui nécessite un traitement préalable des combustibles. Enfin à 1000 °C, la corrosion des matériaux est très rapide.

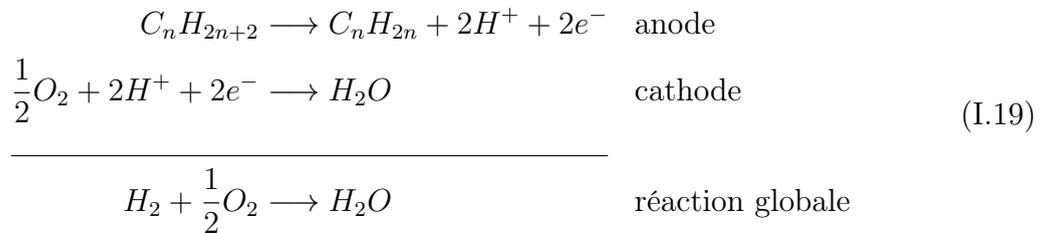
1.4.3.2 La PCFC : Protonic Ceramic Fuel Cell

Les PCFC sont un type de pile très récent. L'idée vise à remplacer les électrolytes acides classiques (comme l'aide phosphorique des PAFC) par des électrolytes à base de céramiques, donc beaucoup plus stables. Les électrolytes actuellement développés sont à base d'oxyde de baryum et de cérium dopé à l'yttrium (BCY15, $BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\alpha}$).²⁰ A 600 °C, ce composé peut atteindre des conductivités ioniques de l'ordre de 10^{-2} S.cm⁻¹.

Ce système peut être alimenté en hydrogène (éq. I.18),



mais également avec des alcanes, comme pour la SOFC. L'avantage de la PCFC par rapport à la SOFC dans ce domaine est que la PCFC permet la réduction d'alcanes en alcènes à l'anode tandis que la production d'eau est réalisée à la cathode, ce qui évite de diluer le combustible au cours de l'utilisation (éq. I.19).



La PCFC est donc dérivée de la SOFC et présente de nombreux points intéressants, comme la conversion d'alcanes en alcènes et la récupération de l'énergie dégagée en électricité et en chaleur.

1.4.4 La Famille des PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cells

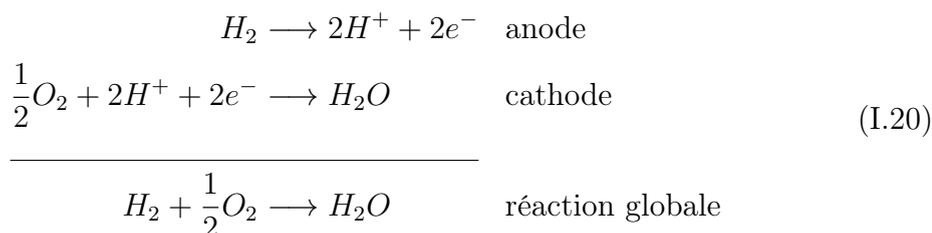
Les électrolytes acides (page 19) et basiques (page 20) présentent de nombreux problèmes de stabilité. La solution consiste à employer des électrolytes solides. Les électrolytes céramiques présentent l'avantage d'être très stables mais ne peuvent fonctionner qu'à haute température (au-delà de 600 °C). L'apparition membranes polymères conductrices d'ions permet l'apparition d'un nouveau type de pile à combustible "tout solide" basse température (< 120 °C) : les piles à combustible à électrolytes polymère (appelées PEFC pour *Polymer Electrolyte Fuel Cells*).

1.4.4.1 La PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Historiquement, les PEMFC sont les premières piles à combustible à électrolyte polymère. Elles ont été développées dans les années 1950. La membrane échangeuse d'ions utilisée comme électrolyte est à base de Nafion® , un polymère développé par la société DuPont de Nemours.

Le sigle PEMFC signifie aussi Polymer Exchange Membrane Fuel Cell, aussi est-il nécessaire de faire tout de suite une mise au point. La famille des PEFC englobe toutes les piles à combustible qui ont un électrolyte polymère. La PEMFC est une PEFC particulière : elle est alimentée avec de l'hydrogène et fonctionne avec une membrane échangeuse de cations.

Le principe de cette pile est exactement le même qu'une PAFC (éq. (I.20)). La pile fonctionne parce que des protons migrent de l'anode à la cathode. La différence vient du fait que les protons ne traversent pas l'acide phosphorique, mais une membrane conductrice de protons, d'où le nom de Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons.



Le combustible utilisé est donc l'hydrogène qui peut être sous n'importe quelle forme (liquide, gazeux, stocké dans des hydrures métalliques etc.). Le Nafion qui est employé pour la fabrication des membranes est un polymère perfluoré dont les ramifications portent des fonctions acide sulfonique. Sa structure est détaillée sur la figure I.9.

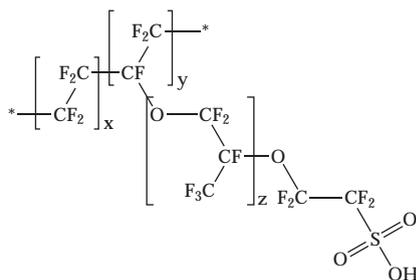
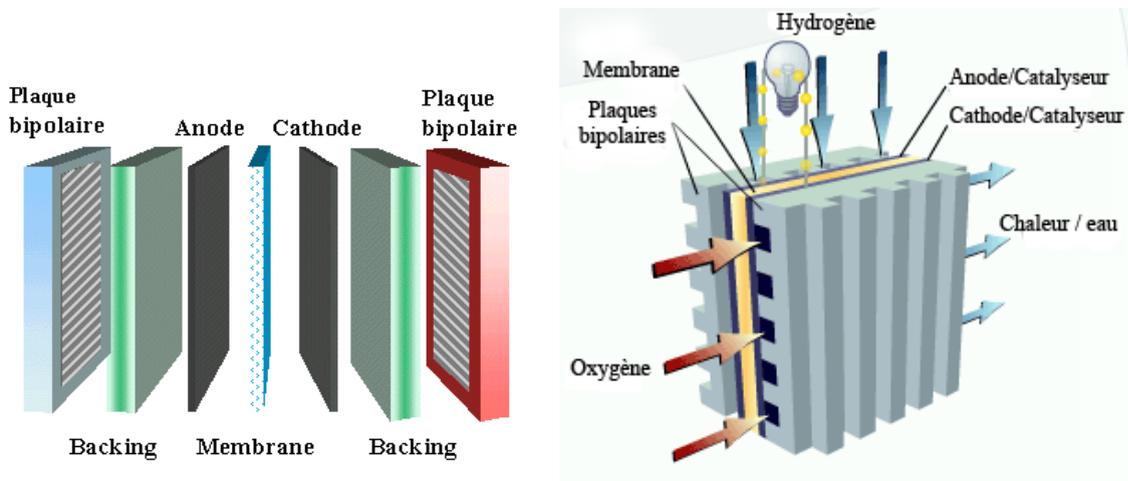


FIGURE I.9 – Structure du Nafion

La PEMFC est une pile qui fonctionne à température peu élevée (70-100 °C). Le temps de démarrage est donc très court. Elle ne nécessite pas de système externe de

chauffage. Pour cette raison, et du fait de leur structure "tout solide" et de la finesse de l'électrolyte (entre 50 et 250 μm), ces systèmes sont très compacts (fig. I.10).²¹



gauche Le courant est produit par la réaction de l'hydrogène et de l'oxygène au niveau de l'ensemble *électrodes-membranes*. Les plaques de diffusion (*backing*) répartissent ces réactifs gazeux apportés par les canaux creusés dans les *plaques bipolaires*. droite Une PEMFC est constituée d'un empilement ("stack") de ces cellules unitaires de quelques millimètres d'épaisseur.

FIGURE I.10 – Structure interne de la PEMFC

Outre le fait qu'elle ne prenne que peu de place, la structure entièrement solide du système apporte d'autres avantages. L'absence de liquides circulants apporte une grande facilité d'entretien, puisque l'électrolyte n'a plus à être remplacé. Il n'y a donc pas de risque de fuites de produits dangereux, contrairement aux AFC par exemple. Comme la PAFC, la PEMFC est insensible au dioxyde de carbone, ce qui permet l'utilisation de l'air atmosphérique comme comburant. Ces nombreux avantages font que la PEMFC est la plus connue des piles à combustible, puisqu'elle est la candidate la plus en vue pour des applications automobiles.²²

Il existe néanmoins de nombreuses failles qui ne sont pas encore comblées. Contrairement aux systèmes haute température, le monoxyde de carbone ne peut pas être employé comme combustible. Pire encore, ce gaz est un poison pour les catalyseurs des électrodes. Quelques ppm suffisent à réduire notablement les performances de l'ensemble. Ceci rend l'alimentation à l'hydrogène reformé particulièrement délicate puisque ce gaz issu du craquage de produits pétroliers est riche en monoxyde de carbone. Idéalement, une PEMFC devra être alimentée avec de l'hydrogène pur, ce qui augmente le prix du combustible.

Images fig. I.10 :

gauche : <http://xoomer.virgilio.it/montagner/pem.htm>

droite : http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Fuel_cell_diagrams

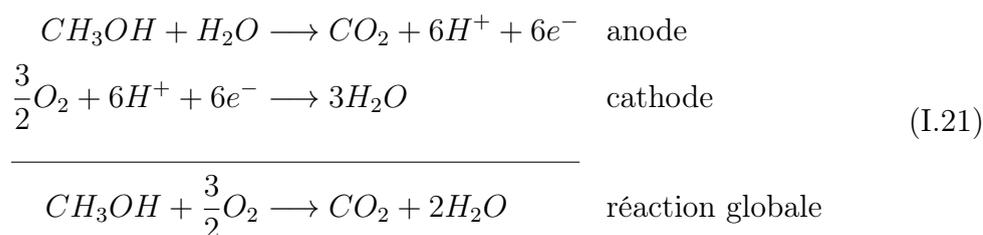
L'emploi de catalyseurs à base de métaux nobles (platine, ruthénium) est aussi un problème, puisque ces métaux sont extrêmement chers, à tel point qu'il est aujourd'hui impensable au niveau industriel de les utiliser purs pour faire des électrodes. Les catalyseurs sont maintenant dispersés en fines particules sur du carbone. Mais en vieillissant, les particules ne sont plus aussi bien dispersées et l'activité catalytique diminue rapidement.

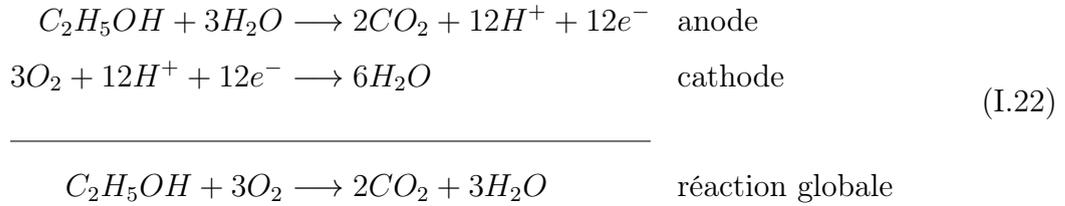
Si l'utilisation d'une membrane polymère apporte de nombreux avantages, elle a aussi des inconvénients. La membrane doit rester suffisamment hydratée sans quoi elle perd sa conductivité ionique. Le transport des protons de l'anode vers la cathode a tendance à assécher la membrane du côté de l'anode. Il faut donc apporter de l'humidité à l'anode via l'utilisation d'hydrogène partiellement hydraté. A l'opposé, si l'eau n'est pas évacuée correctement à la cathode, elle risque de s'accumuler, de bloquer l'accès au catalyseur ce qui réduira l'activité catalytique à la cathode. Mais le principal problème de la membrane à base de Nafion reste le prix, quelques centaines d'euros le mètre carré.

Les PEMFC vieillissent très rapidement, le système ne fonctionne correctement que 1000 à 2000 h ce qui est, en plus du prix, le principal obstacle à une utilisation dans le domaine automobile. Pour diminuer le coût des PEMFC, les recherches portent actuellement sur l'obtention de polymères ayant les propriétés du Nafion tout en étant moins chers.

1.4.4.2 La DMFC/DEFC : Direct Methanol (ou Ethanol) Fuel Cell

Ces deux piles à combustible sont dérivées de la PEMFC, la seule différence étant qu'elles fonctionnent avec du méthanol (DMFC) ou de l'éthanol (DEFC).³ Ces systèmes ont été mis au point à partir des années 1960. Du fait de l'utilisation de combustibles différents, la réaction chimique qui produit l'énergie n'est plus la même. Les équations (I.21) et (I.22) correspondent respectivement au fonctionnement d'une DMFC et d'une DEFC.





L'utilisation d'un combustible liquide permet de s'affranchir de la machinerie complexe et du danger potentiel dû à l'utilisation d'un gaz inflammable sous pression, puisqu'ici l'alimentation de la pile peut être effectuée par capillarité, gravité ou par un système de pompe relativement simple. Ceci permet de réduire l'encombrement du système, et les DMFC/DEFC sont les piles à combustible les plus adaptées pour l'alimentation de petits systèmes portables tels que les ordinateurs portables, les téléphones cellulaires et les PDA.¹¹

Cependant, ces systèmes comportent quelques inconvénients. Puisqu'ils fonctionnent avec des combustibles carbonés, ils produisent du dioxyde de carbone, même si :

- ce carbone peut être tiré de la biomasse et ne constitue donc pas un ajout de carbone "souterrain" à l'atmosphère terrestre,
- les émissions de dioxyde de carbone sont bien inférieures que lors d'une combustion directe (à efficacité égale).

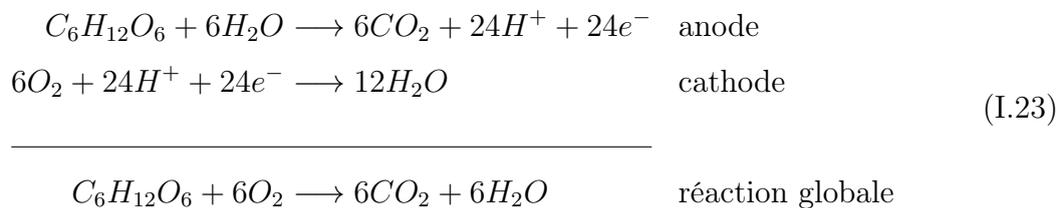
Un autre problème est ce que l'on appelle le *crossover*, qui est la circulation du combustible par capillarité de l'anode à la cathode, qui diminue le rendement de l'installation. L'obstacle le plus important au développement de la DMFC est que l'on utilise le méthanol qui est un composé très toxique. C'est pour cela que les DEFC sont plus intéressantes que les DMFC, puisque l'éthanol utilisé dans les DEFC n'est pas toxique. Cependant l'éthanol étant une molécule plus complexe que le méthanol, le nombre de réactions secondaires est plus important – on trouve de nombreux sous-produits de réaction comme l'aldéhyde acétique et l'acide acétique – ce qui implique la recherche de nouveaux catalyseurs d'oxydation plus performants.

1.4.4.3 La MFC : Microbial Fuel Cell

Les bactéries sont déjà utilisées pour la dégradation de déchets organiques, elles produisent de la chaleur qui permet de produire de l'eau chaude à un niveau local. Lors d'une fermentation anaérobie, il est également possible de récupérer du méthane.

Les Microbial Fuel Cells sont une nouvelle variété de piles à combustible très

récentes qui utilisent les bactéries pour produire de l'électricité.^{23,24} Le compartiment anodique est fermé hermétiquement et contient de la biomasse. L'anode elle-même est composée de bactéries aérobies qui vivent en oxydant la biomasse en CO_2 . La cathode contient de l'oxygène. Comme le compartiment anodique ne contient pas d'oxygène, les bactéries aérobies doivent transférer des électrons à la cathode pour pouvoir réduire de l'oxygène et ainsi terminer la réaction d'oxydo-réduction. Ce transfert d'électrons produit un courant électrique. Le fonctionnement chimique d'une MFC est résumé dans l'équation (I.23). Le combustible utilisé dans cet exemple est le glucose, mais une MFC peut en théorie fonctionner avec toute matière organique que les bactéries présentes à l'anode peuvent digérer.



L'électrolyte employé pour ces cellules électrochimiques est une membrane polymère conductrice de protons, comme pour les PEMFC.

1.4.4.4 La DBFC : Direct Borohydrate Fuel Cell

Le plus gros problème des piles à hydrogène est le stockage de l'hydrogène : comprimé à 200 bars, ou même sous forme liquide, il prend trop de place pour des piles à combustible destinées à des applications portables. L'idée d'employer un vecteur d'hydrogène solide, le borohydrure de sodium, pour alimenter des piles à combustible est apparue en 1953.²⁵ Le borohydrure de sodium réagit avec l'eau pour former de l'hydrogène gazeux (équation (I.24)).

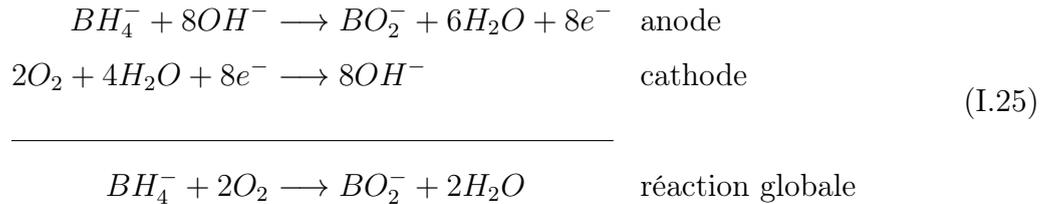


L'utilisation du borohydrure de sodium comme source d'hydrogène apporte plusieurs avantages :

- Comme c'est un solide, il est plus facile à manipuler et à stocker que l'hydrogène liquide ou gazeux.
- Le borohydrure de sodium ne réagit pas violemment avec l'eau, et est insensible aux chocs. Son utilisation ne nécessite pas de précautions trop importantes.

- L'hydrogène produit (éq. (I.24)) est d'une grande pureté, il peut donc alimenter des piles sensibles aux impuretés sans traitement préalable.
- Le sel de bore produit est peu toxique, et peu dangereux pour l'environnement. De plus, des solutions pour régénérer les sels de bore en borohydrure ont récemment été étudiées.²⁶
- Le borohydrure de sodium est encore cher, mais s'il était employé à plus grande échelle son coût pourrait diminuer sensiblement ce qui rendrait son utilisation dans le secteur énergétique viable.²⁷

Le borohydrure de sodium peut être employé pour produire de l'hydrogène qui servira à alimenter une pile à combustible. Cependant, depuis 2000 se sont développées les DBFC, un système qui oxyde directement le borohydrure à l'anode, sans passer par la production d'hydrogène.²⁸ Les équations (I.25) décrivent leur fonctionnement.



Les DBFC ne peuvent fonctionner qu'en milieu basique, puisqu'en milieu acide ou neutre, le borohydrure est hydrolysé selon le processus décrit précédemment (éq. (I.24)). Pour éviter cette réaction, le borohydrure est dissout dans des solutions alcalines fortes, généralement de la soude. Si l'hydrolyse du borohydrure n'a normalement pas lieu en milieu basique, elle est cependant catalysée par certains métaux, ce qui oblige l'emploi de solutions basiques de grande pureté.

Le choix des catalyseurs à l'anode est également restreint, puisqu'ils doivent catalyser l'oxydation du borohydrure mais pas son hydrolyse. Les catalyseurs employés sont à base de platine, mais le travail en milieu basique permet l'emploi de catalyseurs en métaux non-nobles, comme ceux de type AB_5 ($LaNi_{4,5}Al_{0,5}$).²⁹ A la cathode, le comburant réduit est l'air, mais des DBFC ont été également conçues pour employer le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme agent oxydant. Cette alimentation en combustible et comburant entièrement liquides est idéale pour des applications sous-marines ou spatiales.³⁰ Les catalyseurs employés à la cathode peuvent être à base de platine, d'argent, mais aussi de matériaux meilleur marché comme le nickel, le dioxyde de manganèse, ou bien une perovskite de type $LaNiO_3$.

Les DBFC sont des piles qui fonctionnent à basse température. Les électrolytes employés sont donc des membranes polymères conductrices d'anions ou de cations.²⁸

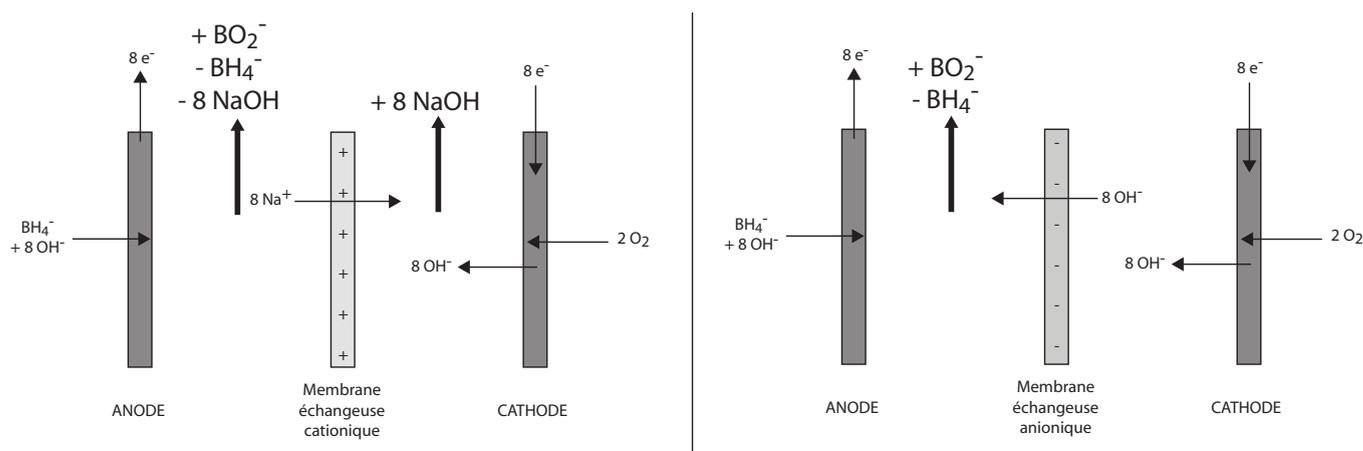


FIGURE I.11 – Fonctionnement d’une DBFC avec une membrane cationique et anionique

Jusqu’à présent les membranes conductrices de cations (comme le Nafion) sont largement employées puisqu’elles sont robustes et efficaces, cependant l’impossibilité pour les ions hydroxydes de traverser l’électrolyte mène à une accumulation de ces ions à la cathode, tandis que l’anode en est privée, diminuant l’efficacité du borohydrure. L’utilisation de membranes anioniques résoudrait ce problème, mais ces électrolytes ne sont pas encore assez solides pour être employés (fig. I.11).

Une dernière particularité des DBFC est que le combustible (l’ion borohydrure) ne réagit pas avec l’oxygène en solution homogène. Il est donc possible de réaliser des DBFC sans membranes, les deux compartiments n’étant plus séparés. Ceci nécessite la mise au point de catalyseurs cathodiques qui ne catalysent pas l’oxydation du borohydrure.³¹

1.4.5 Conclusion

Il existe donc une grande variété de piles à combustible pouvant être utilisées dans de nombreux domaines, chacune possédant des avantages et des inconvénients. Le fonctionnement de ces différents types de piles à combustible est résumé dans le tableau I.1 page 35.

Pour une application mobile à basse température (en deçà de $150\text{ }^\circ\text{C}$), et après comparaison des points forts et des points faibles des différentes piles à combustibles, il ressort deux choses :

TABLE I.1 – Les différentes Piles à Combustible

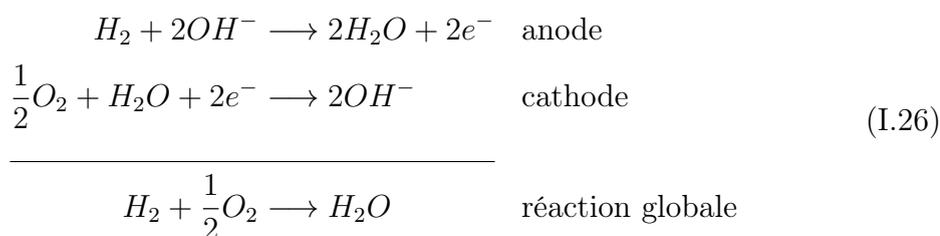
Type de pile	Anode (combustible) (produits)	ion	Electrolyte type	Cathode (réactifs) (produits)	Température (°C)	
PAFC	H_2	$H^+ \Rightarrow$	Ac. phosphorique	O_2	H_2O	190 - 210
AFC	H_2	$\Leftarrow OH^-$	NaOH(aq.)	$O_2 + H_2O$	-	80
MCFC	H_2	$\Leftarrow CO_3^{2-}$	Carbonate fondu	$O_2 + CO_2$	-	650
DCFC	$C(s)$	$\Leftarrow CO_3^{2-}$	Carbonate fondu	$O_2 + CO_2$	-	650
ZAFC	Zn	$\Leftarrow OH^-$	KOH(aq.)	O_2	-	70
SOFC	$H_2/CO/CH_4$	$\Leftarrow O^{2-}$	Oxyde solide	O_2	-	1000
PCFC	H_2	$H^+ \Rightarrow$	Oxyde solide	O_2	H_2O	650
PEMFC	H_2	$H^+ \Rightarrow$	Polymère	O_2	H_2O	80
DMFC	CH_3OH	$H^+ \Rightarrow$	Polymère	O_2	H_2O	110
DEFC	C_2H_5OH	$H^+ \Rightarrow$	Polymère	O_2	H_2O	110
MFC	<i>Biomasse</i>	$H^+ \Rightarrow$	Polymère	O_2	H_2O	30 - 40
DBFC	$NaBH_4$	$\Leftarrow OH^-$	Polymère	O_2	-	85

Les électrolytes polymères présentent de nombreux intérêts. Ils sont stables, fins, ne requièrent aucun entretien et sont peu encombrants.

Le milieu basique semble plus intéressant que le milieu acide. Les cinétiques de réduction à l'anode (l'étape limitante) sont beaucoup plus favorables en milieu basique qu'en milieu acide, ce qui permet d'employer des catalyseurs à base de métaux non-nobles, donc moins chers que ceux utilisés en milieu acide.

A partir de ces deux constatations, l'idée des AEMFC (Anion Exchange Membrane Fuel Cell) est apparue. Les AEMFC sont des piles à combustible de la famille des PEFC à mi-chemin entre l'AFC et la PEMFC. Comme la PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère conductrice d'ions, mais comme l'AFC, ce sont des anions hydroxydes qui transitent de la cathode à l'anode.

Alimentée en hydrogène, une AEMFC aura exactement le même type de fonctionnement qu'une AFC (éq. (I.26)).



Le combustible n'est pas nécessairement de l'hydrogène : le borohydrure de sodium peut également être employé. Une DBFC avec une membrane échangeuse de cations peut être considérée comme une AEMFC.

Comme on opère en milieu basique, les catalyseurs employés aux électrodes ne sont donc pas en métaux nobles (comme pour les AFC et les DBFC), ce qui réduit le coût de la cellule par rapport à une PEMFC. L'électrolyte est une membrane échangeuse de cations, qui empêche les risques potentiels de fuite d'un produit corrosif et permet de réduire la place de l'ensemble.

L'idée des AEMFC est très intéressante, mais ces piles à combustibles sont très peu étudiées. La raison n'en est pas un manque d'intérêt, mais plutôt le fait que les membranes échangeuses d'anions nécessaires à leur fabrication ne sont pour l'instant pas au point. Elles ne sont pas assez solides pour fournir une structure électrode-membrane-électrode suffisamment résistante. A l'heure actuelle, le seul moyen de les rendre plus solides est de leur adjoindre un polymère de renfort, mais cela entraîne une chute de la conductivité et une augmentation des surtensions de résistance.

Pour permettre le développement des AEMFC, il est donc nécessaire de remédier à ces problèmes en mettant au point de nouvelles membranes plus performantes.

2 Les membranes échangeuses d'ions

2.1 Les membranes

Au sens très général du terme, une membrane est une mince couche de matière plus ou moins poreuse et perméable qui sépare deux milieux. Les membranes sont donc perméables, ce qui implique qu'elles laissent circuler certaines espèces d'un milieu à l'autre. Les membranes sont également poreuses. Les pores sont les creux au sein de la structure de la membrane qui sont responsables du passage des entités d'un milieu à l'autre. Selon le diamètre de ces pores, des entités de petite taille pourront traverser la membrane, tandis que d'autres plus grosses ne le pourront pas. Les membranes peuvent donc laisser passer sélectivement des entités d'un milieu à l'autre.

Les membranes sont omniprésentes dans le milieu vivant, puisque les cellules sont entourées de membranes qui laissent passer certaines substances pour continuer à fonctionner. A l'échelle industrielle, les membranes sont fabriquées avec des polymères artificiels souvent d'origine pétrochimique et sont utilisées dans de nombreux domaines comme la séparation de solvants,³² les dialyses, les électrophorèses et la filtration pour ne donner que quelques exemples.

2.2 Les membranes échangeuses ioniques

2.2.1 Généralités

Les membranes échangeuses d'ions sont un type particulier de membrane puisqu'elles sont étudiées pour laisser passer les ions d'un milieu à un autre. Ces membranes peuvent notamment servir à la purification de solutions, mais également d'électrolyte solide, puisqu'un électrolyte laisse lui-aussi circuler certains ions de l'anode à la cathode d'une cellule électrochimique. Le passage des ions au travers

d'une membrane sera facilité si la membrane porte une charge opposée à celle de l'ion qu'elle est censée faire traverser. Pour que les membranes portent des sites ioniques, il est possible de les doper avec un sel immobilisé après leur synthèse,³³ mais il est aussi possible de former ces membranes à partir d'un polymère qui porte ces sites ioniques liés de manière covalente. Une membrane portant des sites anioniques favorisera donc le transport des cations et défavorisera le transport des anions. Inversement, une membrane portant des sites cationiques favorisera le transport des anions et défavorisera le transport des cations. Les membranes échangeuses d'ions sont donc généralement synthétisées à partir de polymères portant des sites ioniques, également appelés ionomères.

A l'heure actuelle, la plupart des membranes conductrices ioniques sont synthétisées par casting. L'ionomère concerné est dissous dans un solvant, la solution est étalée sur un plan, et la membrane est obtenue par évaporation du solvant.

Les membranes échangeuses d'ions sont définies par plusieurs valeurs, les deux plus importantes et les plus caractéristiques étant leur capacité d'échange ionique (CEI) et leur conductivité ionique. La CEI correspond au nombre de sites ioniques que porte la membrane par unité de masse sèche (mesurée en méq./g). Elle dépend donc en grande partie de la composition chimique du ou des polymères employés pour sa synthèse. La conductivité ionique correspond à la capacité de la membrane à laisser passer les ions. Cette grandeur est exprimée en $S.cm^{-1}$ et dépend en partie de la CEI, mais surtout de la structure poreuse de la membrane.

2.2.2 Différents types de membranes conductrices

Comme il existe deux types d'ions – cations chargés positivement et anions chargés négativement – il existe deux types de membranes conductrices ioniques qu'il convient de bien différencier.

Les membranes échangeuses de cations aussi appelées **membranes cationiques**, qui sont le plus souvent synthétisées à partir d'un **polymère** portant des sites **anioniques**. Le plus souvent, le groupement anioniques est un sulfonate. Les membranes cationiques les plus étudiées sont obtenues à partir d'un polymère perfluoré comme le PTFE (Nafion®, fig. I.9 page 28) ou le FEP (fluoro éthyl propyl). D'autres polymères de support récemment étudiés sont les SPEEKs (poly éther éther cétone sulfoné) et les SPTES (poly(arylènethioéther sulfone) 3,3'-sulfonées (fig. I.12).^{22,34,35} Ce sont les plus étudiées actuellement puisqu'elles peuvent être utilisées dans les PEMFC qui sont les piles à combustible les plus en vue.

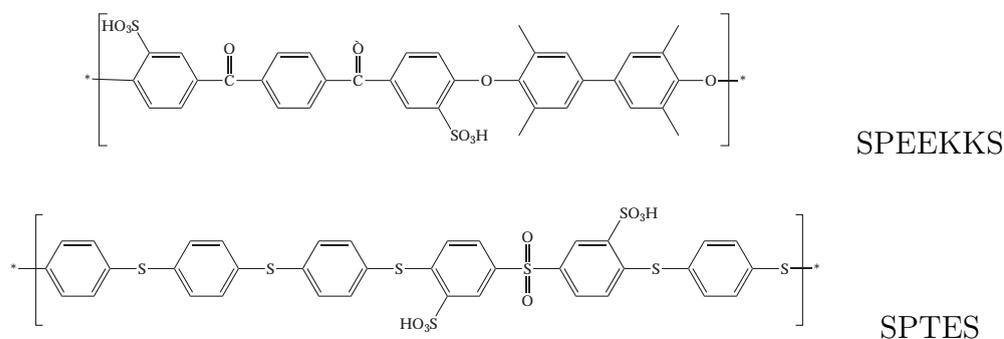


FIGURE I.12 – Polymères utilisés pour la synthèse de membranes cationiques

Les **membranes échangeuses d'anions** également appelées **membranes anioniques** et qui sont principalement synthétisées avec des **polymères** portant des sites **cationiques**, le plus souvent des ammoniums quaternaires. Ces polymères sont très fragiles en milieu basique,³⁶ puisque les groupement ammoniums quaternaires sont susceptibles de réagir selon l'élimination d'Hoffman en milieu basique (fig. I.13).

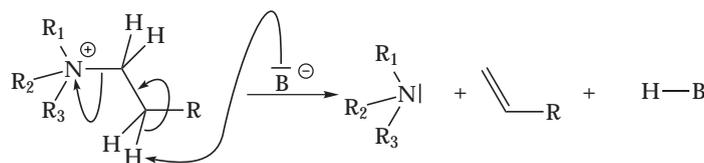


FIGURE I.13 – Mécanisme de l'élimination d'Hoffman

Des membranes échangeuses anioniques ont été synthétisées à base de polyalcool vinylique quaternarisé par du bromure de formylméthylpyridinium (PVA-FP),³⁷ de polyépichlorhydrine quaternarisée avec du DABCO et de la triéthylamine (H55-DABCO-TEA)³⁸ et de poly bromure de 1,3-diéthyl-1-vinylimidazolium (PVIBr)³⁹ (fig. I.14). Les membranes de QAPS (polysulfone portant des ammoniums quaternaires) semble être à l'heure actuelle le polymère le plus adéquat pour une application dans les piles à combustible.⁴⁰

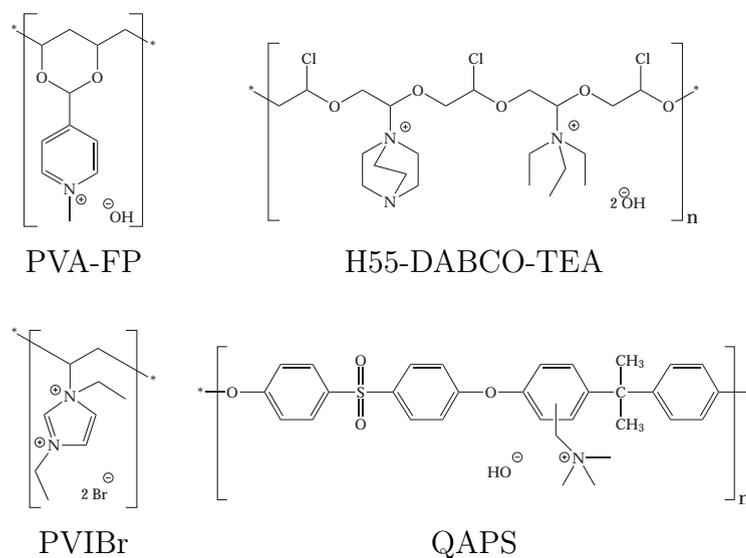


FIGURE I.14 – Polymères utilisés pour la synthèse de membranes anioniques

2.2.3 La réticulation

Au sein d'un polymère, la réticulation consiste à lier les chaînes afin d'obtenir un réseau tridimensionnel. Dans le cas des membrane, la réticulation permet de créer des structures plus compactes, où les chaînes de polymère sont moins mobiles, afin d'augmenter notamment leur solidité³⁵ et leur stabilité chimique.⁴¹ Différentes méthodes de réticulation ont été étudiées, les plus courantes emploient des bras carbonés portant des dérivés halogénés,^{35,42} mais aussi des aldéhydes.⁴³ Malgré toutes ces avancées, les membranes anioniques sont toujours plus fragiles que leurs homologues cationiques, et surtout beaucoup plus chères. Pour remédier à ce problème, il serait souhaitable d'employer un polymère plus facilement disponible et surtout plus résistant mécaniquement.

3 La cellulose

Molécule naturelle très abondante, la cellulose est également un polymère résistant mécaniquement. Elle pourrait convenir à l'élaboration de membranes conductrices ioniques.

3.1 Introduction

La cellulose, ou β -(1 \rightarrow 4) glucane (figure I.15), est une molécule fibrillaire naturelle qui est insoluble dans tous les solvants usuels.

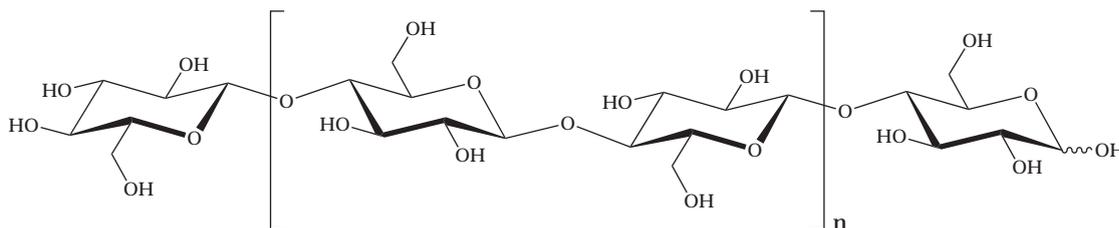


FIGURE I.15 – Structure de la cellulose

Cette substance est naturellement synthétisée par la majorité des végétaux dans lesquels elle joue un rôle structural de premier plan au niveau de la paroi cellulaire.⁴⁴ Elle est rencontrée à l'état pur dans le coton, mais elle est le plus souvent combinée à d'autres molécules comme la lignine et/ou d'autres saccharides (comme les hémicelluloses par exemple). Elle existe sous cette forme combinée et en proportions variables (tableau I.2) dans les bois durs et tendres, le bambou, la paille, les fibres de lin, de jute et de ramie. La cellulose est également synthétisée par certaines algues comme *Valonia ventricosa*⁴⁵ et *Rhizoclonium hieroglyphicum*,⁴⁶ par des bactéries comme *Acetobacter xylinum*, mais aussi par des invertébrés marins, les urochordés.⁴⁷

La cellulose est donc très présente dans la nature. La production annuelle par les végétaux est estimée entre 50 et 1000 milliards de tonnes. C'est le polymère le plus abondant sur Terre, qui constitue une importante ressource renouvelable.

TABLE I.2 – Proportion de cellulose dans différentes espèces

Espèce	Cellulose (%)
Coton	95
Lin	75
Chanvre	80
Jute	65
Ramie	75
Bois	35-45
Bambou	40-55
Valonia (sèche)	75

L'humanité l'utilise depuis la Préhistoire dans de nombreux domaines en raison de la facilité de s'en procurer de grandes quantités. De par sa grande résistance mécanique et chimique (notamment dans les bases⁴⁸), elle sert depuis longtemps comme matériau de construction (bois, paille), pour la fabrication de vêtements (lin, coton) et comme support d'information (papier).

3.2 La chimie de la cellulose

La révolution industrielle et l'avènement de la chimie moderne au milieu du XIX^e siècle motiveront les expérimentations sur la cellulose. Comme il n'existait alors aucun solvant pour cette substance, le but de ces recherches sera d'obtenir des composés solubles par modification chimique en milieu hétérogène. Les premiers dérivés de la cellulose solubles dans les solvants organiques obtenus sont des esters de cellulose : le nitrate de cellulose (Brocannot, 1833) et l'acétate de cellulose (Schötzenberger, 1865). Le nitrate de cellulose servira à fabriquer la soie artificielle (après dénitration partielle) et sera le premier matériau thermoplastique. Parallèlement a lieu la mise au point du premier solvant pour la cellulose native, l'hydroxyde de cuprammonium, par Schweitzer (1857).

Au XX^e siècle, les progrès sont encore plus rapides. De nombreuses découvertes permettent d'établir avec précision la structure de la cellulose dans les années 1930, développant encore la chimie de la cellulose. Dans les années 1970, la mise au point de solvants non-aqueux de la cellulose a permis la réalisation de nombreuses réactions en milieu homogène.

3.3 Structure

La structure de la cellulose peut être définie à trois niveaux différents.⁴⁹ Le premier niveau décrit la structure moléculaire de la cellulose, c'est-à-dire la structure chimique d'une seule molécule de cellulose. Le deuxième niveau définit la structure supramoléculaire, soit l'interaction et l'agencement de plusieurs molécules. Le troisième niveau aborde la structure morphologique de la cellulose qui décrit l'architecture externe, la structure micro et macroscopique de la cellulose.

3.3.1 Structure moléculaire

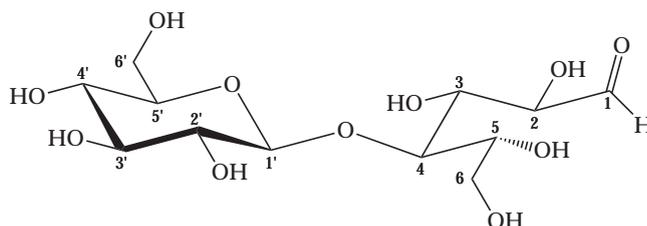


FIGURE I.16 – Structure du cellobiose

Au moment de l'essor de la chimie de la cellulose, la structure de cette substance n'était pas encore connue. Ce n'est qu'au début des années 1920, avec l'affinement des méthodes d'hydrolyse acide et l'analyse des hydrolysats qu'il est établi que la cellulose est constituée exclusivement de glucose.^{50,51} L'apparition de nouvelles techniques d'analyse (comme la chromatographie en phase gazeuse) montrera qu'elle contient également d'autres glucides – du galactose et du xylose notamment – en très faible quantité. Le type de connexion entre les unités glucose a été un sujet de discussions importantes dans les années 1920. Après perméthylation et hydrolyse de la cellulose, le 2,3,6-triméthylglucose est obtenu, ce qui laisse libres les positions 1 et 4. Différentes hypothèses ont été émises, notamment l'alternance de liaisons 1–1 et 4–4. Il est maintenant largement admis que les unités glucose sont liées entre elles par une liaison osidique 1→4. L'orientation β de cette liaison osidique n'est confirmée qu'avec l'élucidation de la structure du cellobiose (figure I.16),⁵² puis la découverte de ce dimère dans les hydrolysats de cellulose.⁵³ Les travaux de Staudinger montrèrent que la cellulose est un polymère, et la chimie de la cellulose devint une branche de la chimie des polymères.^{54,55}

La première définition précise de la cellulose est donnée par Haworth, qui considère la cellulose comme un immense assemblage de composants β -glucopyranoses liés par les positions 1→4 qui forme alors une chaîne linéaire constituée de maillons

cycliques à six atomes.^{56,57} Cette définition a été complétée depuis. La cellulose est un homopolymère syndiotactique linéaire composé d'unités anhydroglucose (UAG, AnhydroGlucose Unit en anglais) liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4). Quand on considère le cellobiose comme unité de répétition, la cellulose un polymère isotactique de cellobiose.

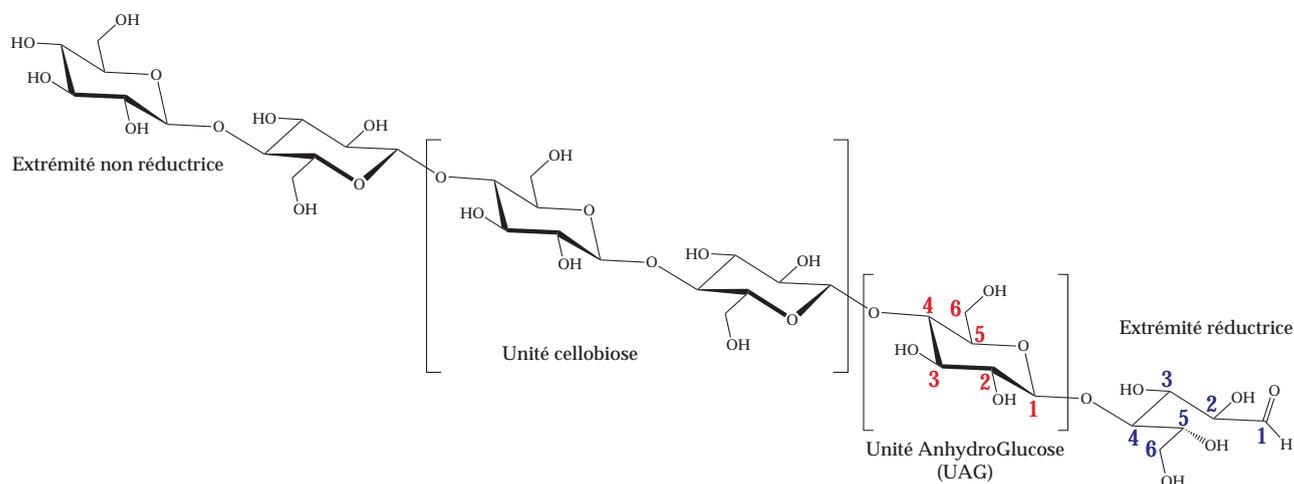


FIGURE I.17 – Une molécule de cellulose (DP=6)

Le nombre d'unités glucose qui constitue la molécule, appelé degré de polymérisation (DP), influe sur les propriétés physico-chimiques de l'ensemble. Pour un $DP \leq 6$, la structure est soluble dans l'eau. Au delà de 6, la solubilité diminue. On considère qu'on a le polymère de cellulose à partir d'un DP de 30. Le DP d'un échantillon de cellulose varie grandement en fonction de l'espèce de laquelle il provient, ainsi que du traitement de purification auquel il a été soumis (tableau I.3).

TABLE I.3 – DP de la cellulose de différentes espèces

Provenance de la cellulose	DP
Epicéa	8000
Bouleau	9000
Lin, Chanvre, Ramie	9000
Coton	10000
Valonia	26000

Les deux extrémités de la chaîne n'ont pas le même comportement : l'extrémité où le C₁ est libre est réductrice, tandis que l'extrémité où le C₄ est libre ne l'est pas (figure I.17). Le maillon glucidique de l'extrémité réductrice existe donc sous deux formes : la forme ouverte (fonction aldéhyde) minoritaire et la forme fermée

(hémiacétal) majoritaire (figure I.18). Il a été déterminé par diffraction des rayons

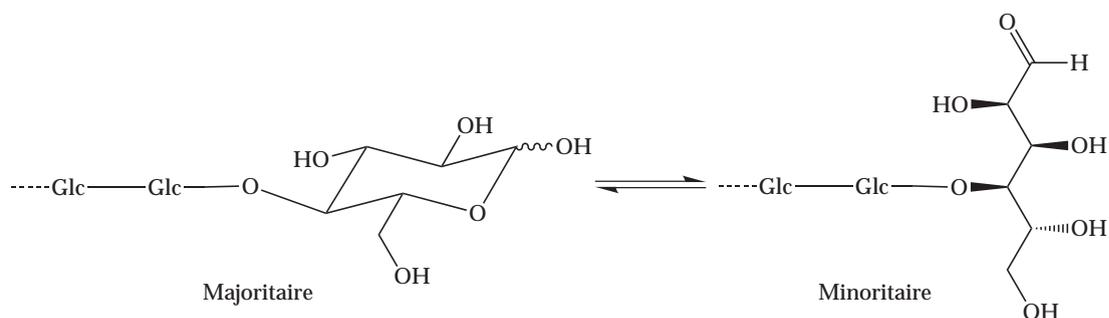


FIGURE I.18 – Equilibre entre les formes fermées et ouvertes de l’extrémité réductrice de la cellulose

X et par RMN¹³C que les UAG adoptaient une conformation chaise ⁴C₁, où tous les atomes d’hydrogène du cycle sont en position axiale tandis que tous les groupements hydroxyles sont en position équatoriale.

Chaque UAG comporte trois fonctions alcool : un alcool primaire porté par le C₆ et deux alcools secondaires portés par les C₂ et C₃. La présence de de nombreux doublets non-liants à proximité d’atomes d’hydrogène légèrement chargés positivement favorise la formation de liaisons hydrogène entre deux maillons glucidiques au sein de la macromolécule. Les différentes analyses par spectroscopies IR, RMN et diffraction des rayons X⁵⁸ ont montré que ces liaisons étaient la liaison O₅ ··· H – O_{3'} de 2,68 Å et la liaison O₂ ··· H – O_{6'} de 3,63 Å. Ces deux liaisons hydrogène empêchent la rotation des unités glucidiques le long de la liaison anomérique (C₁ – O – C_{4'}), ce qui confère une rigidité à la chaîne de cellulose, ainsi qu’une structure plane similaire à celle d’un ruban (figure I.19).

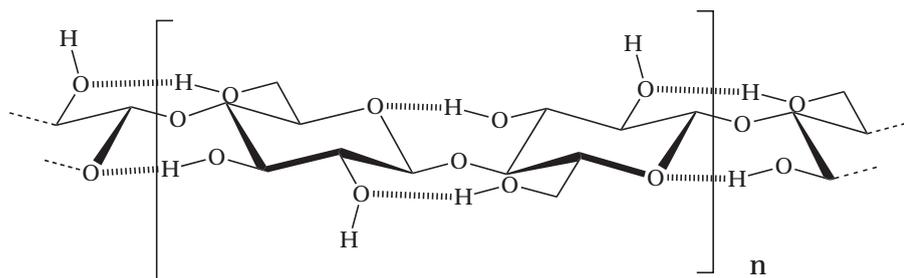


FIGURE I.19 – Liaisons H intramoléculaires dans la cellulose

3.3.2 Structure supramoléculaire

Si les liaisons hydrogène intramoléculaires conditionnent la structure de la chaîne de cellulose, les liaisons hydrogène intermoléculaires conditionnent la structure supramoléculaire de la cellulose. Les chaînes de cellulose ont une forte tendance à s'agréger pour former des entités ordonnées en raison de leur conformation spatiale et de leur constitution chimique. Les liaisons intermoléculaires sont les principales responsables de la cohésion des chaînes entre elles. Ces agrégations de chaînes peuvent former de zones parfaitement répétitives géométriquement (zones cristallines), et d'autres un peu moins ordonnées (zones amorphes). Au niveau supramoléculaire, la cellulose est donc constituée par une alternance de régions cristallines très ordonnées et de régions amorphes peu ordonnées (fig. I.20).⁵⁹

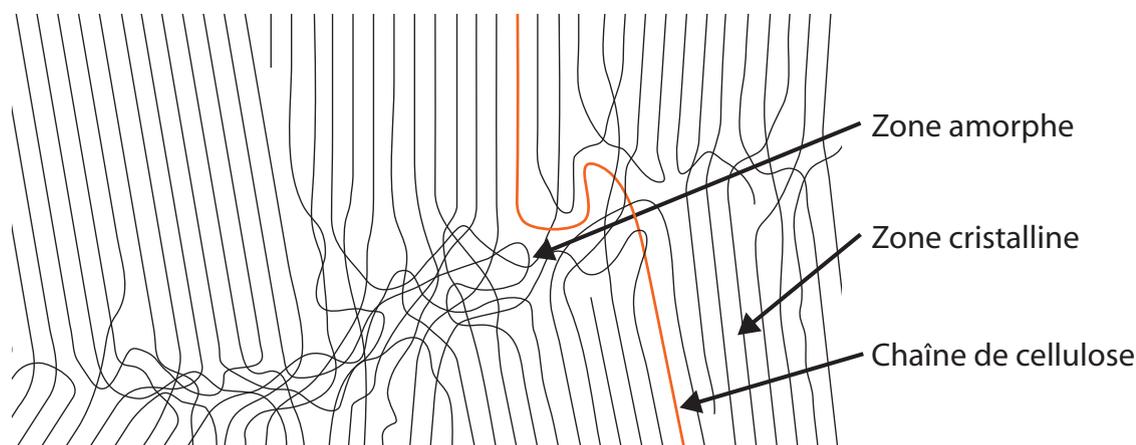
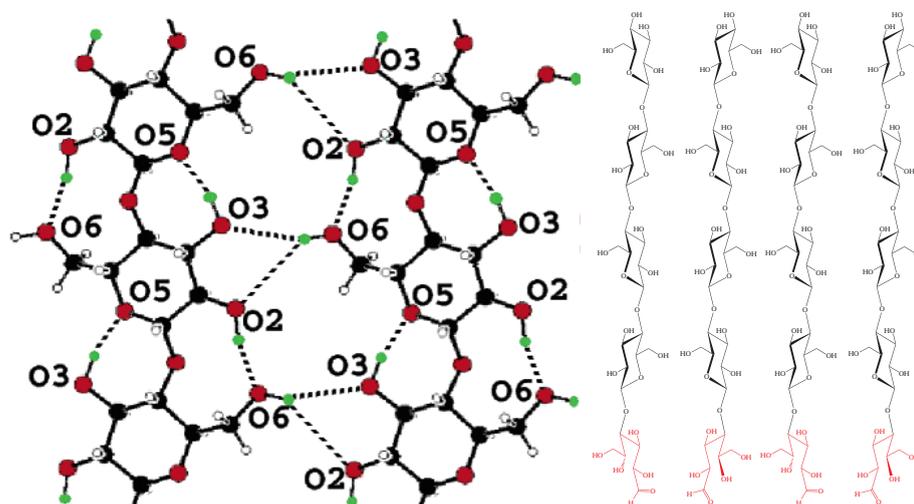


FIGURE I.20 – Alternance des zones cristallines et amorphes dans la cellulose

Le degré de cristallinité, qui est la proportion de zones cristallines dans un échantillon de cellulose, peut être déterminé par WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) et par RMN¹³C CP-MAS haute résolution (Cross Polarization - Magic Angle Spinning). Le degré de cristallinité d'un échantillon de cellulose dépend de l'origine de cette cellulose et des traitements qu'elle a subis.

Les réseaux de liaisons hydrogène peuvent varier entre les chaînes de cellulose, ainsi que la position des chaînes les unes par rapport aux autres. Les zones cristallines existent donc sous divers arrangements particuliers. Jusqu'ici, au moins quatre états polymorphiques différents de la cellulose ont été décrits.

La cellulose I C'est la cellulose native, elle existe sous forme de deux allomorphes, la cellulose I α et la cellulose I β . Tout échantillon cristallin de cellulose fabriqué par des espèces vivantes est uniquement constitué de ces deux allomorphes en proportions variables selon les espèces. L'allomorphe α , plus souvent rencontré dans les bactéries présente une maille élémentaire triclinique, tandis que l'allomorphe β qui est majoritaire chez les végétaux présente un réseau monoclinique. L'allomorphe β est le plus stable des deux. Le réseau cristallin de la cellulose I est composé de chaînes de cellulose disposées de façon *parallèle*, c'est-à-dire que les extrémités réductrices des chaînes sont toutes du même côté (fig I.21).⁶⁰ Toutes les autres formes cristallines de la cellulose sont artificielles, et dérivées de la cellulose I.



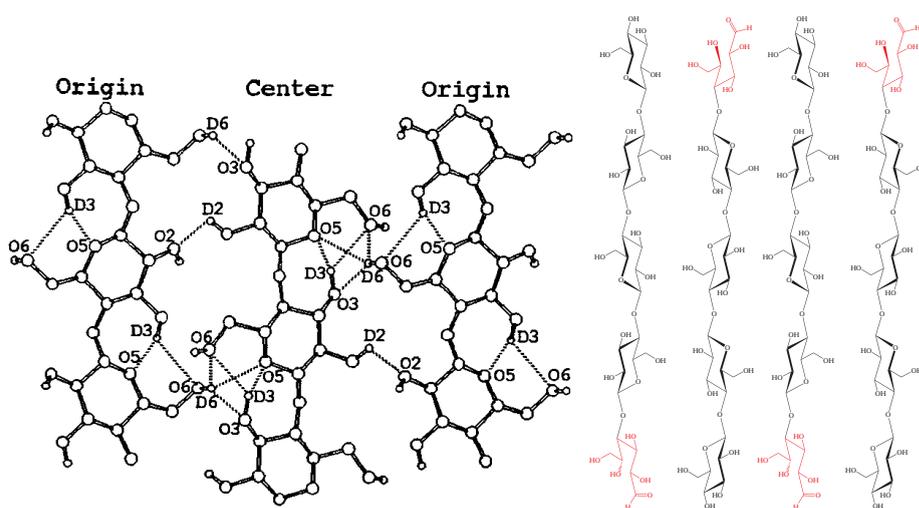
A gauche, le réseau de liaisons H dans la cellulose I β . Les chaînes sont disposées de façon parallèle, les extrémités réductrices (en rouge à droite) sont toutes du même côté du cristal.

FIGURE I.21 – Cellulose I

La cellulose II Elle est obtenue de deux manières différentes. Le procédé le plus ancien est la mercérisation,⁶¹ procédé datant de 1850 par lequel la cellulose native est traitée dans la soude concentrée de 13 à 20%. Un alcalicellulose (Na-cellulose) est ainsi formé, et après neutralisation du milieu, la cellulose II est récupérée. Le second procédé date de la fin du XIX^e siècle.⁶² La cellulose réagit avec du sulfure de carbone en milieu basique pour donner un xanthogénate instable. Cet intermédiaire est clivé en milieu acide, et la cellulose est régénérée sous forme de fibres de Rayonne. C'est la voie "viscose". Dans les deux cas, on obtient une cellulose peu cristalline. Le réseau cristallin résiduel est constitué de chaînes de cellulose *antiparallèles* (fig.

Image fig. I.21 (gauche) : Langan et coll.⁶⁰

I.22), association thermodynamiquement plus stable que le système parallèle de la cellulose I, puisque le système de liaisons hydrogène est plus complexe et la densité de réticulation est plus importante.⁶³ Le passage de la cellulose I à la cellulose II est considéré comme étant irréversible. Pour passer de la cellulose I à la cellulose II, la moitié des chaînes doivent changer de sens, ce qui a soulevé de nombreuses questions. Comment un tel changement est-il possible sans que la cellulose ne se dissolve ? Selon la dernière hypothèse en date, qui semble la plus plausible, des chaînes de différents cristaux parallèles (mais orientés de manière antiparallèle) se détacheraient sous l'influence de la soude pour former un cristal antiparallèle.⁶⁴ La maille unitaire est monoclinique.



A gauche, le réseau de liaisons H dans la cellulose II β . Cette fois, on observe les extrémités réductrices (en rouge à droite) de part et d'autre du cristal.

FIGURE I.22 – Cellulose II

La cellulose III Cet état cristallin est obtenu par traitement de la cellulose I ou II dans l'ammoniac liquide à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis évaporation. On obtient alors la cellulose III qui existe sous deux formes :

- la forme III_I provient de la cellulose I,
- la forme III_{II} provient de la cellulose II.

Le réseau est monoclinique.

La cellulose IV Par traitement de la cellulose III_I (ou III_{II}) dans du glycérol à $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, on obtient la cellulose IV_I (ou IV_{II}). Le réseau cristallin est basé sur une maille monoclinique.

Image fig. I.22 (gauche) : Nishiyama et coll.⁶³

Ces différents états cristallins sont résumés sur la figure I.23.

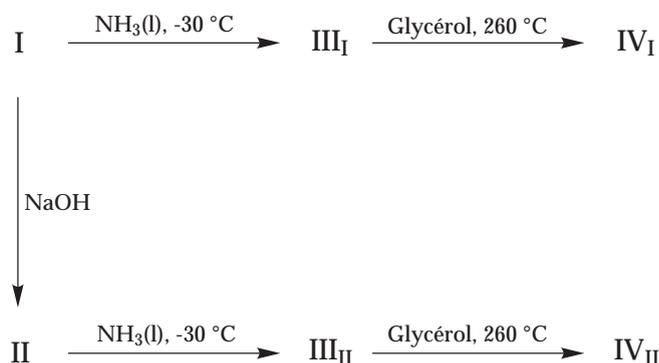


FIGURE I.23 – Obtentions des différentes structures cristallines de la cellulose

3.3.3 Structure morphologique

L'association de plusieurs parties cristallines et amorphes va former la fibrille élémentaire, considérée comme la plus petite entité constitutive de la fibre de cellulose, de diamètre compris entre 3 et 20 nm. A partir de cette unité vont se former de plus grandes entités. Les microfibrilles sont un assemblage de microfibrilles dont le diamètre varie entre 10 et 50 nm et dont la longueur peut atteindre 1 μm . Les macrofibrilles sont un assemblage de microfibrilles dont le diamètre est de l'ordre du micromètre. Ces entités forment les fibres de cellulose, dont la constitution varie en fonction de espèces. Le système résultant est poreux.

3.4 Modifications chimiques de la cellulose

Les différentes découvertes scientifiques ont donc permis, dès la fin du XIX^e siècle, d'obtenir des matériaux à haute valeur ajoutée par modification chimique de la cellulose. Les techniques de modification chimique ont grandement évolué depuis la révolution industrielle, cependant la transformation de la cellulose en dérivé chimiquement modifié repose toujours sur le même protocole qui peut être résumé en trois étapes. La première consiste à extraire la cellulose du milieu naturel. Ensuite, elle est traitée de manière à augmenter sa réactivité. Enfin, la modification chimique proprement dite a lieu.

3.4.1 Purification de la cellulose

La Nature étant beaucoup plus efficace que les humains en matière de synthèse de la cellulose, il est plus intéressant d'utiliser ce polymère après l'avoir extrait de son milieu naturel. Si certaines espèces produisent de la cellulose pratiquement pure (comme les bactéries et le coton), la majorité de la cellulose qui existe sous forme de bois est combinée à d'autres polysaccharides comme les hémicelluloses ainsi qu'aux lignines. La quantité de ces substances ainsi que leur composition varie grandement en fonction de l'espèce végétale concernée. La première étape de purification de la cellulose va être l'élimination des lignines.

3.4.1.1 La délignification

Les lignines sont intimement liées à la cellulose. Il existe plusieurs procédés pour éliminer ces substances de la cellulose.

Les plus efficaces, employés en laboratoire, comme celui à base de dichlore et d'éthanolamine ou celui à base de chlorite de sodium en milieu tamponné donnent un résidu appelé holocellulose qui contient 2 à 3% de lignines tout en dégradant partiellement la structure de la cellulose et des hémicelluloses.

Les méthodes industrielles nécessitent généralement des conditions opératoires plus agressives. La première méthode, en milieu acide, requiert l'emploi de bisulfites de calcium, d'ammonium, de magnésium ou de sodium à un pH faible (de l'ordre de 1 à 5) à température élevée (120 à 150 °C). On crée ainsi des acides lignosulfoniques soluble faciles à éliminer. Le milieu acide entraîne cependant une importante dégradation des polysaccharides. La seconde méthode, en milieu basique (procédé Kraft), a lieu dans une solution de soude à pH = 12 ou 13, à 165 °C en présence de sulfure de sodium. Ces conditions entraînent la formation de thiolignines solubles aisément éliminées. La dégradation des polysaccharides est alors moins importante.

3.4.1.2 Extraction des hémicelluloses

Après la délignification, le résidu holocellulosique contient encore d'autres polysaccharides que la cellulose, et notamment des hémicelluloses. Si les industries de transformation du bois se contentent de ce résidu cellulosique contenant quelques impuretés, les utilisations de la cellulose en chimie fine nécessitent un produit de plus grande pureté. L'extraction des hémicelluloses est alors nécessaire.

Les hémicelluloses étant solubles en milieu basique, leur extraction a donc lieu dans des solutions alcalines concentrées. Les hémicelluloses extraites sont peu dégradées et peuvent être valorisées.^{65,66} Cette extraction est efficace, mais la présence

d'azote peut entraîner une dépolymérisation partielle de la cellulose.

3.4.2 Augmentation de la réactivité : dissolution de la cellulose

La cellulose porte trois fonctions alcool : un alcool primaire porté par le C-6 et deux alcools secondaires portés par le C-2 et le C-3. La grande majorité des modifications chimiques de la cellulose étant en fait des modifications des fonctions alcool de la cellulose, la réactivité de la cellulose sera donc intimement liée à la réactivité de fonctions alcool. Dans la cellulose, la réactivité des groupements hydroxyles varie principalement en fonctions de deux paramètres :

Le pH : la tendance à la dissociation de la liaison O-H augmente selon l'ordre ($C_6O-H < C_3O-H < C_2O-H$).⁶⁷ L'éthérisation des groupes hydroxyles, réalisée en milieu basique, aura lieu principalement sur le C-2. Inversement, pour une estérification, le C-6 sera le plus réactif.

L'accessibilité : Au niveau moléculaire, l'accessibilité des groupements hydroxyles augmente dans l'ordre ($C_2O-H < C_6O-H < C_3O-H$).⁶⁸ Au niveau macromoléculaire, les régions cristallines sont moins réactives que les régions amorphes. Dans les régions cristallines, le grand nombre de liaisons intermoléculaires rend les groupement hydroxyles peu accessibles aux réactifs. C'est donc dans les régions amorphes, où les liaisons intermoléculaires sont plus rares, que l'on observe les taux de conversion les plus élevés.

Si la position où se fixent les substituants varie en fonction de la réaction réalisée et est difficilement contrôlable, il est possible d'augmenter considérablement le taux de conversion d'une réaction impliquant les groupements hydroxyles de la cellulose en augmentant l'accessibilité de ces groupements. Pour cela, il existe plusieurs traitements.

Il est tout d'abord possible de réduire la taille des particules de cellulose. La méthode physique est le broyage à sec ("dry milling"). La méthode chimique est l'hydrolyse dans un acide fort pendant un court instant suivie d'une filtration et d'un séchage.⁶⁹ Ces deux méthodes séparent les fibrilles de cellulose et coupent les chaînes glucidiques (dans une moindre mesure pour la méthode physique). Les particules obtenues sont plus petites, donc il y a plus de fonctions alcool qui sont accessibles.

Cependant, ces méthodes ne permettent pas d'accéder à tous les groupements hydroxyles. Pour cela, il est nécessaire de rompre les liaisons hydrogène qui rendent les fonctions alcool indisponibles. Il est d'abord possible de faire gonfler la structure

cellulosique avec un solvant. Le solvant provoque un gonflement intercrystallin ce qui permet aux réactifs d'atteindre un peu plus facilement les sites réactionnels. Cependant, le seul moyen qui permet de rendre accessibles tous les sites réactionnels de la cellulose est la perte complète de sa structure supramoléculaire, qui peut être obtenue par dissolution totale de la cellulose.

Le grand nombre de liaisons hydrogène présentes au niveau supramoléculaire fait que la cellulose n'est soluble que dans un nombre très limité de solvants, parmi lesquels l'hydrazine anhydre qui est très peu utilisée du fait de sa grande toxicité et des manipulations délicates qui s'imposent. Cette insolubilité dans la plupart des solvants usuels, qui a longtemps été un frein à l'optimisation des réactions sur la cellulose, a conduit à la recherche de solvants plus complexes qui ont commencé à voir le jour dans les années 1970.

Il existe maintenant de nombreuses compositions qui dissolvent la cellulose. La plupart de ces solvants sont donc en fait des systèmes de solvants, composés de plusieurs molécules différentes. Tous ces solvants peuvent être classés en trois catégories : les solvants neutres, les solvants contenant des sels inorganiques et les solvants contenant des sels organiques.

3.4.2.1 Solvants neutres

Les solvants de la cellulose dits "neutres" sont ceux qui ne contiennent pas de sels. Ils sont composés uniquement de molécules qui ne se dissocient pas.

Certains gaz, comme le peroxyde d'azote (N_2O_4) ou le dioxyde de soufre (SO_2), en solution dans le DMSO permettent de dissoudre la cellulose.⁷⁰ Les systèmes avec le dioxyde de soufre nécessitent l'emploi d'une base, généralement une amine. Les systèmes DMSO/ SO_2 avec la triéthylamine, la diéthylamine, la méthylamine, l'éthylène diamine et l'ammoniac ont été étudiés dans ce sens.⁷¹ Le mode d'action de certains de ces systèmes pour la rupture des liaisons hydrogène de la cellulose est décrit sur la figure I.24. L'utilisation de ces systèmes conduit cependant à une importante dépolymérisation de la cellulose du fait de l'emploi de gaz acides.

Certains oxydes d'amines tertiaires en solution dans l'eau permettent également de dissoudre la cellulose. Le système eau/MMNO (fig. I.25) est fréquemment employé. Le fort dipôle présent dans la liaison $N^{\oplus}-O^{\ominus}$ suffit à rompre les liaisons hydrogène de la cellulose.⁷² Ce système peu toxique et facile à mettre en oeuvre n'est cependant pas utilisable pour les réactions qui doivent avoir lieu en milieu anhydre.

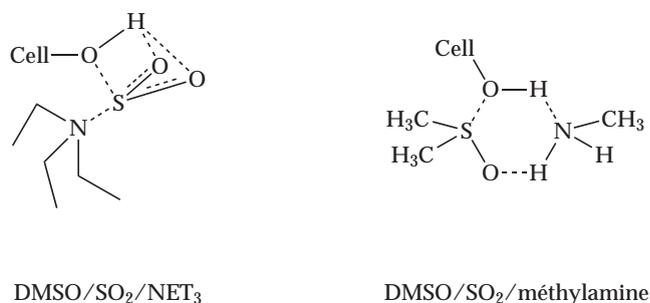


FIGURE I.24 – Rupture des liaisons hydrogène de la cellulose

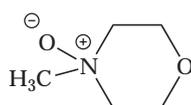


FIGURE I.25 – Structure de la N-méthylmorpholine-N-oxyde (MMNO)

3.4.2.2 Solvants contenant des espèces inorganiques

Pour dissoudre la cellulose, certains systèmes contiennent un solvant auquel est ajouté un sel métallique qui aide à la rupture des liaisons hydrogène. Le tout premier solvant de la cellulose découvert en 1857 par Schweitzer est une solution de cuivre (II) dans l'ammoniaque. La liqueur de Schweitzer a longtemps été le seul solvant de la cellulose. Le Cuam (cuprammonium hydroxide) est un dérivé de ce système plus simple à préparer. Dans le Cuen (cupriethylenediamine), mis au point plus tard, l'ammoniaque est remplacé par l'éthylène diamine. Ce dernier système a ensuite été décliné avec d'autres espèces métalliques comme le cobalt (Coen : cobalt ethylenediamine), l'oxyde de zinc (Zincoxen : ZnO ethylenediamine), l'oxyde de nickel (Ni oxen : NiO ethylenediamine) et l'oxyde de cadmium (Cadoxen : CdO ethylenediamine), pour ne citer que les plus connus.⁷³ Ces systèmes permettent de dissoudre la cellulose sans trop l'altérer. Ils sont toutefois peu employés en synthèse organique puisque ces métaux sont quelquefois difficiles à éliminer, et les solvants ne sont pas toujours compatibles avec les réactifs employés.

L'avènement de nouveaux solvants organiques polaires à la fin des années 1960 a permis la mise au point de nouveaux systèmes en employant d'autres espèces inorganiques comme par exemple le système DMSO/thiocyanate de potassium. Les systèmes les plus étudiés incluent du chlorure de lithium dans leur composition. De nombreux systèmes ont été mis au point avec ce composé minéral. Citons parmi eux le système NMP/LiCl, le système pyridine/LiCl et le système DMF/éthylènediamine/LiCl. Le plus utilisé de ces systèmes est le système DMAc/LiCl (fig. I.26).⁷⁴ Même si la

avec l'avantage d'être neutre (pH = 6,5 à 7,5) ce qui permet de faire des réactions sur des substrats biologiques.⁷⁵ Les recherches ont par la suite mené à la mise au point de systèmes tels que le système DMSO/TBAF qui permettent la réalisation de réactions en phase homogène sans traitement préalable de la cellulose.⁷⁶

Très récemment, la mise au point des liquides ioniques a permis d'élargir encore l'éventail des solvants pour la cellulose. Les liquides ioniques sont des sels organiques dont le point de fusion est très bas (<100 °C). Il en résulte un liquide dont le moment dipolaire est encore plus élevé que celui des solvants organiques polaires classiques. Certains de ces composés liquides (fig. I.28) dissolvent la cellulose et ont donc été employés avec succès pour réaliser des réactions sur ce polysaccharide.^{77,78} La cellulose

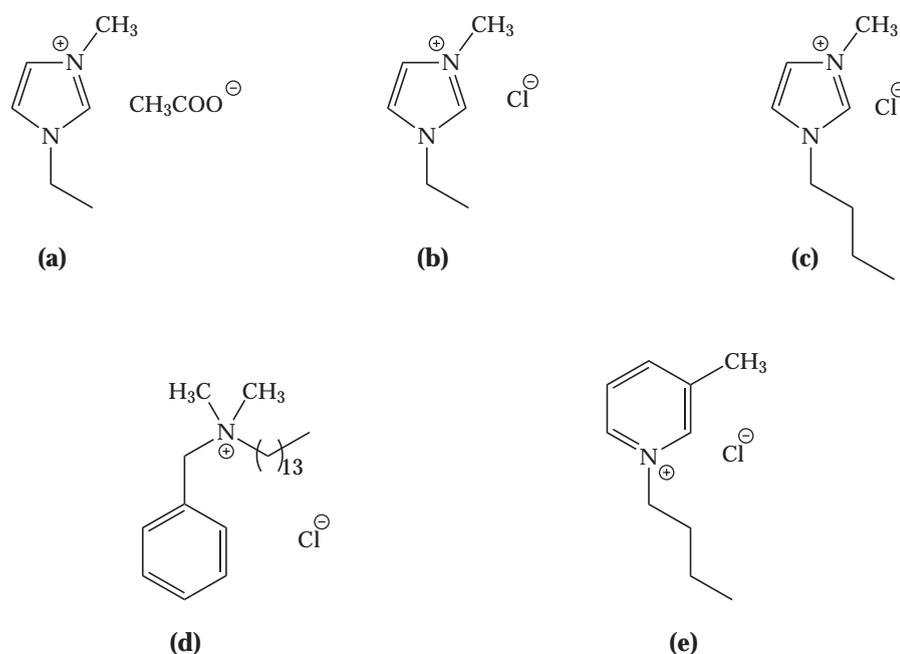


FIGURE I.28 – Liquides ioniques employés dans des réactions avec la cellulose

lose se dissout très facilement dans ces composés, et ils sont aisément éliminés en fin de réaction par simple lavage à l'eau. La seule limitation entraînée par l'utilisation de ces substances en est le prix qui est très élevé pour le moment.

3.4.3 Réactions sur la cellulose

Après la purification et l'activation de la cellulose vient l'étape de modification chimique. Il existe une grande variété de réactions chimiques permettant de modifier la cellulose. Comme chaque maillon glucidique porte des fonctions alcool, il est possible de réaliser la plupart des réactions qui s'appliquent aux alcools. Les plus

couramment réalisées sont les estérifications et les éthérifications de la cellulose. Les dérivés issus de ces transformations ont de très nombreuses applications dans l'industrie. Ces applications sont très variées et dépendent de la nature du dérivé ainsi que de l'importance de la substitution. Pour les dérivés de la cellulose, la notion de degré de substitution (DS) est employée pour quantifier la quantité moyenne de fonctions alcool qui ont été substituées sur une UAG. Comme il y a trois fonctions alcool par maillon, la valeur maximale du DS sera 3. Pour un dérivé donné, la valeur du DS pourra donner des indications sur les propriétés physico-chimiques (solubilité, hydrophilie. . .) du produit, ainsi que la composition chimique et la masse molaire de l'UAG.

D'autres dérivés de la cellulose sont employés dans l'industrie, et notamment ceux issus des substitutions nucléophiles, où les fonctions alcool sont remplacées par des halogènes, des fonctions amines, phosphine, thiol, imine, azide. Il est également possible de mener des réactions d'oxydation, comme la transformation de l'alcool primaire en acide carboxylique, ou la coupure *per*-iodique d'un diol sur la liaison C2-C3. Ces différents dérivés ainsi que leurs applications sont regroupés dans le tableau I.4.

3.5 Membranes en cellulose

Outre les applications précédemment mentionnées, les matériaux cellulosiques entrent également dans la composition de membranes. En effet, la cellulose et certains de ses dérivés sont filmogènes. Cette propriété est connue depuis les années 1900 avec l'apparition du celluloïd (nitrate de cellulose) et de la cellophane (cellulose régénérée). Si ces matériaux ont été un temps délaissés du fait de leur grande inflammabilité, leur caractère renouvelable et leur biodégradabilité les rend de plus en plus populaires par rapport aux matériaux plastiques issus du pétrole. Les membranes réalisées à partir de matériaux cellulosiques sont utilisées dans de nombreux domaines d'application. La cellophane est notamment employée comme film alimentaire, mais aussi pour les dialyses. En biologie, les transferts de protéines (Western Blot) sont réalisés à l'aide de membranes de celluloïd. Les membranes d'acétate de cellulose servent dans le traitement de l'eau potable. Plus récemment, des membranes à base d'hydroxyéthylcellulose et de chitosane ont été développées pour la séparation sélective de solvants par pervaporation.⁷⁹ De telles membranes permettent la déshydratation des mélanges eau-éthanol. Enfin, dans le domaine de l'électrochimie, des membranes conductrices ioniques ont été réalisées avec de la 6-*O*-trityl cellulose portant des chaînes latérales de polyoxyde d'éthylène.³³

TABLE I.4 – Applications des différents dérivés de la cellulose

ÉTHÉRIFICATION	
Méthylcellulose	Matériaux de construction, peintures, cosmétiques
Ethylcellulose	Adhésifs, laques, films
Carboxyméthylcellulose	Détergents, produits alimentaires, pharmaceutiques, textiles
Hydroxyéthylcellulose	Peintures, adhésifs, liants pour céramique, films
Hydroxypropylcellulose	Produits alimentaires et pharmaceutiques
Benzylcellulose	Laques
ESTÉRIFICATION	
Nitrate de cellulose	Celluloïd, explosif, combustible, papier, adhésif
Acétate de cellulose	Textiles, filtres de cigarettes, membranes d'ultrafiltration
Acétobutyrate de cellulose	Films, résines
Palmitate de cellulose	Films plastiques
Xanthate de cellulose	Viscose rayonne après régénération
Sulfate de cellulose	Détergents, cosmétiques, additifs basse calorie
SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE	
Halogénodéoxycellulose	Retardateur de feu, antimicrobien
Déoxycellulose azotée	Complexant de cation métallique, anti-inflammatoire
Déoxycellulose phosphorée	Retardateur de feu
OXYDATION	
6-carboxycellulose	Gélifiant, anticoagulant, cicatrisant
2,3-dicarboxycellulose	complexant des cations métalliques

4 Finalité du travail

Les problèmes énergétiques actuels ont largement favorisé la recherche de nouvelles solutions technologiques. Les piles à combustibles se sont révélées être une alternative viable pour la production d'électricité. Parmi le grand nombre de piles à combustible actuellement développé, les piles alcalines à électrolyte polymère sont vues comme une filière d'intérêt, notamment parce qu'elles nécessitent des matériaux moins onéreux. Cependant leur développement est ralenti par quelques problèmes, parmi lesquels le manque de membranes échangeuses anioniques suffisamment solides et le meilleur marché possible.

L'utilisation de la cellulose nous a paru intéressante pour la synthèse de ces membranes polymères. A la fois résistant et facilement accessible, ce polymère est déjà utilisé pour fabriquer des matières plastiques et des membranes. Le but de ce travail est de vérifier si la cellulose peut remplacer les polymères artificiels employés dans la synthèse des membranes conductrices anioniques. Nous nous sommes proposés de synthétiser des membranes échangeuses anioniques à partir de cellulose portant des ammoniums quaternaires comme sites cationiques. Pour renforcer la structure de ces membranes, les polymères ont été réticulés (fig. I.29).

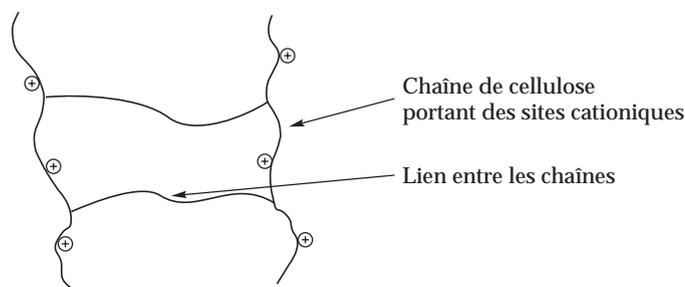


FIGURE I.29 – Structure schématique générale des membranes synthétisées

Les membranes synthétisées doivent satisfaire plusieurs exigences :

1. Elles doivent être suffisamment solides, même dans les milieux alcalins forts.
2. Un grand nombre de sites cationiques est nécessaire. Une valeur minimale de

1 méq./g est souhaitée.

3. L'épaisseur des membranes ne doit pas être trop importante pour que la conductivité soit la plus élevée possible. Une épaisseur inférieure à 0,5 mm est idéale.

Pour compléter l'étude, la conductivité ionique des membranes synthétisées répondant aux critères précédents a été mesurée, puis comparée à la conductivité ionique des membranes échangeuses anioniques déjà existantes.

II

Résultats et discussions

1 Réticulation par une diamine tertiaire : le DABCO

Pour répondre au cahier des charges proposé à la fin du chapitre précédent, nous proposons dans un premier temps d'intercaler une diamine tertiaire telle que le DABCO entre deux unités celluloses (fig. II.1). Cette stratégie permet de former des fonctions ammonium quaternaire tout en réticulant la structure obtenue. Le choix du DABCO comme agent réticulant est lié à sa bifonctionnalité qui permet a priori la réticulation de la cellulose, associé à une bonne stabilité aux milieux basiques quand il est sous forme cationique,⁸⁰ condition nécessaire pour une membrane conductrice anionique.

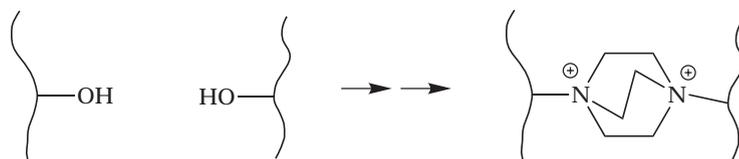


FIGURE II.1 – Quaternarisation et réticulation avec le DABCO

Notre méthodologie passe par la tosylation de la cellulose, puis l'amination de l'intermédiaire tosylé **1** et sa réticulation simultanée pour former des membranes celluloses réticulées **2** (fig. II.2).

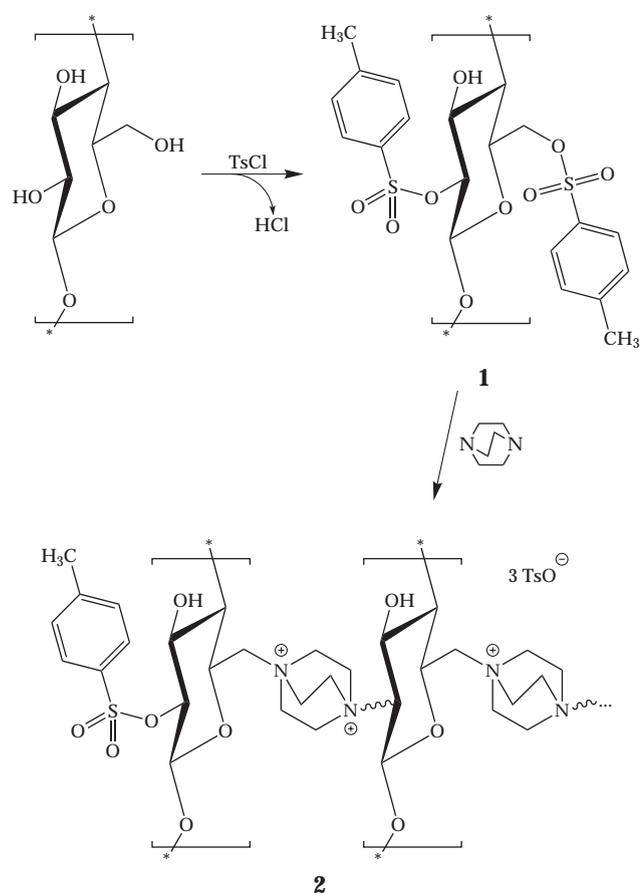


FIGURE II.2 – Synthèse de membranes à partir de cellulose tosylée **1**

1.1 Tosylation de la cellulose

La première étape pour l'obtention de ces membranes **2** est la tosylation de la cellulose. La cellulose tosylée **1** est un intermédiaire stable, et le caractère nucléofuge de groupements tosylo permet ensuite de fonctionnaliser la cellulose par réaction de substitution nucléophile.^{81,82}

L'équation bilan de la tosylation est présentée sur la figure II.3. L'utilisation de chlorure de tosylo pour cette réaction entraîne la formation d'acide chlorhydrique (fig II.3) qui peut hydrolyser le substrat de départ et le produit formé. Le protocole de tosylation inclut donc l'emploi d'une base peu nucléophile qui neutralise l'acide chlorhydrique sans se substituer au groupement tosylo greffé. Les tosylations de la cellulose étaient à l'origine réalisées dans la pyridine, avec un grand excès de chlorure de tosylo.⁸³ La cellulose n'étant pas soluble dans ces conditions, la mauvaise accessibilité des chaînes de polymère empêche l'obtention de degrés de substitution supérieurs à 1.

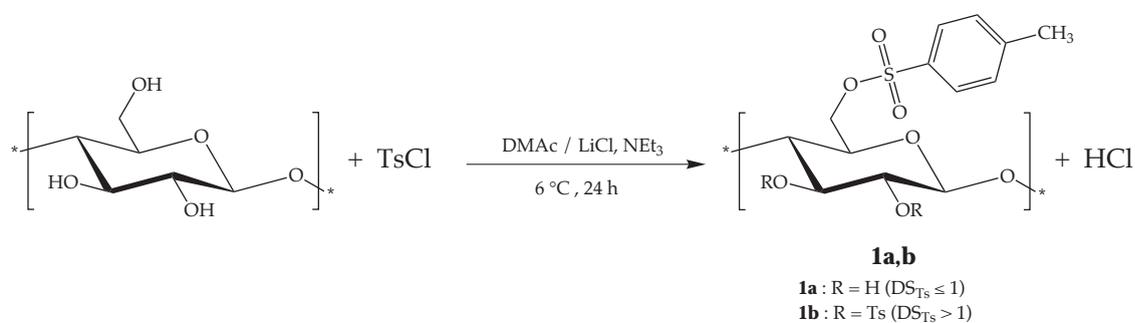


FIGURE II.3 – Tosylation de la cellulose

La découverte de nouveaux systèmes aptes à solubiliser la cellulose, comme le système DMAc/LiCl,⁷⁴ a permis de réaliser des tosylations en milieu homogène. Dans ces conditions, des degrés de substitution plus importants sont obtenus, mais la présence de pyridine, toujours employée comme base dans le milieu réactionnel, entraîne la formation de chlorure d'acétiminium cellulose qui évolue en chlorodésoxycellulose et en acétate de cellulose.⁸⁴ McCormick et coll.⁸⁵ ont étudié cette réaction en milieu homogène et ont montré que l'emploi de triéthylamine comme base était mieux adapté au système. Ils ont proposé un mécanisme qui implique la participation du DMAc et de la triéthylamine (fig. II.4). Dans un premier temps, le chlorure de tosylo réagit sur le DMAc pour donner un intermédiaire (**a**) qui réagit à son tour avec la triéthylamine pour donner un deuxième intermédiaire (**b**). Enfin, les groupements hydroxyle de la cellulose réagissent sur ce dernier pour donner le polymère tosylé. Le DMAc est régénéré et la triéthylamine est récupérée sous forme de chlorure de triéthylammonium.

Ces auteurs ont observé la formation de chlorodésoxycellulose même à température ambiante. Le mécanisme de cette réaction parasite est décrit sur la figure II.5 (page 67). Il ne s'agit pas d'une simple substitution nucléophile d'un groupement tosylo par un ion chlorure.⁸⁶ L'ion chlorure réagit sur l'intermédiaire (**a**) décrit précédemment (fig. II.4) pour former un dérivé chloré du DMAc (**c**) qui réagit à son tour sur la cellulose pour former un second intermédiaire (**d**) et de l'acide *para*-tolènesulfonique. Ce second intermédiaire réagit enfin avec un ion chlorure pour obtenir la chlorodésoxycellulose et régénérer le DMAc. Des essais ont montré que la formation de chlorodésoxycellulose est largement diminuée à basse température.

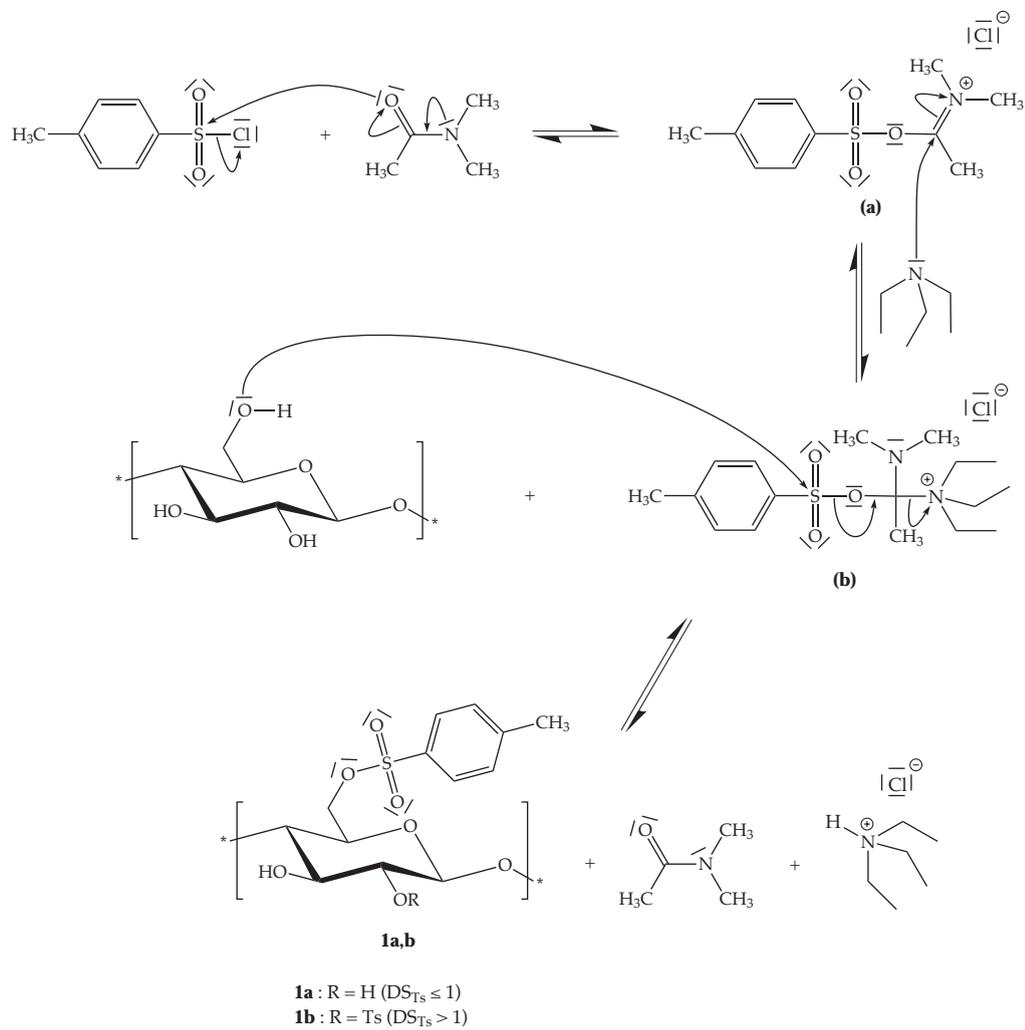


FIGURE II.4 – Mécanisme de tosylation de la cellulose

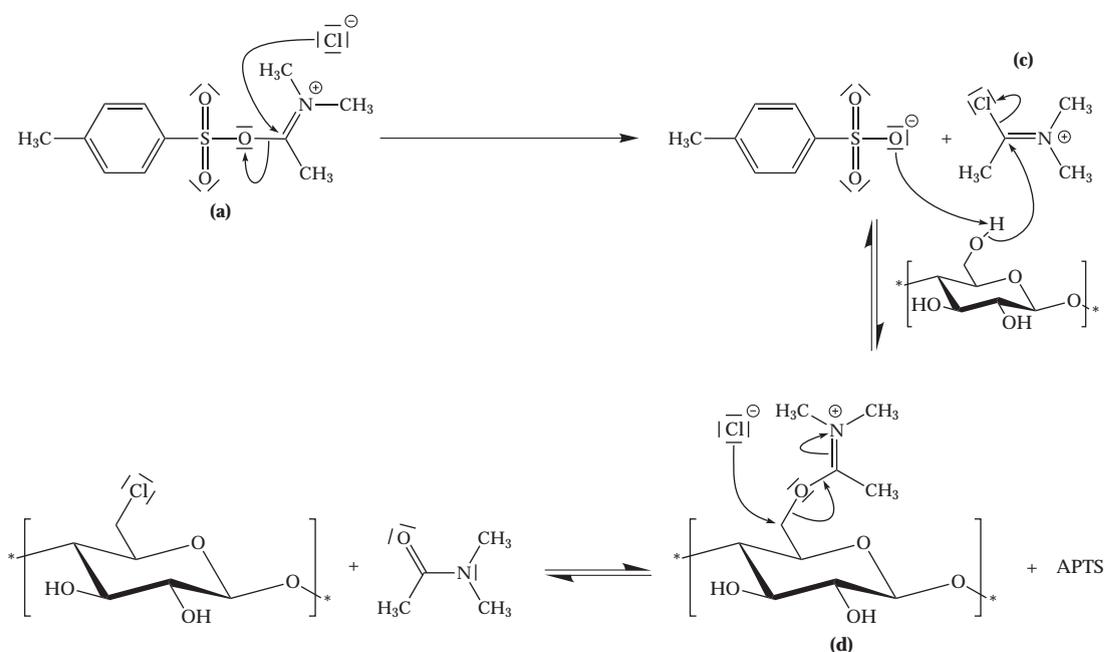


FIGURE II.5 – Mécanisme de la formation de chlorodésoxycellulose

Ces observations ont permis la mise au point d'un protocole général pour la tosylation de la cellulose avec le système DMAc/LiCl. ⁸⁷ La cellulose est dissoute en milieu anhydre dans le DMAc en présence de chlorure de lithium, et l'ajout de chlorure de tosylo a lieu en présence de triéthylamine à 6 °C sous argon. La cellulose tosylée est isolée par précipitation dans l'eau glacée, puis par lavages successifs à l'eau et à l'éthanol.

Dans un premier temps, la tosylation a été réalisée sur la cellulose microcristalline, avec des quantités variables de chlorure de tosylo et de triéthylamine, pour obtenir des degrés de substitution en groupements tosylo (DS_{Ts}) différents. Pour chacun des produits obtenus, les valeurs de DS_{Ts} , de DS_{Cl} (degré de substitution en groupements chlorodésoxy) ainsi que de la masse moyenne de l'UAG tosylée (M_{UAG}) ont été déterminées à partir de l'analyse élémentaire. Les résultats sont présentés dans le tableau II.1.

Les rendements molaires observés sont quasi-quantitatifs et la masse de produit obtenu est proche de la masse attendue. Dans tous les essais réalisés, le DS_{Cl} obtenu est très faible, puisque les valeurs ne dépassent jamais 0,1, montrant ainsi la nécessité d'opérer à basse température pour éviter la chloration. Les essais 1, 2 et 3 réalisés dans les mêmes conditions opératoires montrent des résultats similaires, confirmant ainsi la reproductibilité de cette réaction.

TABLE II.1 – Tosylation de la cellulose microcristalline^(a)

Ent-rée	TsCl (éq.)	NEt ₃ (éq.)	Produit 1 ^(b)						Rendement	
			%C	%S	%Cl	DS _{Ts}	DS _{Cl}	M _{UAG}	mass.	mol. ^(c)
1	5,5	9	49,94	13,31	0,40	2,0	0,1	480	228%	77%
2	5,5	8,9	50,28	13,66	0,21	2,1	0,0	500	276%	89%
3	5,5	9,1	50,42	13,48	0,26	2,0	0,0	480	244%	82%
4	5,5	4,7	48,88	12,05	0,42	1,6	0,1	420	253%	98%
5	1,5	3	47,08	8,74	0,83	0,9	0,1	300	161%	88%
6	1	2	42,69	3,80	1,51	0,3	0,1	280	148%	85%

(a) : Temps de réaction : 24 h, température : 6 °C solution de cellulose microcristalline à 20 g.L⁻¹.

(b) : Calculs page 170

(c) : Rdt. mol. = Rdt. mass. × (M_{UAG Cell.}/M_{UAG}) avec M_{UAG Cell.} = 162 g.mol⁻¹

Le DS_{Ts} plus faible obtenu lors de l'essai 4 montre l'influence de la concentration en base sur la réaction : un excès de celle-ci est nécessaire pour augmenter le taux de tosylation. Dans les essais 5 et 6, l'emploi de quantités plus faibles de réactifs entraîne comme attendu des DS_{Ts} plus faibles. La valeur de DS_{Ts} influe sur la solubilité du produit. A faible DS_{Ts}, la cellulose tosylée n'est soluble que dans des solvants très polaires (DMSO), mais plus le DS_{Ts} augmente, plus le produit est soluble dans des solvants moins polaires (fig. II.6).⁸²

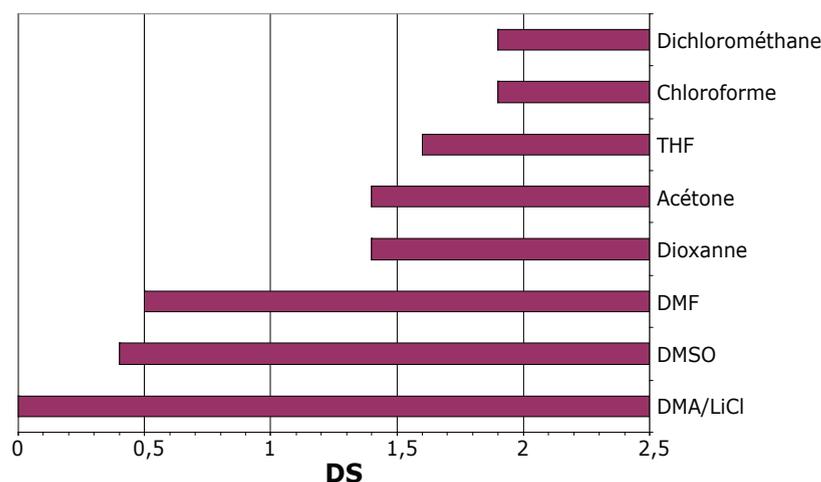


FIGURE II.6 – Solubilité de la cellulose microcristalline tosylée dans quelques solvants en fonction du DS_{Ts}

Pour élargir ces résultats à la cellulose brute, nous avons réalisé des essais analogues sur le coton. La cellulose du coton ayant un DP plus élevé (10000 au lieu de 100 pour la cellulose microcristalline), sa solubilité est diminuée. Les solutions de coton dans le DMAc/LiCl sont donc plus diluées que les solutions de cellulose microcristalline (8 g.L⁻¹ au lieu de 20 g.L⁻¹). Les résultats de la tosylation du coton sont présentés dans le tableau II.2.

TABLE II.2 – Tosylation du coton^(a)

Ent-rée	TsCl (éq.)	NEt ₃ (éq.)	Temps (h)	Produit 1 (coton) ^(b)						Rendement	
				%C	%S	%Cl	DS _{Ts}	DS _{Cl}	M _{UAG}	mass.	mol. ^(c)
1	5,5	10	24	47,62	9,72	0,39	1,0	0,0	330	171	84%
2	6	12	72	49,48	13,18	0,98	2,0	0,1	480	248	84%

(a) : Température de réaction : 6 °C Solution de coton à 8 g.L⁻¹.

(b) : Calculs page 170

(c) : Rdt. mol. = Rdt. mass. × (M_{UAG init.}/M_{UAG}) avec M_{UAG init.} = 162 g.mol⁻¹

L'essai 1 montre qu'en 24 h, un DS_{Ts} de 1,0 seulement est obtenu. Pour parvenir au même DS_{Ts} que les essais 1, 2 et 3 réalisés avec de la cellulose microcristalline (tab. II.1) avec les mêmes quantités de réactifs, le temps de réaction doit être triplé. Cette diminution de la vitesse de tosylation dans le cas du coton est liée à deux facteurs : la longueur de la chaîne glucidique plus importante, ainsi que l'emploi de solutions de cellulose moins concentrées. Contrairement à la cellulose microcristalline tosylée, le cellulose du coton tosylée ayant un DS_{Ts} de 2 n'est pas soluble dans le chloroforme, mais seulement dans le DMSO en raison de son DP important. Ce processus mène donc à la tosylation de la cellulose aussi bien avec de la cellulose microcristalline qu'avec le coton.

Spectroscopie infrarouge Le spectre infrarouge de la cellulose tosylée (fig. II.7) diffère de celui de la cellulose de départ sur plusieurs points. Le groupe tosyloxy présente deux bandes de forte intensité à 1360 et 1170 cm⁻¹ (SO₂-O) ainsi que trois bandes aux alentours de 1500 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence des cycles benzéniques du groupement tosyloxy. La diminution de l'intensité de la bande O-H à 3400 cm⁻¹ donne un argument quant à la disparition partielle des hydroxyles de la cellulose.

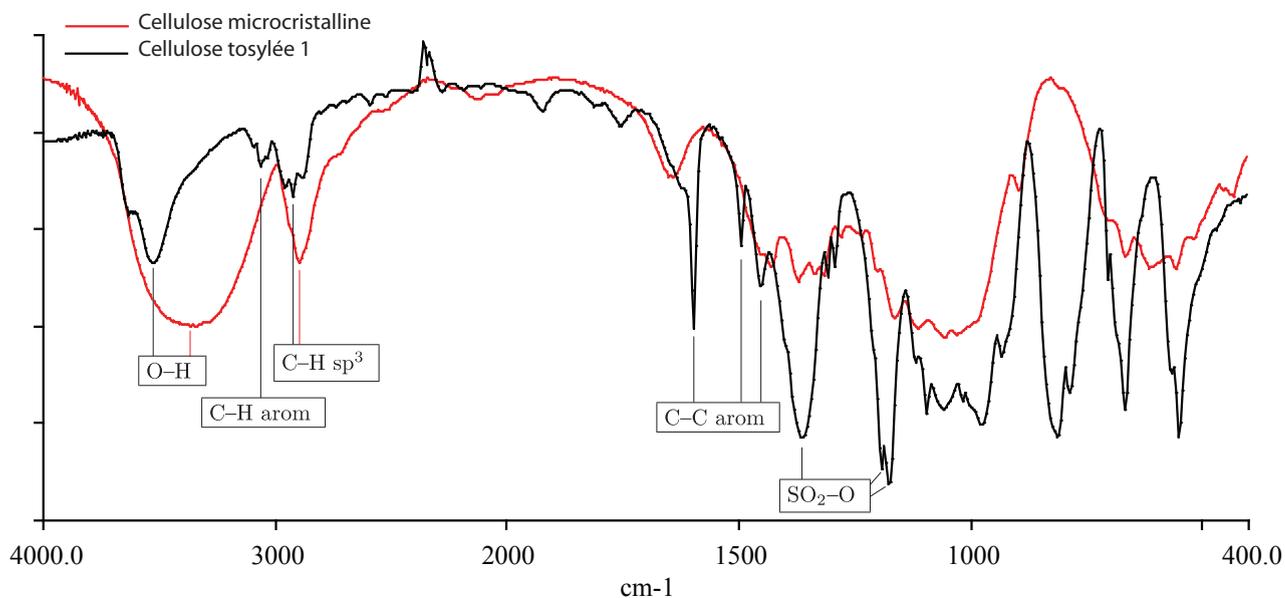


FIGURE II.7 – Spectres IR de la cellulose tosylée et de la cellulose non modifiée

Spectroscopie RMN

¹H La RMN ¹H de la cellulose tosylée (fig. II.8) permet de confirmer la présence de groupements tosyloxy. Les signaux à 7,78 et à 7,42 ppm indiquent la présence d'un cycle aromatique 1,4 disubstitué et celui à 2,40 ppm correspond aux protons du CH₃ du tosyloxy. Les protons glucidiques apparaissent sous forme d'un massif entre 3,5 et 5 ppm.

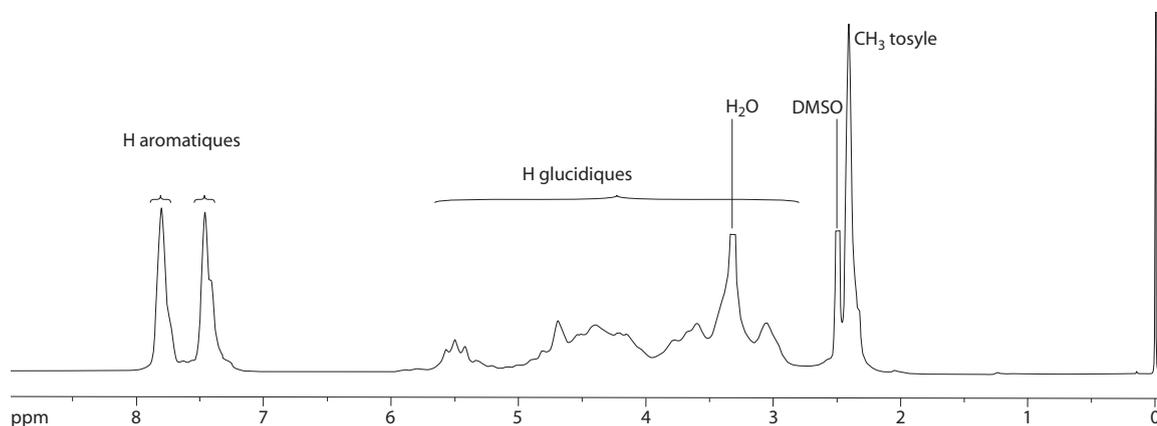


FIGURE II.8 – Spectre RMN¹H de la cellulose tosylée 1

^{13}C En RMN ^{13}C (fig. II.9), les carbones du cycle aromatique des groupements tosyloxy sont observés entre 145 et 125 ppm. Le C1 et le C4 du tosyloxy, tous deux

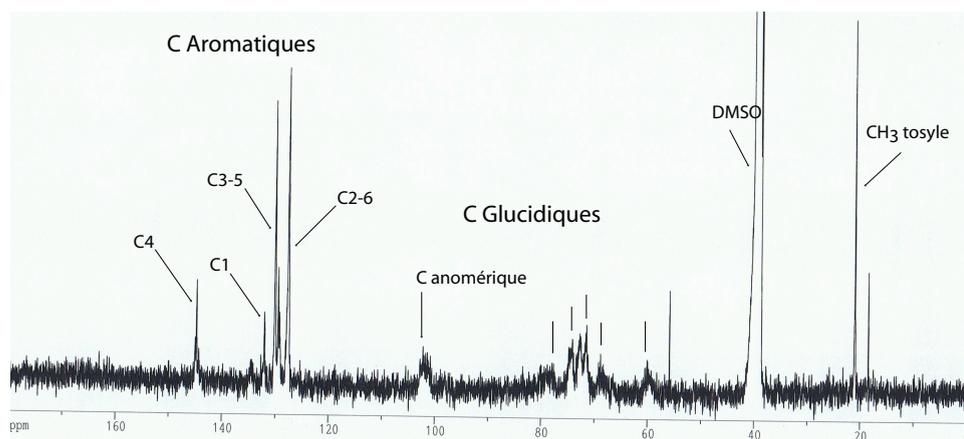


FIGURE II.9 – Spectre RMN ^{13}C de la cellulose tosylée **1**

quaternaires, apparaissent sous forme de deux petits signaux à 132,0 et 144,8 ppm respectivement. Les C3 et C5 à 130,1 ppm, et les C2 et C6 à 127,7 ppm donnent deux signaux de forte intensité et le CH $_3$ du tosyloxy résonne à 21,0 ppm. La RMN ^{13}C permet de confirmer la présence du squelette cellulosique. Les figures correspondant aux carbones du cycle glucidique sont moins nettes que pour le groupement tosyloxy. Le carbone anomérique apparaît sous forme d'un massif à 103,0 ppm. Il se démarque nettement des autres carbones du sucre qui apparaissent entre 60 et 80 ppm.

1.2 Amination et formation des membranes

La deuxième étape consiste à faire réagir le DABCO avec la cellulose tosylée **1b** dans le DMF (fig. II.10).

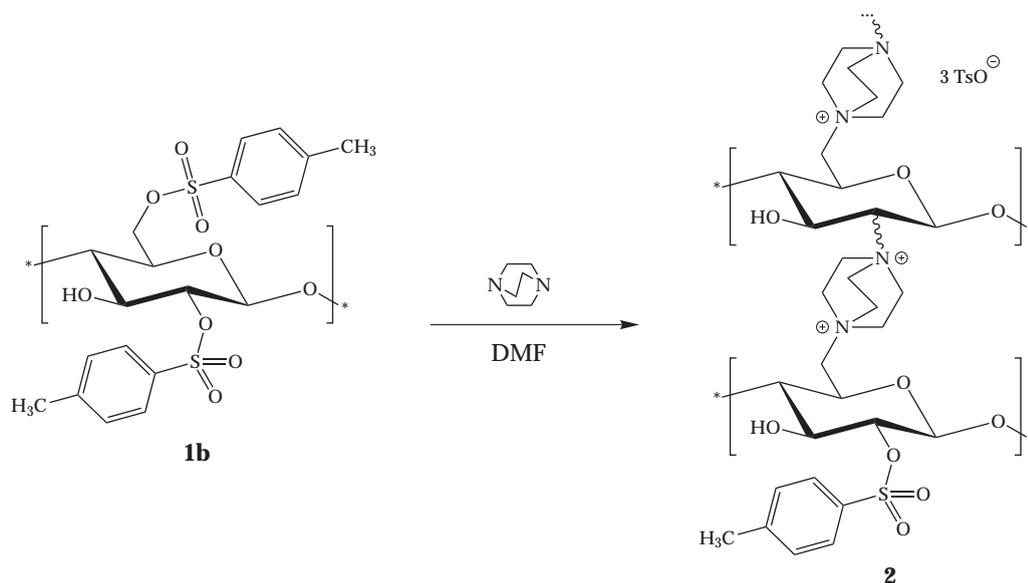


FIGURE II.10 – Formation du composé **2** par amination avec le DABCO

Le produit de la substitution nucléophile avec la cellulose tosylée **1b** est un ammonium quaternaire couplé à un contre-ion tosylate. Même si la fixation du DABCO sur des substrats polysaccharidiques a déjà fait l'objet de quelques travaux,^{88,89} cette réaction n'a, à notre connaissance, jamais été effectuée en milieu homogène. Nous avons mis au point un système original qui consiste à opérer dans le DMF avec les substrats cellulose microcristalline tosylée / DABCO à 70 °C.

Le produit obtenu dans un premier temps est la cellulose substituée par le DABCO. Cet intermédiaire est précipité dans l'acétate d'éthyle pour éliminer l'excès de DABCO, puis est immédiatement redissous dans le DMF. L'évaporation de ce solvant permet l'obtention d'une membrane présentant une bonne résistance mécanique (fig. II.11).



FIGURE II.11 – Membrane **2**

Différents essais ont ensuite été réalisés en faisant varier le temps de réaction et la quantité de DABCO. Les résultats les plus significatifs sont rassemblés sur le tableau II.3.

TABLE II.3 – Préparation des membranes : essais préliminaires^(a)

Ent-rée	DABCO (éq.)	Temps (h)	CEI méq./g
1	1	6	(b)
2	1	24	(b)
3	1	72	(b)
4	0,5	72	0,43

(a) : Conditions : **1b** à 50 g.L^{-1} dans le DMF, température : $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

(b) : Dégradation au cours du dosage

Pour les essais 1, 2 et 3, le dosage pour déterminer la CEI n'a pas pu être mené à bien, puisque les membranes sont dégradées par les solutions basiques concentrées utilisées. Seul l'essai 4, où la quantité de DABCO est plus faible, a permis d'obtenir une membrane dont la CEI a pu être déterminée. Celle-ci est encourageante, mais encore inférieure à la valeur minimale que nous nous sommes fixés (1 méq./g). De plus, même si la membrane 4 se dégrade moins vite que les trois premières, elle est entièrement dissoute dans une solution basique concentrée (5 M) en moins d'un mois.

Cette fragilité des membranes en milieu basique est sans doute liée à un faible taux de réticulation. Nous avons essayé de l'augmenter en prolongeant la durée de la réaction pour que les fonctions amine tertiaire du DABCO réagissent sur les fonctions tosylo restantes (fig. II.12). Cependant, au delà de 72 h, il se forme des particules

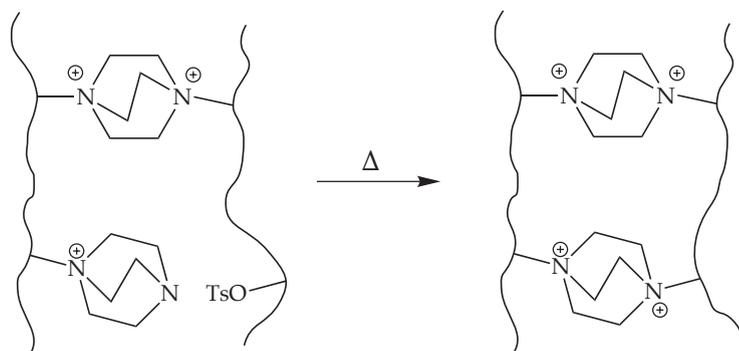


FIGURE II.12 – Augmentation de la réticulation par chauffage

insolubles dans le solvant qui ne peuvent plus être mises en forme. L'obtention de particules insolubles est cependant un signe que la réticulation a lieu en chauffant.

Nous avons alors tenté d'augmenter la réticulation du polymère dans la membrane déjà formée. La membrane est traitée à 100 °C en milieu clos en présence de vapeur d'eau. Le dispositif présenté sur la figure II.13 permet de chauffer les

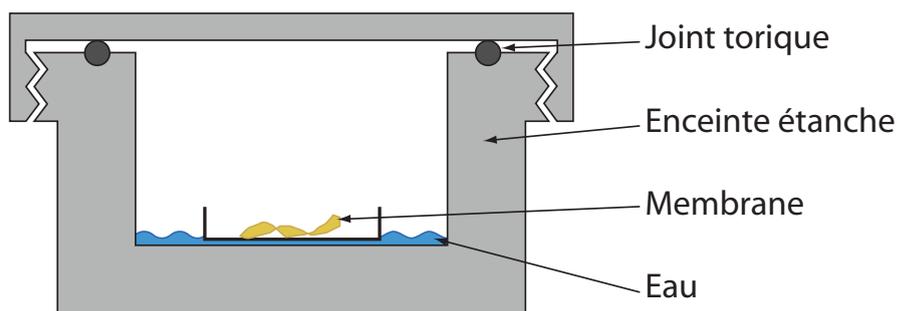


FIGURE II.13 – Enceinte étanche pour traitement des membranes à 100 °C

membranes pendant 5 h sans qu'elles ne se dessèchent ni ne se dégradent. Les membranes obtenues dans ces conditions présentent une CEI modeste mais significative (tab. II.4).

TABLE II.4 – Etude de chauffage des membranes après casting^(a)

Entrée	DABCO (éq.)	CEI (méc./g)
1	0,8	0,67
2	1	0,60
3	1	0,77
4	1	0,68
5	1,25	0,61

(a) : Membrane de 100 mg, chauffage à 100 °C pendant 5 h.

Tous les essais réalisés ont permis cette fois d'obtenir des membranes suffisamment solides pour supporter le dosage permettant la détermination de la CEI. Le traitement à chaud modifie donc la structure de la membrane et la rend plus solide. Ce traitement thermique permet de réaliser des membranes avec une quantité de DABCO plus importante. Le nombre de sites cationiques, et donc la CEI sont plus élevés. Le chauffage post-casting permet donc indirectement d'obtenir des membranes à la CEI plus importante sans toutefois dépasser la valeur de 1 méc./g recherchée (page 58).

Cependant, même si la solidité est améliorée, toutes ces membranes ne sont pas suffisamment stables en milieu basique puisqu'elles sont détruites en moins d'un mois dans la potasse 5 M. Même si le traitement thermique a permis d'améliorer les membranes obtenues, le taux de réticulation semble encore insuffisant pour permettre aux membranes de tenir dans les milieux basiques concentrés auxquels elles sont destinées.

Spectroscopie IR Les spectres IR des membranes ont été réalisés sur pastilles de KBr, l'échantillon de plastique ayant été préalablement mis en poudre après congélation dans l'azote liquide (voir partie expérimentale page 132). Un spectre de membranes **2** est présenté sur la figure II.14 Les membranes **2** présentent toutes des

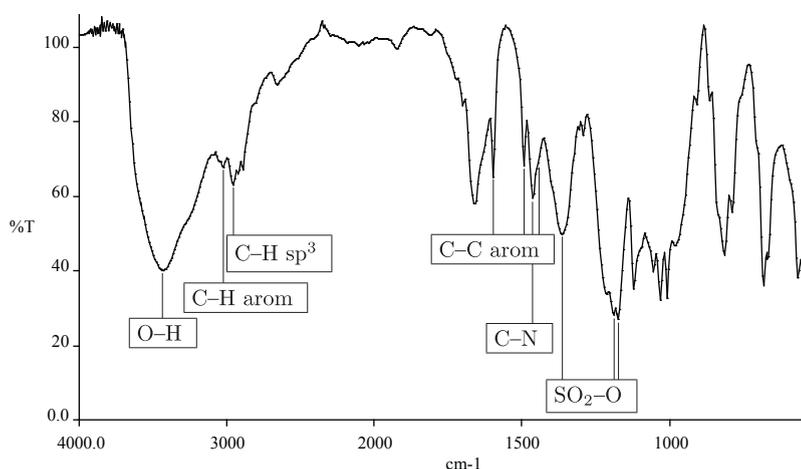


FIGURE II.14 – Spectre IR d'une membrane **2**

spectres IR assez semblables. La large bande O–H vers 3400 cm^{-1} ainsi que les bandes C–H sp^3 observées aux alentours de 2900 cm^{-1} sont liées à la présence du squelette cellulosique. Il ne nous a pas été possible de différencier les groupements tosylo des anions tosylate. Les bandes C–H aromatiques à 3068 cm^{-1} , les bandes C–C aromatiques à 1598 et 1496 cm^{-1} , et les bandes $\text{SO}_2\text{--O}$ à 1364 , 1192 et 1178 cm^{-1} sont communes à ces deux entités sulfonées. L'apparition d'une bande à 1463 cm^{-1} est caractéristique du DABCO, révélant ainsi la présence de cette structure dans la membrane.

1.3 Conclusion

Cette première stratégie de synthèse a permis l'élaboration de membranes échangeuses anioniques à base de cellulose. Les valeurs de CEI obtenues sont encourage-

geantes. Le traitement thermique après le casting a mené à des membranes légèrement plus solides en milieu basique ainsi qu'à la légère augmentation de la CEI qui atteint presque la limite minimale fixée à 1 méq./g.

Cependant, toutes les membranes obtenues ne sont pas suffisamment solides et se dégradent trop rapidement en milieu basique. Toutes les méthodes employées ne résolvent pas le problème du faible taux de réticulation, et nous avons alors décidé de réaliser des membranes de cellulose réticulées en employant une stratégie différente.

2 Réticulation avec un diiodoalcane

En raison de la faible tenue des membranes précédentes (paragraphe 1 page 63) en milieu basique, nous nous sommes attachés dans une seconde phase du travail à élaborer des cellulose plus réticulées. Les structures présentées sur la figure II.15 sont obtenues par l'introduction d'un bras espaceur difonctionnalisé qui relie les fonctions amine terminales du DABCO fixé à la cellulose entre elles.

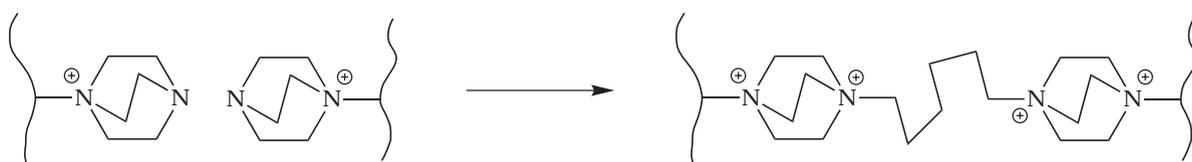


FIGURE II.15 – Réticulation par action d'un bras espaceur sur le DABCO

Pour obtenir ces structures, la stratégie employée passe en premier lieu par l'isolement de la cellulose fonctionnalisée par des ammoniums quaternaires **3** obtenue à partir de la cellulose tosylée **1** et du DABCO. La réaction du composé ionique **3** sur un α,ω -diiodoalcane qui se fixe sur les fonctions amine terminales des unités DABCO relie les chaînes glucidiques entre elles et permet d'obtenir une cellulose réticulée **4** (fig. II.16).

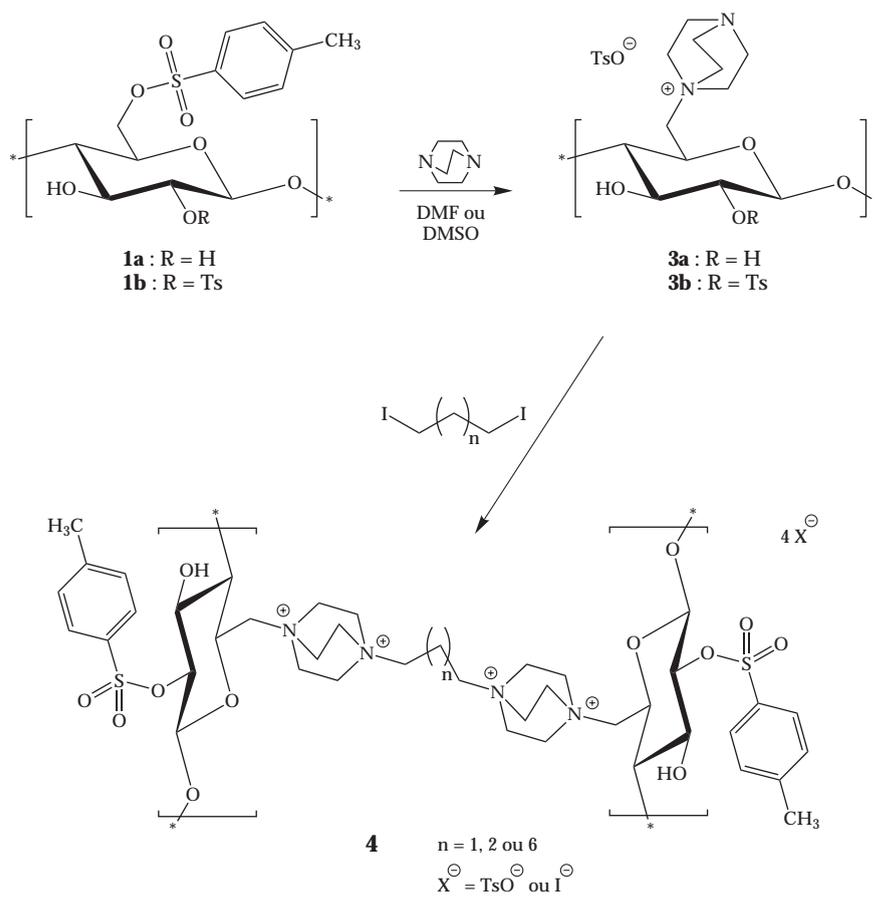


FIGURE II.16 – Stratégie de réticulation des membranes avec un diiodoalcane

2.1 Cellulose aminée

La première étape est la synthèse de la cellulose cationique **3** obtenue par réaction d'un excès de DABCO sur la cellulose tosylée **1** (paragraphe 1.1 page 64) (fig. II.17).

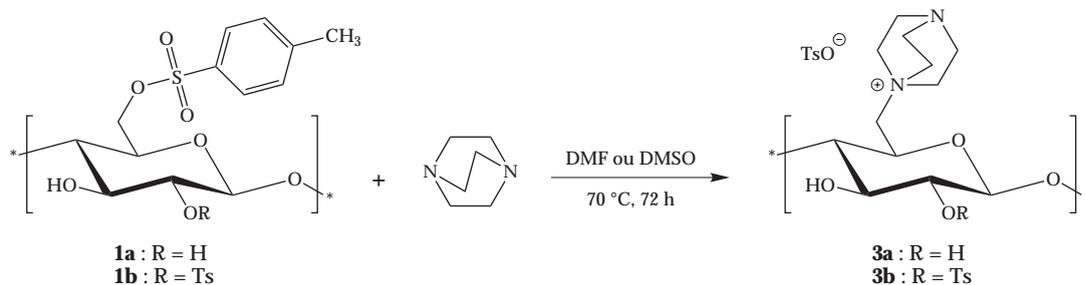


FIGURE II.17 – Obtention de la cellulose aminée **3**

Pour des raisons de solubilité, la réaction est réalisée dans le DMSO pour la cellulose tosylée **1a** et dans le DMF pour la cellulose **1b**. Le produit est isolé par précipitation dans l'acétate d'éthyle et lavages à l'éther anhydre.

Nous avons fait varier le DS de la cellulose tosylée de 0,3 à 2,1 afin d'obtenir une grande variété de produits aminés, la quantité de DABCO étant généralement fixée à 10 éq. par UAG. L'analyse élémentaire des produits aminés formés permet de déterminer précisément les DS des différents substituants de la cellulose aminée **3** (calculs présentés en annexe page 171). Le nombre moyen de DABCO greffé par unité glucidique (DS_{DABCO}), le nombre moyen d'espèces tosylées (fonctions tosylo + anions tosylate) par unité glucidique ($DS_{\text{Ts}+\text{TsO}^-}$) et la masse moyenne d'une unité glucidique (M_{UAG}) de chaque essai sont présentés sur le tableau II.5.

Pour tous les essais réalisés, le nombre d'espèces tosylées en fin de réaction ($DS_{\text{Ts}+\text{TsO}^-}$) est toujours relativement proche du nombre de fonctions tosylo présentes sur le produit de départ (DS_{Ts}). Le solvant employé pour le lavage du polymère étant peu polaire, les contre-ions tosylate ne sont donc pas échangés au cours de cette opération. Les seuls contre-ions présents sont donc des anions tosylate.

Les essais 1 et 2 ont été réalisés en présence d'un excès de DABCO sur des celluloses tosylées **1a**, où les groupements tosylo et chlorodéoxy sont uniquement portés par le C-6 de la cellulose. Le nombre d'unités de DABCO fixées à la fin de la réaction est égal à la somme des groupements tosylo et chlorodéoxy présents au début de la réaction, ce qui correspond au maximum théorique. Ce résultat est lié au fait que les groupements tosylo et chlorodéoxy sont tous deux d'excellents nucléofuges, il est possible de les substituer totalement quand ils sont portés par des

TABLE II.5 – Amination de la cellulose tosylée^(a)

Ent-rée	Réactif 1			DABCO (éq.)	Produit 3 ^(b)						Rendement	
	DS _{Ts}	DS _{Cl}	M _{UAG}		%C	%S	%N	DS _{DABCO}	DS _{Ts+TsO⁻}	M _{UAG}	mass.	mol. ^(c)
1 ^(d)	0,3	0,1	220	10 éq.	43,20	3,75	3,79	0,4	0,3	300	115%	84%
2 ^(d)	0,9	0,1	300	10 éq.	45,84	6,55	5,62	1,0	0,9	500	130%	78%
3 ^(e)	1,6	0,1	420	10 éq.	49,71	8,22	5,83	1,1 (1,2) ^(f)	1,4	550	117%	89%
4 ^(e)	2,1	0,0	500	10 éq.	50,58	9,30	5,66	1,3	1,8	620	120%	97%
5 ^(e)	2,1	0,0	500	1 éq.	50,23	10,85	3,74	0,8 (0,9) ^(f)	2,0	590	84%	71%

(a) : Solution de cellulose tosylée **1** à 50 g.L⁻¹, temps de réaction : 72 h, température : 70 °C.

(b) : Calculs page 171

(c) : Rdt. mol. = Rdt. mass. × (M_{UAG 1}/M_{UAG 3}).

(d) : Produit de départ : Cellulose tosylée **1a**, solvant : DMSO

(e) : Produit de départ : Cellulose tosylée **1b**, solvant : DMF

(f) : Calculé par RMN¹H (cf page 140).

carbones primaires.

Cependant, si le DS_{Ts} du produit de départ augmente (cellulose tosylée **1b**), ce dernier résultat n'est plus vérifié. En effet, pour les essais 3 et 4 où le DS_{Ts} est supérieur à 1,5, le DS_{DABCO} calculé sur les produits de réaction ne dépasse pas 1,2 en moyenne. Lors de l'essai 5, l'emploi de seulement un équivalent de DABCO a permis d'obtenir un DS_{DABCO} de 0,8 lié au caractère très nucléophile du DABCO. La valeur limite de DS_{DABCO} est donc due au mauvais caractère nucléofuge des fonctions tosylo secondaire de la cellulose. Les études concernant la cellulose tosylée confirment que quelle que soit la taille du nucléophile X utilisé, il est très difficile de dépasser DS_X=1 lors d'une substitution avec la cellulose tosylée.^{82,90} L'amination se fait donc uniquement sur le tosylo primaire de la cellulose, en C-6. Les positions 2 et 3 de la cellulose ne sont pratiquement pas touchées.

Spectroscopie IR Le spectre IR de la cellulose ionique **3** comporte toutes les bandes spécifiques du produit tosylé **1** de départ. La seule différence notable est l'apparition d'une bande de moyenne intensité aux alentours de 1460 cm⁻¹ caractéristique du DABCO. (fig. II.18). On observe également l'augmentation de l'intensité de certaines bandes, notamment celles à 1210 et 1120 cm⁻¹, qui correspondent aux liaisons C–C.

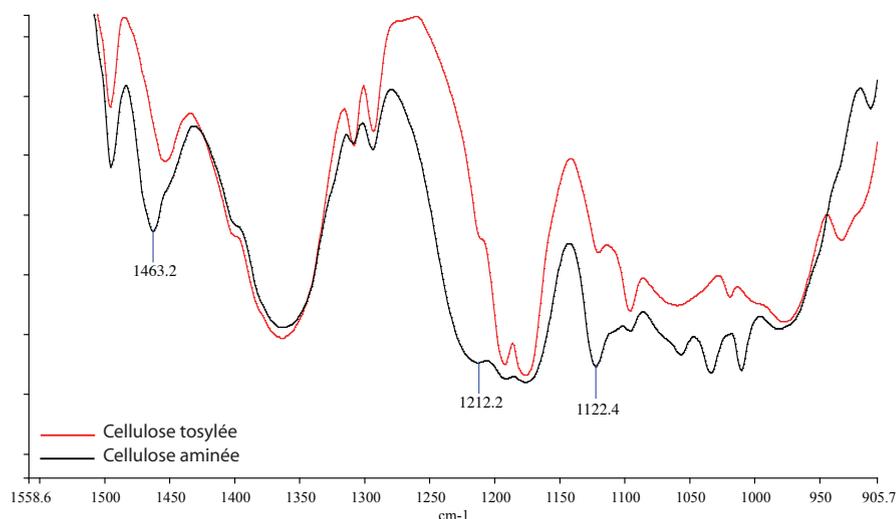


FIGURE II.18 – Spectres IR des celluloses tosylées et aminées (1000-1500 cm^{-1})

Spectroscopie RMN

^1H En RMN ^1H , les signaux des protons glucidiques se présentent sous forme d'un massif entre 3 et 5,5 ppm. Dans cette région, deux signaux supplémentaires par rapport au spectre de la cellulose tosylée **1** de départ sont attribués aux protons du DABCO fixé sur le squelette cellulosique. Le signal à 3,04 ppm correspond aux protons du DABCO en α de l'amine terminale tandis que le signal à 3,50 ppm, plus déblindé, correspond aux protons en α de l'ammonium quaternaire. On observe également trois signaux supplémentaires. Parmi les signaux à 7,81 et 7,45 ppm correspondant aux protons aromatiques des groupements tosyloxy, deux doublets apparaissent à 7,54 et 7,14 ppm. Aux côtés du massif à 2,42 ppm correspondant aux protons du méthyle du groupement tosyloxy apparaît un singulet très net à 2,29 ppm. Si on réalise un spectre RMN ^1H avec le même polymère, mais après échange des ions tosylate par dialyse dans une solution de NaCl, les trois signaux disparaissent. Ces trois figures ont été attribuées aux protons des anions tosylate (notés 'TsO $^-$ ') qui sont légèrement blindés par rapport aux protons des fonctions tosyloxy (notées 'Ts') (tableau II.6).

TABLE II.6 – Déplacement chimique des protons Ts et TsO⁻ en RMN¹H de la cellulose aminée **3**

	Fonction tosyle	Anion tosylate
ortho SO ₂	7,81 ppm	7,54 ppm
ortho CH ₃	7,45 ppm	7,14 ppm
CH ₃	2,42 ppm	2,29 ppm

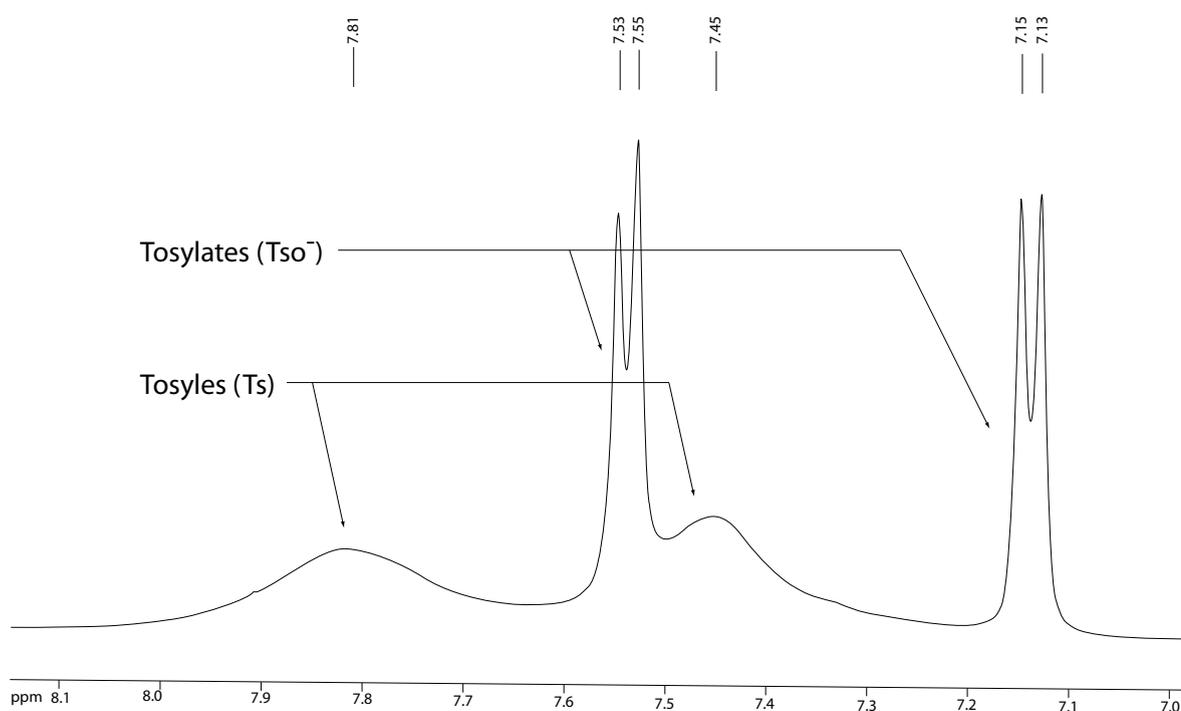


FIGURE II.19 – RMN₁H de la cellulose aminée (7-8 ppm)

La RMN¹H permet donc de différencier les espèces tosylées. Dans la zone comprise entre 7 et 8 ppm, seules les quatre figures correspondant aux protons aromatiques des deux espèces tosylées (fonctions tosylo 'Ts' et anions tosylate 'TsO⁻') sont présents (fig. II.19). Il est possible alors de déterminer la proportion d'anions tosylate par rapport aux fonctions tosylo avec les intégrations de ces signaux. Puisque les anions tosylate ne sont pas échangés au cours des lavages, la proportion d'espèces tosylées par UAG reste la même au cours de la réaction. Le nombre d'anions tosylate 'TsO⁻' et de fonctions tosylo 'Ts' par UAG sera donc égal au DS_{Ts} de la cellulose tosylée **1** employée comme réactif. Les contre-ions des fonctions ammonium quater-

naire sont donc exclusivement des anions tosylate. Comme à chaque anion tosylate est associé un ammonium quaternaire de DABCO fixé sur la chaîne glucidique, le nombre d'anions tosylates par UAG est donc équivalent au DS_{DABCO} . Les valeurs de DS_{DABCO} calculées à partir de la RMN¹H (calcul page 140) sont effectivement proches de celles calculées par analyse élémentaire (entrées 3 et 5 du tableau II.5). La RMN¹H peut donc être utilisée pour avoir une estimation du DS_{DABCO} qui sera ensuite confirmée par l'analyse élémentaire.

¹³C La RMN¹³C permet également d'observer et de différencier les groupements tosylate fixés à la cellulose des anions tosylate libres. La principale caractéristique des signaux correspondant aux anions tosylate est qu'ils sont très fins et hauts, ce qui permet de les différencier rapidement du reste du spectre où tous les signaux sont élargis. Les déplacements chimiques observés pour les anions tosylate sont les mêmes que pour les groupements tosylate, quoiqu'un peu plus blindés (de 1 à 2 ppm). Les carbones du cycle glucidique apparaissent sous forme de massifs entre 60 et 100 ppm. Dans la zone comprise entre 40 et 60 ppm, on observe deux signaux élargis à 53,0 et 44,6 ppm, ainsi qu'un signal petit et fin à 44,3 ppm, attribués aux carbones du DABCO. Les deux signaux élargis correspondent aux deux types de carbone du DABCO fixé au polymère. Le signal à 44,6 ppm correspond aux carbones jouxtant la fonction amine tertiaire, tandis que le signal plus déblindé à 53,0 ppm correspond aux carbones liés à l'azote quaternaire. Quant au signal fin à 44,3 ppm, il correspond aux carbones du DABCO non fixé qui n'a pas été éliminé au cours des lavages. Une purification bien réalisée (selon le protocole décrit plus haut) entraîne la disparition de ce signal. La RMN¹³C confirme que le DABCO a bien été fixé sur la cellulose et donc que la réaction d'amination de la cellulose a bien eu lieu.

2.2 Réticulation avec un diiodoalcane

L'étape suivante est l'étape de réticulation (fig II.16 page 78). Le composé aminé hydrophobe **3b** réagit sur un α,ω -diiodoalcane dans le DMF pour former la cellulose réticulée **4** par réaction de la fonction dérivé halogéné sur la fonction amine tertiaire (fig. II.20). Une membrane est alors obtenue par évaporation du solvant.

Il est connu que les α,ω -diiodoalcane forment facilement des ammoniums quaternaires avec le DABCO.^{91,92} Ils conviennent donc particulièrement au cas de la réticulation de la cellulose aminée **3b**. Plusieurs essais réalisés avec le 1,3-diiodopropane, le 1,4-diiodobutane et le 1,8-diiodooctane ont montré que le 1,4-diiodobutane (DIB) était le plus efficace pour ce système, c'est donc ce substrat que nous avons retenu

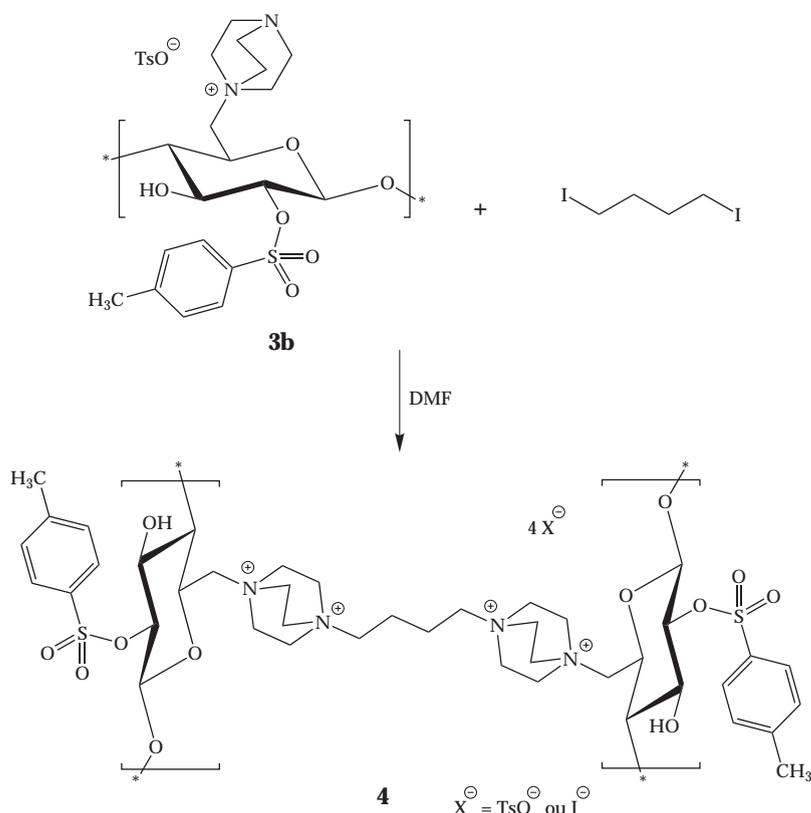


FIGURE II.20 – Réticulation de la cellulose aminée avec un diiodoalcane

pour réaliser la synthèse de la cellulose réticulée **4**. Le DIB est donc ajouté à une solution de cellulose **3b** dans le DMF (50 g.L^{-1}). Après une demi-heure d'agitation à température ambiante, le milieu est coulé dans un moule et la membrane est obtenue par évaporation du solvant à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous avons optimisé le système en faisant varier les quantités de DIB introduites (tableau II.7).

Une analyse des résultats montre que seuls les produits obtenus avec un excès de DIB ont mené à des membranes suffisamment résistantes pour permettre d'accéder à leur CEI, qui sont nettement meilleures que celles obtenues avec les systèmes décrits précédemment, puisqu'elles sont comprises entre 2 et 4 méq./g. Ces valeurs sont comparables aux CEI des membranes employées dans le domaine des piles à combustible. Les membranes **4** ont un meilleur comportement dans les bases que les membranes **2** synthétisées précédemment. Elles sont toutefois trop fragiles en milieu basique pour être employées en électrochimie. Le spectre IR des membranes obtenues est similaire à celui du produit de départ (la cellulose aminée **3b**).

L'insuffisante tenue dans les bases de ces membranes réticulées par cette méthode peut être attribuée à un taux de réticulation encore trop faible. La réaction de fixation du DIB sur les amines tertiaires nécessite probablement une activation plus

TABLE II.7 – Réticulation des membranes avec différentes quantités de DIB

Quantité DIB (éq.)	Etat de la membrane		CEI méc./g
	KOH 5 M 24 h	Dosage	
0,1	+	-	
0,2	++	-	
0,3	++	-	
0,4	++	-	
0,6	++	-	
1,0	++	-	
1,3	++	+	3,4
1,4	++	+	3,4
1,5	++	+	2,1

++ : membrane solide

+ : membrane fragilisée

- : membrane détruite

conséquence que celle effectuée pendant le casting. Pour vérifier cette hypothèse, la réaction a été menée à 80 °C sous agitation manuelle. Dans ces conditions, la viscosité de la solution augmente jusqu'à ce que la solution se fige en un gel solide. Le coulage doit avoir lieu avant cette gélification. Un essai réalisé avec 0,1 éq. de DIB a permis d'obtenir une membrane dont la CEI obtenue est plus faible que les précédentes (0,5 méq./g) mais dont la tenue à long terme dans une solution basique concentrée est plus importante. Cependant, ce protocole est très difficilement reproductible et cette méthode pourtant très prometteuse a été abandonnée.

2.3 Conclusion

Cette seconde approche a permis la synthèse et la caractérisation de la cellulose aminée **3**. Pour la première fois, des membranes résistantes à la potasse avec une CEI supérieure à 1 méq./g ont été obtenues. La méthode de réticulation des membranes **4** par le diiodobutane est prometteuse, elle est cependant limitée par la nécessité d'activer la réaction avant la mise en forme des membranes. Aussi, afin de pouvoir réaliser la réticulation du polymère en même temps que la mise en forme de la membrane, il est nécessaire de mettre au point une réaction plus rapide qui ne nécessite pas d'activation thermique, tout en présentant un taux de conversion élevé.

3 Réticulation par une réaction de "Click Chemistry"

Les conclusions du chapitre précédent ont permis de montrer que la réticulation des membranes doit avoir lieu en même temps que leur mise en forme, de préférence à température ambiante. Dans la troisième phase de cette étude, nous nous sommes attachés à déterminer un système plus simple permettant de remplir ces conditions. La réaction choisie pour cette finalité est la réaction dite de "Click Chemistry". A l'origine, la "Click Chemistry" est une notion définie par Sharpless et coll.⁹³ qui s'applique à un ensemble restreint de réactions stéréospécifiques, faciles à mettre en oeuvre avec de bons rendements.⁹⁴ La "Click Chemistry" est maintenant assimilée à la plus connue de ces réactions, la cycloaddition 1,3 dipolaire d'un alcynes vrai et d'un azide catalysée par le cuivre (I), qui mène à un triazole avec de très bons rendements. En fonctionnalisant la cellulose avec un groupement alcyné d'une part et avec un groupement azidé d'autre part, il est possible d'employer la réaction de "Click Chemistry" pour réticuler ce polysaccharide (fig. II.21).

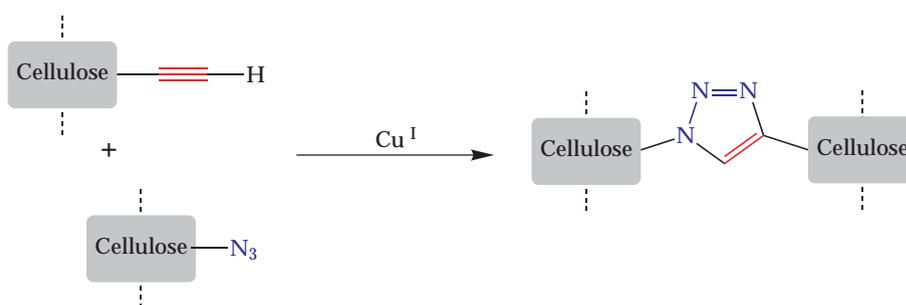


FIGURE II.21 – Réticulation de deux chaînes de cellulose par cycloaddition 1,3

3.1 La réaction de "Click Chemistry" catalysée par le cuivre (I) : Etat des lieux

L'addition 1,3 dipolaire d'un azide et d'un alcyne vrai, ou cycloaddition de Huisgen,⁹⁵ mène aux 1,2,3 triazoles 1,4- et 1,5-disubstitués. Par activation thermique, les deux isomères sont obtenus en quantités équimolaires. Après de nombreux efforts pour contrôler la régiosélectivité de la réaction, Sharpless et coll.⁹⁶ ainsi que Tornøe et coll.⁹⁷ proposent l'utilisation de cette espèce métallique comme catalyseur de la cycloaddition entre un azide et un alcyne vrai. Dans ces conditions, non seulement la vitesse de réaction est augmentée, mais elle peut être réalisée à température ambiante et l'unique produit obtenu est l'isomère disubstitué en 1,4 (fig II.22). Les rendements sont également bien plus élevés que ceux obtenus par la mé-

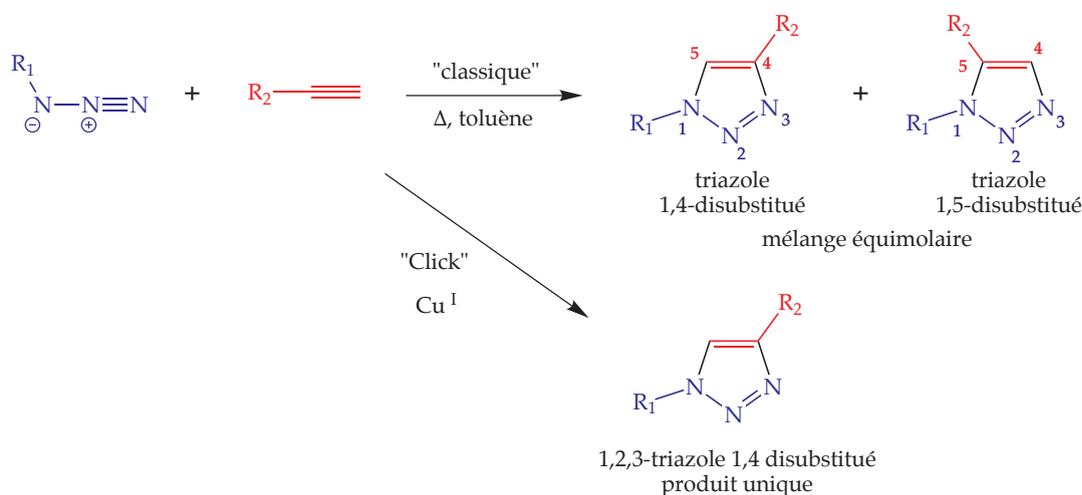


FIGURE II.22 – Cycloaddition classique et catalysée par le Cu^I

thode classique avec activation thermique. Cette avancée a été suivie de nombreuses études fondamentales afin de mieux comprendre cette nouvelle réaction de "Click Chemistry".

3.1.1 Origine du catalyseur

La réaction de "Click Chemistry" est catalysée par le cuivre (I) qui peut être introduit dans le milieu réactionnel de plusieurs manières différentes.

sels de cuivre (I) L'utilisation directe de sels de cuivre (I) qui apparaît comme la méthode la plus évidente est cependant la plus sensible aux conditions réactionnelles, puisque la duplication des fonctions propargylées est alors possible. Le cuivre (I) est

généralement apporté sous forme d'halogénures de cuivre (CuI, CuCl, CuBr), ou sous forme de complexes tels que $\text{CuOTf}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\cdot\text{CuBr}$ ou $[\text{Cu}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_4][\text{PF}_6]$. Il est alors nécessaire d'ajouter une base azotée telle que la triéthylamine, la *N,N*-diisopropylethylamine (DIPEA) ou bien encore la 2,6-lutidine. Un exemple de synthèse par cette méthode⁹⁸ est présenté sur la figure II.23.

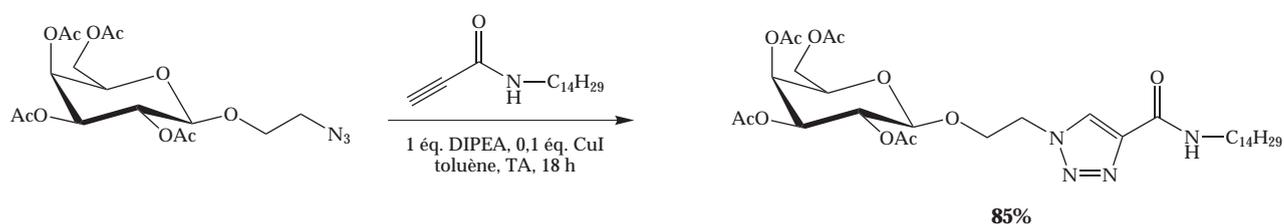


FIGURE II.23 – Cycloaddition 1,3 catalysée avec des sels de Cu^{I}

sels de cuivre (II) Le cuivre (II) ne peut pas catalyser la réaction,⁹⁷ mais les sels de cuivre (II) comme le sulfate de cuivre pentahydrate $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ peuvent être réduits *in situ* par un agent réducteur introduit en excès, comme l'ascorbate de sodium, pour former du cuivre (I). Cette méthode est la plus fréquemment rencontrée dans la littérature. Un exemple d'utilisation de sels de cuivre (II) pour cette réaction⁹⁹ est présenté sur la figure II.24.

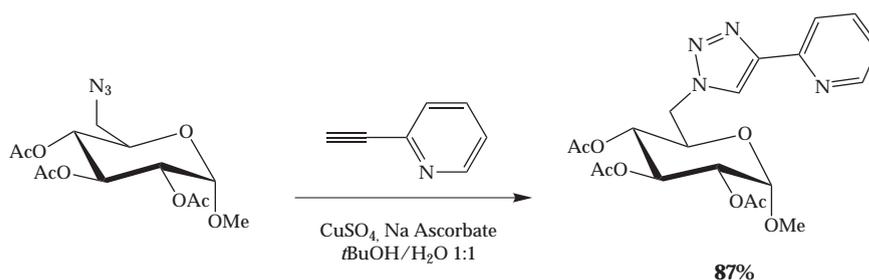


FIGURE II.24 – Réduction *in situ* du Cu^{II} pour catalyser la cycloaddition

cuivre métallique L'oxydation de cuivre métallique est une autre façon de générer du cuivre (I). La réaction a alors lieu en ajoutant un excès de tournure de cuivre dans les réactifs en solution. Cette méthode requiert cependant des temps de réaction plus longs ainsi qu'une plus grande quantité de cuivre.^{100,101} La tournure de cuivre peut également être remplacée par de la poudre de cuivre en présence de chlorhydrate de triéthylamine pour catalyser l'oxydation.¹⁰² Le coût élevé de ces

particules ainsi que la nécessité d'opérer en milieu légèrement acide pour les dissoudre limite quelque peu l'application de ce protocole. Cependant, dans les cas où un des composés utilisés pour la réaction ne tolère pas l'ascorbate de sodium, cette méthode s'avère être une bonne alternative. Une utilisation du cuivre métal pour catalyser la réaction¹⁰³ est donnée sur la figure II.25. Il est également possible d'em-

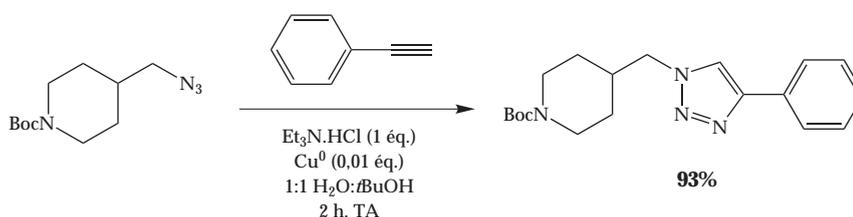


FIGURE II.25 – Emploi de cuivre métallique pour catalyser la réaction

ployer le cuivre métallique en combinaison avec des sels de cuivre (II) pour catalyser la réaction.¹⁰⁴

3.1.2 Influence du solvant

Quelle que soit l'origine des sels de cuivre (I) ainsi que la nature des azides et des alcynes employés, cette cycloaddition peut fonctionner avec une grande variété de solvants, polaires ou apolaires. Le mélange *tertiobutanol*/eau est le plus couramment rencontré, mais on trouve également d'autres solvants, seuls ou en mélange avec de l'eau, tels que le toluène, le tétrahydrofurane, le *N,N*-diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétone, le chloroforme, l'acétonitrile ou encore l'eau seule, même lorsqu'un ou plusieurs réactifs apparaissent insolubles dans ce milieu.⁹³ Plusieurs études montrent d'ailleurs que l'eau joue un rôle important au cours de cette réaction.

3.1.3 Mécanisme

Le mécanisme de cette cycloaddition catalysée par le cuivre (I) proposé par Sharpless et coll.¹⁰³ est décrit sur la figure II.26. Il comprend cinq étapes :

étape A : L'alkyne (**1**) forme un complexe (**2**) avec le cuivre (complexe nommé "Cu-acétylure", fig. II.27). Cette étape nécessite des ligands labiles autour de l'atome de cuivre, afin de permettre une compétition avec la fixation de l'azide.

étape B : L'atome de cuivre active la fonction azide, qui se substitue à un ligand pour former l'intermédiaire (**3**).

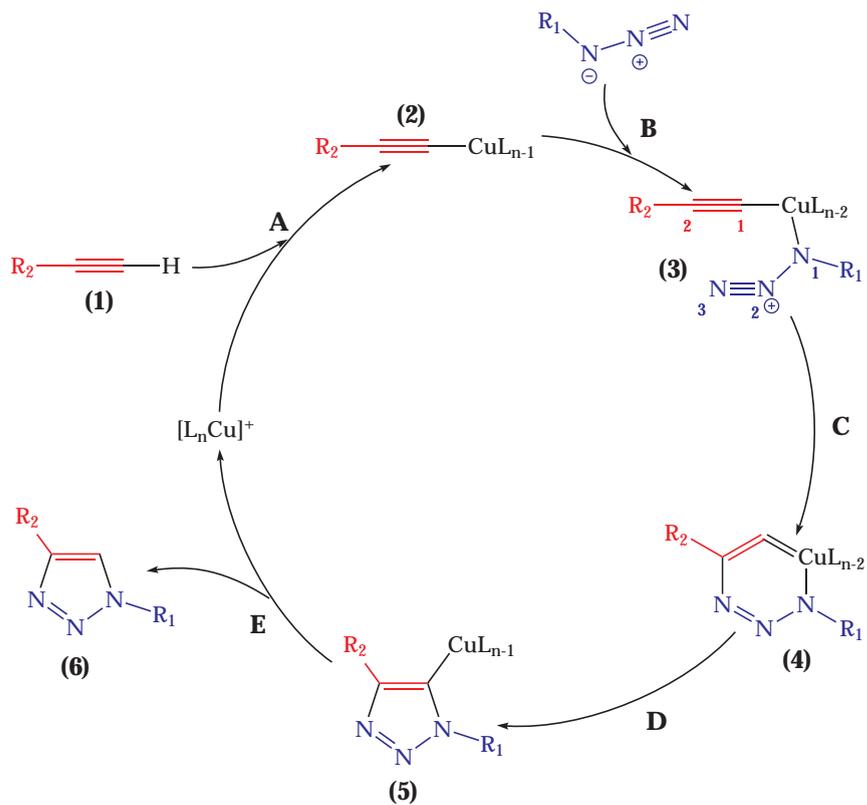


FIGURE II.26 – Mécanisme de la cycloaddition 1,3 catalysée par le Cu^{I}

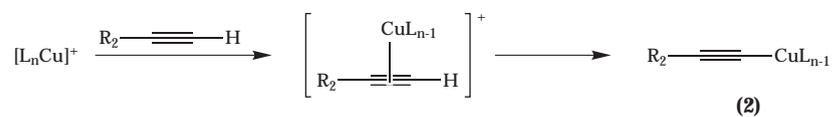


FIGURE II.27 – Formation du "Cu-acétylure"

étape C : Les deux parties réactives peuvent alors se présenter face à face, rendant possible l'attaque du carbone 2 de l'acétylure sur l'azote 3 de l'azide pour donner la métallacycle à 6 chaînons **(4)** où le cuivre a un degré d'oxydation (III).

étape D : la contraction du métallacycle **(4)** conduit au dérivé cuivre-triazole **(5)**.

étape E : Enfin, la protonation de l'intermédiaire cuivre-triazole permet d'isoler le composé triazolé 1,4-disubstitué **(6)** souhaité et de régénérer le catalyseur cuivre.

Le mécanisme de cycloaddition de l'azide sur le dérivé acétylénique par voie thermique est concerté. En revanche, des calculs DFT effectués sur des complexes "Cu-acétylure" **(2)** issus de la cycloaddition catalysée par le cuivre (I) indiquent que le mécanisme concerté est fortement défavorisé au profit d'un mécanisme asynchrone.^{100,103} Le profil réactionnel détaillé sur la figure II.28 met en évidence les intermédiaires du mécanisme précédent (fig. II.26) ainsi que deux états de transition déterminés par calculs de DFT.

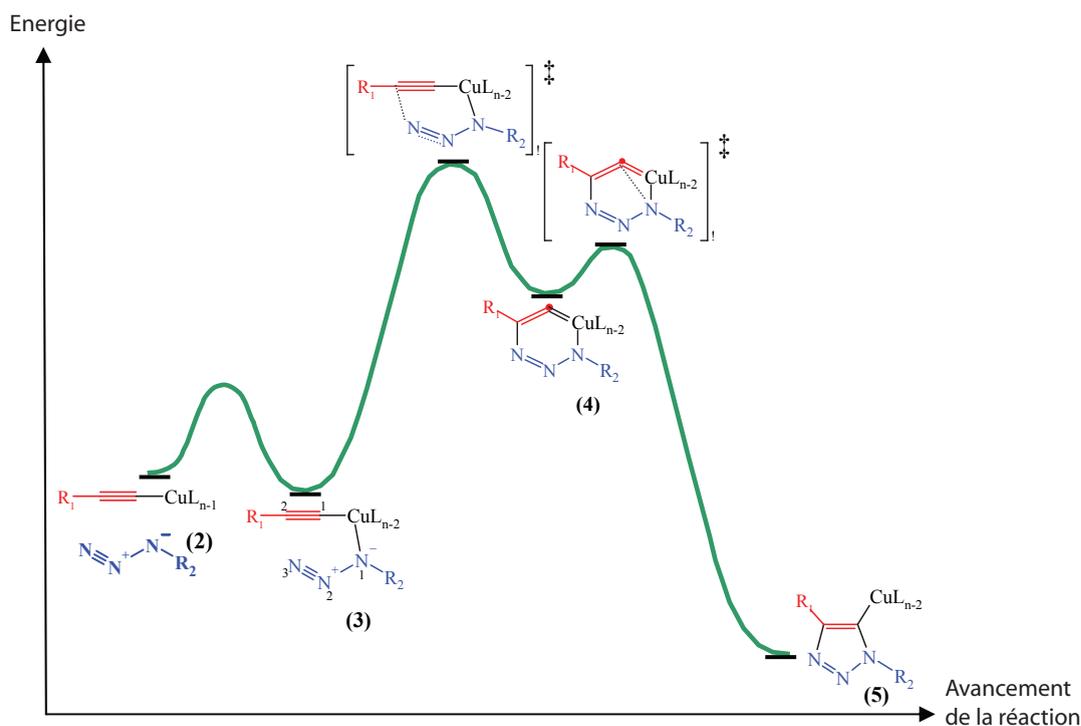


FIGURE II.28 – Diagramme énergétique de la cycloaddition catalysée par Cu^I

3.1.4 Applications

En raison de sa facilité de mise en oeuvre, la réaction de "Click Chemistry" s'adapte à un très grand nombre de systèmes. Elle est utilisée en *chimie combinatoire*, puisque son large spectre d'utilisation et sa facilité de mise en oeuvre permettent le couplage d'un grand nombre de composés azidés et alcynés, menant à la synthèse rapide d'une énorme quantité de nouvelles molécules.^{105,106,107} La similitude entre la fonction amide et le cycle triazolique rend également cette réaction intéressante pour la *synthèse peptidique*.¹⁰⁸ Elle est aussi employée en *chimie des glucides* pour fonctionnaliser ces molécules et ainsi leur conférer des propriétés tensioactives,¹⁰⁹ antibactériennes¹¹⁰ ou chromophores¹¹¹ par exemple. Enfin, cette réaction a un énorme champ d'application en *chimie des polymères* puisqu'il devient possible de les fonctionnaliser très facilement,^{112,113} mais aussi d'effectuer des polymérisations (production d'oligomères, de dendrimères et de polymères)^{104,114,115,116,117} et surtout des réticulations.^{118,119}

3.2 Une première étude de réticulation par cycloaddition

La réaction de cycloaddition d'un azide avec un alcyne vraie catalysée par le cuivre est une bonne candidate pour la réticulation des celluloses cationiques. Il convient dans une première étape de synthétiser un dérivé alcyné de la cellulose cationique **5** et un azidé **8**. Dans un deuxième temps, ces composés doivent réagir ensemble en présence de cuivre (I) pour former une structure réticulée **9** (fig. II.29). Les dérivés

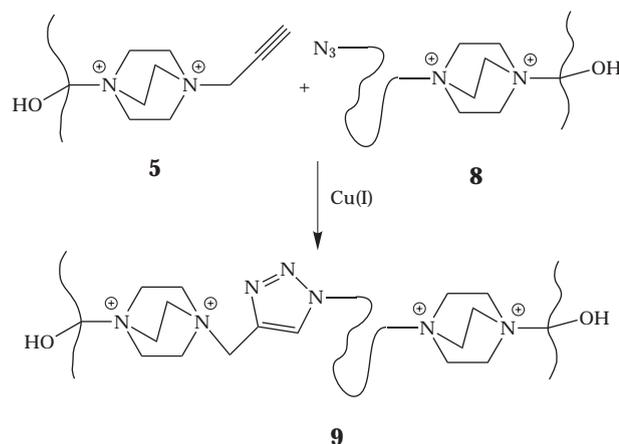


FIGURE II.29 – Principe de la synthèse

alcyné **5** et azidé **8** sont élaborés à partir de la cellulose cationique **3a** (dont nous avons décrit la synthèse à la section 2.1 page 79) ne portant pas de groupements tosyloxy pour éviter une éventuelle dégradation de ces fonctions en milieu basique et assurer une stabilité maximale des deux composés formés (fig. II.30).

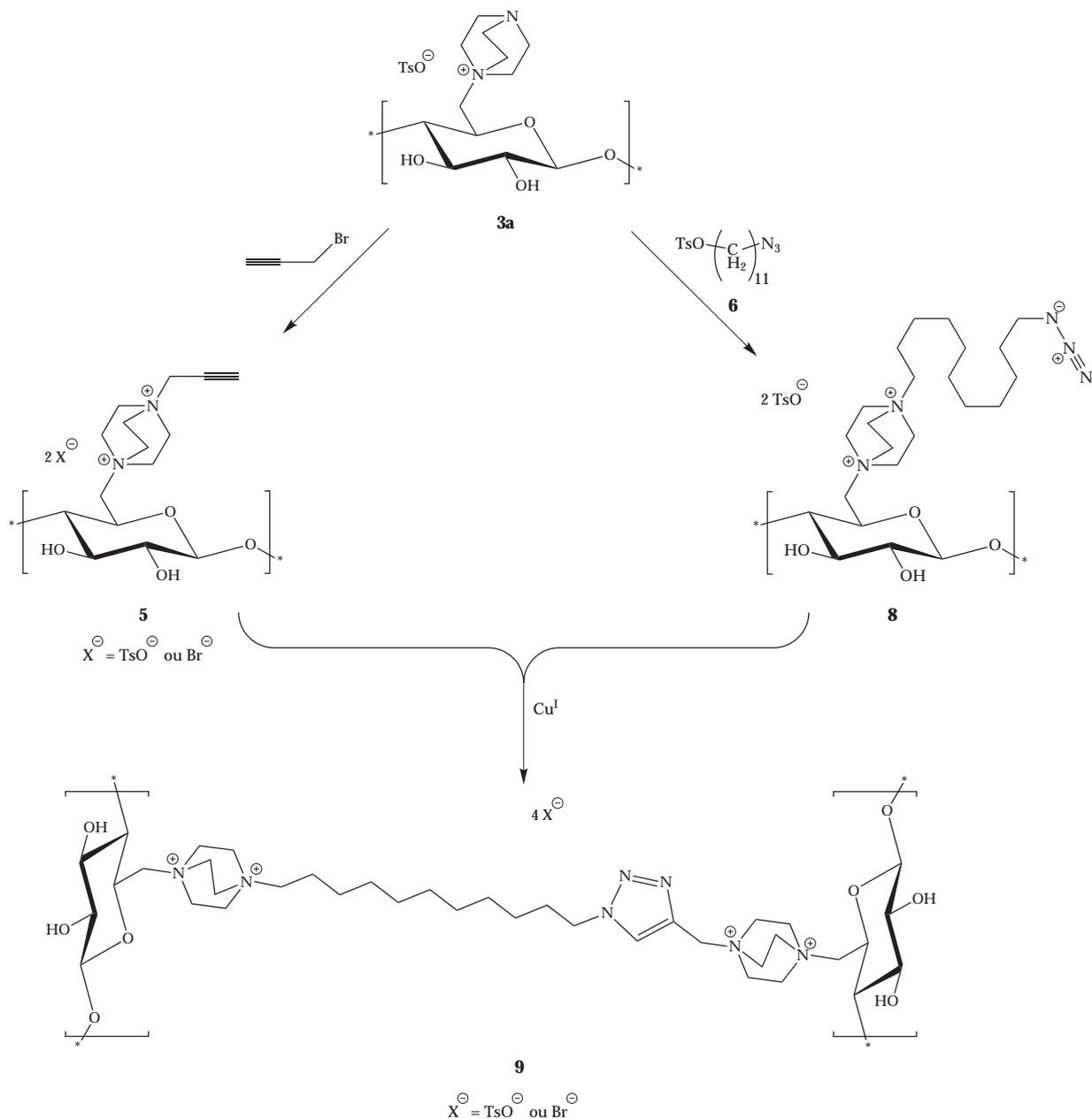


FIGURE II.30 – Stratégie d’obtention des membranes par cycloaddition

3.2.1 Synthèse du polymère cationique alcyné

Le premier intermédiaire préparé est le dérivé alcyné de la cellulose cationique **5** obtenu par réaction du composé **3a** ($DS_{DABCO} \leq 1$, $DS_{Ts} = 0$) sur le bromure de propargyle (fig. II.30). Ce composé et la cellulose **3a** sont dissous dans du DMSO et chauffés à 70 °C pendant 3 jours (fig. II.31). Le produit final **5** est isolé par précipitation dans un grand volume d'acétate d'éthyle suivie de lavages dans l'éther anhydre. Pour éliminer les dernières traces de DMSO et à des fins d'analyse, le polymère est enfin dialysé en présence de NaCl de façon à n'avoir qu'un seul type de contre-ion.

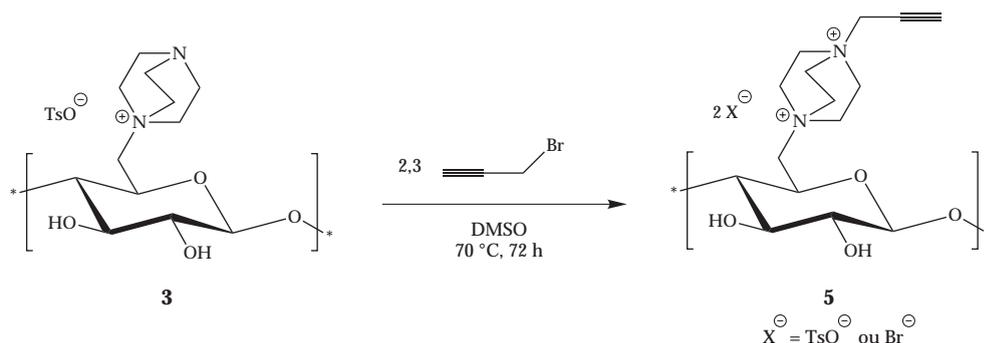


FIGURE II.31 – Synthèse de la cellulose cationique alcynée **5**

La propargylation a été réalisée sur des celluloses aminées **3a** de DS_{DABCO} variable. Le seul substituant est donc le DABCO accompagné de son contre-ion. Les valeurs des différents DS en alcyne, DABCO et espèces tosylées, ainsi que la masse de l'UAG propargylée ont été calculées à partir de l'analyse élémentaire et sont présentées sur le tableau II.8.

TABLE II.8 – Composition de la cellulose alcynée **5** formée^(a)

Ent-rée	Réactif 3a			Produit alcyné 5 ^(b)						Rendement	
	DS_{DABCO}	DS_{Ts+TsO^-}	M_{UAG}	%C	%S	%N	DS_{Alcyne}	DS_{Ts+TsO^-}	M_{UAG}	mass.	mol. ^(c)
1	0,4	0,3	300	40,19	0,93	3,91	0,4	0,1	300	81%	81%
2	1,0	0,9	500	43,15	2,21	5,88	1,0	0,3	490	83%	85%

(a) : Cellulose **3a** en solution dans le DMSO (200 g.L⁻¹), temps de réaction : 72 h, température : 70 °C.

(b) : Calculs page 172

(c) : Rdt. mol. = Rdt. mass. \times ($M_{UAG \text{ 3a}}/M_{UAG \text{ 5}}$).

Le DS_{Alcyne} du produit final a sensiblement la même valeur que le DS_{DABCO} . Il y a donc autant de fonctions alcyne que de DABCO fixés sur le polymère, ce qui

nous permet de déduire que la réaction de fixation du bras propargylé sur l'amine tertiaire est quantitative dans les conditions opératoires employées. Même après une dialyse, les anions tosylate ne sont pas complètement échangés comme en témoigne le DS_{Ts+TsO^-} non nul.

Le spectre IR présente une bande de moyenne intensité à 2131 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de la triple liaison $C\equiv C$ (fig. II.32). Le reste du

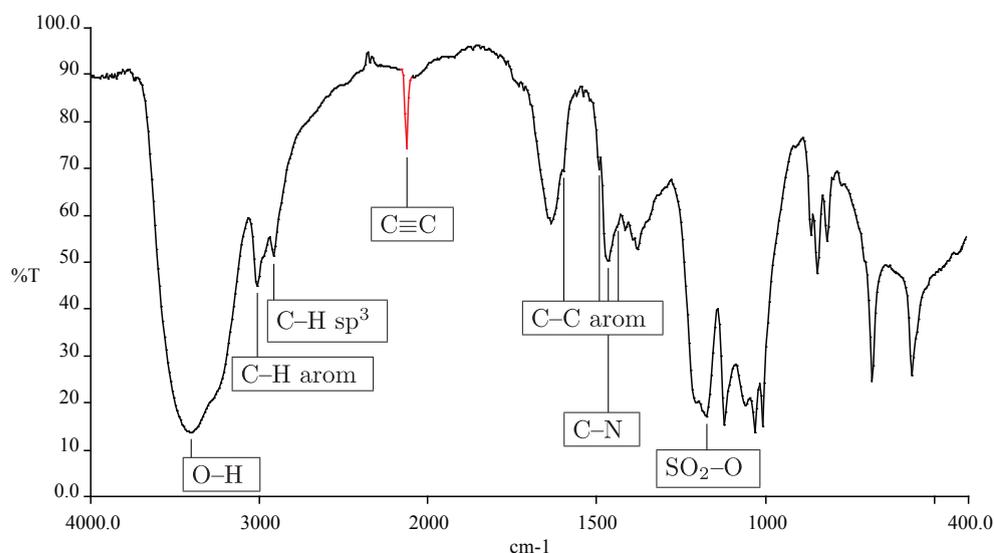


FIGURE II.32 – Spectre IR de la cellulose cationique propargylée

spectre IR du composé **5** comporte les mêmes bandes caractéristiques que le spectre de la cellulose aminée **3a** de départ.

Les spectres RMN¹H sont réalisés dans un mélange de DMSO-*d*₆ et de D₂O, le H terminal de l'alcyne vrai est échangé et n'est pas visible. Il n'a pas été possible de distinguer le signal attendu pour le CH_2 du propargyle, puisqu'il est inclus dans le massif des protons glucidiques (entre 3 et 5 ppm). Du fait de la mauvaise solubilité du produit, les spectres RMN¹³C ont une très mauvaise définition.

3.2.2 Synthèse du polymère cationique azidé

Le deuxième acteur de cette stratégie de réticulation est une cellulose cationique azidée. Le mode de fixation du groupement azido sur la cellulose cationique repose sur le même principe que pour la propargylation précédente. Elle nécessite l'élaboration préalable du bras azidé **6**. Nous avons choisi une longueur de 11 carbones pour apporter un caractère hydrophobe. Le schéma détaillé de cette synthèse est présenté sur la figure II.33.

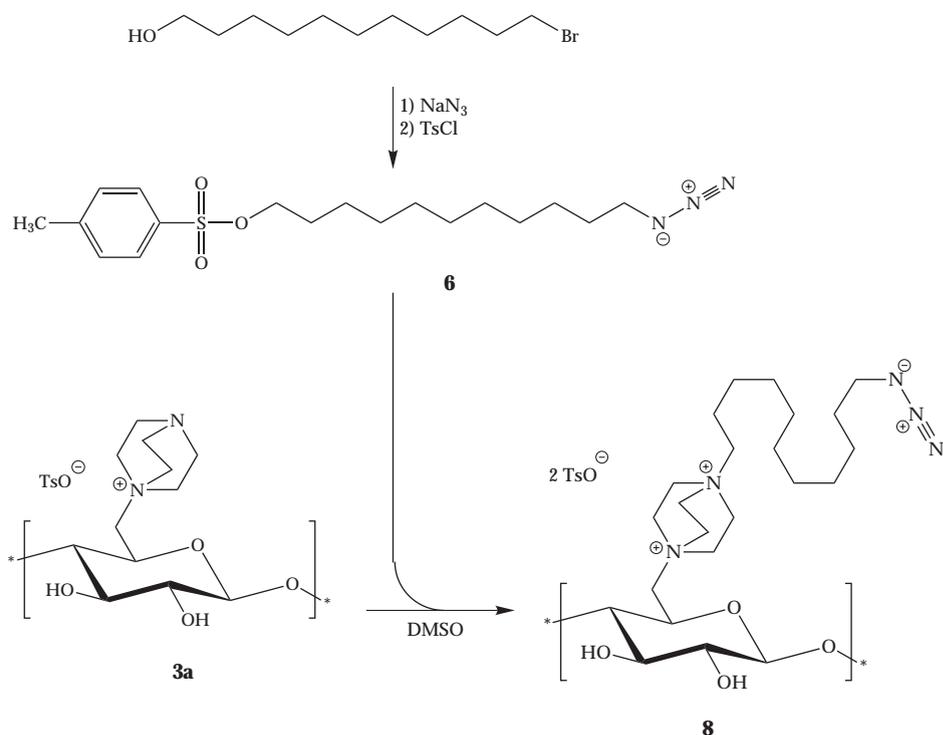


FIGURE II.33 – Stratégie de synthèse de la cellulose cationique azidée

3.2.2.1 Synthèse du bras azidé

Le protocole appliqué est la méthode de Aucagne et coll. ¹²⁰ sensiblement simplifiée. Elle consiste dans un premier temps à azider le 11-bromoundécane-1-ol, puis de tosyler la fonction alcool restante en milieu légèrement basique (Et_3N). Après purification sur colonne, le produit est obtenu avec un rendement de 72% (fig. II.34).

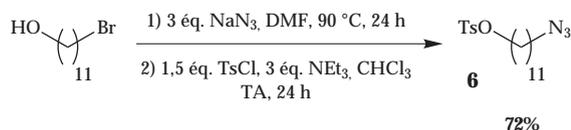


FIGURE II.34 – Synthèse "one-pot" du bras azidé et tosylé

Le spectre IR du composé **6** présente les bandes attendues. La bande très intense à 2095 cm^{-1} est caractéristique de la fonction azide. Le groupement tosylé est mis en évidence par la présence des bandes à 3060 et 3030 cm^{-1} (C-H_{arom}), les bandes à 1600 , 1500 et 1450 cm^{-1} (C-C_{arom}), et les deux bandes à 1360 et 1170 cm^{-1} caractéristiques des liaisons $\text{SO}_2\text{-O}$ (fig. II.35).

La RMN¹H permet de confirmer la fixation des fonctions tosylé et azide. Le

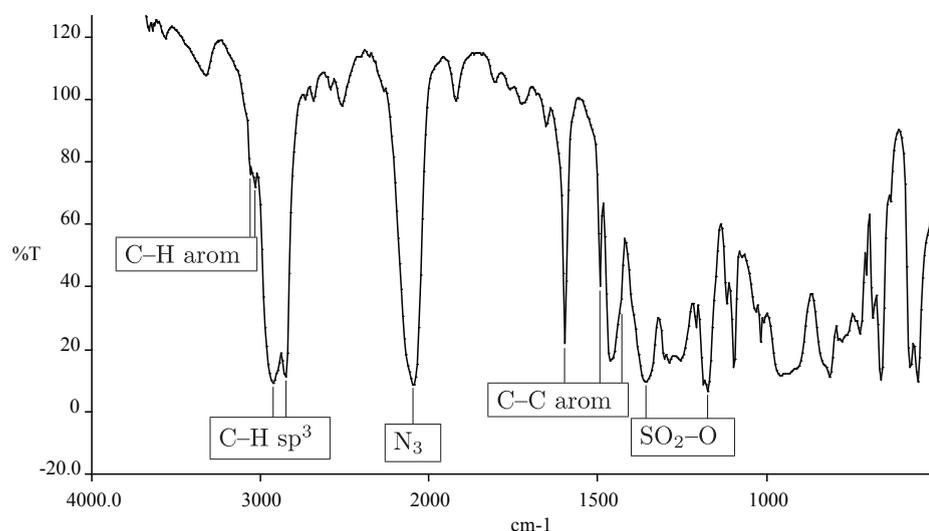


FIGURE II.35 – Spectre IR du composé **6**

groupement tosylé déblindé les protons en α sur la chaîne aliphatique qui résonnent à 4,02 ppm. On remarque également la présence des protons aromatiques (entre 7 et 8 ppm) ainsi que celle des protons du CH_3 (2,43 ppm) de ce même groupement. Les protons en α de la fonction azide résonnent quant à eux à 3,25 ppm. Les protons en β des deux fonctions terminales sont légèrement déblindés par rapport au reste de la chaîne.

3.2.2.2 Couplage sur le polymère cationique

L'étape suivante consiste à fixer le bras azidé **6** sur la cellulose aminée **3a**.

Synthèse d'une référence Afin de faciliter la caractérisation du polymère azidé **8**, nous avons fixé un DABCO sur le bras azidé **6**. Ce composé est dissous dans de l'acétate d'éthyle en présence d'un excès de DABCO (fig. II.36). Le produit précipite dans le milieu réactionnel et est isolé avec un rendement de 95%. L'analyse RMN¹H permet de confirmer le couplage entre les deux molécules et donc l'obtention du composé **7**. Le signal à 4,02 ppm (correspondant aux H en α du tosylé) n'est pas présent. On observe en revanche un signal à 3,14 ppm qui correspond aux H en α de l'ammonium quaternaire. La fonction tosylé a bien disparu pour faire place au DABCO.

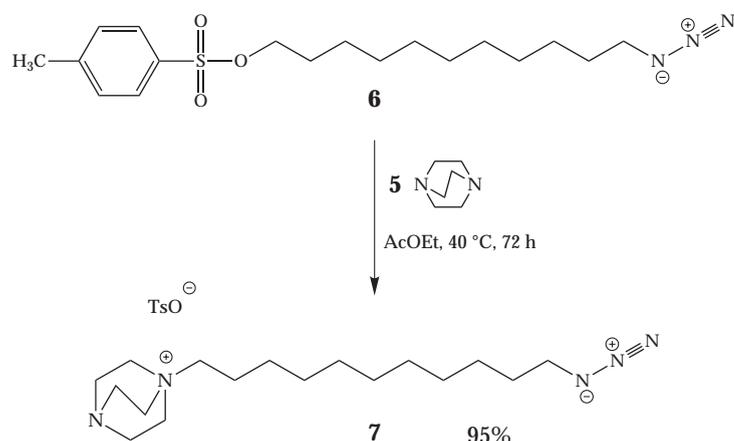


FIGURE II.36 – Formation du composé cationique **7**

Synthèse du polymère cationique azidé La cellulose aminée **3a** dissoute dans du DMSO réagit avec le bras azidé **6** à 70 °C pendant 3 jours (fig. II.37). La cellulose cationique azidée **8** est isolée par précipitation dans de l'acétate d'éthyle, lavée dans l'éther anhydre, puis dialysée en présence de NaCl pour échanger les contre-ions tosylate et éliminer les impuretés restantes. Le composé **8** est hygroscopique.

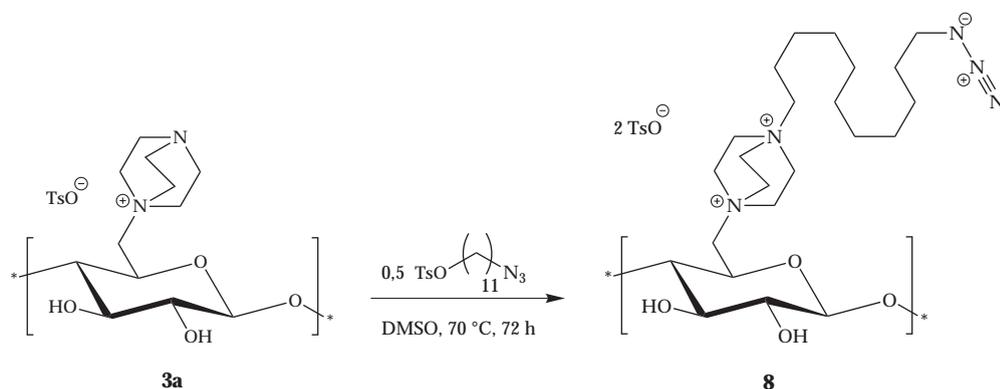


FIGURE II.37 – Fixation du bras azidé sur la cellulose cationique

Cette réaction a été effectuée en partant de celluloses cationiques **3a** aux teneurs en DABCO différentes. Les DS ont été calculés à partir de l'analyse élémentaire. Les résultats sont présentés dans le tableau II.9.

TABLE II.9 – Composition de la cellulose cationique azidée^(a)

Ent-rée	Réactif 3a			Produit azidé 8 ^(b)						Rendement	
	DS _{DABCO}	DS _{Ts+TsO⁻}	M _{UAG}	%C	%S	%N	DS _{N₃}	DS _{Ts+TsO⁻}	M _{UAG}	mass.	mol. ^(c)
1	0,4	0,3	300	42,51	0,47	4,58	0,03	0,04	240	61%	76%
2	1,0	0,9	500	43,64	1,81	7,79	0,06	0,2	390	65%	84%

(a) : Cellulose **3a** en solution dans le DMSO (200 g.L⁻¹), temps de réaction : 72 h, température : 70 °C.

(b) : Calculs page 173

(c) : Rdt. mol. = Rdt. mass. × (M_{UAG 3a}/M_{UAG 8}).

La nette diminution du DS_{Ts+TsO⁻} au cours de la réaction montre l'efficacité de la dialyse pour échanger les anions tosylate, même s'il en reste encore un peu. Le DS_{N₃} calculé pour les essais reportés est faible (< 0,1 dans les deux cas) mais cependant suffisant pour effectuer la réticulation.

Le spectre IR montre par rapport au produit de départ une bande intense vers 2090 cm⁻¹ caractéristique de la présence du groupement azido (fig. II.38).

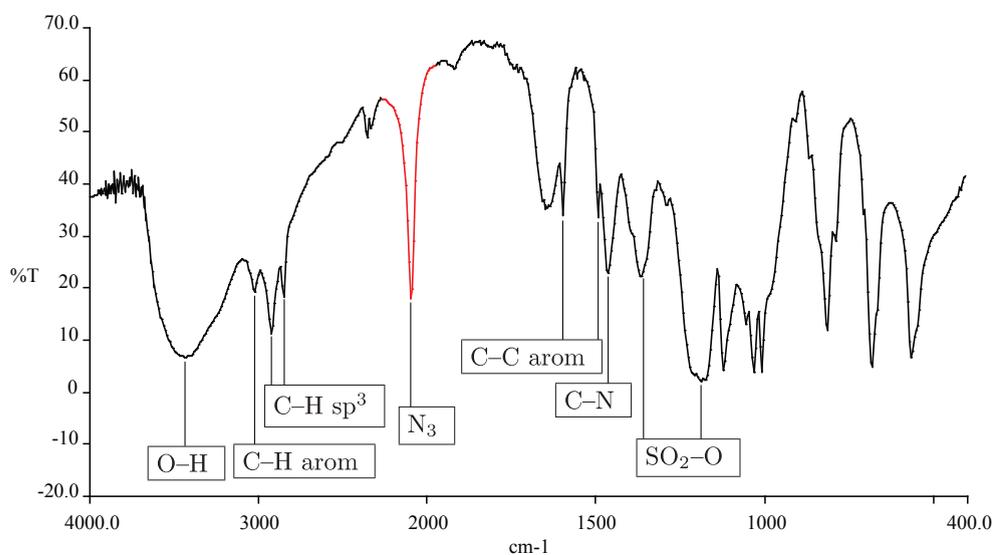


FIGURE II.38 – Caractérisation IR de la cellulose cationique azidée

L'étude du spectre RMN¹H présente une analogie entre le composé formé **8** et le témoin cationique **7**, malgré un déblindage général des signaux des protons du bras. Cette ressemblance entre les deux composés est un autre indice de la fixation du bras sur le squelette cellulosique.

3.2.3 Synthèse de la cellulose réticulée 9

La dernière étape consiste à "clicker" les deux molécules propargylée **5** et azidée **8** pour obtenir la cellulose réticulée **9** (fig. II.39). Comme nous l'avons mentionné,

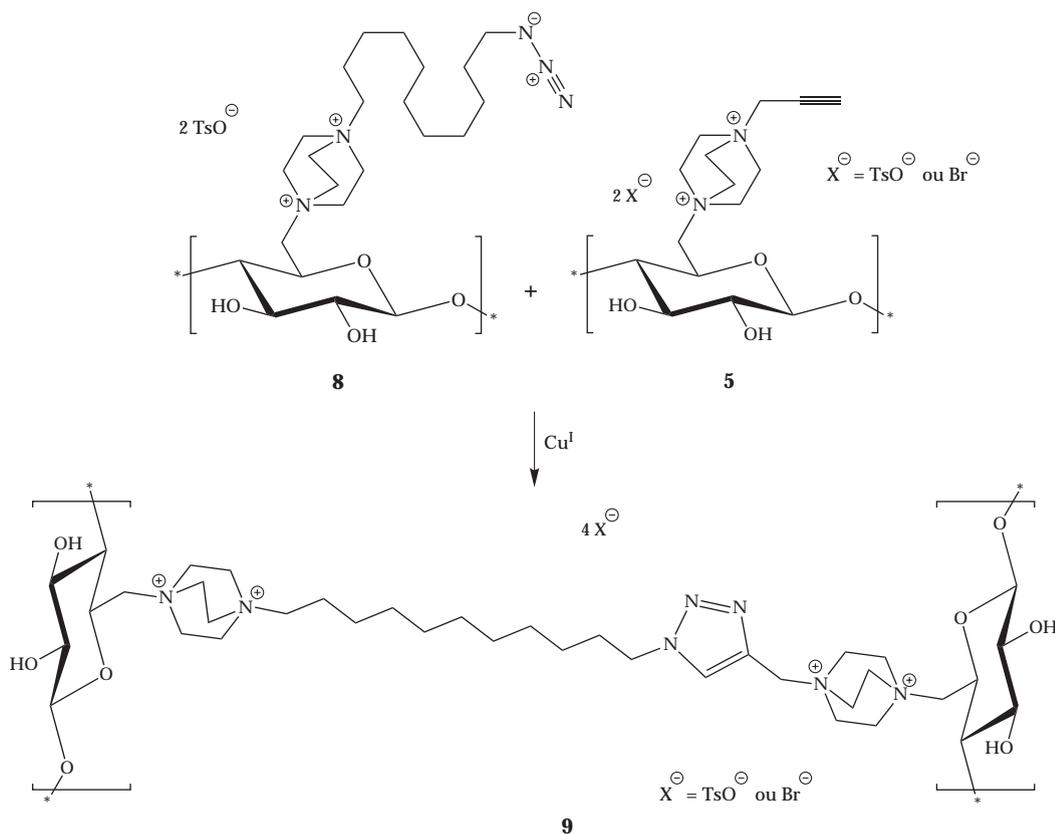


FIGURE II.39 – Formation du polymère réticulé à partir des celluloses cationiques azidée et alcynée

cette réaction a lieu en présence de cuivre (I). Compte tenu de la nécessité d'obtenir un polymère d'épaisseur contrôlée, la réaction est effectuée entre deux plaques de cuivre métallique (0) séparées par des cales de 200 à 500 nm. (fig. II.40). Ce montage est constitué de deux plaques de cuivre superposées séparées par un vide dans lequel peut être coulée une solution de deux polymères azidés et alcynés. Des plaques de verre assurent la planéité de l'ensemble et un poids appliqué au sommet permet de garantir une épaisseur constante.

Cet ensemble présente de nombreux avantages. C'est le cuivre métallique qui, transformé en cuivre (I) en faible quantité au cours du processus, est suffisant pour catalyser la réaction. La réticulation des polymères a donc lieu en même temps que la mise en forme. Le catalyseur est extrait facilement, puisque dès que la membrane n'est plus en contact avec le cuivre, la réaction s'arrête. Il n'y a donc pas d'excès

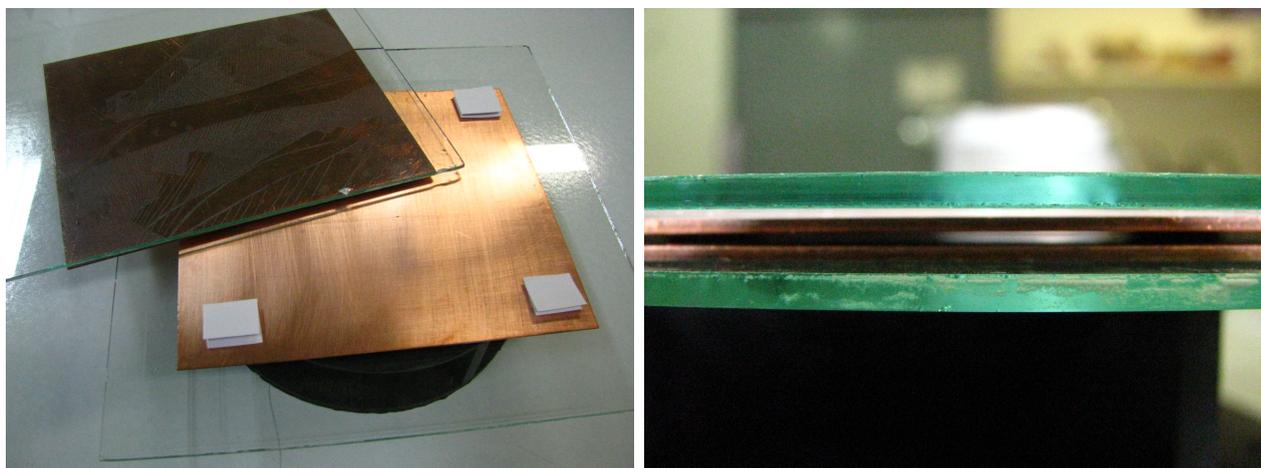


FIGURE II.40 – Montage pour la réticulation des membranes avec du cuivre (0)*

de cuivre à la fin de la réaction qui risque de fausser l'analyse électrochimique de la membranes. Comme il n'y a pas d'ajout de catalyseur, la préparation de la réaction est plus simple. Enfin, l'écart entre les plaques est constant et peut être réglé en changeant l'épaisseur des cales qui séparent les plaques de cuivre. Il est donc facile d'obtenir des séries de membranes d'une épaisseur donnée. Pour synthétiser la structure réticulée **9**, il suffit de préparer une solution de composition définie des polymères azidé **8** et alcyné **5**, d'ajuster la concentration de la solution et de régler l'écart entre les plaques.

Tous les essais réalisés par cette méthodologie ont mené à la formation de gels visqueux. Le spectre IR de cette substance révèle deux bandes à 1601 cm^{-1} (C=N) et à 1448 cm^{-1} (N=N) marquant la présence du cycle triazolique.¹²¹ La réticulation a donc bien lieu, mais la structure **9** obtenue est trop hygroscopique, ce qui est probablement la cause de ses mauvaises qualités mécaniques. Afin de vérifier cette hypothèse, nous nous sommes proposé de réaliser des polymères de départ moins hydrophiles.

3.3 Diminution de la quantité d'ammoniums quaternaires

Les parties les plus hydrophiles des polymères **5** et **8** décrits précédemment sont les groupements ammonium quaternaire, extrêmement hygroscopiques. En supprimant les ammoniums quaternaires sur un seul des deux polymères de départ, on

*, voir schéma détaillé page 155.

diminue l'hydrophilie de l'ensemble réticulé tout en conservant son caractère ionique. La synthèse de la cellulose azidée non-ionique étant la plus simple à effectuer, nous avons continué notre étude par le couplage de ce polymère non ionique **10a** avec la cellulose cationique alcynée précédente dans le but d'obtenir une structure réticulée **11a** moins hydrophile (fig. II.41).

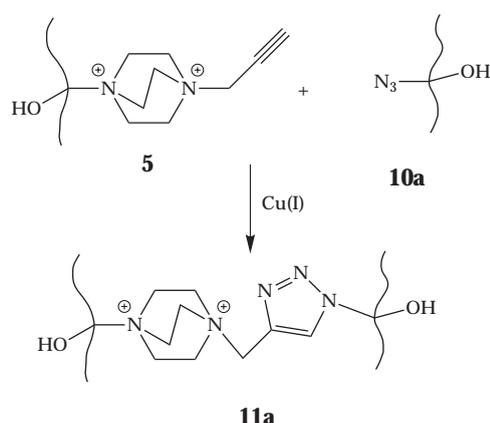


FIGURE II.41 – Synthèse de la structure réticulée **11a**

3.3.1 Synthèse de la cellulose azidée

La cellulose azidée **10a** est préparée à partir de la cellulose tosylée **1a** selon le protocole établi par Heinze et coll.⁹⁰ La réaction a lieu dans le DMAc en présence d'un excès d'azoture de sodium (fig II.42). La cellulose azidée **10a** est ensuite extraite du milieu réactionnel par précipitation dans l'eau, puis purifiée par des lavages à l'eau, à l'éthanol et à l'éthanol à reflux.

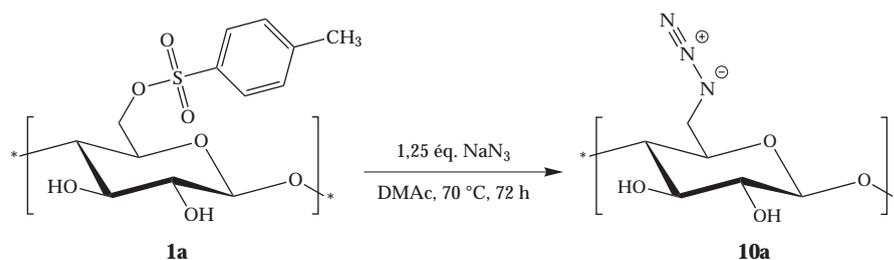


FIGURE II.42 – Obtention de la cellulose azidée

Plusieurs essais ont été réalisés avec des celluloses tosylées **1a** ($\text{DS}_{\text{Ts}} \leq 1$). Pour chaque essai, les compositions des polymères ont été calculées à partir de l'analyse élémentaire. Les résultats sont présentés dans le tableau II.10.

TABLE II.10 – Composition de la cellulose azidée^(a)

Ent-rée	Réactif 1a		Produit azidé 10a ^(b)						Rendement	
	DS _{Ts}	M _{UAG}	%C	%S	%N	DS _{N₃}	DS _{Ts}	M _{UAG}	mass.	mol. ^(c)
1	0,6	270	38,19	0,44	11,77	0,6	0,03	190	55%	78%
2	0,9	310	35,87	0,94	15,96	0,8	0,08	210	54%	80%
3	1,0	320	37,07	1,21	15,19	0,9	0,06	220	59%	86%

(a) : Cellulose **1a** dans le DMAC (50 g.L⁻¹), temps de réaction : 72 h, température : 70 °C.

(b) : Calculs page 174

(c) : Rdt. mol. = Rdt. mass. × (M_{UAG 1a}/M_{UAG 10a}).

Les rendements molaires sont élevés. Les rendements massiques sont compris entre 50 et 60%, valeur qui s'explique par la masse molaire du produit plus faible que celle du réactif. Les DS_{N₃} correspondent quasiment aux valeurs de DS_{Ts} du réactif de départ, tandis que le DS_{Ts} du produit azidé est très faible, indiquant la substitution totale des fonctions tosyloxy par les groupements azido.

Outre la bande à 3480 cm⁻¹ (O-H), la spectroscopie IR montre l'apparition de la fonction azide par la présence d'une bande intense à 2090 cm⁻¹, et la disparition des fonctions tosyloxy par l'absence de bandes à 1360 et 1170 cm⁻¹ (fig. II.43). La

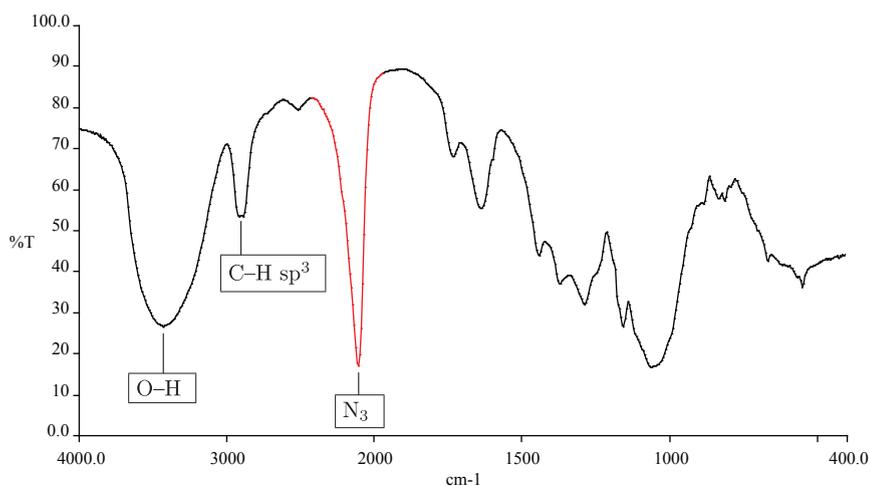


FIGURE II.43 – Spectre IR de la cellulose azidée

RMN¹H de la cellulose azidée **9** permet de confirmer encore la disparition des groupements tosyloxy (plus de signaux aromatiques), et la RMN¹³C apporte une preuve supplémentaire de l'azidation par la présence d'un signal à 50,6 ppm, correspondant au C-6 déblindé par la présence du groupement azido.

3.3.2 Synthèse de la cellulose réticulée 11a

Le couplage de la cellulose azidée **10a** avec la cellulose cationique propargylée **5** produit la structure **11a** (fig. II.44). Lorsque les deux polymères de départ sont

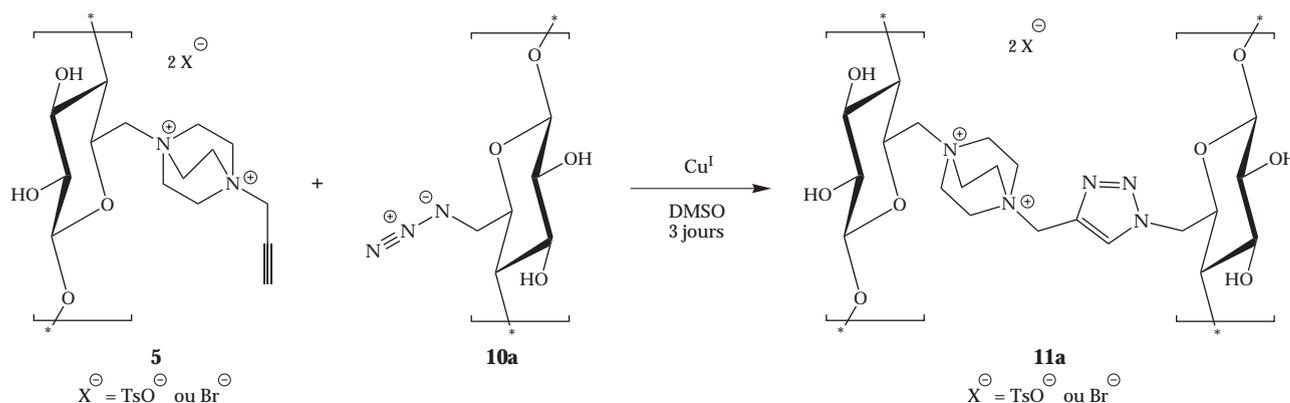


FIGURE II.44 – Réticulation de la cellulose cationique alcynée **5** avec la cellulose azidée **10a**

mis à réagir pendant 3 jours dans le DMSO avec la même méthodologie que pour le produit **9**, le composé **11a** obtenu est de nouveau un gel visqueux. La présence du cycle triazolique est confirmée en spectroscopie IR par l'apparition des bandes $C=N$ et $N=N$ à 1602 et 1448 cm^{-1} . La structure obtenue est réticulée, mais encore trop hydrophile pour former une membrane solide. Pour améliorer la tenue mécanique des membranes en présence d'eau, nous nous sommes proposés d'augmenter le caractère hydrophobe de ce polymère azidé.

3.4 Fixation de groupements hydrophobes sur le polymère azidé

Pour obtenir des celluloses azidées moins hydrophiles, nous avons fait varier la nature des substituants en fixant des groupements benzyle et tosyloxy. Les celluloses azidées tosylée **10b** et benzylée **10c** mises en présence de la cellulose propargylée **5** donneront respectivement les structures réticulées **11b** et **11c** (fig. II.45).

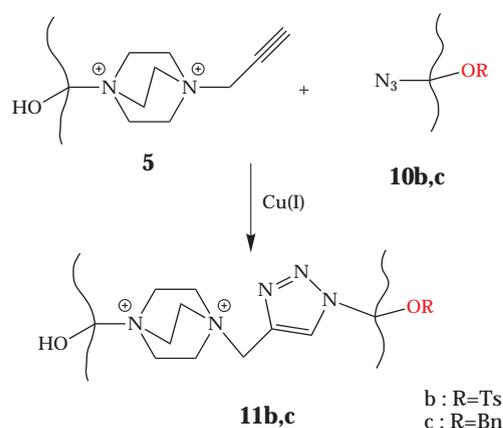


FIGURE II.45 – Synthèse des structures réticulées **11b,c**

3.4.1 Synthèse de la cellulose azidée tosylée

La cellulose azidée et tosylée **10b**, dérivé plus tosylé de la cellulose azidée **10a**, est obtenue de la même façon que cette dernière, mais en employant la cellulose **1b** comme réactif de départ (fig. II.46). Les calculs des différents DS ont été réalisés à

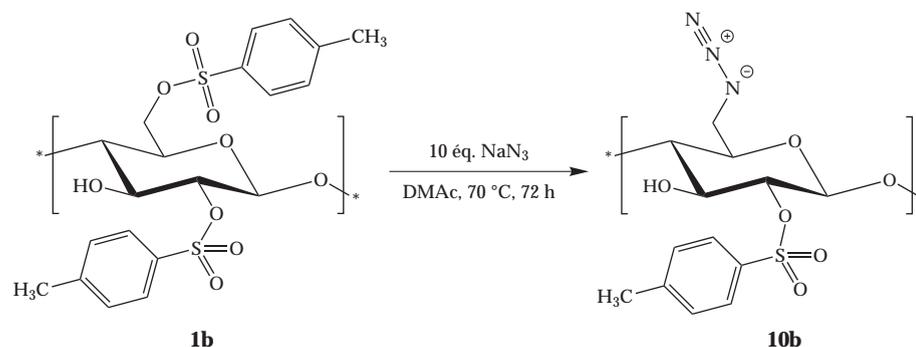


FIGURE II.46 – Obtention de la cellulose azidée et tosylée

partir de l'analyse élémentaire et les résultats présentés sur le tableau II.11. Comme pour la fixation du DABCO (page 79), la substitution n'a lieu que sur les tosyloxyliques primaires ce qui nous permet d'obtenir un produit mono azidé et tosylé. Le rendement molaire de la réaction est quasi quantitatif.

Le spectre IR de la cellulose azidée et tosylée **10b** est une superposition entre celui de la cellulose azidée **10a** (bande N_3 à 2100 cm^{-1}) et celui de la cellulose tosylée **1b**, puisqu'il contient également les bandes à $3030, 1600, 1500, 1450, 1360$ et 1170 cm^{-1} caractéristiques du groupement tosyloxylique.

TABLE II.11 – Composition de la cellulose azidée tosylée^(a)

Réactif 1b		Produit azidé et tosylé 10b ^(b)						Rendement	
DS _{Ts}	M _{UAG}	%C	%S	%N	DS _{N₃}	DS _{Ts}	M _{UAG}	mass.	mol. ^(c)
1,6	420	40,47	4,06	19,80	1,1	0,4	240	55%	96%

(a) : Cellulose **1b** dans le DMAC (50 g.L⁻¹), temps de réaction : 72 h, température : 70 °C.

(b) : Calculs page 174

(c) : Rdt. mol. = Rdt. mass. × (M_{UAG 1b}/M_{UAG 10b}).

Les spectres RMN¹H et ¹³C sont identiques à ceux de la cellulose azidée **10a** mais présentent également des signaux relatifs aux tosyles.

3.4.2 Synthèse de la cellulose azidée benzylée

Le deuxième groupement hydrophobe choisi pour fonctionnaliser la cellulose azidée est le groupement benzyle. Il est en effet aisé de le fixer sur les alcools secondaires restés libres de la cellulose **10a**, et présente l'avantage d'être inerte en milieu basique.

Heinze et coll.¹²² ont montré qu'il était possible de réaliser la benzylation de la cellulose en milieu homogène dans le système DMSO / fluorure de tétrabutylammonium (TBAF.3H₂O). Le polymère que nous souhaitons benzyler étant déjà soluble dans le DMSO, nous avons donc employé une variante en milieu homogène du protocole classique en milieu hétérogène défini par Isogai et coll.⁷⁰ Les conditions opératoires sont résumées sur la figure II.47. Après plusieurs essais, nous avons

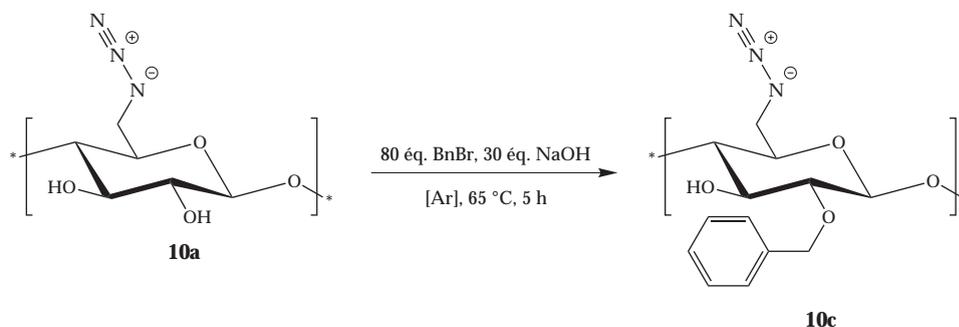


FIGURE II.47 – Greffage d'un groupement benzyle sur la cellulose azidée

constaté que le DMAc était le solvant le plus adéquat pour ce système homogène. La cellulose azidée est dissoute dans ce solvant en présence d'un grand excès de soude qui déprotone les fonctions alcool secondaire. L'intégralité de la réaction est réalisée

en atmosphère inerte afin de minimiser la dépolymérisation radicalaire qui touche la cellulose en milieu basique extrêmement concentré. Le temps de réaction a pu être diminué par rapport à la méthode classique, puisque la vitesse de réaction est augmentée en milieu homogène.

La cellulose azidée et benzylée **10c** est extraite du milieu réactionnel par précipitation et lavages dans l'éthanol.

Le calcul des DS des différents substituants effectué avec les valeurs de l'analyse élémentaire. Les résultats sont présentés dans le tableau II.12. Comme la cellulose

TABLE II.12 – Composition de la cellulose azidée benzylée^(a)

Réactif 10a			Produit azidé et benzylé 10c ^(b)						Rendement	
DS _{N₃}	DS _{Ts}	M _{AGU}	%C	%S	%N	DS _{Bn}	DS _{Ts}	M _{AGU}	mass.	mol. ^(c)
1,0	0,0	190	59,78	0,30	11,62	1,6	0,0	350	150%	82%

(a) : Cellulose **10a** dans le DMAC (20 g.L⁻¹), temps de réaction : 5 h, température : 65 °C.

(b) : Calculs page 175

(c) : Rdt. mol. = Rdt. mass. × (M_{UAG 10a}/M_{UAG 10c}).

azidée de départ avait un DS_{N₃} de 1, la valeur maximale de DS_{Bn} que l'on peut atteindre est 2. Cependant, la méthode employée ne permet pas une benzylation totale des alcools secondaires.

Le spectre IR de la cellulose azidée et benzylée **10c** (fig. II.48) présente une bande (O–H) vers 3400 cm⁻¹. Outre la bande intense à 2101 cm⁻¹ caractéristique des

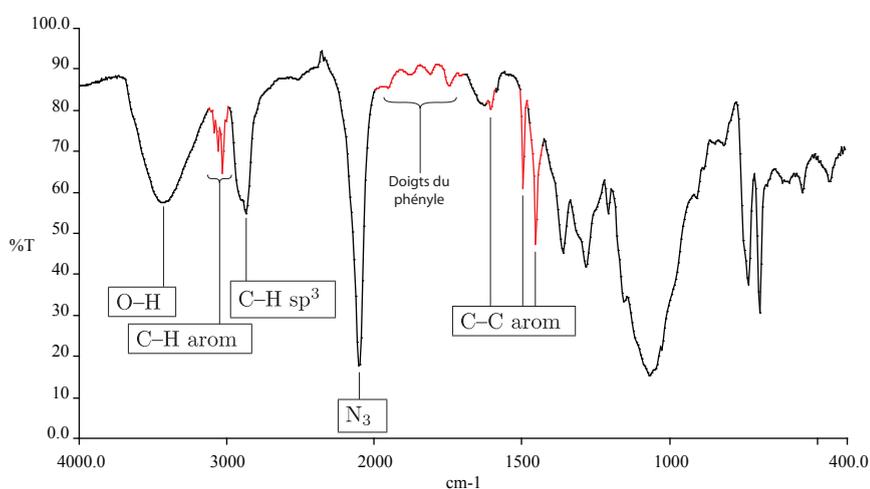


FIGURE II.48 – Spectre IR de la cellulose azidée portant des benzyles

azides, on observe également des bandes spécifiques aux cycles aromatiques, comme les bandes entre 3080 et 3030 cm^{-1} (C-H_{arom}) et les trois bandes à 1586 , 1497 et 1455 cm^{-1} (C-C_{arom}). On observe également une série de 5 bandes entre 2000 et 1600 cm^{-1} communément appelées les "doigts du phényle" qui sont caractéristiques de ce groupement aromatique.

Le spectre RMN¹H du composé **10c** est divisé en deux massifs : un premier à $7,25\text{ ppm}$ (protons aromatiques), et un second entre 3 et 5 ppm qui correspond à tous les autres protons de la molécule. Le spectre RMN¹³C de cette cellulose azidée et benzylée montre la présence de carbones sp^2 entre 140 et 127 ppm , dont deux à $139,1$ et $138,1\text{ ppm}$, qui correspondent chacun au C-1 du cycle benzénique. La différence entre ces deux signaux montre qu'il est possible de distinguer les benzyles suivant le carbone où ils sont greffés. Les carbones du maillon glucidique apparaissent entre 81 et 72 ppm , sauf le C-1 ($101,5\text{ ppm}$) et le C-6 qui, déblindé par la présence de la fonction azide, résonne à $50,4\text{ ppm}$.

3.4.3 Réticulation

Les précurseurs azidés **10b** et **10c** mis en présence de cellulose alcynée **5** et de cuivre (I) donnent les structures **11b** et **11c** (fig. II.49). Chaque polymère azidé de

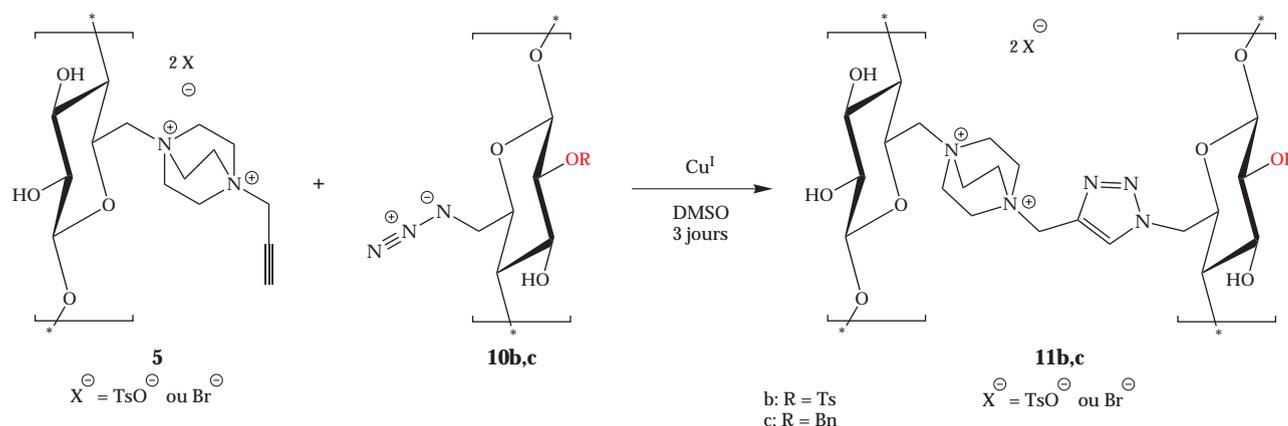


FIGURE II.49 – Réticulation des cellulose azidée **10b,c** avec la cellulose alcynée **5**

départ est dissous avec de la cellulose alcynée **5** dans du DMSO et introduits dans le montage décrit précédemment (page 101) à température ambiante pendant 3 jours. La réticulation est confirmée par l'apparition des bandes caractéristiques du triazole (1601 et 1448 cm^{-1}) sur le spectre IR des produits formés. Les différents résultats obtenus avec chaque membrane **11b** et **11c** sont reproduits dans le tableau II.13.

TABLE II.13 – Différentes membranes **11** obtenues^(a)

Cellulose 10	Etat de la membrane 11	CEI (mécq./g)	Utilisable ?
10b (R = Ts)	11b gel cassant	1,56	OUI
10c (R = Bn)	11c solide filandreux et troué	–	non

(a) : Conditions opératoires : **10** : 110 mg, **5** : 220 mg, 4 mL DMSO. Ecart entre les plaques de cuivre = 0,5 mm.

Le changement de substituant sur la cellulose azidée **10** a une incidence directe sur les propriétés physiques des membranes synthétisées. Quelles que soient les proportions employées, aucun film n'a été obtenu avec la cellulose azidée benzylée **10c**. Seule la cellulose azidée et tosylée permet d'obtenir un gel cassant **11b**, qui a toutefois une tenue aux bases plus importante que celles de toutes les membranes synthétisées jusqu'ici. Il a été possible de déshydrater ce gel **11b** par extraction de l'eau dans l'éthanol; un plastique épais et dur est alors obtenu. La déshydratation semble donc améliorer les propriétés mécaniques du plastique, mais elle est totalement incompatible avec une utilisation ultérieure comme membrane échangeuse d'ions.

Heinze et coll.⁸⁷ ont montré que les tosyloxy situés sur les carbones secondaires de la cellulose étaient assez stables en milieu alcalin. La cellulose azidée et tosylée peut donc être employée par la suite pour optimiser les conditions de réticulation afin d'obtenir des membranes plus souples, plus solides et ayant des CEI élevées.

3.5 Optimisation des caractéristiques des membranes réticulées avec la cellulose azidée tosylée **10b**

Les membranes obtenues par "Click Chemistry" avec la cellulose azidée tosylée **10b** et la cellulose cationique alcynée **5** ont une bonne tenue dans les bases. Ce résultat positif montre que l'emploi d'un polymère de support hydrophobe pour la synthèse de ces membranes échangeuses anioniques est indispensable. Nous avons souhaité améliorer les propriétés mécaniques et la CEI des membranes en optimisant les conditions opératoires. Pour rendre la membrane plus souple et en même temps augmenter son taux de sites cationiques, il nous a semblé intéressant d'introduire parmi les deux polymères azidés **10b** et alcynés **5** un troisième polymère azidé cationique, comme la cellulose **8**, qui de plus porte une chaîne hydrophobe.

3.5.1 Introduction d'un second polymère azidé, la cellulose cationique 8

En théorie, la CEI d'une membrane échangeuse d'anions dépend du nombre de sites cationiques portés par les polymères qui la composent. C'est afin de confirmer que les membranes synthétisées vérifient cette théorie que dans un premier temps, une étude a porté sur l'introduction dans le protocole précédent d'un polymère azidé, cationique, et portant une chaîne hydrophobe : le composé **8**. La composition de la solution de polymères destinés à la réalisation des membranes est résumée sur la figure II.50.

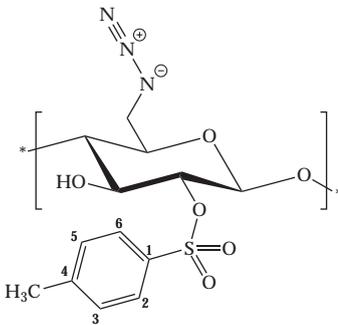
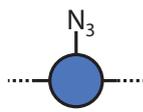
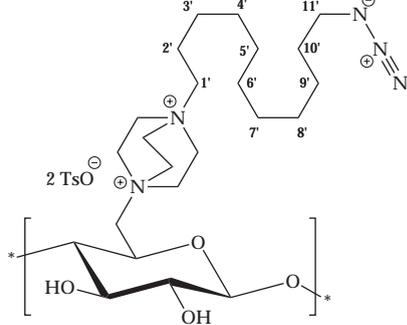
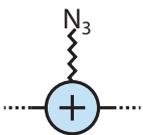
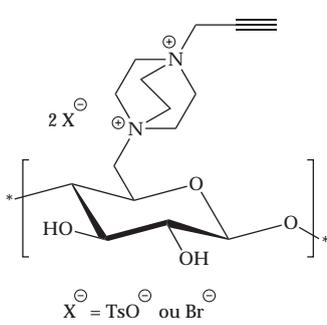
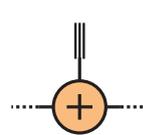
Polymères azidés		Polymère alcyné
de support	cationique	cationique
 <p>10b</p> 	 <p>8</p> 	 <p>5</p> <p>$X^{\ominus} = TsO^{\ominus}$ ou Br^{\ominus}</p> 
$m_{10b} + m_8 = 100$ mg		$m_5 = 50$ mg

FIGURE II.50 – Structures et proportions des polymères présents dans les membranes

Ces polymères sont par la suite dissous dans du DMSO, la solution est alors introduite dans le montage présenté page 101 et laissée 3 jours. Les membranes **12** obtenues ont une structure complexe. Quand tous les polymères **5**, **8** et **10b** entrent en contact avec du cuivre (I), la cycloaddition entre les azides et les alcynes est catalysée. Le polymère alcyné **5** peut alors réagir avec les deux polymères azidés **8** et **10b**. Ces réactions sont présentées sur la figure II.51 (page 111). Au vu des différentes possibilités de réaction entre ce trois polymères, la structure de la membrane après les réactions de cycloaddition sera impossible à déterminer précisément. On peut supposer que la membrane formée est un ensemble complexe de chaînes de cellulose

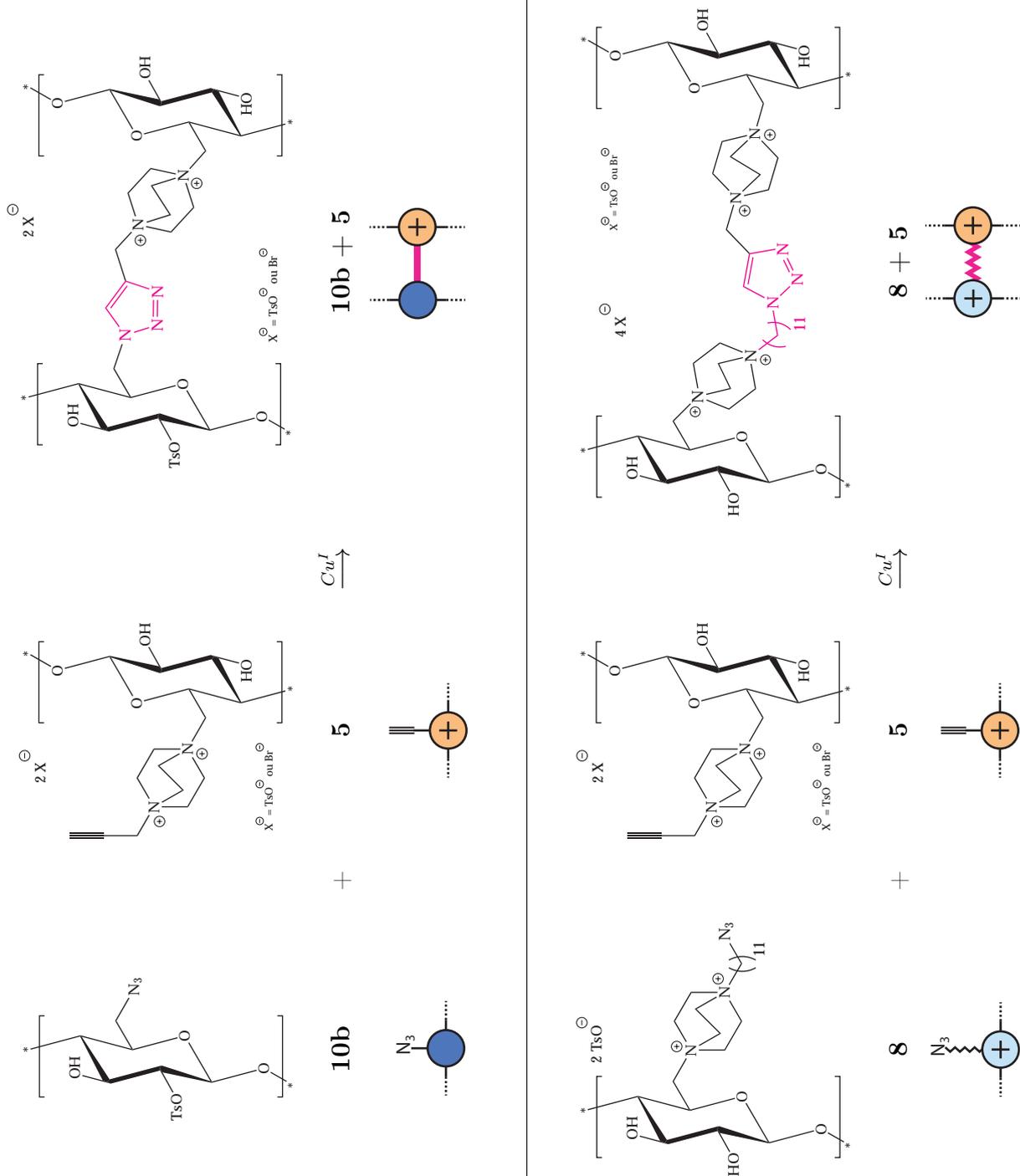


FIGURE II.51 – Cycloadditions possibles entre les polymères 5, 8 et 10b

attachées entre elles, formant un réseau tridimensionnel. Ce réseau est porté par les chaînes de cellulose azidée tosylée **10b** qui sont attachées entre elles par les chaînes de cellulose cationique acétylénique **5**. Sur ces dernières peuvent également se greffer des chaînes de cellulose cationique azidée **8**.

La structure hypothétique **12** peut donc se résumer à un assemblage hydrophile de chaînes cationiques (**5** et **8**) qui sont attachées à des chaînes hydrophobes **10b**. Cette structure **12** supposée est présentée sur la figure II.52.

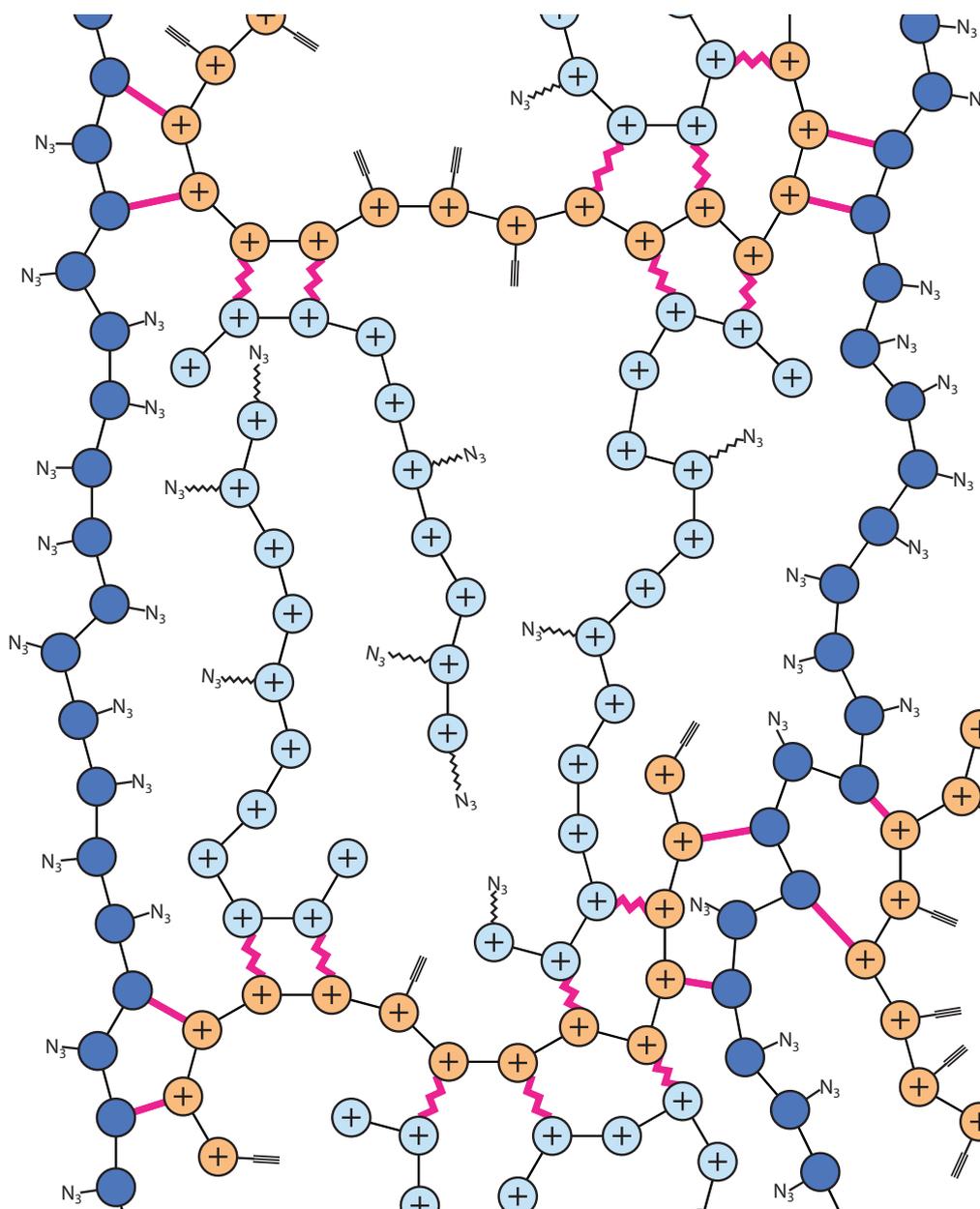


FIGURE II.52 – Structure schématique d'une membrane **12** réticulée avec les polymères **5**, **8** et **10b**

Pour étudier l'effet de l'introduction du polymère cationique **8** au sein du mélange de polymères azidés sur la CEI, plusieurs membranes **12** ont été réalisées en faisant varier les proportions des polymères **8** et **10b**, tout en suivant la formulation page 110 (fig. II.50). Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure II.53.

Polymère azidé (mg)		CEI mék./g
cationique 8	de support 10b	
0	100	0,18
30	70	0,34
40	60	0,68
50	50	0,80

5 : ($DS_{DABCO} = 0,4$; $DS_{Alcyne} = 0,4$)

$\hookrightarrow m_5 = 50$ mg, 200 μ L DMSO.

8 : ($DS_{DABCO} = 0,4$; $DS_{N_3} = 0,03$)

10b : ($DS_{N_3} = 1,1$; $DS_{Ts} = 0,4$)

$\hookrightarrow m_8 + m_{10b} = 100$ mg, 400 μ L DMSO.

Ecart entre les plaques de cuivre : 300 μ m.

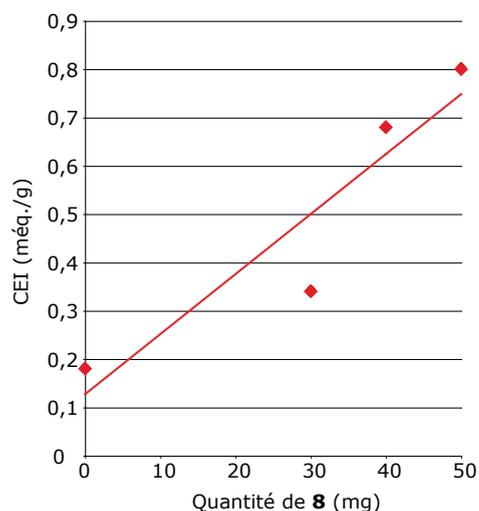


FIGURE II.53 – Influence de la quantité de polymère cationique sur la CEI

L'évolution de la CEI est liée à la proportion en polymère cationique **8** au sein du mélange des polymères azidés. On constate en effet que la CEI augmente linéairement quand la concentration de composé **8** augmente. Les membranes **12** obtenues présentent une bonne résistance mécanique. Elles sont également beaucoup plus résistantes au traitement basique que celles précédemment conçues (chapitres précédents de la présente partie).

3.5.2 Influence de la quantité de solvant

Les propriétés mécaniques et la CEI des dernières membranes obtenues par réticulation catalysée par le cuivre I dépendent donc de la proportion des différents polymères employés. Jusqu'à présent même si la proportion des différents polymères changeait au sein de la solution coulée entre les plaques de cuivre, la concentration massique n'a pas changé. Les membranes n'étant plus formées par casting à cause de l'emploi du DMSO qui ne s'évapore pas, nous avons en effet pensé que la quantité de solvant employé avait un impact significatif sur la qualité de la membrane résultante.

Pour observer l'effet de la concentration de la solution mère sur les caractéristiques des membranes, une étude a été réalisée en utilisant plusieurs solutions de composition identique, mais de concentrations massiques différentes. Pour cela, une masse constante de polymères a été dissoute dans des volumes différents de DMSO.

La composition du mélange de polymère utilisé (150 mg) est celle qui a donné les meilleurs résultats dans l'étude précédente, c'est-à-dire une masse égale (50 mg) des trois polymères **5**, **8** et **10b**. Les résultats obtenus au cours de ces essais sont présentés dans le tableau II.14.

TABLE II.14 – Influence de la quantité de solvant sur les propriétés des membranes

Vol. DMSO pour 150 mg	Etat de la membrane	CEI (mécq./g)
600 μL	membrane	0,80
900 μL	membrane	1,06
1 mL	membrane très fragile	–
2 mL	gel solide	–
4 mL	gel visqueux	–

5 : ($DS_{\text{DABCO}} = 0,4$; $DS_{\text{Alcyné}} = 0,4$)

$\hookrightarrow m_{\mathbf{5}} = 50 \text{ mg.}$

8 : ($DS_{\text{DABCO}} = 0,4$; $DS_{\text{N}_3} = 0,03$)

$\hookrightarrow m_{\mathbf{8}} = 50 \text{ mg.}$

10b : ($DS_{\text{N}_3} = 1,1$; $DS_{\text{Ts}} = 0,4$)

$\hookrightarrow m_{\mathbf{10b}} = 50 \text{ mg.}$

Ecart entre les plaques de cuivre : 300 μm .

On remarque que l'augmentation du volume de solvant au delà de 1 mL entraîne la dégradation des propriétés mécaniques des membranes. Il est cependant difficile de dissoudre les 150 mg de polymères avec moins de 600 μL de DMSO, et les solutions obtenues sont très visqueuses et donc difficiles à couler pour la mise en forme. On peut cependant déduire de cette observation que plus la solution de polymères est concentrée, plus les membranes sont solides. Par ailleurs, la gamme de concentrations qu'il est possible d'employer est assez restreinte, puisque avec moins de 600 μL de DMSO les solutions sont trop difficiles à couler, et avec plus de 900 μL de DMSO les membranes obtenues deviennent trop fragiles.

Cependant, on peut également remarquer que quand le volume de DMSO augmente, la CEI augmente légèrement. Il est possible que les membranes obtenues avec des solutions trop concentrées aient une structure trop compacte qui empêche l'échange de tous les contre-ions lors du trempage dans la solution basique pour la détermination de la CEI.

Cette étude a cependant permis de montrer que la quantité de solvant a une grande influence sur la membrane préparée, et nous avons pu déterminer les quantités optimales de solvant nécessaire pour obtenir des membranes ayant de bonnes

propriétés mécaniques.

3.5.3 Influence des DS_{DABCO}

Au cours des études précédentes, les conditions réactionnelles optimales pour la synthèse des membranes par réticulation catalysée par le cuivre (I) ont été déterminées. Nous avons donc utilisé un mélange des trois polymères **5**, **8** et **10b** dans des proportions équivalentes dissous dans 900 μL de DMSO.

Pour augmenter la CEI, nous avons pensé faire varier le degré de substitution en sites cationiques sur les deux polymères **5** et **8**. Les degrés de substitution en DABCO et en alcyne (ou azide) de ces deux polymères ont permis de calculer le nombre de sites cationiques par UAG (DS_{N^+}), et par gramme de polymère (n_{N^+}). Ces valeurs sont indiquées dans le tableau II.15. Nous avons ensuite combiné deux à

TABLE II.15 – Structure des polymères cationiques employés

	DS_{DABCO}	DS_{Alcyne}	M_{UAG}	$DS_{N^+}^{(a)}$	$n_{N^+}^{(b)}$ (mmol/g)
5-a	0,4	0,4	300	0,8	2,7
5-b	1,0	1,0	490	2,0	4,1

	DS_{DABCO}	DS_{N_3}	M_{UAG}	DS_{N^+}	n_{N^+} (mmol/g)
8-a	0,4	0,03	240	0,43	1,8
8-b	1,0	0,06	390	1,06	2,7

(a) : $DS_{N^+} = DS_{DABCO} + DS_{Alcyne}$ (ou + DS_{N_3})

(b) : $n_{N^+} = DS_{N^+} / M_{UAG}$

deux l'ajout des ces polymères dans les mêmes proportions que précédemment avec le polymère azidé **10b** pour réaliser les membranes. Nous avons calculé le nombre de sites cationiques dans la membrane correspondant à la capacité d'échange ionique maximale théorique selon l'équation (II.1).

$$CEI_{max} = \frac{n_{N_5^+} + n_{N_8^+}}{3} \quad (\text{II.1})$$

Cette valeur théorique, ainsi que la CEI expérimentale des membranes obtenues sont indiquées dans le tableau II.16.

Les CEI sont également très supérieures à celles obtenues précédemment, atteignant pratiquement 2 méq./g. Même si les CEI calculées sont plus faibles que la valeur théorique maximale, ces deux valeurs évoluent dans le même sens de manière

TABLE II.16 – Evolution de la CEI en fonction de produits de départ

Composés employés	CEI (mécq./g)	
	expérimentale ^(a)	maximale ^(b)
5-a 8-a	1,06	1,50
5-a 8-b	1,40	1,80
5-b 8-a	1,62	1,97
5-b 8-b	1,80	2,27

(a) : déterminée par dosage.

(b) : $CEI_{\max} = (n_{N_5^+} + n_{N_8^+}) / 3$.

cohérente. Cette différence entre les deux valeurs montre que certains sites cationiques sont peu accessibles et ne participent pas à l'échange ionique. De plus, la tenue de ces membranes dans la potasse est excellente.

L'optimisation des polymères en ce qui concerne leur nombre de sites ioniques et le contrôle de la balance hydrophile/lipophile nous a permis d'obtenir des résultats très satisfaisants aussi bien sur le plan de la CEI que sur la tenue mécanique en milieu basique. La méthode utilisée permet un grand nombre de combinaisons possibles permettant d'accéder à un grand panel de membranes.

4 Essais électrochimiques

Les membranes **4** (réticulées par le DIB) et **12** (réticulées par "Click Chemistry") ont atteint les objectifs fixés de capacité d'échange ionique, d'épaisseur et de solidité. Pour finaliser cette étude et vérifier la possibilité d'applications dans le domaine électrochimique, il faut néanmoins déterminer leur conductivité.

4.1 Méthode de détermination de la conductivité des membranes

La conductivité d'une membrane est une grandeur qui caractérise la capacité du matériau à laisser circuler les ions. Elle s'exprime en Siemens par centimètre ($S.cm^{-1}$). Pour une membrane d'épaisseur b et de surface S , la conductivité σ s'exprime par :

$$\sigma = \frac{1}{R_{membrane}} \cdot \frac{b}{S} \quad (\text{II.2})$$

où $R_{membrane}$ est la résistance de la membrane (en Ω).

Pour déterminer la conductivité d'une membrane, il faut donc connaître sa résistance électrique. Ce type de mesure est maintenant couramment effectué par la méthode des impédances complexes. Une tension sinusoïdale de faible amplitude (quelques mV généralement) est appliquée sur deux électrodes bloquantes entre lesquelles est placée la membrane conductrice ionique dont on veut déterminer la conductivité (fig. II.54). Le courant correspondant est alors mesuré en fonction de la fréquence du signal appliqué qui varie entre la dizaine de kilohertz et le dixième de hertz. L'impédance $Z_{calc.}$

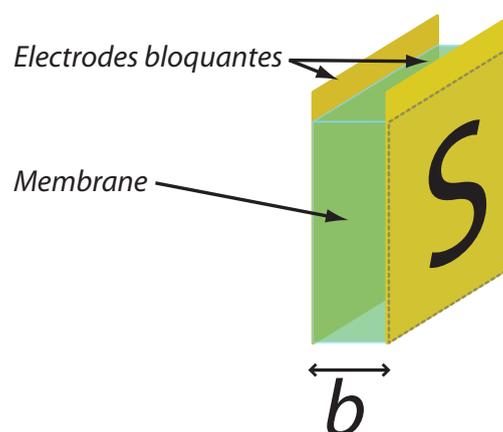


FIGURE II.54 – Cellule de mesure

de l'échantillon est alors déduite par le rapport :

$$Z_{calc.} = \frac{\Delta U}{\Delta I_{mes}}$$

où ΔU est la tension appliquée et ΔI_{mes} l'intensité du courant mesuré. Lorsque la tension et le courant sont parfaitement en phase, on est en présence d'une résistance pure, et dans ce cas : $R_{membrane} = Z_{calc.}$.

Cependant, on observe généralement aux bornes du système électrodes-membrane un déphasage (noté θ , en radians) entre la tension et le courant qui varie selon la fréquence du signal appliqué (fig. II.55). Ce phénomène est dû à la proximité des

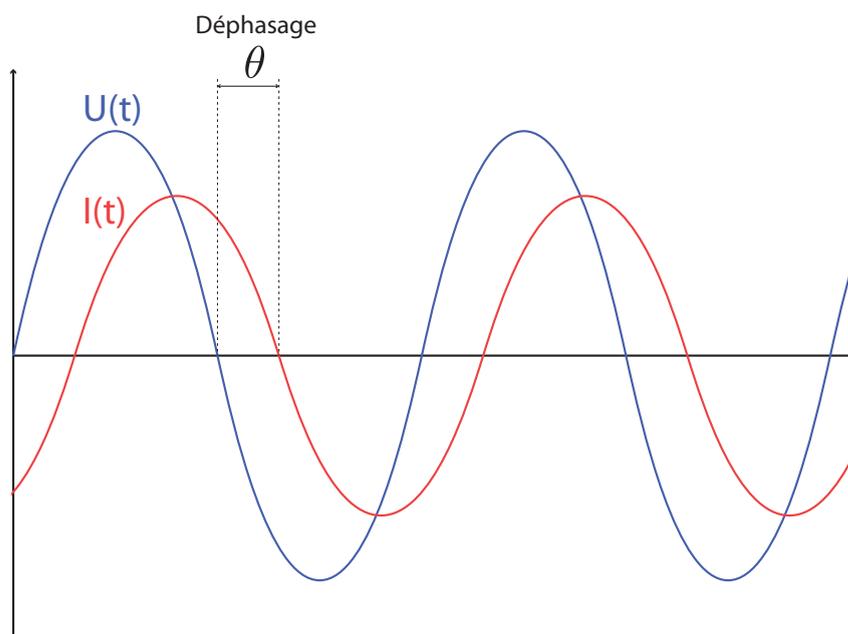


FIGURE II.55 – Déphasage observé entre la tension et le courant aux bornes de la cellule de mesure

électrodes bloquantes, du fait de la faible épaisseur de la membrane à laquelle elles sont collées. L'ensemble soumis à un courant électrique a de ce fait un comportement proche de celui d'un condensateur. A la composante résistive de l'impédance s'ajoute une composante capacitive. L'impédance calculée $Z_{calc.}$ est alors surestimée.

La méthode dite des impédances complexes permet de pallier ce problème. On peut représenter l'impédance de la membrane par le complexe $Z = Z_{calc.} e^{i\theta}$. Quand le déphasage θ est nul, on a bien $Z = Z_{calc.}$. En faisant plusieurs mesures à des fréquences variables, on obtient des valeurs de l'impédance de $Z_{calc.i}$ associées à la valeur du déphasage θ_i correspondante. Une représentation graphique de ces valeurs de Z sous forme de points dans le plan complexe permet d'obtenir une droite.

L'intersection de cette droite avec l'axe des réels donne une valeur de Z sans composante capacitive (déphasage nul) qui correspond à la résistance pure de la membrane $R_{membrane}$ (fig. II.56). Cette valeur de $R_{membrane}$ peut alors servir à calculer la

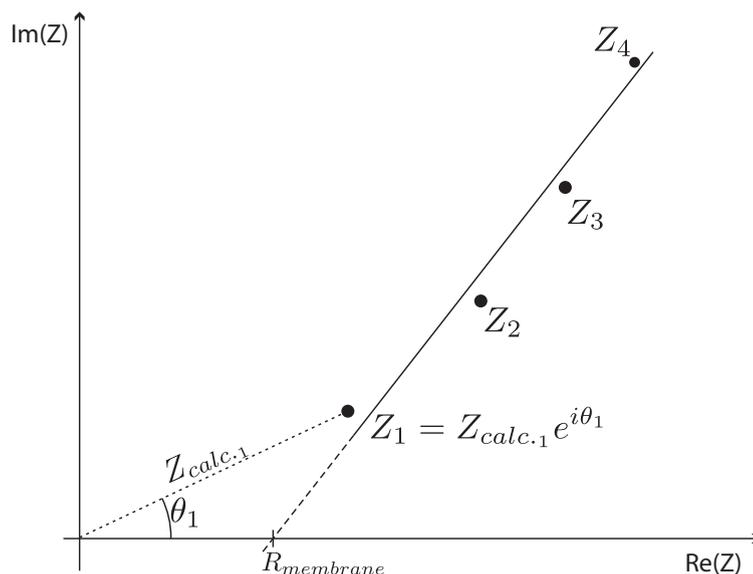


FIGURE II.56 – Détermination de $R_{membrane}$ par la méthode des impédances complexes

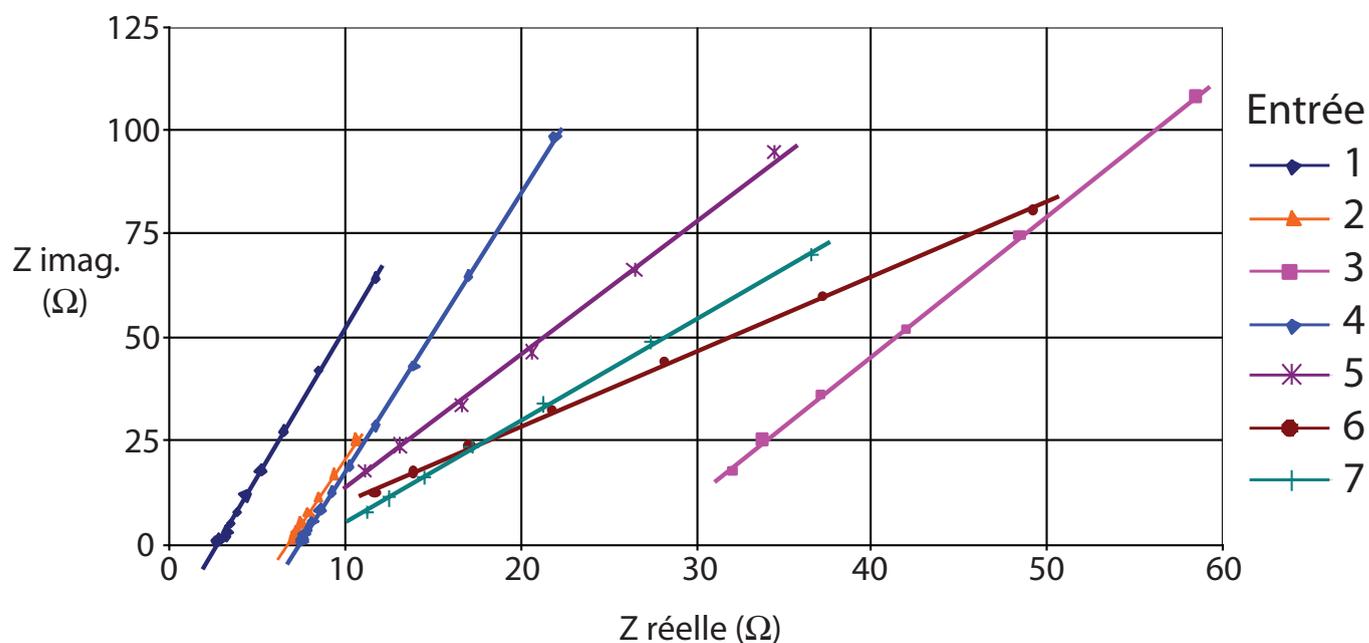
conductivité σ de la membrane selon l'équation (II.2).

4.2 Résultats obtenus

Les conductivités ioniques de quelques membranes réticulées par le DIB (structure **4**) et par 'Click Chemistry' (structure **12**) ont été calculées selon la méthode décrite précédemment. Les résultats sont présentés dans le tableau II.17.

Les valeurs de conductivité de toutes les membranes ont le même ordre de grandeur. L'étude des entrées 1 et 2, puis 3 et 4, montre que pour un même polymère, mais avec des membranes d'épaisseur différentes, la conductivité n'est pas la même. Toutefois, l'évolution de la conductivité ne semble pas être liée à l'épaisseur de la membrane. Un facteur plus important doit en être responsable. En effet, l'humidité relative de la membrane peut entraîner des variations importantes de la conductivité. Pour les membranes réticulées avec le DIB, plus la quantité de ce produit est importante, plus la conductivité augmente (entrées 2, 4 et 5). La meilleure conductivité est celle obtenue avec la membrane de cellulose **3** réticulée avec du DIB selon le protocole expliqué page ???. Cette manipulation difficile à reproduire a cependant permis d'obtenir une membrane à la CEI bonne et à la conductivité élevée. La seule

TABLE II.17 – Conductivité ionique de quelques membranes synthétisées



Entrée	Méthode de synthèse	Épaisseur ($\mu\text{m} \pm 10\%$)	Surface (cm^2)	Résistance calculée (Ω)	Conductivité à 25 °C ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1	4 DIB (1,3 éq.)	100	1	2,3	$4,3 \cdot 10^{-3}$
2	4 DIB (1,3 éq.)	200	3,2	6,5	$9,6 \cdot 10^{-4}$
3	4 DIB (1,4 éq.)	100	1,5	26	$2,5 \cdot 10^{-4}$
4	4 DIB (1,4 éq.)	200	4,35	7,3	$6,3 \cdot 10^{-4}$
5	4 DIB (1,5 éq.)	210	4,35	4,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$
6	4 DIB (0,5 éq.)	660	2,9	4,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$
7	12 (100 mg 10b + 50 mg 5)	400	2,9	7,9	$1,7 \cdot 10^{-3}$

membrane réticulée par 'Click chemistry' testée a montré une bonne conductivité également.

Toutes les conductivités obtenues sont de l'ordre de 10^{-3} S.cm⁻¹ à 25 °C. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues par d'autres membranes conductrices d'anions comme la FEP-g-PVBTMAOH (Fluoroéthylpropyl - poly (hydroxyde de vinylbenzyltriméthylammonium, $\sigma = 2.10^{-2}$ S.cm⁻¹)) ou la H55/DABCO/TEA (polyépichlorhydrine, $\sigma = 1.10^{-2}$ S.cm⁻¹). Même si les conductivités des membranes échangeuses d'anions synthétisées au cours de ce travail n'atteignent pas les valeurs des membranes déjà existantes, il est nécessaire de préciser qu'il s'agit là d'essais préliminaires. Les valeurs de conductivité dépendent de nombreux paramètres tels que l'humidité relative de la membrane et la température. Une étude conductimétrique plus poussée permettrait probablement de déterminer les conditions climatiques optimales pour lesquelles la conductivité est maximale. De plus, l'optimisation du procédé de réticulation des membranes pourrait encore améliorer leur comportement électrochimique.

Conclusion générale

Ce travail portant sur la réticulation de la cellulose avec pour finalité l'obtention de membranes conductrices ioniques a tout d'abord nécessité la réalisation de polymères fonctionnalisés à partir de la cellulose. Pour les polymères portant des fonctions ammoniums quaternaires, une méthode de purification spécifique a du être mise au point.

Ces polymères ont ensuite été employés pour la réticulation de la cellulose. Trois méthodes ont été étudiées. La méthode de réticulation de la cellulose tosylée **1** par le DABCO a l'avantage d'être la plus directe et a mené à des membranes plastiques résistantes mécaniquement. La faible tenue aux bases de ces premières structures a mené à l'étude d'une seconde méthode pour l'obtention de celluloses réticulées faisant intervenir un bras espaceur diiodé. La mise au point de cette voie de synthèse a débouché sur la production de structures réticulées dont la CEI est très encourageante. La tenue aux bases de ces membranes est encore insuffisante. En raison d'un protocole délicat à reproduire pour obtenir des résultats satisfaisants, cette méthode pourtant prometteuse a été abandonnée.

La dernière méthode de réticulation des celluloses cationiques investiguée au cours de ce travail implique l'utilisation d'une réaction de "Click Chemistry" : la cycloaddition de Huisgen catalysée par le cuivre (I). L'emploi de cette réaction pour la réticulation a nécessité la mise au point de polymères spécifiques azidés et alcynés, mais elle a apporté de nombreux avantages par rapport aux deux premières méthodes étudiées. Les conditions réactionnelles sont plus douces et plus faciles à mettre en oeuvre. La réticulation a lieu entre deux plaques de cuivre, sans activation préalable. Le montage employé a permis le contrôle facile de l'épaisseur des plastiques synthétisés. Il est donc très simple d'obtenir des membranes échangeuses anioniques par cette méthode reproductible. De plus, avec la mise au point des paramètres réactionnels, les membranes sont beaucoup plus résistantes que celles obtenues par les deux premières méthodes de réticulation. Enfin, avec l'emploi de polymères cationiques plus ou moins substitués, il est possible de contrôler facilement la CEI finale de la membrane. Cette étude aura permis d'obtenir des membranes solides même en milieu basique, avec des CEI assez élevées qui satisfont les exigences fixées au début du travail.

Une étude conductimétrique menée sur toutes les membranes synthétisées révèle des valeurs de conductivité très encourageantes pour des applications dans le domaine des piles à combustible.

Pour la première fois, des membranes échangeuses d'anions ont été synthétisées à partir de cellulose réticulée. Ces structures originales sont de bonnes candidates en tant que membranes pour piles à combustible et permettent de donner une bonne

valeur ajoutée à ce polysaccharide.

Afin de développer cette voie de synthèse de membranes conductrices anioniques, des études conductimétriques concernant les dernières membranes réticulées par "Click Chemistry" devront être menées. Une étude plus étendue des membranes par spectroscopie RMN du solide permettra de préciser la structure des polymères obtenus. Il serait intéressant également d'améliorer la CEI de ces dernières membranes tout en conservant leurs solidité dans les bases. Enfin, d'autres types de cellulose ayant des DP plus importants (ramie, lin...) pourraient être employés pour développer les propriétés mécaniques des membranes.

III

Partie expérimentale

1 Réactifs et Solvants

Les composés employés au cours des synthèses sont présentés sur le tableau [III.1](#) page [130](#) et sont employés tels quels. Le bromure de benzyle commercial est une solution à 80% dans du toluène ($d = 1,438$). Ce produit ainsi que le 1,4-diiodobutane, le bromure de propargyle, le bromure de benzyle et le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane sont conservés à 4 °C. Les plaques de cuivre ont pour dimensions : 150 mm \times 132 mm \times 1 mm. Le coton hydrophile employé pour les synthèses est du "coton hydrophile qualité chirurgicale" acheté en grande surface. Les solutions titrées Normadose® utilisées pour les dosages sont de l'acide chlorhydrique (0,1 mol.L⁻¹) et de l'hydroxyde de sodium (0,1 mol.L⁻¹). Les solvants sont utilisés sans purification préalable, sauf indication contraire.

TABLE III.1 – Liste des réactifs et solvants

Composé	n°CAS	Pureté	Origine
Chlorure de tosylo	98-59-9	98%	Alfa Aesar
Bromure de benzyle	100-39-0	98%	Aldrich
Bromure de propargyle	106-96-7	80%	Aldrich
Triéthylamine	121-44-8	99%	Acros
L-ascorbate de sodium	134-03-2	99%	Sigma
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane	280-57-9	97%	Acros
1,3-diiodopropane	627-31-6	99%	Aldrich
1,4-diiodobutane	628-21-7	99%+	Aldrich
Hydroxyde de potassium (pastilles)	1310-58-3	85%	Alfa Aesar
Hydroxyde de sodium (pastilles)	1310-73-2	98%	Fluka
11-bromoundécane-1-ol	1611-56-9	97%	Alfa Aesar
Acétate de cuivre(II) monohydrate	6046-93-1	99%	Prolabo
Plaques de cuivre	7440-50-8	–	–
Chlorure de lithium anhydre	7447-41-8	99%	Acros
Acide chlorhydrique	7647-01-0	37%	Fischer
Bromure de potassium	7758-02-3	99%+	Acros
Cellulose microcristalline (20 μ)	9004-34-6	–	Aldrich
1,8-diiodooctane	24772-63-2	98%	Aldrich
Azoture de sodium	26628-22-8	99%	Acros
Coton hydrophile	–	–	Commerce
Normadose®(HCl, NaOH)	–	–	Prolabo
Ethanol absolu	64-17-5	99,5%	VWR
Méthanol	67-56-1	Rectapur	VWR
Chloroforme	67-66-3	Pur	SDS
Diméthylsulfoxyde	67-68-5	99%+	Alfa Aesar
<i>N,N</i> -diméthylformamide	68-12-2	99%	Alfa Aesar
Ether diéthylique	69-29-7	Normapur	VWR
Dichlorométhane	75-09-2	Pur	SDS
<i>N,N</i> -diméthylacétamide	127-19-5	99%	Alfa Aesar
Acétate d'éthyle	141-78-6	Pur	Carlo Erba

2 Chromatographies

Les chromatographies sur couche mince analytiques ont été réalisées sur des plaques d'aluminium recouvertes de silice 60F₂₅₄ (Merck). Les révélateurs sont les suivants :

composés chromophores : Révélation sous lampe UV ($\lambda = 254$ nm).

composés bromés : Pulvérisation d'une solution de fluorescéine, puis d'un mélange eau oxygénée - acide sulfurique ; révélation sur plaque chauffante.

composés azidés : La plaque est trempée dans une solution de triphénylphosphine dans l'éther, puis dans une solution de ninhydrine dans un mélange de butanol - eau ; révélation sur plaque chauffante.

Les colonnes chromatographiques sont réalisées avec le Gel de silice 60 (15 – 40 μm) (VWR). Les colonnes sont équilibrées dans le système d'élution. Le composé à purifier est adsorbé sur Florisil® et introduit en tête de colonne. L'élution est accélérée en augmentant la pression interne avec de l'air comprimé (0,4 bars). L'éluant est fractionné afin de récupérer le produit désiré.

3 Mesures physiques

Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service Central d'Analyses du Centre National de la Recherche Scientifique de Vernaison.

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un appareil SPECTRUM 1000 FT-IR Spectrometer. Les pastilles sont préparées à partir de 2-3 mg d'échantillon broyés dans 120 mg de bromure de potassium. Pour les membranes, l'échantillon est d'abord congelé, broyé puis séché au dessiccateur avant d'être mélangé au bromure de potassium dans les mêmes proportions. Les nombres d'onde sont mesurés en cm^{-1} .

Les spectres RMN ont été réalisés au Service Commun de RMN de l'Université de Limoges par le Docteur Yves Champavier avec un appareil Bruker DPX400. Les fréquences d'acquisition utilisées sont 400,13 MHz pour la RMN¹H et 100,62 MHz pour la RMN¹³C. Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm par rapport au tétraméthylsilane.

4 Caractérisation des membranes

4.1 Capacité d'Echange Ionique

Les échantillons de membranes (≈ 100 mg) sont tout d'abord trempés dans une solution d'hydroxyde de potassium (2 mol.L^{-1}) pendant 3 jours. Les membranes sont ensuite rincées avec de l'eau distillée puis trempées dans 50 mL d'acide chlorhydrique ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de Normadose®). Au bout de 24 h on détermine la concentration en acide chlorhydrique par un dosage avec une solution d'hydroxyde de sodium ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de Normadose®). A l'issue de ce dosage, la membrane est séchée au dessiccateur sous vide en présence de pentoxyde de phosphore. On peut alors peser la masse de la membrane sèche*. La capacité d'échange ionique (CEI) est déterminée grâce à l'équation suivante :

$$CEI = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot (C_{\text{initiale}} - C_{\text{finale}})}{m_{\text{membrane sèche}}}$$

où $m_{\text{membrane sèche}}$ est la masse de la membrane sèche et C_{initiale} et C_{finale} les concentrations en acide avant et après le séjour de la membrane dans V_{HCl} d'acide chlorhydrique.

4.2 Conductimétrie

Les mesures de conductivité ionique des membranes ont été réalisées à Cergy par le Dr Christian Sarrazin à l'aide d'un Potentiostat Galvanostat Impédancemètre AUTOLAB PGSTA30. La membrane est placée entre deux électrodes bloquantes constituées par des plaques de verre recouvertes d'or. Une tension sinusoïdale de 10 mV, de fréquence variant entre 10 kHz et 0,1 Hz est appliquée à l'ensemble. A chaque fréquence appliquée, l'impédancemètre calcule automatiquement l'impé-

*. Cette pesée ne peut pas être réalisée avant le dosage, puisqu'une déshydratation de la membrane est irréversible et qu'une membrane déshydratée ne laisse pas passer les ions. Le dosage serait donc totalement faussé.

dance en fonction de l'intensité mesurée et trace dans le plan complexe le point correspondant. La résistance de la membrane est déterminée par extrapolation de la droite résultante sur l'axe des réels.

La conductivité est alors déterminée par la loi :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{b}{S}$$

où R est la résistance de la membrane, b son épaisseur et S la surface de la membrane en contact avec les électrodes.

5 Synthèses

5.1 Préparation des solutions de cellulose

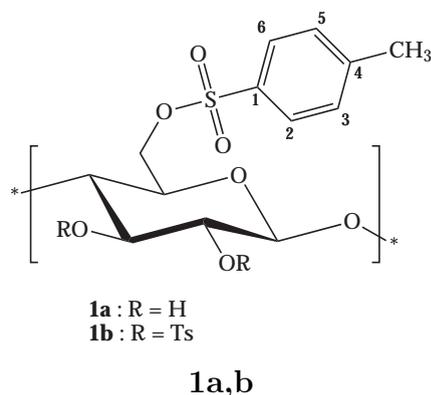
5.1.1 Cellulose microcristalline

La cellulose microcristalline (10 g) est d'abord lavée avec 100 mL de solvant pendant 30 min puis filtrée sur fritté (porosité 3). Ce traitement est effectué trois fois avec du méthanol et trois fois avec du DMAc. Après la dernière filtration, la cellulose est mise en suspension dans une solution de 35 g de chlorure de lithium dans 500 mL de DMAc sous agitation à 70°C. Le chauffage est maintenu 2 h puis est coupé. La suspension revient lentement à température ambiante en 12 h. On obtient une solution homogène de cellulose de concentration 20 g.L⁻¹.

5.1.2 Coton

Le coton (4 g) est d'abord émiétté puis mercerisé avec 800 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 15% à 6 °C. Après 3 h d'agitation, le milieu est neutralisé avec de l'acide acétique glacial, puis le coton est lavé à grande eau (≈ 10 L). Il est ensuite lavé avec 400 mL de solvant pendant une semaine puis filtré sur fritté, ce traitement est effectué trois fois avec du méthanol et trois fois avec du DMAc. Après la dernière filtration, le coton est émiétté et mis en suspension dans une solution de 35 g de chlorure de lithium dans 500 mL de DMAc sous agitation à 70 °C. Le chauffage est maintenu 24 h puis il est coupé et la suspension revient lentement à température ambiante pendant 12 h. On obtient une solution homogène de cellulose de concentration 8 g.L⁻¹.

5.2 Cellulose tosylée



Cellulose microcristalline 500 mL de la solution de cellulose à 20 g.L^{-1} (10 g, 62 mmol) et 80 mL de triéthylamine (567 mmol, 9,1 éq.) sont introduits dans un ballon de 1 L. La température est maintenue à $6 \text{ }^\circ\text{C}$ avec un bain de glace. Sous courant d'argon, le chlorure de *p*-toluènesulfonyle est ajouté (64,730 g, 340 mmol, 5,5 éq.), puis le mélange réactionnel est laissé à $6 \text{ }^\circ\text{C}$ sous agitation, sous courant d'argon. Au bout de 2 h, le ballon est mis au réfrigérateur pendant la nuit ($4 \text{ }^\circ\text{C}$, sous atmosphère d'argon et sans agitation). Le mélange est enfin précipité dans 1,5 L d'eau glacée sous agitation, lavé et filtré trois fois dans 1,5 L d'eau, une fois dans 500 mL d'éthanol et une dernière fois dans 500 mL d'éthanol à reflux. Après une dernière filtration, le produit est mis au dessiccateur sous vide à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ en présence de pentoxyde de phosphore. Une poudre blanche électrostatique est recueillie. La masse obtenue est 27,627 g (rdt. massique = 276 %).

Coton Le procédé est très similaire à celui employé pour la cellulose microcristalline. 500 mL de la solution de coton à 8 g.L^{-1} (4 g, 25 mmol) et 35 mL de triéthylamine (248 mmol, 10 éq.) sont introduits dans un ballon de 1 L. A $6 \text{ }^\circ\text{C}$ sous courant d'argon, le chlorure de *p*-toluènesulfonyle est ajouté (25,89 g, 136 mmol, 5,5 éq.), puis le mélange réactionnel est laissé à $6 \text{ }^\circ\text{C}$ sous agitation, sous courant d'argon. Au bout de 2 h, le ballon est mis au réfrigérateur ($4 \text{ }^\circ\text{C}$, sous atmosphère d'argon et sans agitation) pendant la nuit. Le mélange est enfin précipité dans 1,5 L d'eau glacée sous agitation, puis lavé et séché selon le même protocole employé pour la cellulose microcristalline. On recueille 6,824 g de poudre blanche électrostatique (rdt. massique = 171 %).

Les degrés de substitution en groupements tosyloxy (DS_{Ts}) et chlorodéoxy (DS_{Cl}), ainsi que la masse molaire du polymère (M_{UAG}), sont calculés à partir de l'analyse

élémentaire en carbone, soufre et chlore.

$$DS_{Ts} = \%S/M_S \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}$$

$$DS_{Cl} = \%Cl/M_{Cl} \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}$$

$$M_{UAG} = 100 \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}$$

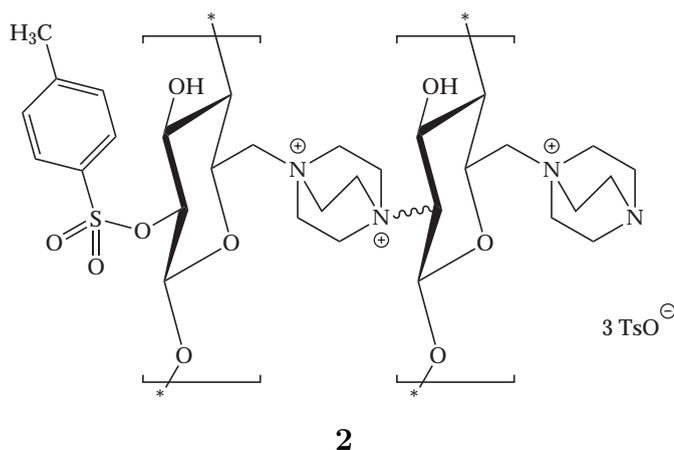
M_C , M_S , et M_{Cl} sont les masses atomiques du carbone, du soufre et du chlore, et $\%C$, $\%S$ et $\%Cl$ sont les teneurs obtenues par l'analyse pour ces éléments. Le calcul est détaillé en annexe (page 170). Les résultats sont présentés dans les tableaux II.1 et II.2 (pages 68 et 69).

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3522 (O–H), 3095 et 3068 (C_{arom} –H), 2925 et 2888 (C_{sp^3} –H), 1924, 1812, 1744, 1624, 1598, 1496 et 1455 ($C=C_{arom}$), 1363, 1193 et 1177 (SO_2 –O), 1310, 1294, 1097, 1056, 1020, 974, 934, 814 (C_{arom} –H hors plan), 792, 706, 669, 553.

RMN¹H (DMSO *d*6) : 7,78 : H_{2'-6'} ; 7,42 : H_{3'-5'} ; 5,5 - 3 : H squelette cellulose ; 2,40 : CH₃ tosylo.

RMN¹³C (DMSO *d*6) : 144,8 (q) : C4 Ts ; 132,0 (q) : C1 Ts ; 130,1 : C3-5 Ts ; 127,7 : C2-6 Ts ; 103,0 : C1 ; 60,0 – 80,0 : C2 à C6 ; 21,0 : CH₃ Ts.

5.3 Amination de la cellulose tosylée 1 et réticulation



Synthèse générale La cellulose tosylée **1b** (500 mg, 1,04 mmol) * et le DABCO sont dissous dans 10 mL de DMF, chauffés à 70 °C sous agitation magnétique. A la fin du temps fixé, la solution orangée est précipitée dans 100 mL d'acétate d'éthyle. Après décantation, le surnageant est éliminé et le précipité hygroscopique est immédiatement redissous dans 10 mL de DMF. Cette solution est répartie équitablement dans deux boîtes de Pétri (diamètre 8 cm). L'évaporation du solvant a lieu à l'air libre en plaçant ces moules dans un bain de sable à 40 °C.

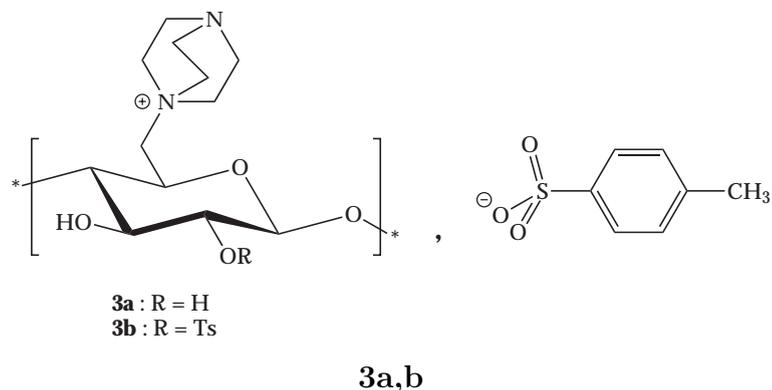
Une fois le solvant complètement évaporé, les boîtes de Pétri sont remplies d'eau savonneuse pour faciliter le démoulage. Les membranes décollées de leur moule sont ensuite conservées dans de l'eau distillée pour éviter qu'elles ne se dessèchent.

Traitement thermique L'échantillon de membrane est placé dans une boîte de Pétri (diamètre 3 cm). Le tout est introduit dans une enceinte métallique (diamètre 3,5 cm, profondeur 1,5 cm), sur une fine couche d'eau (2 mL). L'enceinte est ensuite fermée hermétiquement, puis placée à l'étuve à 100 °C pendant 5 h. La membrane traitée est ensuite conservée dans de l'eau distillée pour éviter un dessèchement.

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3436 (O–H), 3068 ($C_{\text{arom}}\text{--H}$), 2962 et 2894 ($C_{\text{sp}^3}\text{--H}$), 1636, 1598 et 1496 ($C=C_{\text{arom}}$), 1464 ($\text{CH}_2\text{--DABCO}$), 1364, 1192 et 1178 ($\text{SO}_2\text{--O}$), 1124, 1035, 1011, 818, 687, 570.

*. Pour une valeur initiale de $DS_{Ts} = 2$

5.4 Cellulose aminée



Dans un ballon à fond rond de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, la cellulose tosylée **1** (10 g, 21 mmol) * et le DABCO (23,87 g, 213 mmol, 10 éq.) sont introduits puis dissous avec 200 mL de DMF. Le mélange est chauffé à 70 °C sous agitation magnétique. La solution se teinte progressivement en orange. Au bout de 3 jours, la solution est précipitée dans 1,6 L d'acétate d'éthyle sous agitation vigoureuse. Le précipité cotonneux est lavé pendant 30 min, puis après décantation la phase liquide est éliminée et remplacée par 1,5 L d'acétate d'éthyle. Cette opération est répétée 4 fois avec 1,5 L d'acétate d'éthyle, puis 5 fois avec 1,5 L d'éther. Le solide est ensuite filtré sur fritté et séché au dessiccateur sous vide à 40 °C en présence de pentoxyde de phosphore. On obtient 12,95 g d'une poudre jaune pâle et hygroscopique (rdt. massique = 130 %). Le produit est conservé au dessiccateur.

Les degrés de substitution en DABCO (DS_{DABCO}) et entités tosylées (DS_{Ts+TsO^-}), ainsi que la masse molaire du polymère (M_{UAG}), sont calculés à partir de l'analyse élémentaire en carbone, soufre et azote.

$$DS_{DABCO} = \frac{\%N/M_N}{2} \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S - 3 \%N/M_N}$$

$$DS_{Ts+TsO^-} = \%S/M_S \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S - 3 \%N/M_N}$$

$$M_{UAG} = 100 \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S - 3 \%N/M_N}$$

M_C , M_S , et M_N sont les masses atomiques du carbone, du soufre et de l'azote, et $\%C$, $\%S$ et $\%N$ sont les teneurs obtenues par l'analyse pour ces éléments. Le calcul

*, Pour une valeur initiale de $DS_{Ts} = 2$

est détaillé en annexe (page 171). Les résultats sont présentés dans le tableau II.5 (page 80).

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3436 (O–H), 3068 (C_{arom} –H), 2962 et 2894 (C_{sp^3} –H), 1636, 1598 et 1496 ($C=C_{arom}$), 1464 (CH_2 – DABCO), 1364, 1192 et 1178 (SO_2 –O), 1124, 1035, 1011, 818, 687, 570.

RMN¹H (DMSO-*d*₆) : 7,81 (s. él.) : H_{2–6} Ts ; 7,54 (d, $J = 7,6$ Hz) : H_{2–6} TsO[–] ; 7,45 (s. él.) : H_{3–5} Ts ; 7,14 (d, $J = 8,0$ Hz) : H_{3–5} TsO[–] ; 5,5 - 3 : H squelette cellulose ; 3,50 (s. él.) : H αN^+ DABCO fixé ; 3,04 (s. él.) : H αN terminal DABCO fixé ; 2,99 (s) : H DABCO résiduel ; 2,42 (s. él.) : CH₃ Ts ; 2,29 (s) : CH₃ TsO[–].

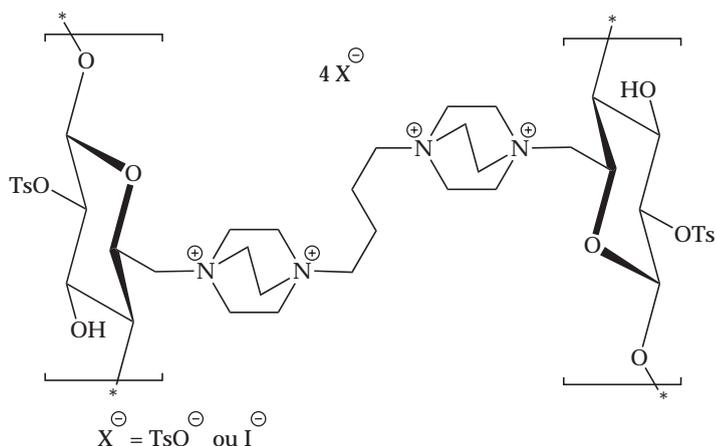
La RMN¹H de la cellulose aminée **3** permet de calculer une valeur approchée du DS_{DABCO} avec la formule :

$$DS_{DABCO_3} = DS_{Ts_1} \cdot \frac{A_{7,14}}{A_{7,14} + A_{7,81}}$$

où $A_{7,14}$ et $A_{7,81}$ correspondent à l'intégration des pics à $\delta = 7,14$ ppm et à $\delta = 7,81$ ppm, et DS_{Ts_1} au DS_{Ts} du réactif de départ, la cellulose tosylée **1**.

RMN¹³C (DMSO-*d*₆) : 145,1 (q) : C4 TsO[–] ; 145,0 : C4 Ts ; 138,0 (q) : C1 TsO[–] ; 129,7 : C3-5 Ts ; 128,2 : C3-5 TsO[–] ; 127,7 : C2-6 Ts ; 125,4 : C2-6 TsO[–] ; 60 – 100 : C1 à C6 ; 53,0 : C–N⁺ DABCO ; 44,6 : C–N terminal DABCO ; 44,3 : C–N DABCO résiduel ; 21,1 : CH₃ Ts ; 20,7 : CH₃ TsO[–].

5.5 Membranes 4 réticulées par le diiodobutane



4

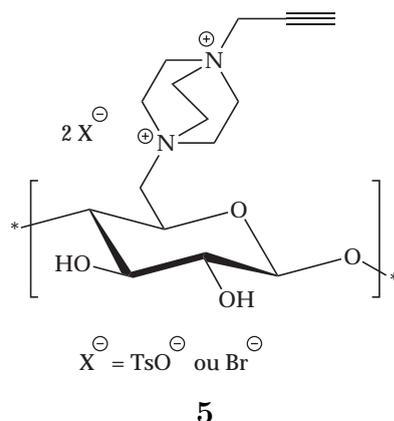
La cellulose aminée **3b** (380 mg, 0,63 mmol UAG, 0,75 mmol DABCO) * est d'abord dissoute dans 10 mL de DMF. Le diiodobutane prélevé à la seringue est ensuite ajouté au mélange (0,1 mL de DIB (0,76 mmol) correspondent à 1 éq. par DABCO). Le tout est laissé à température ambiante sous agitation magnétique pendant 30 min. La solution est ensuite coulée dans une boîte de Pétri (diamètre 8 cm). L'évaporation du solvant a lieu à l'air libre en plaçant la boîte de Pétri dans un bain de sable à 40 °C.

Une fois le solvant complètement évaporé, la boîte de Pétri est remplie d'eau savonneuse pour faciliter le démoulage. La membrane décollée de son moule est ensuite conservée dans de l'eau distillée pour éviter qu'elle ne se dessèche.

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3496 (O-H), 3032 ($C_{arom}-H$), 2963 et 2925 ($C_{sp^3}-H$), 1636, 1598 et 1495 ($C=C_{arom}$), 1464 (CH_2 - DABCO), 1361, 1190 et 1176 (SO_2-O), 1047, 911, 836, 688,

*, Pour une valeur initiale de $DS_{DABCO} = 1,2$ et un $DS_{Ts} = 2$

5.6 Cellulose aminée et propargylée



Dans un ballon de 25 mL à fond rond surmonté d'un réfrigérant, la cellulose aminée **3a** (3,002 g, 6,254 mmol) * est dissoute avec 15 mL de DMSO à 70 °C sous agitation. La coloration du milieu devient progressivement orange. A cette solution on ajoute le bromure de propargyle (1,15 mL, 10,324 mmol, 1,7 éq.) et le milieu est laissé sous agitation à 70 °C pendant 3 jours. La solution visqueuse obtenue est diluée par ajout de 25 mL de DMSO, puis le contenu du ballon est précipité dans 400 mL d'acétate d'éthyle sous agitation. Le solide est lavé pendant 30 min, puis après décantation et élimination de la phase liquide, on ajoute 400 mL d'acétate d'éthyle. Cette opération est répétée 4 fois avec 400 mL d'acétate d'éthyle, puis 5 fois avec 400 mL d'éther. Le solide est ensuite filtré sur fritté et séché au dessiccateur sous vide à 40 °C en présence de pentoxyde de phosphore. La fine poudre marron clair recueillie est peu hygroscopique, elle est conservée dans un récipient sec. La masse finale de produit obtenue est 3,783 g (rdt. massique = 126 %).

Les degrés de substitution en propargyle (DS_{prop}) et entités tosylées (DS_{Ts+TsO^-}), ainsi que la masse molaire du polymère (M_{UAG}), sont calculés à partir de l'analyse élémentaire en carbone, soufre et azote et du DS_{DABCO} initial. Le produit est préalablement dialysé en présence de NaCl.

*. Pour un $DS_{DABCO} = 1,0$

$$DS_{Prop} = \frac{\%C/M_C - 7 \%S/M_S - 3 \%N/M_N}{3} \cdot \frac{2 DS_{DABCO}}{\%N/M_N} - 2$$

$$DS_{Ts+TsO^-} = \%S/M_S \cdot \frac{2 DS_{DABCO}}{\%N/M_N}$$

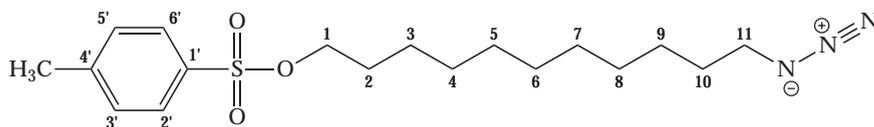
$$M_{UAG} = 100 \cdot \frac{2 DS_{DABCO}}{\%N/M_N}$$

M_C , M_S , et M_N sont les masses atomiques du carbone, du soufre et de l'azote, et $\%C$, $\%S$ et $\%N$ sont les teneurs obtenues par l'analyse pour ces éléments. Le calcul est détaillé en annexe (page 172). Les résultats sont présentés dans les tableaux II.8 (page 94).

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3432 (O–H), 3018 (C_{arom} –H), 2930 (C_{sp^3} –H), 2131 (C_{sp} –H), 1636, 1598 et 1496 ($C=C_{arom}$), 1467 (CH_2 – DABCO), 1363 et 1177 (SO_2 –O), 1124, 1034, 1010, 848, 818, 686, 569.

RMN¹H (DMSO-*d*6 + D₂O) : 4,7 – 3,0 :, H squelette cellulose ; 3,40 :, H DABCO.

5.7 4-méthylbenzènesulfonate de 11-azidoundécyle



6

Dans un ballon de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, 6,473 g d'azoture de sodium (99 mmol, 5 éq.) sont dissous dans un mélange de 200 mL de DMF et 20 mL d'eau. La solution est portée à 90 °C. Le 11-bromoundécanol (5,002 g, 20 mmol, 1 éq.) est ensuite ajouté, et le mélange réactionnel est laissé à 90 °C sous agitation pendant une semaine. Après une première extraction avec 100 mL de dichlorométhane, le solvant est évaporé jusqu'à obtenir un sirop et remplacé par 200 mL d'eau. Après trois extractions avec 50 mL de dichlorométhane, la phase organique est évaporée à sec.

Le sirop marron obtenu est repris dans 50 mL de chloroforme et introduit dans un ballon de 250 mL avec 8,6 mL de triéthylamine (61 mmol, 3 éq.). Le ballon est conditionné sous argon, et plongé dans un bain d'eau froide (4 - 8 °C). Le chlorure de tosylo (5,693 g, 30 mmol, 1,5 éq.) est ensuite ajouté sous courant d'argon. Le mélange est laissé sous agitation et sous argon dans de l'eau froide (jusqu'à 12 °C). Au bout de 15 min, le mélange s'épaissit. 10 mL de chloroforme sont alors ajoutés pour avoir à nouveau une solution homogène. Au bout de 24 h, la même procédure est effectuée pour les mêmes raisons.

Après 48 h de réaction, tout le chlorure de tosylo ayant disparu, la réaction est arrêtée par ajout de 100 mL d'éther anhydre et de 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹. Le contenu du ballon est alors transféré dans une ampoule à décanter contenant 200 mL d'éther anhydre. L'ampoule contient alors une phase aqueuse surmontée d'une phase étherée. Cette phase organique est lavée quatre fois une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹ et deux fois avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium avant d'être séchée sur du sulfate de magnésium et évaporée à sec. On obtient 7,841 g d'un sirop jaune (Rdt_{brut} = 107%).

Ce produit brut peut être ensuite purifié de deux façons :

sur colonne de silice : (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle, 8 / 2). On obtient 5,286 g de produit pur sous forme d'un liquide épais (Rdt_{purification} = 67%, Rdt_{global} = 72%).

recristallisation à froid : 3 g de produit brut sont congelés (-25 °C), puis dissous dans le minimum d'éthanol à température ambiante (≈ 30 mL). Le produit

recristallise à $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est ensuite filtré sur un fritté froid (porosité 3) et rincé avec le minimum d'éthanol à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les 1,811 g de produit pur obtenu deviennent un liquide épais à température ambiante ($\text{Rdt}_{\text{purification}} = 60\%$, $\text{Rdt}_{\text{global extrapolé}} = 65\%$).

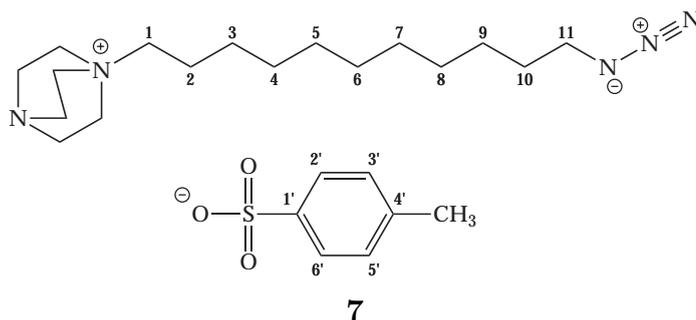
$R_f = 0,62$ (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle, 80 / 20)

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3066 et 3033 ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$), 2928 et 2855 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2095 (N_3), 1921, 1807, 1724, 1654, 1599 et 1496 ($\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1291, 1258, 1362, 1189 et 1177 ($\text{SO}_2\text{-O}$), 1098, 1020, 960, 815, 780, 725, 688, 665, 576, 555, 493.

RMN¹H (CDCl_3) : 7,79 (d, 2H, $J = 8,2\text{ Hz}$) : $\text{H}_{2'-6'}$, 7,34 (d, 2H, $J = 8,1\text{ Hz}$) : $\text{H}_{3'-5'}$, 4,02 (t, 2H, $J = 6,5\text{ Hz}$) : H_1 , 3,25 (t, 2H, $J = 7,0\text{ Hz}$) : H_{11} , 2,45 (s, 3H) : CH_3 tosyle, 1,64 (m, 2H) : H_2 , 1,59 (m, 2H) : H_{10} , 1,37 - 1,20 (m, 14H) : H_{3-9} .

RMN¹³C (CDCl_3) : 144,6 (q) : $\text{C}_{4'}$; 133,3 (q) : $\text{C}_{1'}$; 129,8 : $\text{C}_{3'-5'}$; 127,9 : $\text{C}_{2'-6'}$; 70,7 : C_1 ; 51,5 : C_{11} ; 29,4 - 28,8 : C_{4-8} ; 28,9 : C_{10} ; 28,8 : C_2 ; 26,7 : C_9 ; 25,3 : C_3 ; 21,6 : CH_3 .

5.8 4-méthylbenzènesulfonate de 1-(11-azidoundécyl)-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-ium



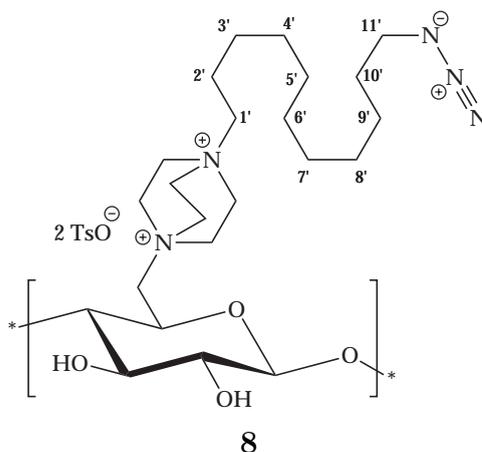
Le DABCO (571 mg, 5,090 mmol, 5 éq.), puis le 4-méthylbenzènesulfonate de 11-azidoundécyle (372 mg, 1,012 mmol, 1 éq.) sont introduits dans un tube à hémolyse. Les deux produits sont dissous avec 3,6 g d'acétate d'éthyle. Le tube est bouché, puis la solution est chauffée à 40 °C sous agitation magnétique pendant 3 jours. Le contenu du tube est précipité dans 100 mL d'éther anhydre sous agitation. Le produit est décanté, la phase liquide est éliminée et remplacée par 100 mL d'éther. Cette opération est répétée 5 fois. Le solide obtenu est ensuite filtré sur fritté. La filtration achevée, le produit est dissous dans de l'acétone, le fritté est rincé avec de l'acétone, puis l'acétone est évaporée à sec. Le produit obtenu est un solide blanc, gras et très hygroscopique. La masse recueillie en fin de réaction est de 460 mg (Rdt = 95%). La RMN n'a révélé aucune impureté dans le produit brut.

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3064 et 3034 ($C_{arom}-H$), 2929 et 2855 ($C_{sp^3}-H$), 2095 (N_3), 1922, 1804, 1722, 1654, 1599 et 1496 ($C=C_{arom}$), 1466 (CH_2 -DABCO), 1291, 1258, 1363, 1190 et 1177 (SO_2-O), 1097, 1027, 965, 815, 780, 725, 688, 665, 576, 555, 493.

RMN¹H (DMSO-*d*₆) : 7,48 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz) : H_{2-6} TsO⁻, 7,11 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz) : H_{3-5} TsO⁻, 3,31 (t, 2H, $J = 6,8$ Hz) : H_{11} , 3,24 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz) : $H_{\alpha N^+}$ DABCO, 3,14 (m, 2H) : H_1 , 3,00 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz) : $H_{\alpha N}$ terminal DABCO, 2,29 (s, 3H) : CH_3 TsO⁻, 1,62 (m, 2H) : H_2 , 1,52 (quint., 2H, $J = 7,0$ Hz) : H_{10} , 1,26 (m, 14H) : H_{3-9} .

RMN¹³C (DMSO) : 145,8 (q) : C_4 TsO⁻, 137,5 (q) : C_1 TsO⁻, 128,0 : C_{3-5} TsO⁻, 125,5 : C_{2-6} TsO⁻, 63,2 : C_{11} , 51,5 : $C-N^+$ DABCO, 50,6 : C_{11} , 44,7 : $C-N$ terminal DABCO, 28,9 – 20,8 : C_2 à C_{10} et CH_3 TsO⁻.

5.9 Cellulose aminée portant un bras ω -azidoundécyle



Dans un ballon de 25 mL à fond rond, la cellulose aminée **3a** (2,999 g, 6,248 mmol)* est dissoute avec 15 mL de DMSO à 70 °C sous agitation. Le 4-méthylbenzènesulfonate de 11-azidoundécyle est ajouté (957 mg, 2,604 mmol, 0,4 éq.) et le mélange est laissé sous agitation à 70 °C pendant 3 jours. La solution visqueuse obtenue est diluée par ajout de 25 mL de DMSO, puis le contenu du ballon est précipité dans 400 mL d'acétate d'éthyle sous agitation. Le solide est lavé pendant 30 min, puis après décantation et élimination de la phase liquide, on ajoute 400 mL d'acétate d'éthyle. Cette opération est répétée 4 fois avec 400 mL d'acétate d'éthyle, puis 5 fois avec 400 mL d'éther. Le solide est ensuite filtré sur fritté et séché au dessiccateur sous vide à 40 °C en présence de pentoxyde de phosphore. 3,176 g de produit final sont recueillis (Rdt massique = 106%). La poudre obtenue est très légère et couleur crème, elle est conservée dans un récipient sec.

Les degrés de substitution en bras azidé (DS_{N_3}) et tosylates (DS_{Ts+TsO^-}), ainsi que la masse molaire du polymère (M_{UAG}), sont calculés à partir de l'analyse élémentaire en carbone, soufre et azote et du DS_{DABCO} initial. Le produit est préalablement dialysé en présence de NaCl.

*, Pour un $DS_{DABCO} = 1,0$

$$DS_{N_3} = \frac{\%N/M_N}{3} \cdot \frac{18 - 4 DS_{DABCO}}{3 \%C/M_C - 21 \%S/M_S - 11 \%N/M_N} - \frac{2}{3} \cdot DS_{DABCO}$$

$$DS_{Ts+TsO^-} = \%S/M_S \cdot \frac{18 - 4 DS_{DABCO}}{3 \%C/M_C - 21 \%S/M_S - 11 \%N/M_N}$$

$$M_{UAG} = 100 \cdot \frac{18 - 4 DS_{DABCO}}{3 \%C/M_C - 21 \%S/M_S - 11 \%N/M_N}$$

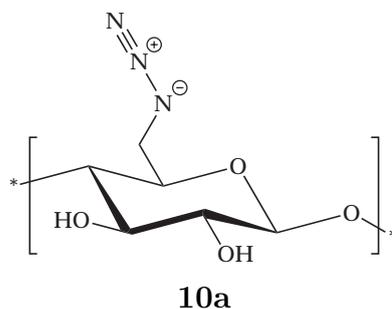
M_C , M_S , et M_N sont les masses atomiques du carbone, du soufre et de l'azote, et $\%C$, $\%S$ et $\%N$ sont les teneurs obtenues par l'analyse pour ces éléments. Le calcul est détaillé en annexe (page 173). Les résultats sont présentés dans le tableau II.9 (page 99).

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3436 (O-H), 3026 (C_{arom} -H), 2926 et 2855 (C_{sp^3} -H), 2096 (N_3), 1652, 1598 et 1496 ($C=C_{arom}$), 1467 (CH_2 - DABCO), 1369 et 1192 (SO_2 -O), 1123, 1034, 1011, 818, 684, 569.

RMN¹H (D_2O) : 4,6 - 2,5 (m) : H squelette cellulosique, 3,65 (m) : H DABCO, 3,35 (t, $J = 6,7$ Hz) : H_{11} , 3,26 (m) : H_1 , 1,85 (m, 2H) : H_2 , 1,63 (q, 2H, $J = 6,6$ Hz) : H_{10} , 1,33 (m, 14H) : H_{3-9} .

RMN¹³C (D_2O) : 102,8 : C1, 60 - 78 : C2 à C6 et C1 bras, 53,9 : C-N⁺ DABCO disubstitué, 53,0 : C-N⁺-C6 DABCO monosubstitué, 51,7 : C11 bras, 44,6 : C-N terminal DABCO monosubstitué, 26,4 - 28,9 : C2 à C10 bras.

5.10 Cellulose azidée



Dans un ballon de 500 mL à fond rond surmonté d'un réfrigérant, la cellulose tosylée **1a** (10 g, 40 mmol) * et l'azoture de sodium (5,821 g, 90 mmol, 1,25 éq.) sont dissous dans 200 mL de DMAc. Le mélange sous agitation magnétique est porté à 100 °C pendant 2 h, puis laissé à 70 °C pendant 3 jours. La solution jaune pâle est précipitée doucement dans 1,4 L d'eau glacée sous agitation vigoureuse. Le précipité filtré sous vide et lavé 5 fois dans 1,5 l d'eau, 2 fois dans 800 mL d'éthanol et une fois dans 800 mL d'éthanol à reflux. Le solide blanc recueilli est enfin séché au dessiccateur sous vide à 40 °C en présence de pentoxyde de phosphore. 5,467 g d'une fine poudre blanche sont ainsi obtenus (Rdt massique = 55 %).

Les degrés de substitution en groupements tosyloxy restants (DS_{Ts}) et azidodéoxy (DS_{N_3}), ainsi que la masse molaire du polymère (M_{UAG}), sont calculés à partir de l'analyse élémentaire en carbone, soufre et azote.

$$DS_{N_3} = \frac{\%N/M_N}{3} \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}$$

$$DS_{Ts} = \%S/M_S \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}$$

$$M_{UAG} = 100 \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}$$

M_C , M_S , et M_N sont les masses atomiques du carbone, du soufre et de l'azote, et $\%C$, $\%S$ et $\%N$ sont les teneurs obtenues par l'analyse pour ces éléments. Le calcul est détaillé en annexe (page 174). Les résultats sont présentés dans le tableau II.10 (page 103).

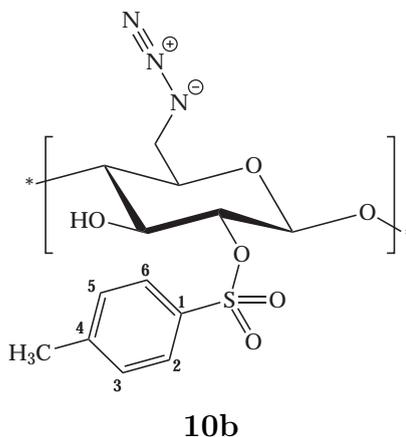
*, Pour une valeur initiale de $DS_{Ts} = 0,6$

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3480 (O-H), 3068 ($\text{C}_{arom}\text{-H}$), 2925 ($\text{C}_{sp^3}\text{-H}$), 2109 (N_3), 1740, 1633, 1598, 1496 et 1444 ($\text{C}=\text{C}_{arom}$), 1369, 1192 et 1178 ($\text{SO}_2\text{-O}$), 1288 (N_3), 1067, 885, 832, 815, 670, 626, 553.

RMN¹H (DMSO-*d*₆) : 7,79 : H₂₋₆ Ts ; 7,46 : H₃₋₅ Ts ; 5,5 - 3 : H₁ à H₆ ; 2,04 : CH₃ Ts.

RMN¹³C (DMSO-*d*₆) : 102,0 : C1 ; 79,3 - 60,0 : C2 à C5 ; 50,6 : C6.

5.11 Cellulose azidée et tosylée



Dans un ballon de 500 mL à fond rond surmonté d'un réfrigérant, la cellulose tosylée **1b** (10 g, 26 mmol)* et l'azoture de sodium (16,60 g, 255 mmol, 10 éq.)* sont dissous dans 200 mL de DMAc. Le mélange sous agitation magnétique est porté à 100 °C pendant 2 h, puis laissé à 70 °C pendant 3 jours. La solution jaune pâle est ensuite précipitée doucement dans 1,4 L d'eau glacée sous agitation vigoureuse. Le précipité filtré sous vide et lavé. Cette opération est réalisée 5 fois dans 1,5 l d'eau, 2 fois dans 800 mL d'éthanol et une fois dans 800 mL d'éthanol à reflux. Le solide blanc recueilli est enfin séché au dessiccateur sous vide à 40 °C en présence de pentoxyde de phosphore. Une fine poudre blanche est obtenue. La masse finale de produit est 4,94 g (Rdt. massique = 49 %).

Les degrés de substitution en groupements tosyloxy (DS_{Ts}) et azido (DS_{N_3}), ainsi que la masse molaire du polymère (M_{UAG}), sont calculés à partir de l'analyse élémentaire en carbone, soufre et azote.

$$DS_{N_3} = \frac{\%N/M_N}{3} \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}$$

$$DS_{Ts} = \%S/M_S \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}$$

$$M_{UAG} = 100 \cdot \frac{6}{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}$$

M_C , M_S , et M_N sont les masses atomiques du carbone, du soufre et de l'azote, et $\%C$, $\%S$ et $\%N$ sont les teneurs obtenues par l'analyse pour ces éléments. Le calcul

*. Pour une valeur initiale de $DS_{Ts} = 1,6$

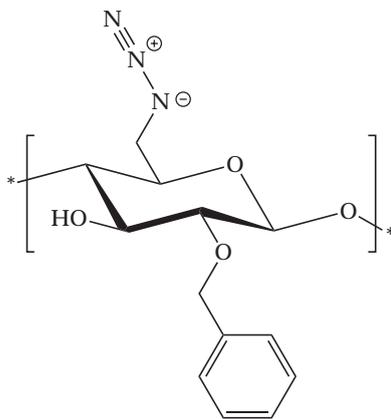
est détaillé en annexe (page 174). Les résultats sont présentés dans le tableau II.11 (page 106).

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3480 (O–H), 3068 ($\text{C}_{arom}\text{--H}$), 2925 ($\text{C}_{sp^3}\text{--H}$), 2109 (N_3), 1740, 1633, 1598, 1496 et 1444 ($\text{C}=\text{C}_{arom}$), 1369, 1192 et 1178 ($\text{SO}_2\text{--O}$), 1288 (N_3), 1067, 885, 832, 815, 670, 626, 553.

RMN¹H (DMSO-*d*₆) : 7,79 : H₂₋₆ Ts ; 7,46 : H₃₋₅ Ts ; 5,5 - 3 : H₁ à H₆ ; 2,04 : CH₃ Ts.

RMN¹³C (DMSO-*d*₆) : 102,0 : C1 ; 79,3 – 60,0 : C2 à C5 ; 50,6 : C6.

5.12 Cellulose azidée et benzylée



10c

La cellulose azidée **10a** (1,500 g, 6,944 mmol) * est dissoute dans 75 mL de DMAc dans un ballon de 250 mL sous argon. Les pastilles de soude (8,210 g, 205,250 mmol, 30 éq.) sont broyées finement et ajoutées sous courant d'argon. Le mélange hétérogène obtenu est agité à température ambiante sous courant d'argon. Après 30 min d'agitation, le mélange a épaissi. Le bromure de benzyle (25 mL, 210,197 mmol, 30 éq.) est ajouté, le mélange est encore agité 20 min, puis chauffé à 65 °C toujours sous courant d'argon. 1 h après l'addition de bromure de benzyle, un second ajout est réalisé (4,7 mL, 39,517 mmol, 5,7 éq.). 5 h après la première addition de bromure de benzyle, la solution est beaucoup moins visqueuse et un solide blanc est apparu au fond du ballon. Le chauffage est arrêté et le contenu du ballon est précipité dans 1 L d'un mélange glacé (6 °C) de méthanol / eau (8 / 2) sous agitation. Un fin précipité blanc est apparu. Après avoir décanté une nuit au réfrigérateur, le surnageant du mélange est éliminé. Le précipité est alors lavé 1 L de MeOH / H₂O (8 / 2), puis après avoir laissé décanter, le surnageant est éliminé. Cette opération est répétée encore une fois, puis le précipité est filtré sur entonnoir Büchner, lavé à l'éthanol, filtré sur fritté (por. 3) et enfin séché au dessiccateur en présence de pentoxyde de phosphore. 2,248 d'une poudre blanche granuleuse sont obtenus (Rdt. massique = 150 %).

Les degrés de substitution en benzyle (DS_{Bn}) et tosylo restants (DS_{Ts}), ainsi que la masse molaire du polymère (M_{UAG}), sont calculés à partir de l'analyse élémentaire en carbone, soufre et azote et du DS_{N_3} initial.

*. Pour un DS_{N_3} initial de 0,8.

$$DS_{Bn} = \frac{\%C/M_C - 7 \%S/M_S}{7} \cdot \frac{3 DS_{N_3}}{\%N/M_N} - \frac{6}{7}$$

$$DS_{Ts} = \%S/M_S \cdot \frac{3 DS_{N_3}}{\%N/M_N}$$

$$M_{UAG} = 100 \cdot \frac{3 DS_{N_3}}{\%N/M_N}$$

M_C , M_S , et M_N sont les masses atomiques du carbone, du soufre et de l'azote, et $\%C$, $\%S$ et $\%N$ sont les teneurs obtenues par l'analyse pour ces éléments. Le calcul est détaillé en annexe (page 175). Les résultats sont présentés dans le tableau II.12 (page 107).

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3651 (O–H), 3088, 6063 et 3030 (C_{arom} –H), 2870 (C_{sp^3} –H), 2101 (N_3), 1875, 1811, 1750, 1712, 1670, 1606, 1586, 1497 et 1455 ($C=C_{arom}$), 1362 (SO_2 –O), 1284, 1210, 1071, 1028, 911, 734, 696, 552.

RMN¹H (DMSO *d*6) : 7,25 (m) : H aromatiques, 3 – 5 (m) : H squelette cellulosique.

RMN¹³C (DMSO *d*6) : 139,1 : C1 Bn ; 138,1 : C1 Bn ; 127 – 128 : C2 à C6 Bn ; 101,5 : C1 ; 72 – 81 : C2 à C5 ; 50,4 : C6.

5.13 Membranes 9, 11a,b,c et 12 réticulées par "Click Chemistry"

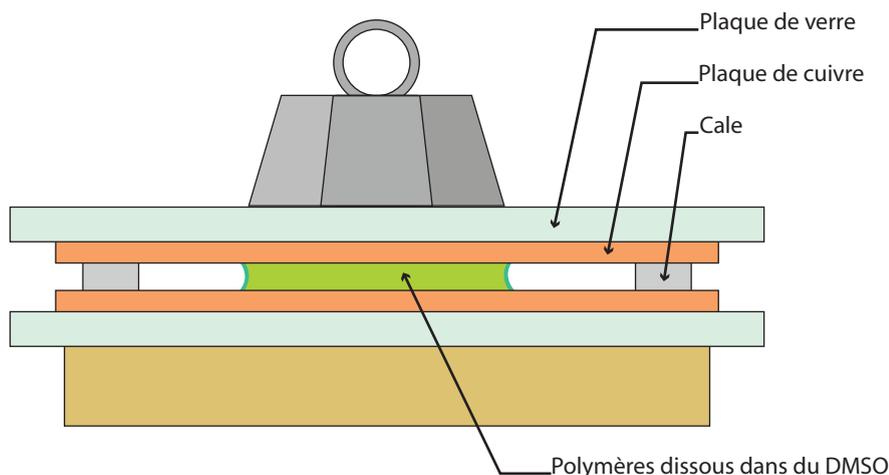


FIGURE III.1 – Montage : réticulation avec cuivre métallique

Le montage utilisé pour la réticulation est constitué de :

- deux **plaques de cuivre** qui catalysent la réticulation,
- deux **plaques de verre** qui empêchent les plaques de cuivre de se déformer,
- quatre **cales** d'épaisseur connue (entre 200 et 500 μm) qui permettent de maîtriser l'épaisseur et la planéité de la membrane à venir en imposant un écartement constant entre les plaques de cuivre,
- un **poids** qui va presser la solution de polymère jusqu'à l'épaisseur imposée par les cales,
- un **support** qui permet d'éviter la rupture des plaques de verre sous le poids appliqué.

Le polymère propargylé **5** et le (ou les) polymère(s) azidé(s) (**8**, **10a,b,c**) sont dissous dans du DMSO. La solution des polymères est d'abord coulée sur la plaque de cuivre inférieure puis recouverte par la plaque de cuivre supérieure et soumise à la pression du poids.

Après trois jours à température ambiante, les plaques de cuivre sont collées entre elles par le polymère. L'ensemble plaques - membrane est trempé dans l'eau plusieurs fois pour éliminer le maximum de DMSO, puis les plaques sont décollées doucement. La membrane obtenue est conservée dans de l'eau distillée afin d'éviter qu'elle ne se dessèche.

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3435 (O-H), 2925 ($\text{C}_{sp^3}\text{-H}$), 2110 (N_3), 1636, 1601 (C=N triazole), 1458 ($\text{CH}_2\text{-DABCO}$), 1447 (N=N triazole), 1374 et 1179 ($\text{SO}_2\text{-O}$), 1125, 1010, 843, 817, 686, 669, 568.

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] Grove, W. R. (1839) *Philosophical Magazine and Journal of Science* **14**, 127.
- [2] Bianco, P. (1998) De la pile de Volta à la conquête de l'espace, Publications de l'Université de Provence, .
- [3] Boudellal, M. (2007) La Pile à combustible : Structure - Fonctionnement - Applications, Dunod, .
- [4] Grove, W. R. (1842) *Philosophical Magazine and Journal of Science* **21**, 417.
- [5] Baur, E. (1921) *Helv. Chim. Acta* **4**, 325–333.
- [6] l'Association française de l'hydrogène Pourquoi l'hydrogène? (v 4.2) 02 2004.
- [7] Chalk, S. G. and Miller, J. F. (2006) *J. Power Sources* **159**, 73–80.
- [8] Ilic, D., Holl, K., Birke, P., Wöhrle, T., Birke-Salam, F., Perner, A., and Haug, P. (2006) *J. Power Sources* **155**, 72–76.
- [9] Chasnier, J. (29/08/2008) *La Tribune*.
- [10] Faraday, M. (1849) Experimental researches in electricity, volume **1**, Richard & John Edward Taylor, London second edition.
- [11] Chang, H., Joo, S. H., and Pak, C. (2007) *J. Mater. Chem.* **17**, 3078–3088.
- [12] Varigonda, S. and Kamat, M. (2006) *Comput. Chem. Eng.* **30**, 1735–1748.
- [13] McLean, G. F., Niet, T., Prince-Richard, S., and Djilali, N. (2002) *Int. J. Hydrogen Energ.* **27**, 507–526.
- [14] Gamburgzev, S., Petrov, K., and Appleby, A. J. (2002) *J. Appl. Electrochem.* **32**, 805–809.
- [15] Broers, G. H. J., Shenke, M., and Piepers, G. G. (1964) *Advanced Energy Conversion* **4(3)**, 131–136.

- [16] Cao, D., Sun, Y., and Wang, G. (2007) *J. Power Sources* **167**, 250–257.
- [17] Smedley, S. I. and Zhang, X. G. (2007) *J. Power Sources* **165**, 897–904.
- [18] Williams, M. C. (2007) *Fuel Cells* **7(1)**, 78–85.
- [19] Zhu, B. (2006) *Int. J. Energy Res.* **30**, 895–903.
- [20] Shi, Z., Luo, J. L., Wang, S., Sanger, A. L., and Chuang, K. T. (2008) *J. Power Sources* **176**, 122–127.
- [21] Tori, C., Baleztena, M., Peralta, C., Calzada, R., Jorge, E., Barsellini, D., Garaventta, G., Visintin, A., and Triaca, W. E. (2008) *Int. J. Hydrogen Energ.* **33**, 3588–3591.
- [22] Jagur-Grodzinski, J. (2007) *Polym. Adv. Technol.* **18**, 785–799.
- [23] Du, Z., Li, H., and Gu, T. (2007) *Biotechnol. Adv.* **25**, 464–482.
- [24] Pham, T. H., Rabaey, K., Aelterman, P., Clauwaert, P., Schamphelaire, L. D., Boon, N., and Verstraete, W. (2006) *Eng. Life Sci.* **6(3)**, 285–292.
- [25] Pecsok, R. L. (1953) *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2862–2864.
- [26] Kojima, Y. and Haga, T. (2003) *Int. J. Hydrogen Energ.* **28**, 989–993.
- [27] Wee, J. H. (2008) *J. Power Sources* **155**, 329–339.
- [28] Ponce de Leon, C., Walsh, F. C., Pletcher, D., Browning, D. J., and Lakeman, J. B. (2006) *J. Power Sources* **155**, 172–181.
- [29] Liu, B. H. and Li, Z. P. (2009) *J. Power Sources* **187**, 291–297.
- [30] Raman, R. K., Prashant, S. K., and Shukla, A. K. (2006) *J. Power Sources* **162**, 1073–1076.
- [31] Ma, J., Liu, Y., Liu, Y., Yan, Y., and Zhang, P. (2008) *Fuel Cells* **8(6)**, 394–398.
- [32] Lee, Y. M., Nam, S. Y., and Woo, D. J. (1997) *J. Membr. Sci.* **133**, 103–110.
- [33] Yue, Z., McEwen, I. J., and Cowie, J. M. G. (2002) *J. Mater. Chem.* **12**, 2281–2285.
- [34] Li, X., Liu, C., Lu, H., Zhao, C., Wang, Z., Xing, W., and Na, H. (2005) *J. Membr. Sci.* **255**, 149–155.

- [35] Kerres, J., Cui, W., and Junginger, M. (1998) *J. Membr. Sci.* **139**, 227–241.
- [36] Zagorodni, A. A., Kotova, D. L., and Selemenov, V. F. (2002) *React. Funct. Polym.* **53**, 157–171.
- [37] Choi, Y. J., Park, J. M., Yeon, K. H., and Moon, S. H. (2005) *J. Membr. Sci.* **250**, 295–304.
- [38] Agel, E., Bouet, J., and Fauvarque, J. F. (2001) *J. Power Sources* **101**, 267–274.
- [39] Lebrun, L., Follain, N., and Metayer, M. (2004) *Electrochim. Acta* **50**, 985–993.
- [40] Lu, S., Pan, J., Huang, A., Zhuang, L., and Lu, J. (2008) *PNAS* **105(52)**, 20611–20614.
- [41] Neagu, V., Bunia, I., and Pesca, I. (2000) *Polym. Degrad. Stabil.* **70**, 463–468.
- [42] Métayer, M. and M'Bareck, C. O. (1997) *React. Funct. Polym.* **33**, 311–321.
- [43] Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A. A. (2005) *J. Appl. Polym. Sci.* **95**, 1154–1163.
- [44] Monties, B., Catesson, A. M., Roland, J. C., Barnoud, F., Joselan, J. P., Tollier, M. T., Mercier, C., Thibaut, J. F., Metche, M., deLestang-Bremond, G., and Jaulin, G. (1980) *Les polymères végétaux*, Gauthier-Villars, Paris.
- [45] Preston, R. D. and Cornshaw, J. (1958) *Nature* **181**, 248–250.
- [46] Atalla, R. H., Whitmore, R. E., and Vanderhart, D. L. (1985) *Biopolymers* **24(2)**, 421–423.
- [47] Nakashima, K., Yamada, L., Satou, Y., Azuma, J. I., and Satoh, N. (2004) *Dev. Genes Evol.* **214**, 81–88.
- [48] Knill, C. J. and Kennedy, J. F. (2003) *Carbohydr. Polym.* **51**, 281–300.
- [49] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., and Wagenknecht, W. (1998) *Comprehensive Cellulose Chemistry*, volume **1**, Wiley, .
- [50] Irvine, J. C. and Soutar, C. W. (1920) *J. Chem. Soc.* **117**, 1489–1500.
- [51] Irvine, J. C. and Hirst, E. L. (1923) *J. Chem. Soc.* **123**, 518–532.
- [52] Haworth, W. N. and Hirst, E. L. (1921) *J. Chem. Soc.* **119**, 193–201.

- [53] Haworth, W. N., Hirst, E. L., and Thomas, H. A. (1930) *Nature* **126**, 438.
- [54] Staudinger, H. (1929) *Oesterr. Chem. Ztg.* **32**, 98–99.
- [55] Staudinger, H. and Daumiller, G. (1937) *Justus Liebig Ann. Chem.* **529**, 219.
- [56] Haworth, W. N. and Machemer, H. (1932) *J. Chem. Soc.* pp. 2270–2277.
- [57] Haworth, W. N. (1932) *Nature* **129**, 365.
- [58] Kroon-Batenburg, L. M. J., Kroon, J., and Nordholt, M. G. (1986) *Polym. Commun.* **27**, 290–292.
- [59] Hearle, J. W. S. (1958) *J. Polym. Sci.* **28**, 432.
- [60] Nishiyama, Y., Langan, P., and Chanzy, H. (2002) *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9074–9082.
- [61] Mercer, J. Improvements in the preparation of cotton and other fabrics and other fibrous materials Br. Patent (1850).
- [62] Cross, C. F., Bevan, B. T., and Beadle, C. (1893) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26**, 1096 & 2520.
- [63] Langan, P., Nishiyama, Y., and Chanzy, H. (1999) *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9940–9946.
- [64] Kim, N. H., Imai, T., Wada, M., and Sugiyama, J. (2006) *Biomacromolecules* **7**, 274–280.
- [65] Fredon, E., Granet, R., Zerrouki, R., Krausz, P., Saulnier, L., Thibault, J. F., Rosier, J. F., and Petit, C. (2002) *Carbohydr. Polym.* **49(1)**, 1–12.
- [66] Moine, C., Gloaguen, V., Gloaguen, J. M., Granet, R., and Krausz, P. (2004) *J. Environ. Sci. Heal. B* **39(4)**, 627–640.
- [67] Jones, D. M. (1964) Structure and some reactions of cellulose In Melville L Wolfrom, (ed.), *Adv. Carbohydr. Chem.*, volume **19**, pp. 219–246 Academic Press.
- [68] Bose, J. L., Roberts, E. J., and Rowland, S. P. (1971) *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 2999–3007.
- [69] Girard, A. (1881) *Ann. Chim. Phys.* **24**, 333.

- [70] Isogai, A., Ishizu, A., and Nakano, J. (1984) *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 2097–2109.
- [71] Isogai, A., Ishizu, A., and Nakano, J. (1987) *J. Appl. Polym. Sci.* **33**, 1283–1290.
- [72] Kim, S. O., Shin, W. J., Cho, H., Kim, B. C., and Chung, I. J. (1999) *Polymer* **40**, 6443–6450.
- [73] Krässig, H. A. (1993) Cellulose - Structure, accessibility and reactivity volume **11**, of Polymer monographs Gordon & Breach Science Publishers, .
- [74] McCormick, C. L. and Dawsey, T. R. (1990) *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C30(3-4)**, 405–440.
- [75] Linko, Y. Y., Pohjola, L., Viskari, R., and Linko, M. (1976) *FEBS Lett.* **62(1)**, 77–80.
- [76] Heinze, T., Dicke, R., Koschella, A., Klohr, E. A., Kock, W., and Kull, A. H. (2000) *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 627.
- [77] Heinze, T., Schwikal, K., and Barthel, S. (2005) *Macromol. Biosci.* **5**, 520–525.
- [78] Schöbitz, M., Meister, F., and Heinze, T. (2009) *Macromol. Symp.* **280**, 102–111.
- [79] Jiraratananon, R., Chanachai, A., Huang, R. Y. M., and Uttapap, D. (2001) *J. Membr. Sci.* **195**, 143–151.
- [80] Iojoiu, C., Chabert, F., Maréchal, M., Kissi, N. E., Guindet, J., and Sanchez, J.-Y. (2006) *J. Power Sources* **153**, 198–209.
- [81] Mais, U., Binder, W. H., Knaus, S., and Gruber, H. (2000) *Macromol. Chem. Phys.* **201(16)**, 2115–2122.
- [82] Heinze, T. and Rahn, K. (1997) *Macromol. Symp.* **120**, 103–113.
- [83] Heuser, E., Heath, M., and Sockley, W. (1950) *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 670–674.
- [84] Vigo, T., Daigle, D., and Welch, C. (1972) *Polym. Letters* **10**, 397–406.
- [85] McCormick, C. L., Dawsey, T. R., and Newman, J. K. (1990) *Carbohydr. Res.* **208**, 183–191.

- [86] Pacsu, E. (1963) Homogeneous and heterogeneous esterification of cellulosic materials with sulfonyl chlorides In Roy L Whistler, (ed.), *Methods in carbohydrate chemistry*, volume **3**, pp. 251–259 Academic Press.
- [87] Rahn, K., Diamantoglou, M., Klemm, D., Berghmans, H., and Heinze, T. (1996) *Angew. Makromol. Chem.* **238**, 143–163.
- [88] Cohen, J. I., Castro, S., Han, J.-A., Behaj, V., and Engel, R. (2000) *Heteroatom Chem.* **11(7)**, 546–555.
- [89] Abel, T., Cohen, J. I., Engel, R., Filshtinskaya, M., Melkonian, A., and Melkonian, K. (2002) *Carbohydr. Res.* **337**, 2495–2499.
- [90] Liebert, T., Hänsch, C., and Heinze, T. (2005) *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 208–213.
- [91] Fabian, J., October, T., Cherestes, A., and Engel, R. (1997) *Synlett* **8**, 1007–1009.
- [92] Cohen, J. I., Traficante, L., Waters Schwartz, P., and Engel, R. (1998) *Tetrahedron Lett.* **39(47)**, 8617–8620.
- [93] Kolb, H. C., Finn, M. G., and Sharpless, K. B. (2001) *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2004–2021.
- [94] Kolb, H. C. and Sharpless, K. B. (2003) *DDT* **8(24)**, 1128–1137.
- [95] Huisgen, R. (1984) *1,3-Dipolar cycloadditional chemistry*, Wiley, .
- [96] Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., and Sharpless, K. B. (2002) *Angew. Chem. Int. Ed.* **41(14)**, 2596–2599.
- [97] Tornøe, C. W., Christensen, C., and Meldal, M. (2002) *J. Org. Chem.* **67**, 3057–3064.
- [98] Fazio, F., Bryan, M. C., Paulson, J. C., and Wong, C. H. (2002) *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14397–14402.
- [99] David, O., Maisonneuve, S., and Xie, J. (2007) *Tetrahedron Lett.* **48**, 6527–6530.
- [100] Rodionov, V. O., Fokin, V. V., and Finn, M. G. (1995) *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2210–2215.

- [101] Bock, V. D., Hiemstra, H., and van Maarseveen, J. H. (2006) *Eur. J. Org. Chem.* pp. 51–68.
- [102] Orgueira, H. A., Fokas, D., Isome, Y., Chan, P. C. M., and Baldino, C. M. (2005) *Tetrahedron Lett.* **46**, 2911–2914.
- [103] Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V. V., Noodleman, L., Sharpless, K. B., and Fokin, V. V. (2005) *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 210–216.
- [104] van Steenis, D. J. V. C., David, O. R. P., van Strijdonck, G. P. F., van Maarseveen, J. H., and Reek, J. N. H. (2005) *Chem. Commun.* pp. 4333–4335.
- [105] Wu, Y. M., Deng, J., Fang, X., and Chen, Q. Y. (2004) *J. Fluorine Chem.* **125**, 1415–1423.
- [106] Iehl, J., Pereira de Freitas, R., Delavaux-Nicot, B., and Nierengarten, J. F. (2008) *Chem. Commun.* pp. 2450–2452.
- [107] Punidha, S., Sinha, J., Kumar, A., and Ravikanth, M. (2008) *J. Org. Chem.* **73**, 323–326.
- [108] Bock, V. D., Perciaccante, R., Jansen, T. P., Hiemstra, H., and van Maarseveen, J. H. (2006) *Org. Lett.* **8(5)**, 912–922.
- [109] Neto, V., Granet, R., MacKenzie, G., and Krausz, P. (2008) *J. Carbohydr. Chem.* **27(4)**, 231–237.
- [110] Ringot, C., Sol, V., Granet, R., and Krausz, P. (2009) *Mater. Lett.* **63(21)**, 1889–1891.
- [111] Dedola, S., Nepogodiev, S. A., and Field, R. A. (2007) *Org. Biomol. Chem.* **5**, 1006–1017.
- [112] Tankam, P. F., Müller, R., Mishnick, P., and Hopf, H. (2007) *Carbohydr. Res.* **342**, 2049–2060.
- [113] Hasegawa, T., Umeda, M., Numata, M., Li, C., Bae, A. H., Fujisawa, T., Haraguchi, S., Sakurai, K., and Shinkai, S. (2006) *Carbohydr. Res.* **341**, 35–40.
- [114] Lucas, R., Zerrouki, R., Granet, R., Krausz, P., and Champavier, Y. (2008) *Tetrahedron* **64(23)**, 5467–5471.

- [115] Katritzky, A. R., Meher, N. K., Hanci, S., Gyanda, R., Tala, S. R., Mathai, S., Duran, R. S., Bernard, S., Sabri, F., Singh, S. K., Doskocz, J., and Ciaramitaro, D. A. (2008) *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **46**, 238–256.
- [116] Helms, B., Mynar, J. L., Hawker, C. J., and Fréchet, J. M. J. (2004) *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15020–15021.
- [117] Antoni, P., Nyström, D., Hawker, C. J., Hult, A., and Malkoch, M. (2007) *Chem. Commun.* pp. 2249–2251.
- [118] Diaz, D. D., Punna, S., Holzer, P., McPherson, A. K., Sharpless, K. B., Folin, V. V., and Finn, M. G. (2004) *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **42(17)**, 4392–4403.
- [119] Binder, W. and Sachsenhofer, R. (2007) *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 15–54.
- [120] Aucagne, V., Hänni, K. D., Leigh, D. A., Lusby, P. J., and Walker, D. B. (2006) *J. Am. Chem. Soc.* **128(7)**, 2186–2187.
- [121] Ahabachane, N. H., Keïta, A., and Essassi, E. M. (1999) *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Série II c* pp. 519–523.
- [122] Ramos, L. A., Frollini, E., Koschella, A., and Heinze, T. (2005) *Cellulose* **12**, 607–619.

Annexe

Calcul du DS à partir de l'analyse
élémentaire

La nature de tous les polymères non-réticulés synthétisés au cours de cette étude a été confirmée par des méthodes spectroscopiques, mais la composition exacte (les différents DS, M_{UAG}) a été déterminée par analyse élémentaire. Ce type d'analyse permet de connaître avec précision la teneur massique $\%i$ d'un élément i (C, H, O, N, S, ...) dans un échantillon.

La valeur de $\%i$ est directement liée au nombre d'atomes de cet élément i présents dans une molécule. Par exemple, dans le cas d'une molécule A de masse molaire M_A et de formule brute $C_xH_yO_z$, la teneur massique en carbone $\%C$ est liée au nombre x d'atomes de carbone par la relation :

$$\%C = 100 \cdot \frac{x M_C}{M_A} \Leftrightarrow x = \frac{\%C}{M_C} \cdot \frac{M_A}{100}$$

où M_C est la masse atomique du carbone.

D'une manière générale, le nombre n_i d'atomes d'un élément i (de masse atomique M_i) dans une molécule de masse molaire M_{mol} est lié à la teneur massique $\%i$.

$$n_i = \frac{\%i}{M_i} \cdot \frac{M_{mol}}{100}$$

Dans l'optique de simplifier la lecture des calculs présentés dans cette annexe, la teneur massique $\%i$ d'un atome et sa masse atomique M_i ont été combinées en une seule variable X_i :

$$X_i = \frac{\%i}{M_i} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \%i & \text{est le pourcentage massique de l'atome } i \\ M_i & \text{est sa masse molaire} \end{cases}$$

d'où la relation (A.1) :

$$n_i = X_i \cdot \frac{M_{mol}}{100} \tag{A.1}$$

A.1 Cellulose tosylée (1a, 1b)

Les teneurs en carbone ($\%C$), soufre ($\%S$) et chlore ($\%Cl$) sont déterminées pour la cellulose tosylée. La constitution du polymère est la suivante :

$$\begin{aligned} & \text{squelette glucidique (6 C)} \times 1 \\ & \text{groupements tosyle (7 C, 1 S)} \times DS_{Ts} \\ & \text{groupements chlorodéoxy (1 Cl)} \times DS_{Cl} \end{aligned}$$

On peut donc déterminer le nombre d'atomes de carbone n_C , de soufre n_S et de chlore n_{Cl} par UAG :

$$n_C = 6 + 7 DS_{Ts}$$

$$n_S = DS_{Ts}$$

$$n_{Cl} = DS_{Cl}$$

En combinant chacune des trois dernières équations avec l'équation (A.1), on obtient le système (A.2) de trois équations où apparaissent chacune des teneurs en carbone, soufre et chlore issues de l'analyse élémentaire.

$$\begin{aligned} X_C \cdot \frac{M_{UAG}}{100} &= 6 + 7 DS_{Ts} \\ X_S \cdot \frac{M_{UAG}}{100} &= DS_{Ts} \\ X_{Cl} \cdot \frac{M_{UAG}}{100} &= DS_{Cl} \end{aligned} \quad (A.2)$$

Après résolution du système d'équations (A.2), les valeurs du DS_{Ts} , du DS_{Cl} et de M_{UAG} pourront être calculées à partir de l'analyse élémentaire avec les équations (A.3).

$$\begin{aligned} DS_{Ts} &= X_S \cdot \frac{6}{X_C - 7 X_S} \\ DS_{Cl} &= X_{Cl} \cdot \frac{6}{X_C - 7 X_S} \\ M_{UAG} &= 100 \cdot \frac{6}{X_C - 7 X_S} \end{aligned} \quad (A.3)$$

A.2 Cellulose aminée (3a, 3b)

Les teneurs en carbone (%C), soufre (%S) et azote (%N) sont déterminées pour la cellulose aminée. La constitution du polymère est la suivante :

$$\begin{aligned} &\text{squelette glucidique (6 C)} \times 1 \\ &\text{DABCO (6 C, 2 N)} \times DS_{DABCO} \\ &\text{fonctions tosyle + anions tosylates (7 C, 1 S)} \times DS_{Ts+TsO^-} \end{aligned}$$

On peut donc déterminer le nombre d'atomes de carbone n_C , de soufre n_S et d'azote n_N par UAG, et avec l'équation (A.1), on obtient le système (A.4) de trois équations

où apparaissent chacune des teneurs en carbone, soufre et azote issues de l'analyse élémentaire.

$$\begin{aligned}
 n_C &= X_C \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 6 + 7 DS_{Ts+TsO^-} + 6 DS_{DABCO} \\
 n_S &= X_S \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = DS_{Ts+TsO^-} \\
 n_N &= X_N \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 2 DS_{DABCO}
 \end{aligned}
 \tag{A.4}$$

Après résolution du système d'équations (A.4), les valeurs du DS_{DABCO} , du DS_{Ts+TsO^-} et de M_{UAG} pourront être calculées à partir de l'analyse élémentaire avec les équations (A.5).

$$\begin{aligned}
 DS_{DABCO} &= \frac{X_N}{2} \cdot \frac{6}{X_C - 7 X_S - 3 X_N} \\
 DS_{Ts+TsO^-} &= X_S \cdot \frac{6}{X_C - 7 X_S - 3 X_N} \\
 M_{UAG} &= 100 \cdot \frac{6}{X_C - 7 X_S - 3 X_N}
 \end{aligned}
 \tag{A.5}$$

A.3 Cellulose aminée et alcynée (5)

Les teneurs en carbone (%C), soufre (%S) et azote (%N) sont déterminées pour la cellulose aminée et alcynée. La constitution du polymère est la suivante :

$$\begin{aligned}
 &\text{squelette glucidique (6 C)} \times 1 \\
 &\quad \text{DABCO (6 C, 2 N)} \times DS_{DABCO} \\
 &\text{fonctions tosylo + anions tosylates (7 C, 1 S)} \times DS_{Ts+TsO^-} \\
 &\quad \text{bras alcyné (3 C)} \times DS_{Alcyne}
 \end{aligned}$$

Le DS_{DABCO} est déjà connu au début de la réaction. On peut déterminer le nombre d'atomes de carbone n_C , de soufre n_S et d'azote n_N par UAG, et avec l'équation (A.1), on obtient le système (A.6) de trois équations où apparaissent chacune des

teneurs en carbone, soufre et azote issues de l'analyse élémentaire.

$$\begin{aligned}
 n_C &= X_C \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 6 + 7 DS_{T_s+T_sO^-} + 6 DS_{DABCO} + 3 DS_{Alcyne} \\
 n_S &= X_S \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = DS_{T_s+T_sO^-} \\
 n_N &= X_N \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 2 DS_{DABCO}
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

Après résolution du système d'équations (A.6), les valeurs du DS_{Alcyne} , du $DS_{T_s+T_sO^-}$ et de M_{UAG} pourront être calculées à partir de l'analyse élémentaire avec les équations (A.7).

$$\begin{aligned}
 DS_{Alcyne} &= \frac{X_C - 7 X_S - 3 X_N}{3} \cdot \frac{2 DS_{DABCO}}{X_N} - 2 \\
 DS_{T_s+T_sO^-} &= X_S \cdot \frac{2 DS_{DABCO}}{X_N} \\
 M_{UAG} &= 100 \cdot \frac{2 DS_{DABCO}}{X_N}
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

A.4 Cellulose aminée et azidée (8)

Les teneurs en carbone (%C), soufre (%S) et azote (%N) sont déterminées pour la cellulose aminée et azidée. La constitution du polymère est la suivante :

$$\begin{aligned}
 &\text{squelette glucidique (6 C)} \times 1 \\
 &\quad \text{DABCO (6 C, 2 N)} \times DS_{DABCO} \\
 &\text{fonctions tosylye + anions tosylates (7 C, 1 S)} \times DS_{T_s+T_sO^-} \\
 &\quad \text{bras azidé (11 C, 3 N)} \times DS_{N_3}
 \end{aligned}$$

Le DS_{DABCO} est déjà connu au début de la réaction. On peut déterminer le nombre d'atomes de carbone n_C , de soufre n_S et d'azote n_N par UAG, et avec l'équation (A.1), on obtient le système (A.8) de trois équations où apparaissent chacune des

teneurs en carbone, soufre et azote issues de l'analyse élémentaire.

$$\begin{aligned}
 n_C &= X_C \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 6 + 7 DS_{T_s+T_sO^-} + 6 DS_{DABCO} + 11 DS_{N_3} \\
 n_S &= X_S \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = DS_{T_s+T_sO^-} \\
 n_N &= X_N \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 2 DS_{DABCO} + 3 DS_{N_3}
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

Après résolution du système d'équations (A.8), les valeurs du DS_{N_3} , du $DS_{T_s+T_sO^-}$ et de M_{UAG} pourront être calculées à partir de l'analyse élémentaire avec les équations (A.9).

$$\begin{aligned}
 DS_{N_3} &= \frac{X_N}{3} \cdot \frac{18 - 4 DS_{DABCO}}{3 X_C - 21 X_S - 11 X_N} - \frac{2}{3} \cdot DS_{DABCO} \\
 DS_{T_s+T_sO^-} &= X_S \cdot \frac{18 - 4 DS_{DABCO}}{3 X_C - 21 X_S - 11 X_N} \\
 M_{UAG} &= 100 \cdot \frac{18 - 4 DS_{DABCO}}{3 X_C - 21 X_S - 11 X_N}
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

A.5 Cellulose azidée (10a, 10b)

Les teneurs en carbone (%C), soufre (%S) et azote (%N) sont déterminées pour la cellulose azidée. La constitution du polymère est la suivante :

$$\begin{aligned}
 &\text{squelette glucidique (6 C)} \times 1 \\
 &\text{groupements azido (3 N)} \times DS_{N_3} \\
 &\text{fonctions tosyle (7 C, 1 S)} \times DS_{T_s}
 \end{aligned}$$

On peut donc déterminer le nombre d'atomes de carbone n_C , de soufre n_S et d'azote n_N par UAG, et avec l'équation (A.1), on obtient le système (A.10) de trois équations où apparaissent chacune des teneurs en carbone, soufre et azote issues de l'analyse élémentaire.

$$\begin{aligned}
 n_C &= X_C \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 6 + 7 DS_{T_s} \\
 n_S &= X_S \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = DS_{T_s} \\
 n_N &= X_N \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 3 DS_{N_3}
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

Après résolution du système d'équations (A.10), les valeurs du DS_{N_3} , du DS_{Ts} et de M_{UAG} pourront être calculées à partir de l'analyse élémentaire avec les équations (A.11).

$$\begin{aligned}
 DS_{N_3} &= \frac{X_N}{3} \cdot \frac{6}{X_C - 7 X_S} \\
 DS_{Ts} &= X_S \cdot \frac{6}{X_C - 7 X_S} \\
 M_{UAG} &= 100 \cdot \frac{6}{X_C - 7 X_S}
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

A.6 Cellulose azidée et benzylée (10c)

Les teneurs en carbone (%C), soufre (%S) et azote (%N) sont déterminées pour la cellulose azidée et benzylée. La constitution du polymère est la suivante :

$$\begin{aligned}
 &\text{squelette glucidique (6 C)} \times 1 \\
 &\quad \text{groupement azido (3 N)} \times DS_{N_3} \\
 &\text{fonctions tosylo éventuelles (7 C, 1 S)} \times DS_{Ts} \\
 &\quad \text{groupements benzyle (7 C)} \times DS_{Bn}
 \end{aligned}$$

Le DS_{N_3} est déjà connu au début de la réaction. On peut déterminer le nombre d'atomes de carbone n_C , de soufre n_S et d'azote n_N par UAG, et avec l'équation (A.1), on obtient le système (A.12) de trois équations où apparaissent chacune des teneurs en carbone, soufre et azote issues de l'analyse élémentaire.

$$\begin{aligned}
 n_C &= X_C \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 6 + 7 DS_{Ts} + 6 DS_{Bn} \\
 n_S &= X_S \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = DS_{Ts} \\
 n_N &= X_N \cdot \frac{M_{UAG}}{100} = 3 DS_{N_3}
 \end{aligned} \tag{A.12}$$

Après résolution du système d'équations (A.12), les valeurs du DS_{Bn} , du DS_{Ts} et de M_{UAG} pourront être calculées à partir de l'analyse élémentaire avec les équations

(A.13).

$$\begin{aligned}DS_{Bn} &= \frac{X_C - 7 X_S}{7} \cdot \frac{3 DS_{N_3}}{X_N} - \frac{6}{7} \\DS_{Ts} &= X_S \cdot \frac{3 DS_{N_3}}{X_N} \\M_{UAG} &= 100 \cdot \frac{3 DS_{N_3}}{X_N}\end{aligned}\tag{A.13}$$