



N°d'ordre NNT : 2021LYSEI031

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
L'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N°34
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie des polymères

Soutenue publiquement le 21/05/2021, par :
Jérémy DEPOORTER

Utilisation de solvants eutectiques
profonds et de dérivés liquides ioniques
pour la conception de nouveaux
matériaux

Devant le jury composé de :

Chassenieux Christophe
Lecerf Didier
Vigier Karine
Fleury Etienne
Charlot Aurélia
Bernard Julien
Sudre Guillaume

Professeur (Université du Mans)
Professeur (Université de Rouen)
Professeure (Université de Poitiers)
Professeur des université (IMP – INSA)
Maître de conférences (IMP – INSA)
Chargé de recherche (IMP – INSA – CNRS)
Maître de conférences (IMP – Lyon1)

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Directeur de thèse
Co-encadrante de thèse
Co-encadrant de thèse
Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Résumé

Depuis plusieurs années, le développement de nouveaux solvants, comme les liquides ioniques (ILs) et les solvants eutectiques profonds (DES), suscite un intérêt grandissant. Les ILs sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C. Les DES sont des solvants issus du mélange de molécules interagissant fortement entre elles par liaisons hydrogène, conduisant à une forte diminution de la température de fusion, devenue bien inférieure à celles des composés de départ. Les ILs et les DES sont des solvants intéressants qui possèdent une pression de vapeur saturante négligeable, sont non inflammables et présentent, généralement, une bonne stabilité thermique et chimique. Les DES peuvent être biodégradables, biocompatibles, d'origine naturelle, ce qui est discutable pour les ILs. Ce projet de thèse rassemble différentes parties visant le développement de matériaux intégrant i) des DES, utilisés en tant que solvants et agents structurants, ii) des ILs utilisés en tant que monomères. Cette thèse décrit la préparation de trois catégories de matériaux : 1) des matériaux biosourcés à base de guar, un polysaccharide d'origine végétale, mélangé avec un panel de DES d'origine naturelle pour obtenir des mélanges entièrement biosourcés. Leurs propriétés thermiques, rhéologiques, et de transport ionique ont été caractérisées et l'organisation interne a été étudiée par des techniques de diffusion de rayonnement, 2) des copolymères greffés constitués de guar en tant que chaîne principale et possédant des greffons latéraux de poly(liquide ionique) (PIL) ; ces copolymères ont été obtenus par l'approche de "grafting from" en utilisant la polymérisation RAFT. 3) des particules entièrement constituées de PIL et issues d'un auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA). De nouveaux ILs monomères isomères présentant une dualité de solubilité dans l'eau une fois polymérisés, ont été synthétisés et utilisés en PISA, permettant de générer des objets de morphologie et de taille variées.

Abstract

For several years, there has been growing interest in the development of new solvents, such as ionic liquids (ILs) and deep eutectic solvents (DESs). ILs are salts with a melting point below 100 °C. DES are solvents resulting from the mixing of molecules which interact strongly with each other by hydrogen bonds; this leads to the melting temperature decreasing and becoming lower than those of the starting compounds. ILs and DESs are interesting solvents with a negligible saturation vapour temperature. They are non-flammable, biocompatible and of natural origin, which is questionable for ILs. This manuscript describes the preparation of three categories of materials: 1) biobased materials based on guar, a plant-based polysaccharide, mixed with a panel of DES of natural origin to obtain fully biobased blends. This thesis includes different sections aiming at the development of materials using i) DES as solvents and structuring agents, ii) ILs as monomers. Their thermal, rheological and ion transport properties were characterized and the internal organization was studied by radiation scattering techniques, 2) graft copolymers consisting of guar as the main chain and having poly(ionic liquid) (PIL) side grafts; these copolymers were obtained by the "grafting from" approach using RAFT polymerization. 3) particles consisting entirely of PIL and derived from polymerization-induced self-assembly (PISA). New isomeric monomeric ILs with dual solubility in water once polymerized have been synthesized and used in PISA, allowing the generation of objects of various morphology and size.

Table des matières

Introduction Générale	5
I Utilisation de Solvants Eutectiques Profonds en association avec des polysaccharides	17
Introduction	19
1 Les Solvants Eutectiques Profonds (DES)	23
1.1 Types de DES	23
1.2 Préparation des DES	28
1.3 Structuration des DES	30
1.3.1 Structuration de ChCl-Urée (1 : 2)	32
1.3.2 Structuration d'autres DES à base de chlorure de cholinium	35
1.4 Propriétés physico-chimiques des DES	36
1.5 Toxicité des DES	39
2 DES en association avec les polysaccharides	45
2.1 Traitements de la biomasse cellulosique par les DES	46
2.1.1 Présentation générale de la biomasse cellulosique ou biomasse lignocel- lulosique	46
2.1.2 Les DES dans le traitement de la biomasse lignocellulosique	48
2.2 Utilisation de DES en association avec de la cellulose	50
2.2.1 Dissolution de la cellulose dans les DES	50
2.2.2 Plastification de la cellulose par des DES	53
2.2.3 Réaction de la cellulose dans les DES	54
2.2.4 Exploitation de mélanges Cellulose-DES pour extraire des métaux	57
2.3 Les DES en association avec l'amidon	58
2.3.1 Données bibliographiques : présentation de l'amidon	58
2.3.2 Utilisation de DES dans le traitement de l'amidon	58
2.4 Traitements d'autres polysaccharides par les DES	63

2.4.1	Traitements du chitosane par les DES	63
2.4.2	Traitements du chitosane par les DES	65
2.4.3	Traitements d'agar et agarose par les DES	66
2.4.4	Traitements du xylane par les DES	69
Conclusion		71
 II Mélanges à base de guar et de solvants eutectiques profonds : vers la formation de matériaux biosourcés		83
Introduction		85
 1 Matériaux biosourcés à partir de solvants eutectiques profonds (à base de chlorure de cholinium) et de gomme de guar		89
1.1	Introduction	89
1.2	Results and Discussion	92
1.2.1	DES preparation	92
1.2.2	Guar/DES mixtures preparation.	96
1.3	Conclusion	104
 III Génération de copolymères greffés guar-g-poly(liquide ionique) par méthode “grafting from” par polymérisation RAFT de monomères liquides ioniques		115
Introduction		117
 1 Données bibliographiques		121
1.1	Méthodes de greffage du guar	121
1.1.1	Greffage du guar par “grafting onto”	121
1.1.2	Greffage du guar par “grafting from”	123
1.2	Polysaccharides greffés poly(liquide ionique)	127
 2 Synthèse du monomère liquide ionique et de l'agent RAFT porteur d'une fonction trithiocarbonate		129
2.1	Synthèse du monomère liquide ionique, le bromure de 1-[2-acryloyldodécyl]-3-éthyl imidazolium (ADEIBr)	132
2.2	Synthèse de l'agent RAFT porteur d'une fonction trithiocarbonate	135

3 Polymérisation RAFT du monomère liquide ionique ADEIBr en milieu liquide ionique	139
3.1 Données bibliographiques	139
3.2 Synthèse et caractérisation de l'homopolymère poly(ADEIBr)	143
3.2.1 Suivi cinétique de l'homopolymérisation	144
3.2.2 Calcul du degré de polymérisation moyen en nombre du poly(ADEIBr)	145
3.2.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES) du poly(ADEIBr)	148
3.2.4 Analyse de Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) de l'homopolymère poly(ADEIBr)	149
4 Synthèse de guar greffés Poly(ADEIBr)	151
4.1 Synthèse du macroagent de transfert : guar-mCTA	151
4.1.1 Estérification du guar par l'EMP-Cl	151
4.1.2 Acétylation et caractérisation structurale du guar-mCTA	153
4.2 Synthèse de copolymères guar-g-poly(ADEIBr) par "grafting from"	159
4.2.1 Choix des conditions de polymérisation	160
4.2.2 Étude de la polymérisation de ADEIBr en présence de guar-mCTA	161
4.3 Caractérisations structurales des copolymères	
guar-g-poly(ADEIBr)	163
4.3.1 Analyse RMN ¹ H de guar-g-poly(ADEIBr)	163
4.3.2 Analyse DOSY du guar-g-poly(ADEIBr)	166
4.3.3 Caractérisations par spectrométrie IR	171
4.4 Caractérisations physico-chimiques des copolymères greffés	172
4.4.1 Caractérisations de guar-g-poly(bromure de 1-[2-acryloyl dodécyl]-3-éthyl imidazolium)	172
Conclusions	177
5 Partie expérimentale	179
5.1 Matériel et Méthodes	179
5.1.1 Matériels	179
5.1.2 Méthodes	179
5.2 Synthèses	181
5.2.1 Synthèse du Bromure de 1-[2-AcryloylDodecyl]-3-Ethyl Imidazolium	181
5.2.2 Synthèse de l'agent RAFT S-ethyl-S"-(R,R"-dimethyl-R"-acetic acid) trithiocarbonate	181
5.2.3 Synthèse et caractérisation du guar-mCTA	182
5.2.4 Polymérisation du Bromure de 1-[2-AcryloylDodecyl]-3-Ethyl Imidazolium	183

5.2.5	Synthèse des copolymères greffés guar- <i>g</i> -poly(Bromure de 1-[2-Acryloyl dodecyl]-3-Ethyl Imidazolium)	184
5.2.6	Échange anionique du poly(ADEIBr)	185
IV	Polymérisation contrôlée par RAFT entraînant un auto-assemblage (PISA) de monomères liquides ioniques de la famille imidazolium isomères	191
	Introduction	193
1	Conception de nanoparticules de copolymères à bloc poly(liquide ionique) à base de monomères isomères par Polymérisation RAFT entraînant un auto-assemblage	197
1.1	Introduction	197
1.2	Experimental section	199
1.2.1	Materials	199
1.2.2	Methods	199
1.2.3	Polymerization of ILMs	202
1.3	Results and discussion	203
	Conclusions	210
	Conclusion Générale	219
	Annexes	225

Introduction Générale

Depuis de nombreuses années, une attention toute particulière est portée au développement de nouveaux solvants, répondant à certains critères de la chimie verte. À ce titre, les liquides ioniques (ILs pour Ionic Liquids dans la littérature Anglo-saxonne) et les solvants eutectiques profonds (DES pour Deep Eutectic Solvents) suscitent un intérêt croissant. Les liquides ioniques sont des sels, associant donc une paire d'ions (un anion et un cation), qui possèdent une température de fusion inférieure à 100 °C (voir inférieure à la température ambiante).¹⁻³ Les solvants eutectiques profonds sont des systèmes formés à partir du mélange de composé(s) donneur et accepteur de liaisons hydrogène (HBD pour Hydrogen Bond Donnor et HBA pour Hydrogen Bond Acceptor, respectivement).⁴⁻⁶ Les molécules interagissent fortement entre elles, ce qui induit une diminution de la température de fusion, qui sera alors bien plus faible que celle des composés de départ considérés individuellement. Certains mélanges du même type, c'est-à-dire issus de la formation de liaisons hydrogènes entre plusieurs composés, peuvent être liquides à basse température sans pour autant posséder une température de fusion mais sont caractérisés par une température de transition vitreuse (T_g) très faible. Ces mélanges à très faible T_g , ainsi que les liquides ioniques et les DES peuvent alors être désignés comme une catégorie de solvants particuliers qui répondent à l'appellation de LTTM, pour "Low Thermal Transition Temperature Mixtures" ou mélanges à basse température de transition thermique (qu'il s'agisse de la température de fusion ou de la température de transition vitreuse).⁷⁻⁹ Alors que les liquides ioniques contiennent nécessairement des espèces ioniques puisque ce sont des paires d'ions, les DES peuvent ou non inclure des espèces ioniques. Des exemples plus concrets seront notamment fournis dans le premier chapitre de ce manuscrit de thèse.

Ces deux catégories de solvants, présentent un certain nombre de caractéristiques très attrayantes puisqu'ils possèdent une pression de vapeur saturante négligeable, sont non inflammable et présentent une bonne stabilité thermique et chimique. Si des molécules ioniques sont intégrées dans le mélange, ces solvants peuvent posséder de très bonnes propriétés de conduction ionique, ce qui ouvre la possibilité de les utiliser dans les domaines liés à l'énergie. En plus d'être de bons conducteurs ioniques, les propriétés spécifiques des ILs qui peuvent être modulées à façon par le choix de l'anion et du cation, justifient leur utilisation dans de nombreux domaines comme dans l'industrie chimique, la médecine, les nanotechnologies, le domaine de l'énergie et donc de l'électrochimie ou encore dans les énergies renouvelables.¹⁰⁻¹² En effet, les ILs peuvent être de nature différente et peuvent jouer différents rôles dans le domaine des polymères, avec en particulier des utilisations en tant que solvants, milieu de réaction, agent structurant, agent comptabilisant, agents gélifiants permettant notamment l'obtention de ionogels, ou encore molécules réactives comme agents réticulants ou des monomères (acrylate, vinyl, etc...). Les ILs sont connus depuis plus de vingt ans et plus de 8000 articles décrivent leur utilisation. Bien qu'ils soient utilisés aujourd'hui dans de nombreux champs applicatifs, leur classification en tant que solvants verts est discutable et fait l'objet de nombreux débats scientifiques.

En effet, dépendamment de leur composition, les ILs sont souvent toxiques et sont, pour la plupart, non biodégradables. De plus, leur synthèse est lourde et onéreuse, puisqu'ils sont généralement obtenus à partir de synthèses multi-étapes.

L'intérêt pour les DES a été ravivé en 2001 lorsque ces derniers ont été définis comme pouvant être une alternative plus verte aux liquides ioniques, et respectueuse de l'environnement.¹³ Comme mentionné précédemment, les DES ont des propriétés proches de celles des ILs, et comme pour les ILs, leur composition peuvent être adaptée en fonction des propriétés visées. Ce qui est particulièrement intéressant est que les DES peuvent être obtenus à partir de précurseurs d'origine naturelle, répondant ainsi à la dénomination de NaDES, pour NATural Deep Eutectic Solvents. Ils peuvent donc présenter une totale innocuité et certains sont biodégradables et biocompatibles. De plus, leur préparation est peu onéreuse et très simple, par rapport à celles des liquides ioniques, puisqu'ils résultent du simple mélange de plusieurs précurseurs en température. Malgré ces multiples atouts, les études sur cette classe de solvant regroupent moins d'articles que sur les ILs (600 articles concernant les DES ont pu être répertoriées en 2017) mais nous notons toutefois un intérêt croissant porté sur leur utilisation dans le domaine des polymères, et notamment dans le domaine des polymères d'origine naturelle.

Ce projet de thèse, financé par une allocation de recherche MESR, s'inscrit dans cette thématique et dans la directe continuité de différents travaux réalisés à l'IMP depuis une dizaine d'années sur l'exploitation de liquides ioniques à base d'imidazolium.

Le laboratoire s'est tourné dans un premier temps sur l'aptitude de ces ILs à se comporter comme de bons solvants d'un polysaccharide végétal d'intérêt : le guar. En effet, une des thématiques phares du laboratoire porte sur la valorisation de la biomasse et notamment sur la valorisation des polysaccharides, pour générer de nouveaux matériaux biosourcés fonctionnels. À ce titre, la gomme de guar est un biopolymère végétal d'intérêt,^{14,15} sur lequel le laboratoire IMP a intensément travaillé.¹⁶⁻²⁰

Le guar, extrait des graines des plantes de *Cyamopsis Tetragonolobus*, fait partie de la famille des galactomannanes. Il est constitué d'une chaîne principale d'unités mannose liées entre elles par des liaisons glycosidiques de type β -1.4 qui portent en groupement latéraux des motifs galactose liés par des liaisons α -1.6 aux unités mannose, et distribués aléatoirement le long de la chaîne. Non seulement la gomme de guar possède un grand nombre d'atouts liés à son origine naturelle (large abondance, non toxicité, biodégradabilité), mais il présente également une hygroscopie modérée (dispersion colloïdale en milieu aqueux), et une stabilité thermique très intéressante (jusqu'à plus de 300 °C). De plus, il est possible d'accéder commercialement à des masses molaires très élevées (jusqu'à 200 000 g/mol) et sa dispersion en milieu aqueux conduit à des propriétés viscoélastiques très intéressantes, valorisables pour des applications dans le domaine de l'alimentaire,^{21,22} de la cosmétique,²³ du médical^{24,25} ou encore de la récupération assistée du pétrole.^{26,27}

Toutes ces caractéristiques en font un polymère naturel de choix en tant que brique pour concevoir de nouveaux matériaux. Ainsi, le laboratoire s'est intéressé à la combinaison de guar et de liquides ioniques hydrophiles dérivés de sels d'imidazolium. Les chercheurs de l'IMP ont montré que les ILs, tels que le chlorure de 1-allyl-3-méthylimidazolium (AMIMCl), le méthylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIMMP), le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMCl), l'acétate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIMAc) ont la capacité de solubiliser le guar, qui, de par son organisation et les multiples interactions hydrogène qui se développent entre les unités sucre se dissout très difficilement dans les solvants conventionnels.²⁸ Cette capacité des ILs à solubiliser efficacement le guar à travers la formation de nombreuses interactions hydrogène avec les fonctions hydroxyle des unités sucre, a été exploitée pour modifier chimiquement le guar par réaction d'estérification, et pour générer de nouvelles familles de ionogels physiques issus du simple mélange de guar et de ILs, notamment le BMIMCl.

Il a été montré que les propriétés finales de ces ionogels, résultant d'interactions polaires synergiques entre les chaînes de guar et les molécules de ILs, peuvent être modulées à façon par les caractéristiques structurales du guar, et qu'il est possible de générer des ionogels « biohybrides » présentant des propriétés rhéologiques intéressantes. Des ionogels plus sophistiqués ont ensuite été développés dans le but de renforcer ces matériaux et d'éviter l'exsudation du liquide ionique. Ainsi, le laboratoire s'est tourné vers des mélanges ternaires associant le guar, les mêmes ILs, et des poly(liquides ioniques) (PILs). Ces PILs ont été obtenus à partir de la polymérisation radicalaire contrôlée (de type RAFT) d'un monomère liquide ionique, synthétisé au laboratoire, et parfaitement compatible avec les autres composés du mélange. Des ionogels combinant à la fois cohésion et haute conductivité ionique ont été obtenus, laissant présager une utilisation en tant qu'électrolytes solides pour des applications dans le domaine de l'énergie. Dans la même philosophie, et dans le but d'exploiter les avantages offerts par les PILs (atouts liés aux molécules ILs en plus de ceux liés au polymère en termes de propriétés mécaniques et de processabilité), le laboratoire s'est intéressé durant la thèse de Biao Zhang,^{19,29} à la synthèse de copolymères greffés à base de guar et porteur de greffons latéraux de type PILs. Ces copolymères guar-g-PIL ont été synthétisés par des techniques de greffage de type "grafting from", par polymérisation RAFT.

De plus, le monomère d'acrylate d'imidazolium, soluble dans l'eau, a été utilisé pour générer des particules de morphologies variées à travers un auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA, pour "Polymerization Induced Self Assembly" dans la littérature Anglo-saxonne).

Ce projet de thèse s'inscrit dans la directe continuité de ces travaux, et porte sur différents volets visant i) à poursuivre le développement de matériaux originaux à base de gomme de guar et ii) à exploiter les atouts des monomères liquides ioniques en PISA. À ce titre et en bénéficiant des connaissances développées sur les ionogels guar/ILs, et guar/PIL/IL, nous nous sommes focalisés sur l'association de guar et de solvants eutectiques profonds d'origine naturelle en vue de développer des mélanges complètement biosourcés, contrairement aux ionogels à base de liquides ioniques imidazolium, et d'en étudier les propriétés finales.

Pour ce faire, nous nous sommes tournés vers l'introduction de gomme de guar dans un large panel de DES intégrant le chlorure de cholinium en tant qu'accepteur de liaison hydrogène et diverses molécules donneurs de liaisons hydrogène (sucre, acide, polyol, etc...), que nous avons préparés et finement caractérisés. De plus, nous nous sommes servis du travail initié dans la thèse de Biao Zhang pour poursuivre la synthèse de copolymères greffés à base de guar et porteur de greffons PIL, par RAFT et "grafting from". Concernant les monomères ILs, nous nous sommes intéressés à synthétiser de nouveaux monomères acrylates d'imidazolium originaux solubles dans l'eau à l'état de monomères et dont la solubilité dans l'eau, une fois polymérisés, change complètement en fonction de leur structure chimique. Cette dualité en termes de propriétés de solubilité dans l'eau après polymérisation a été alors exploitée pour générer par PISA des objets de tailles et de morphologies variées de type PIL-b-PIL.

Pour répondre aux objectifs fixés, ce manuscrit de thèse propose une organisation en quatre chapitres clairement distincts. Le premier chapitre décrit une étude bibliographique que nous avons choisie de porter sur les applications des DES dans le domaine des polymères naturels. De ce fait, ce chapitre aborde dans une première partie les solvants eutectiques profonds, pour les présenter et en donner leurs principales caractéristiques. La deuxième partie de ce chapitre porte, sur l'utilisation des solvants eutectiques dans le domaine des polysaccharides. Différentes applications des DES sont décrites, comme par exemple la purification et l'extraction de la biomasse, la solubilisation, la plastification ou la réaction de polysaccharides etc.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit de thèse porte sur le développement de mélanges / matériaux biosourcés à base de guar et de solvants eutectiques. Différents DES ont été préparés et analysés, et les mélanges guar/DES ont été finement caractérisés en termes de morphologie (WAXS, SAXS), propriétés rhéologiques et de conductivité ionique. Ce chapitre correspond à un article publié en 2019 (J. Depoorter, A. Mourlevat, G. Sudre, I. Morfin, K. Prasad, A. Serghei, J. Bernard, E. Fleury, A. Charlot, Fully Biosourced materials from combination of choline chloride-based deep eutectic solvents and guar gum, ACS Sustainable Chemical and Engineering, 2019, 7, 19, 16747-16756).³⁰

En annexe de ce chapitre, nous décrivons un travail de quelques mois qui a porté sur des tentatives de modifications chimiques (éthérification) du guar par deux solvants eutectiques profonds (le chlorochlorure de choinium-urée (1 : 2) et le bromobromure de cholinium-urée (1 : 2)) que nous souhaitions initialement utilisé en tant que solvant et réactif. Ces expériences, inspirées d'un travail décrit dans la littérature et qui se sont révélées infructueuses sont décrites et détaillées en annexe.

Le troisième chapitre de ce manuscrit de thèse porte sur la génération de copolymères greffés de type guar-g-PIL obtenus par RAFT et par un greffage de type "grafting from". Dans cet objectif, le chapitre III décrit i) la synthèse d'un monomère d'imidazolium : le bromure de 1-[2-AcryloylDodécyl]-3-éthyl Imidazolium (noté ADEIBr) ainsi que son aptitude à être polymérisé par RAFT, ii) la synthèse, par réaction d'estérification en milieu liquide ionique, de dérivés de guar macro agent de transfert porteurs dérivés trithiocarbonate (le S-ethyl-S''-(R,R''-dimethyl-R''-acetic acid trithiocarbonate), nécessaires à la réaction de « grafting from », et iii) la synthèse de copolymères guar-g-PIL de composition variée, ainsi que leur caractérisation structurale, morphologique et physico-chimique à travers un large panel de techniques complémentaires (SEC, spectroscopie IR, RMN, DLS, DOSY...).

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit de thèse décrit la synthèse de particules à base de poly(liquide ionique) et générées par PISA. De tels objets de morphologie variée et construits à partir de l'auto-assemblage de copolymères à blocs PIL-b-PIL n'avaient jamais été décrits dans la littérature. L'originalité réside en l'exploitation judicieuse de monomères de IL "isomères" (le 1-[2-AcryloylDodécyl]-3-éthyl Imidazolium et le 1-[2-Acryloyléthyl]-3-dodécyl Imidazolium) dont la solubilité dans l'eau, après polymérisation, dépend de la position du cycle imidazolium par rapport à celle du segment aliphatique. Ainsi, ce chapitre décrit dans un premier temps la synthèse et la polymérisation RAFT de ces deux monomères IL d'intérêt, considérés individuellement, pour ensuite traiter de la génération et de la caractérisation de différents objets résultats de la copolymérisation de ces monomères antagonistes et de leur assemblage dans l'eau. Ce chapitre correspond à un article que nous avons publié en 2020 (J. Depoorter, X. Yan, B. Zhang, G. Sudre, A. Charlot, E. Fleury and J. Bernard, *Polym. Chem.* (2020)).³¹

Bibliographie

- [1] B. Liu and N. Jin, "The Applications of Ionic Liquid as Functional Material : A Review," *Current Organic Chemistry*, vol. 20, no. 20, pp. 2109–2116, 2016.
- [2] M. Naushad, Z. A. ALOthman, A. B. Khan, and M. Ali, "Effect of ionic liquid on activity, stability, and structure of enzymes : A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 51, no. 4, pp. 555–560, 2012.
- [3] L. Vidal, M. L. Riekkola, and A. Canals, "Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation : A review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 715, pp. 19–41, 2012.
- [4] A. Shishov, A. Bulatov, M. Locatelli, S. Carradori, and V. Andrich, "Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review," *Microchemical Journal*, vol. 135, pp. 33–38, 2017.
- [5] C. Florindo, F. Lima, B. D. Ribeiro, and I. M. Marrucho, "Deep eutectic solvents : overcoming 21st century challenges," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 18, pp. 31–36, 2019.
- [6] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 11060–11082, nov 2014.
- [7] M. Zdanowicz, P. Staciwa, and T. Szychaj, "Low Transition Temperature Mixtures (LTTM) Containing Sugars as Potato Starch Plasticizers," *Starch/Staerke*, vol. 71, no. 9-10, pp. 1–7, 2019.
- [8] M. Francisco, A. S. B. González, S. L. García de Dios, W. Weggemans, and M. C. Kroon, "Comparison of a low transition temperature mixture (LTTM) formed by lactic acid and choline chloride with choline lactate ionic liquid and the choline chloride salt : physical properties and vapour–liquid equilibria of mixtures containing water and ethanol," *RSC Advances*, vol. 3, no. 45, pp. 23553–23561, 2013.
- [9] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, and M. C. Kroon, "Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs) : A New Generation of Designer Solvents," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, pp. 3074–3085, mar 2013.
- [10] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, and G. Wu, "Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application : A mini-review," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 4, pp. 325–327, 2006.
- [11] P. L. G. Martins, A. R. Braga, and V. V. de Rosso, "Can ionic liquid solvents be applied in the food industry?," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 66, pp. 117–124, 2017.

- [12] D. S. A, "Ionic Liquids (A Review) : The Green Solvents for Petroleum and Hydrocarbon Industries," vol. 2, no. 8, pp. 80–85, 2012.
- [13] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids : Versatile Alternatives to Ionic Liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 9142–9147, jul 2004.
- [14] S. Mine, K. Prasad, H. Izawa, K. Sonoda, and J. I. Kadokawa, "Preparation of guar gum-based functional materials using ionic liquid," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 41, pp. 9220–9225, 2010.
- [15] Y. Cheng and R. K. Prud'homme, "Enzymatic Degradation of Guar and Substituted Guar Galactomannans," *Biomacromolecules*, vol. 1, pp. 782–788, dec 2000.
- [16] M. Tizzotti, C. Creuzet, M. P. Labeau, T. Hamaide, F. Boisson, E. Drockenmuller, A. Charlot, and E. Fleury, "Synthesis of temperature responsive biohybrid guar-based grafted copolymers by click chemistry," *Macromolecules*, vol. 43, no. 16, pp. 6843–6852, 2010.
- [17] M. Tizzotti, A. Charlot, E. Fleury, M. Stenzel, and J. Bernard, "Modification of polysaccharides through controlled/living radical polymerization grafting-towards the generation of high performance hybrids," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 31, no. 20, pp. 1751–1772, 2010.
- [18] C. Lacroix, E. Sultan, E. Fleury, and A. Charlot, "Functional galactomannan platform from convenient esterification in imidazolium-based ionic liquids," *Polym. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 538–546, 2012.
- [19] B. Zhang, G. Sudre, G. Quintard, A. Serghei, L. David, J. Bernard, E. Fleury, and A. Charlot, "Guar gum as biosourced building block to generate highly conductive and elastic ionogels with poly(ionic liquid) and ionic liquid," *Carbohydrate Polymers*, vol. 157, pp. 586–595, 2017.
- [20] L. Verger, S. Corre, R. Poirot, G. Quintard, E. Fleury, and A. Charlot, "Dual guar/ionic liquid gels and biohybrid material thereof : Rheological investigation," *Carbohydrate Polymers*, vol. 102, pp. 932–940, 2014.
- [21] S. W. Cui, *Food Carbohydrates : Chemistry, Physical Properties, and Applications*. CRC Press, 2005.
- [22] N. Garti and D. Reichman, "Surface properties and emulsification activity of galactomannans," *Topics in Catalysis*, vol. 8, no. 2, pp. 155–173, 1994.

- [23] E. Leroy, C. Mabilie, A. F. Leron, and J. Saintecatherine, "Eric Leroy, C Mabilie, A.F. Leron and J. Saintecatherine," pp. 103–104, 2007.
- [24] D. Wong, S. Larrabee, K. Clifford, J. Tremblay, and D. R. Friend, "USP dissolution apparatus III (reciprocating cylinder) for screening of guar-based colonic delivery formulations," *Journal of Controlled Release*, vol. 47, no. 2, pp. 173–179, 1997.
- [25] H. S. Park and C. Pharmaceutical, "evaluation," pp. 205–213, 1997.
- [26] R. Singh and A. V. Singh, "Synthesis, characterization and rheological properties of guaran grafted polyvinylacetate (G-g-PVAc) copolymer.," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 2, no. 4, pp. 199–208, 2010.
- [27] R. K. Prud'homme, V. Constien, and S. Knoll, "The Effects of Shear History on the Rheology of Hydroxypropyl Guar Gels," pp. 89–112, 1989.
- [28] R. J. Chudzikowski, "Guar gum and its applications - p00043-p00060.pdf," *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, vol. 22, pp. 43–60, 1971.
- [29] B. Zhang, X. Yan, P. Alcouffe, A. Charlot, E. Fleury, and J. Bernard, "Aqueous RAFT Polymerization of Imidazolium-Type Ionic Liquid Monomers : En Route to Poly(ionic liquid)-Based Nanoparticles through RAFT Polymerization-Induced Self-Assembly," *ACS Macro Letters*, vol. 4, no. 9, pp. 1008–1011, 2015.
- [30] J. Depoorter, A. Mourlevat, G. Sudre, I. Morfin, K. Prasad, A. Serghei, J. Bernard, E. Fleury, and A. Charlot, "Fully biosourced materials from combination of choline chloride-based deep eutectic solvents and guar gum," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, pp. 16747–16756, sep 2019.
- [31] J. Depoorter, X. Yan, B. Zhang, G. Sudre, A. Charlot, E. Fleury, and J. Bernard, " All poly(ionic liquid) block copolymer nanoparticles from antagonistic isomeric macromolecular blocks via aqueous RAFT polymerization-induced self-assembly ," *Polymer Chemistry*, 2020.

Chapitre I

Utilisation de Solvants Eutectiques Profonds en association avec des polysaccharides

Introduction

Aujourd'hui, les liquides ioniques (LI ou IL pour ionic liquids dans la littérature Anglo-saxonne) et les solvants eutectiques profonds (classifiés comme DES pour Deep Eutectic Solvents) sont développés en tant que nouvelles classes de solvants néotériques, répondant à certains critères de la chimie verte. Les ILs sont des sels, associant une paire d'ions (un anion et un cation), qui possèdent une température de fusion inférieure à 100 °C (voir inférieure à la température ambiante).¹⁻³ Les DES sont des systèmes formés à partir du mélange de composé(s) donneur et accepteur de liaisons hydrogènes (HBD pour Hydrogen Bond Donnor et HBA pour Hydrogen Bond Acceptor).⁴⁻⁶ Les HBA peuvent être par exemple des cations comme des ammoniums, ou des phosphoniums sous forme complexées tels que le chlorure de cholinium (ChCl) par exemple et les HBD peuvent être de l'urée, des monoacides, des acides carboxyliques.

Les molécules interagissent fortement entre elles, ce qui induit une diminution de la température de fusion, qui sera alors bien plus faible que celle des composés de départ considérés individuellement. Les DES sont des solvants moins chers, moins toxiques, faciles à préparer (par simple mélange) et généralement biodégradables. Ces caractéristiques confèrent aux DES la possibilité d'être une excellente alternative aux liquides ioniques.

Les ILs et les DES appartiennent à deux catégories de solvants distinctes mais peuvent être tous deux regroupés sous la désignation LTTM, pour Low Thermal Transition Mixtures ou mélanges à faibles températures de transition thermique, qu'il s'agisse d'une transition vitreuse ou d'une température de fusion.

Ces deux catégories de solvants présentent un certain nombre de caractéristiques très attrayantes puisqu'ils possèdent une pression de vapeur saturante négligeable, sont non inflammables et présentent une bonne stabilité thermique et chimique. Si des molécules ioniques sont intégrées dans le mélange, ces solvants peuvent posséder de très bonnes propriétés de conduction ionique, ce qui ouvre la possibilité de les utiliser dans les domaines liés à l'énergie. En plus d'être de bons conducteurs ioniques, les propriétés spécifiques des ILs qui peuvent être modulées à façon par le choix de l'anion et du cation, justifient leur utilisation dans de nombreux domaines comme dans l'industrie chimique, la médecine, les nanotechnologies, le domaine de l'énergie et donc de l'électrochimie ou encore dans les énergies renouvelables.⁷⁻⁹

D'autre part, en fonction de leur composition, ces deux solvants ont des propriétés modulables, qui peuvent être adaptées à l'utilisation et à l'application visée.^{6,10,11}

Les liquides ioniques sont étudiés depuis plus de vingt ans et plus de 9000 articles sont répertoriés sur cette catégorie de solvant à ce jour (Figure I.1). Pour les ILs, les propriétés physico-chimiques comme leur viscosité, conductivité ou solubilité, peuvent être aussi adaptées en modifiant la nature de l'anion et/ou du cation.¹² Ceci permet des utilisations dans des domaines très variés : chimie, médecine, nanotechnologies, électrochimie, énergies renouvelables.^{8,9}

L'intérêt des DES a été ravivé en 2001 lorsque ces derniers ont été définis comme pouvant être une alternative aux liquides ioniques plus bénéfique pour l'environnement (Figure I.1).¹³ En effet, dépendamment de leur composition, les ILs sont souvent toxiques et sont, pour la plupart, non biodégradables. De plus, leur synthèse est lourde et onéreuse, puisqu'ils sont généralement obtenus à partir de synthèses multi-étapes impliquant souvent des produits toxiques.

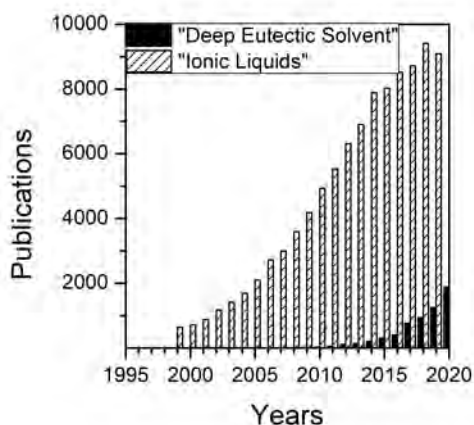


FIGURE I.1 – Nombre d'articles trouvés sur Web of Knowledge pour les mots clés "Deep Eutectic Solvent" (rectangles noirs pleins) et "Ionic Liquids" (rectangles blancs avec hachures).

D'autre part, les DES sont des mélanges déjà présents dans la nature sous la forme de composants primaires de différentes plantes qui changent d'état (de solide à liquide) lorsque mélangés selon plusieurs rapports. Ces DES appartiennent à la catégorie des NaDES (Natural Deep Eutectic Solvent). Les NaDES regroupent les DES composés de produits purs tels que des acides, sucres, glucides, alcools, amines ou aminoacides, qui se trouvent dans l'environnement intracellulaire des plantes ou organismes vivants. D'ailleurs, certains NaDES peuvent être retrouvés dans ces organismes. Il est donc possible que les NaDES jouent un rôle important en tant que milieu alternatif (par exemple à l'eau) dans des organismes vivants et par conséquent dans différents produits naturels, ce qui a abouti à la découverte de plus de 100 NaDES obtenus dans des ingrédients naturels.^{14,15}

La quantité d'articles sur les DES a décuplé depuis ce travail même si les projets en relation avec les liquides ioniques sont toujours prédominants (Figure I.1).

Ce chapitre présente dans une première partie les différentes catégories de DES existantes. Les méthodes de préparation des DES ainsi que l'influence de l'eau dans les DES sont tout d'abord décrits, suivis de la structure des DES et en particulier celle du ChCl-Urée, qui est le DES le plus étudié et utilisé à ce jour. La cytotoxicité des DES est enfin discutée pour ensuite mettre en lumière leur utilisation comme nouveaux agents pour la solubilisation, l'extraction, le traitement, la plastification ou la conception de nouveaux matériaux à partir de polysaccharides.

1. Les Solvants Eutectiques Profonds (DES)

1.1 Types de DES

Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, les DES sont des systèmes issus du mélange de deux composés voir plus. Les interactions développées entre ces composés permettent d'obtenir un produit possédant une température de fusion bien plus basse que celle des deux composés initiaux pris individuellement (Tableau I.1).

Tableau I.1 – Température de fusion des accepteurs de liaisons hydrogène (HBA), donneurs de liaisons hydrogène (HBD) et des DES qui en résultent, d'après Smith *et al.*⁶

HBA	T _{fusion} (°C)	HBD	T _{fusion} (°C)	rapport molaire	T _{fusion} ^{DES} (°C)
ChCl	303	Urée	134	1 : 2	12
ChCl	303	Thiourée	175	1 : 2	69
ChCl	303	N-méthyl urée	93	1 : 2	29
ChCl	303	1,3-diméthyl urée	102	1 : 2	70
ChCl	303	1,1-diméthyl urée	180	1 : 2	149
ChCl	303	Acétamide	80	1 : 2	51
ChCl	303	benzamide	129	1 : 2	92
ChCl	303	éthylène glycol	-12,9	1 : 2	
ChCl	303	glycérol	17,8		
ChCl	303	Acide adipique	153	1 : 1	85
ChCl	303	Acide benzoïque	122	1 : 1	95
ChCl	303	Acide citrique	149	1 : 1	69
ChCl	303	Acide malonique	134	1 : 1	10
ChCl	303	Acide oxalique	190	1 : 1	34
ChCl	303	Acide phénylacétique	77	1 : 1	25
ChCl	303	Acide phénylpropionique	48	1 : 1	20
ChCl	303	Acide succinique	185	1 : 1	71
ChCl	303	Acide tricarballoylique	159	1 : 1	90
ChCl	303	MgCl ₂ ·6H ₂ O	116	1 : 1	16
Bromure de méthyltriphenyl phosphonium	231-233	glycérol	17,8		-403
Bromure de méthyltriphenyl phosphonium	231-234	éthylène glycol	-12,9		-49,34
Bromure de méthyltriphenyl phosphonium	231-235	2,2,2-trifluoroacétamide	73-75		-69,29
Bromure de benzyltriphenyl phosphonium	345-347	glycérol	17,8		50,36
Bromure de benzyltriphenyl phosphonium	345-347	éthylène glycol	-12,9		47,91
Bromure de benzyltriphenyl phosphonium	345-347	2,2,2-trifluoroacétamide	73-75		99,72
ZnCl ₂	293	urée	134		9
ZnCl ₂	293	acétamide	81		-16
ZnCl ₂	293	éthylène glycol	-12,9		-30
ZnCl ₂	293	hexanediol	42		-23

Ainsi, pour un rapport molaire optimal, les liaisons hydrogène présentes entre le HBA et HBD conduisent à une diminution de la température de fusion (Figure I.2) jusqu'à un minimum en augmentant la stabilité du mélange (illustré en bas de la Figure I.2). Le mélange de ces deux composés à ce rapport molaire est alors appelé solvant eutectique profond.

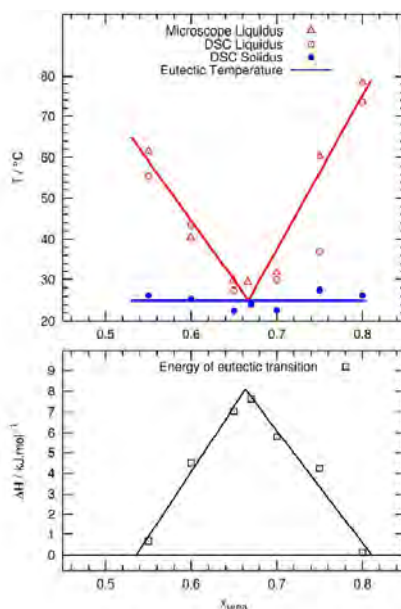


FIGURE I.2 – Diagramme de phase solide-liquide du système ChCl-urée (haut) et de l'enthalpie de la transition eutectique associée (bas) en fonction de la fraction molaire d'urée décrit par Meng *et al.*¹⁶

Selon Abbott *et al.*, les DES peuvent être catégorisés en quatre classes selon leur nature chimique⁶ :

Type I : Mélanges de sels organiques et métalliques.

Type II : Mélanges de sels organiques et de métaux hydratés.

Type III : Mélanges de sels organiques et de composés possédant un groupement donneur de liaisons hydrogène.

Type IV : Mélanges de chlorures de métaux et de composés porteurs d'un groupement donneur de liaisons hydrogène.

Des exemples sont présentés dans le Tableau I.2 :

Tableau I.2 – Tableau résumant les différents types de DES avec les formules générales et exemples.

Type	Formule générale	Termes
Type I	$\text{Cat}^+ \text{X}^- \text{zMCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In}$
Type II	$\text{Cat}^+ \text{X}^- \text{zMCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$
Type III	$\text{Cat}^+ \text{X}^- \text{zRZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{COOH, OH}$
Type IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x-1}^-$	$\text{M} = \text{Al, Zn et Z} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

X^- correspond à une base de Lewis ; Cat^+ correspond à un cation, très souvent ammonium, phosphonium ou sulfonium ; M correspond à un métal ; RZ correspond à une molécule organique avec une fonction Z, telle que CONH_2 , COOH ou OH par exemple.

Les DES de type I peuvent être formés à partir de chlorure de métaux (MCl) et de sels d'ammonium quaternaire. Ils peuvent inclure des systèmes de DES très étudiés dans la littérature de la famille des chloroaluminates et des sels d'imidazolium ou encore d'autres mélanges à partir d'halogénures de métaux comme FeCl_2 (ou d'autres comme AgCl ou CuCl).^{17,18}

Cependant, la gamme d'halogénures métalliques non hydratés pouvant former des DES de type I est limitée ; en utilisant des halogénures de métaux couplés au chlorure de cholinium, il est possible de former d'autres solvants eutectiques et ainsi d'élargir cette gamme en y incorporant les DES de type II.

Ces DES sont moins coûteux que les autres types puisqu'ils intègrent de nombreux sels métalliques hydratés, insensibles à l'air et l'humidité ; ce qui permet de les utiliser dans des procédés industriels à grande échelle.

Les solvants eutectiques de type III sont formés à partir d'une base de Lewis et d'un cation, comme principalement un sel quaternaire. Seuls les DES de type III n'incluent pas de composé métallique. Le principal intérêt des DES de type III est qu'ils sont capables de solubiliser une large gamme de métaux de transition, mais aussi des polymères, tels que des polysaccharides.¹⁹⁻²¹ Ce type de DES est simple à préparer. Le plus souvent ils sont non réactifs dans l'eau, biodégradables et peu coûteux. Les molécules impliquées dans les DES de type III sont de nature très variée, ce qui les rend plus nombreux que les DES des autres types. Cependant, leur fenêtre électrochimique est plus restreinte que les DES à base de sels de métaux. Pour pallier cet inconvénient, il est néanmoins possible d'ajouter des oxydes de métaux afin d'augmenter la conductivité du mélange obtenu.²¹

La plupart des DES de type III sont formés à partir de chlorure de cholinium (ChCl) et de différents donneurs de liaisons hydrogène comme des amides, acides carboxyliques ou encore alcools : par exemple, des glucides peuvent être utilisés.²²

Enfin, les DES de type IV sont issus de métaux de transition et sont associés à des composés organiques, comme des amides ou des alcools, pour former des solvants eutectiques à température ambiante. Les métaux de transition, comme annotés dans le Tableau I.2, sont ioniques et apportent donc une conductivité ionique beaucoup plus importante que pour les DES de type III.

1.2 Préparation des DES

Comme décrit précédemment dans ce chapitre de thèse, pour obtenir un DES, le mélange de deux composés (un HBD et un HBA) est réalisé au point eutectique du système binaire. Pour connaître ce point eutectique, il est nécessaire d'analyser les températures de fusion des mélanges à différentes compositions et d'en déduire le point de fusion le plus faible (qui est alors appelé point eutectique) par analyse DSC.

Ensuite, une fois que la composition pour obtenir un mélange eutectique est connue, plusieurs procédés sont possibles pour préparer ces mélanges. Ils peuvent être préparés par simple mélange des précurseurs en chauffant entre 50 et 100 °C (pour certaines préparations, il est nécessaire de chauffer à plus haute température)²³⁻²⁵ mais cette méthode peut s'avérer problématique et des réactions de dégradation peuvent intervenir.²⁶

Les DES peuvent aussi être préparés à partir de solutions aqueuses, puis l'eau est éliminée par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif et par séchage au dessiccateur²⁷⁻²⁹. Par exemple, Wikene *et al.* ont utilisé cette méthode suivie d'un séchage au dessiccateur pendant 24 heures suite à la formation du DES pour s'assurer de l'élimination de l'eau et ils ont mesuré des quantités d'eau résiduelle inférieures à 5,5 %_m.²⁹ Enfin, il est possible de mélanger les deux composés et d'obtenir un DES grâce à d'autres méthodes comme, par exemple en utilisant un lyophilisateur,³⁰ une extrudeuse³¹ ou un mortier.³²

Pour ce qui est de la méthode d'obtention de DES par utilisation d'un lyophilisateur, Gutierrez *et al.* ont préparé des DES phosphorés permettant la solubilisation de molécules organiques structurées comme les liposomes.³⁰

Il est aussi possible de broyer les poudres initiales dans un mortier pour former le DES. Les poudres séchées sont alors mélangées dans des proportions appropriées et broyées jusqu'à l'obtention d'un liquide transparent homogène.³² La quantité d'eau dans les DES préparés selon cette méthode a été mesurée par titration de Karl Fisher et s'est révélée être inférieure à 1 %_m.

Florindo *et al.* ont comparé deux méthodes de préparation : la préparation de DES à travers l'utilisation d'un mortier et celle par simple mélange à 100 °C, sur des systèmes à base de ChCl et d'acide glutarique. L'analyse RMN-¹H du DES obtenu par les deux méthodes a permis de mettre en évidence que celui résultant du broyage dans un mortier est pur, alors que celui obtenu après un chauffage à 100 °C contient entre 5 et 30 % d'impuretés.

Crawford *et al.* ont préparé différents DES, tels que le ChCl-ZnCl₂ (1 : 2) et le ChCl-D-Fructose (1,6 : 1). Ce dernier se dégrade à haute température (95 °C) selon la réaction de Maillard (liée à la présence du sucre).³¹ Pour contrer cela, l'utilisation d'une extrudeuse peut aussi permettre la formation de DES de meilleure qualité que par un chauffage à 120 ou 95 °C.

Le DES ChCl-ZnCl₂ a été formé à 120 °C pendant que le ChCl-D-fructose est préparé à 95 °C. La dégradation thermique du ChCl-D-fructose, se trouve grandement limitée lorsque celui-ci est préparé par extrusion.

Ainsi, plusieurs méthodes simples de préparation sont possibles et doivent être adaptées en fonction de :

- la stabilité thermique du mélange,
- son caractère hygroscopique, qui peut influencer sa préparation dans un mortier, dans une solution aqueuse ou encore dans un lyophilisateur,
- sa viscosité.

Dépendamment du protocole utilisé pour générer les DES, des quantités plus ou moins importantes d'eau peuvent être présentes dans le mélange, ce qui peut altérer la structure du DES et induire des propriétés différentes puisque l'eau, en tant que donneur et accepteur de liaisons hydrogène, peut interagir à la fois avec le HBA et le HBD impliqués dans la formation du DES.^{28,33-35} Dans ce cas, l'eau joue un rôle dans la composition du solvant eutectique et il s'agit alors d'un solvant ternaire qui peut présenter une température de fusion plus faible que celle du même mélange mais sans eau.

La présence d'eau est donc un paramètre très important dans la conception de solvants binaires mais impacte aussi les propriétés du DES.^{16,36}

Par exemple, la présence d'eau dans des matériaux conducteurs denses et compacts à base de Nickel et de DES ChCl-urée (1 : 2) hydraté peut réduire considérablement la viscosité et améliorer la conductivité tout en conservant une large fenêtre électrochimique lorsque la teneur en eau est inférieure à 6 %_m.³⁷ Pour ce DES, Shah *et al.* ont d'ailleurs montré que l'urée peut former de fortes liaisons hydrogène avec l'eau. Pour 5 %_m d'eau, les liaisons hydrogène urée-urée et urée-cation forcent un comportement non-newtonien ; entre 5 et 25 %_m d'eau, le DES ChCl est alors considéré comme hydraté, l'anion interagit alors fortement avec l'eau plus qu'avec l'urée et les cations. Enfin, au delà de 25 %_m d'eau, l'urée et l'anion diffusent fortement et apportent de nouvelles propriétés de transport (la conductivité augmente fortement par l'apport d'eau et la viscosité diminue). L'apport d'eau entre 5 et 25 %_m stabilise donc le DES lors du procédé de métallisation.³⁸

Dai *et al.* ont observé des résultats similaires par analyse RMN-¹H.²⁸ Néanmoins, les interactions entre l'anion chlorure du chlorure de cholinium et l'urée ne sont pas affectées par l'incorporation d'eau (jusqu'à 5 %_m) dans le mélange ternaire.³⁹

La structure originelle du DES ChCl-urée est maintenue jusqu'à un maximum de dilution de DES dans l'eau de [DES] = 42 %_m. La déstructuration du DES se produit à cause d'une séparation par interaction hydrophobe des domaines proches des molécules de cholinium.⁴⁰ Au-delà de 51 %_m, cette séparation n'est plus favorisée et la structure du DES est altérée par la présence d'eau. Les interactions eau-eau et DES-eau sont alors dominantes par rapport aux interactions DES-DES.

La quantité d'eau peut aussi affecter la capacité du solvant eutectique à solubiliser les polysaccharides puisque les liaisons hydrogène impliqués sont plus labiles.^{41,42}

1.3 Structuration des DES

Les interactions se développant au sein des DES sont majoritairement des liaisons hydrogène. Toutefois, pour certains DES, des interactions de van der Waals ou des interactions électrostatiques peuvent également être engagées.^{43–46}

Pour les DES contenant des espèces ioniques, comme c'est le cas pour ceux intégrant une molécule de chlorure de cholinium, des délocalisations de charges se produisent (illustrées Figure I.3).

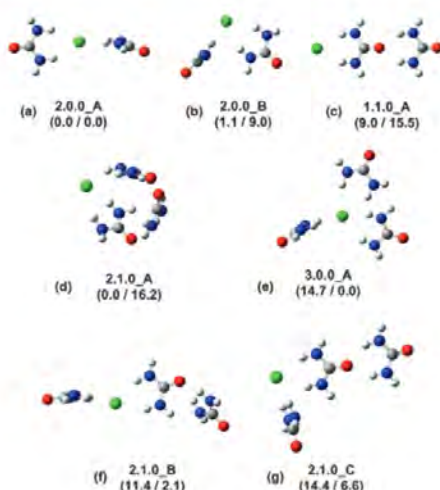


FIGURE I.3 – Structures et énergies relatives ($\Delta E / \Delta G$) de complexes $[Cl(Urée)_n]$ avec $n = 2$ ou 3 présents dans les DES ChCl-Urée, décrit par Ashworth *et al.*⁴⁷

La délocalisation de charge peut ainsi modifier la température de fusion finale à travers les interactions hydrogène qu'elle engendre.⁴⁸ À ce titre, Silva *et al.* ont mesuré, à partir de produits initiaux, l'influence des interactions sur la température de fusion du mélange.⁴⁹ D'Agostino *et al.* ont étudié la structure de DES composés de diacides carboxyliques (comme l'acide malonique), qui présentent une viscosité importante par rapport aux autres DES.⁵⁰ Selon eux, ceci peut s'expliquer par la dimérisation des molécules (Figure I.4). D'autre part, la Figure I.4 permet de montrer que la structuration, représentée par l'intensité des signaux 1H RMN, est grandement dépendante de la température.

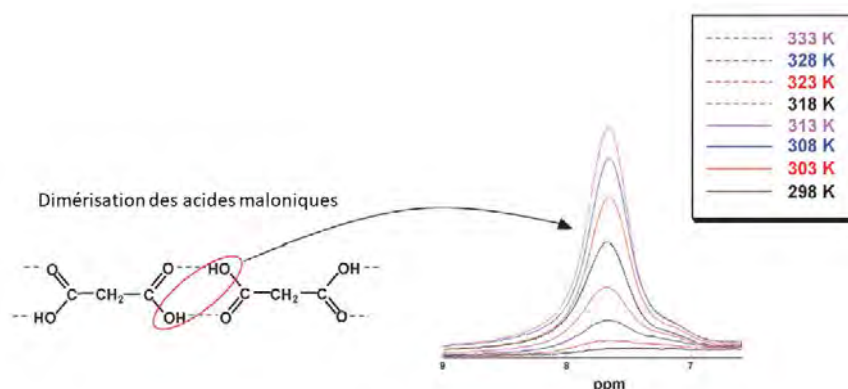


FIGURE I.4 – Intensité des signaux 1H RMN du pic -OH provenant de l'acide malonique en fonction de la température (de 298 à 333 K), adapté de l'étude de D'Agostino *et al.*⁵⁰

1.3.1 Structuration de ChCl-Urée (1 : 2)

Le DES le plus étudié est basé sur le mélange ChCl-Urée (1 : 2). Le chlorure de cholinium ($T_f = 247\text{ }^{\circ}\text{C}$), est une molécule accepteur de liaison hydrogène utilisée pour élaborer des DES de type III. C'est un dérivé de la choline, un nutriment essentiel classé dans le groupe des vitamines B. La choline peut être synthétisée directement par le foie mais se trouve souvent dans les œufs, le foie des animaux, ou encore dans la viande et joue un rôle important dans différents métabolismes.³²

Ensuite, l'urée, utilisée en tant que donneur de liaison hydrogène ($T_f = 133\text{ }^{\circ}\text{C}$) est également d'origine biosourcée. C'est un composé azoté issu de la dégradation de protéines par le foie, filtré par les reins et éliminé dans les urines. L'urée est fortement soluble dans l'eau et peu toxique, et est aujourd'hui largement utilisée en agriculture comme engrais azoté et dans le domaine de la chimie.⁵¹ Enfin, le mélange ChCl-Urée a une température de fusion de $12\text{ }^{\circ}\text{C}$, soit bien plus basse que les deux précurseurs initiaux.

Pour ce DES, Abbott *et al.* ont suggéré que les interactions mises en jeu sont des interactions entre la molécule de l'HBD et les espèces anioniques appartenant à l'HBA. Il peut aussi y avoir des interactions hydrogène entre l'alcool du ChCl et l'oxygène de l'HBD comme décrit sur la Figure I.5.

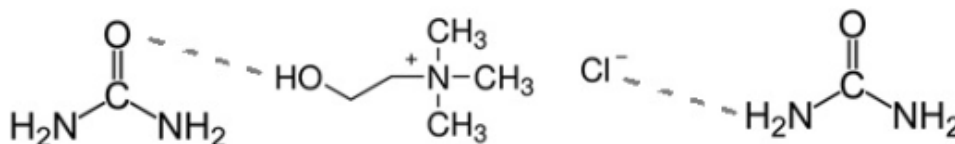


FIGURE I.5 – Interaction hydrogène entre le ChCl (à gauche) et l'urée (à droite)

Rimsza et Corrales ont modélisé la stabilité relative des clusters présents dans le mélange ChCl-urée (1 : 2), par simulation quantique (Figure I.6).⁵² Ils ont mis en évidence un possible transfert de protons de l'urée vers le cholinium pour former de l'acide chlorhydrique et de l'urée chargée négativement. Cette réaction reste néanmoins minoritaire par rapport aux espèces urée neutres observées.

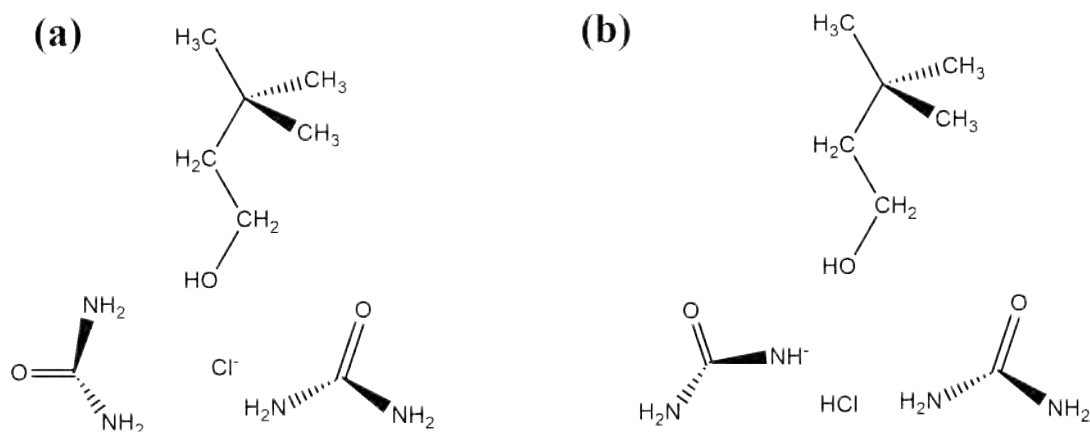


FIGURE I.6 – (a) Cluster neutre du ChCl-urée (1 : 2) composé de deux urées interagissant avec l'ion chlorure et le cation de cholinium ; (b) Cluster chargé du ChCl-urée (1 : 2) composé d'urée anionique (gauche), de HCl, de cholinium et d'urée neutre (droite).

Hammond *et al.* se sont intéressés à la structure du DES ChCl-Urée (1 : 2) à partir d'expériences de diffraction des neutrons à 30 °C.⁵³

Comme illustré sur la Figure I.7A, les mesures ont permis d'accéder à des fonctions de densité spatiale qui reflètent une probabilité de présence de l'urée autour de l'ion chlorure par interactions hydrogène.

La fonction de densité spatiale entre le cholinium et l'urée montre que les deux composés sont liés dans l'axe de la liaison C=O comme montré sur la modélisation en haut à gauche de la Figure I.7A. Cette configuration permet au cholinium de développer des liaisons hydrogène très fortes avec l'ion chlorure à travers les fonctions hydroxyle.

Enfin, selon le modèle EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) réalisé dans cette même étude, les résultats montrent que les volumes libres modélisés (4 Å de diamètre) ne correspondent pas à la théorie des volumes libres (environ 2,6 Å de diamètre)⁴⁴.

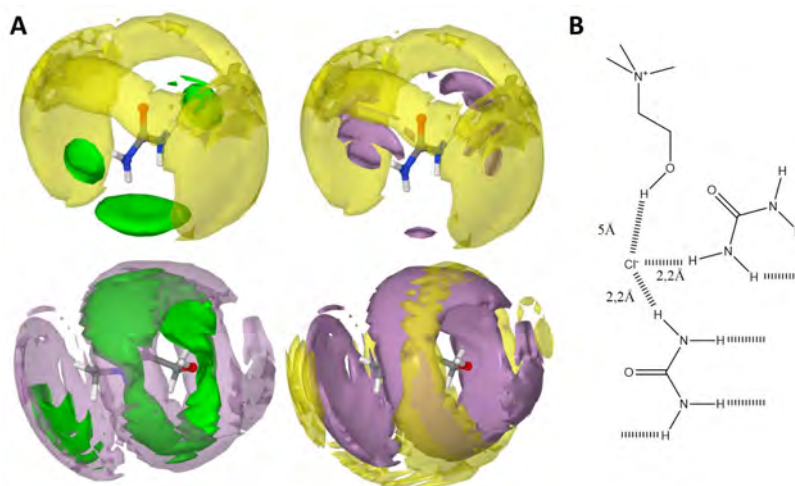


FIGURE I.7 – A) Modélisation par fonction de densité spatiale du DES ChCl-Urée (1 : 2) montrant la coordination des molécules les unes par rapport aux autres décrite par Hammond *et al.*⁵³ avec en jaune la densité spatiale du cholinium, en vert celle du chlorure et en violet celle des molécules d'urée. Chaque fonction de densité spatiale représente une molécule mise en jeu dans le DES, en haut la fonction de densité spatiale référencée par l'urée et en bas celles par le cholinium B) Schéma représentatif de l'organisation globale du DES ChCl-Urée (1 : 2).

Asworth *et al.* se sont appuyés sur une modélisation de chimie quantique en accord avec l'analyse réalisée par Hammond *et al.* et ont mis en évidence la formation de deux complexes : $[\text{Cl}(\text{Urée})_2]^-$ et $[\text{Urée}(\text{Cholinium})]^+$.⁴⁷ Cet article démontre la présence d'une compétition entre la formation de clusters de type Chlorure-Urée et le complexe $[\text{Urée}(\text{Cholinium})]^+$. Ce complexe est d'ailleurs stabilisé par des interactions hydrogène plus fortes entre le cholinium et l'urée ($\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}$).

La capacité de l'urée à échanger des liaisons hydrogène en tant qu'accepteur et donneur permet la délocalisation de charges provenant du chlorure vers d'autres espèces et la formation d'un complexe $[\text{Cl}(\text{urée})]^- \cdot [\text{Urée}(\text{Cholinium})]^+$. Cette propriété de l'urée s'explique par la faculté de celle-ci à être chargée négativement (décrit par Rimsza et Corrales) et est en accord avec Hammond *et al.*. Asworth *et al.* ont quant à eux employé le terme "Alphabet soup" pour décrire la multitude de liaisons hydrogène possibles ainsi que les différences de densité de charge observées au sein de ce DES ChCl-Urée (1 : 2). Le terme "Alphabet soup" est de plus en plus employé dans d'autres articles pour décrire la structure de différents DES.^{54–56} À titre d'exemple, Yuan *et al.* ont étudié les interactions du DES ChCl-Urée. Il en résulte que plusieurs interactions hydrogène sont observés par infrarouges ($\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}$, $\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}$, $\text{OH} \cdots \text{Cl}$, $\text{NH} \cdots \text{Cl}$, $\text{OH} \cdots \text{NH}$, $\text{CH} \cdots \text{Cl}$, $\text{CH} \cdots \text{O}=\text{C}$, $\text{NH} \cdots \text{OH}$ et $\text{NH} \cdots \text{NH}$).

1.3.2 Structuration d'autres DES à base de chlorure de cholinium

L'organisation interne d'autres DES à base de ChCl (le ChCl-Glycérol, ChCl-Ethylène Glycol, ChCl-Acide malonique) a également été étudiée par Perkins *et al.* Ils ont démontré que certaines similitudes existaient pour les DES formés à partir d'un même HBA (ici le ChCl) même si l'influence de l'HBD induit des distances variables entre l'anion et l'HBD.⁵⁷ En effet, des mesures d'analyse structurale (COM RDF pour center of mass et radial distribution function) ont mis en évidence l'importance des interactions entre l'anion et l'HBD pour les quatre systèmes (ChCl-glycérol, ChCl-éthylène glycol, ChCl-acide malonique et ChCl-urée). Pour les DES de type ChCl-Glycérol (1 : 2), des structures proches (Figure I.8) de celles présentées par Hammond *et al.* dans le cas du DES ChCl-Urée (1 : 2) ont été simulées.⁵⁸

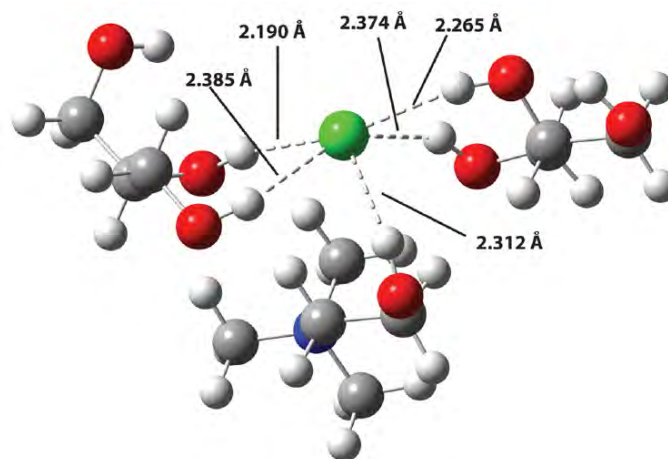


FIGURE I.8 – Simulation par calcul quantique de la formation du DES ChCl-Glycérol (1 : 2) avec les liaisons formées entre le glycérol et le chlorure dominant celle entre le chlorure et le cholinium. Les atomes sont colorés selon leur type : C (gris), O (rouge), H (blanc), N (bleu) et Cl (vert).⁵⁸

Cette simulation par calcul quantique est basée sur l'étude de la dynamique de diffusion du DES qui révèle que le cholinium diffuse plus rapidement que le chlorure et le glycérol, ce qui s'explique par l'effet de cage que le chlorure subit par les molécules de glycérol. Toutes ces études ont mené à une meilleure compréhension des solvants eutectiques profonds.

1.4 Propriétés physico-chimiques des DES

Bien que les DES et les ILs soient chimiquement différents, certaines de leurs propriétés physiques, chimiques et physico-chimiques présentent des similitudes. En effet, ces deux catégories de solvants répondent à la dénomination de LTTM, pour mélanges à basse température de transition thermique (T_f ou T_g), possèdent une pression de vapeur saturante négligeable et sont non inflammables. De plus, s'il s'agit de DES de type III, à base de molécules ioniques comme le chlorure de cholinium, ceux-ci possèdent une conductivité ionique élevée, comme c'est le cas pour les liquides ioniques. Les ILs possèdent souvent une stabilité thermique et chimique supérieures à celles des DES. En revanche, les DES présentent, quant à eux, des attributs attrayants par rapport aux ILs. En effet, comme déjà expliqué et contrairement à la plupart des ILs qui résultent de synthèse multi-étapes impliquant des composés souvent toxiques et onéreux, les DES sont faciles à préparer puisqu'ils résultent du simple mélange entre deux voire trois composés qui interagissent entre eux, et sont relativement peu coûteux (puisque préparés à partir de précurseurs diffusés à grande échelle et à bas prix). De plus, les DES peuvent être produits à partir de molécules biosourcées, généralement non toxiques et qui peuvent être biocompatibles et biodégradables, dépendamment des composés de base. Ceci leur permet donc d'être utilisés dans des domaines qui ne peuvent pas être visés avec les ILs (cosmétique, traitement des eaux, libération assistée de médicaments...⁵⁹). Ainsi, certaines propriétés chimiques des DES de type III sont présentées dans cette partie. Nous nous focaliserons sur la densité, la viscosité, la conductivité ou encore la tension de surface des DES étudiés et ces valeurs seront comparées à celles des ILs à base d'imidazolium ou de phosphonium.

Avant toute chose, il est nécessaire de discuter des interactions au sein des DES qui influent son organisation et par conséquent ses propriétés physico-chimiques. En effet, la viscosité d'un DES peut être notamment expliquée en fonction du volume libre disponible au sein même du DES. La théorie expliquant cela est nommée la « théorie des volumes libres » et indique que la probabilité d'existence de volumes libres pouvant accueillir des molécules ou des ions est liée à la taille de ce volume libre.^{21,60} Ainsi, si des ions de petit volume sont utilisés, alors le volume libre disponible augmente et les propriétés du DES sont modifiées : sa conductivité augmente et sa viscosité diminue. Ainsi, Abbott *et al.* se sont basés sur ce postulat pour obtenir des DES de faible viscosité ($\eta^{\text{calculé}} = 1,74$ cP à 40 °C pour le DES Chlorure d'éthylammonium - acétamide (1 : 1,5) avec $\eta^{\text{mesuré}} = 64$ cP).⁴⁴ Dans ce cadre, ils ont étudié la probabilité de présence d'un volume libre de dimension appropriée adjacent à un ion (noté P ($r > R$) avec r limité entre ∞ et $R_{+/-}$ correspondant au rayon moyen de l'ion). Les deux valeurs de viscosité (calculée et mesurée) peuvent néanmoins être assez différentes. Des valeurs de P ($r > R$), de $\eta^{\text{calculé}}$ et de $\eta^{\text{mesuré}}$ et de volumes libres sont reportées dans le Tableau I.3 pour les différents DES étudiés. Les auteurs ont aussi démontré que la température, à travers son impact direct sur les interactions hydrogène développées au sein du DES, augmente fortement la conductivité et diminue la viscosité.^{13,20}

Tableau I.3 – Propriétés physico-chimiques des différents DES à 40 °C décrits par Abbott *et al.*⁴⁴

HBA	HBD	Rapport molaire	P ($r > R_{+/-}$)	$\eta^{\text{calculé}}$ (cP)	$\eta^{\text{mesuré}}$ (cP)	V _{libre} (%)
Chlorure d'éthylammonium	Trifluoroacétamide	1 : 1,5	0,235	0,37	256	16,6
Chlorure d'éthylammonium	Acétamide	1 : 1,6	0,049	1,74	64	13,1
Chlorure d'éthylammonium	Urée	1 : 1,7	0,025	3,44	128	7,5
ChCl	Trifluoroacétamide	1 : 2	0,029	2,81	77	13,1
Chlorure d'acetylcholine	Urée	1 : 2	$2,35 \times 10^{-5}$	3569	2214	6,6
ChCl	Urée	1 : 2	$7,63 \times 10^{-3}$	11	169	9,1

La densité des DES peut être mesurée à différentes températures (illustré Figure I.9). Cette mesure de densité est valable pour beaucoup de DES, à base de ChCl, de chlorure d'ammonium de N,N-diéthyl éthanol et de bromure de méthyl triphenyl phosphonium. Les écarts entre les valeurs de densité obtenues de cette façon et celles déterminées par la méthode de Spencer et Danner sont faibles.⁶¹

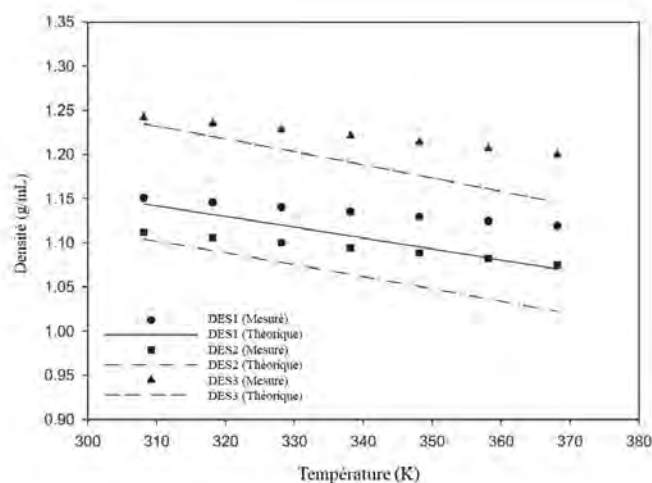


FIGURE I.9 – Densités mesurées pour des DES à base de ChCl (DES1, ChCl-glycérol (1 : 1), ronds pleins), (DES2, ChCl-éthylène glycol (1 : 2), carrés pleins) et (DES3, ChCl-2,2,2-trifluoroacétamide (1 : 2), triangles pleins) et densités théoriques calculées selon la méthode modifiée de Spencer et Danner en fonction de la température d'après Shahbaz *et al.*⁶²

La même équipe de chercheurs a étudié différentes propriétés pour des DES à base de méthyltriphenylphosphonium ou de benzyltriphenylphosphonium.⁶³ Ainsi, les valeurs de températures de fusion, densités, viscosités, pH, conductivités ont été mesurées en fonction de la nature de l'HBA et de l'HBD. Un exemple de ces analyses est illustré Tableau I.4 et permet de constater que les températures de fusion dépendent de la nature des composants du DES, que ce soit la nature du contre-ion, du sel utilisé ou de la molécule HBD.

Tableau I.4 – Tableau résumant les HBA, HBD, rapports molaires des DES et des températures de fusion associées analysées par Kareem *et al.*⁶³

HBA	HBD	Rapport molaire	T _{fusion} (°C)
Bromure de méthyltriphenylphosphonium	Glycérine	1 : 1,75	-4,03
Bromure de méthyltriphenylphosphonium	Ethylène glycol	1 : 4	-49,34
Bromure de méthyltriphenylphosphonium	2,2,2-Trifluoracétamide	1 : 8	-69,29
Chlorure de benzyltriphenylphosphonium	Glycérine	1 : 5	50,36
Chlorure de benzyltriphenylphosphonium	Ethylène glycol	1 : 3	47,91
Chlorure de benzyltriphenylphosphonium	2,2,2-Trifluoracétamide	3 : 1	99,72

Le Tableau I.5 reporte la conductivité ionique de DES préparés à partir de molécules ioniques et de certains ILs. On remarque qu'à l'exception du ChCl-Urée qui présente une conductivité proche de celle du BMIMCl, les DES ont globalement une conductivité plus faible que les ILs. Cette différence s'explique par la taille des ions et un volume libre plus important pour les ILs.

Tableau I.5 – Conductivité de différents DES et ILs à 25 °C.

Nom	Conductivité (mS/cm)	Ref.
ChCl-Urée (1 : 2)	0,8	Abbott <i>et al.</i> ⁶⁴
ChCl-Ethylène Glycol (1 : 2)	7,6	Abbott <i>et al.</i> ^{13,21}
ChCl-Glycérol (1 : 2)	1,1	Abbott <i>et al.</i> ²¹
BMIMCl	2,3-5	Leys <i>et al.</i> ⁶⁵ , Rivera <i>et al.</i> ⁶⁶
BMIMBr	7,7	Leys <i>et al.</i> ⁶⁵
BMIMPF ₆	320	Rivera <i>et al.</i> ⁶⁶
BMIM·bis(trifluorométhanesulfonyl)imide	3000	Rivera <i>et al.</i> ⁶⁶

Des viscosités plus importantes pour les ILs par rapport aux DES peuvent s'expliquer par des interactions différentes, dues à des arrangements et volumes libres différents. Une relation entre la conductivité ionique d'un IL et sa viscosité a déjà pu être démontrée et est vérifiée aussi pour les DES. Abbott *et al.* ont pu constater que les ions utilisés n'étaient pas directement les responsables de la limite de transport de charge, mais que la limite était plutôt liée au volume libre généré par les interactions entre les ions.

1.5 Toxicité des DES

Hayyan *et al.* ont évalué la toxicité et la biodégradabilité des DES en fonction de leur type.⁶⁷ En utilisant deux HBA, le ChCl et le chlorure de N,N-diéthyl éthanol ammonium, plusieurs HBD ont été préparés, permettant de caractériser les différents DES en fonction de leur type (I, II ou III). Les DES de type III présentent une toxicité inférieure à celle des DES de type I ou II qui intègrent des métaux lourds en tant qu'HBD (ces derniers pouvant néanmoins être utilisés comme agents antibactériens). Concernant la toxicité des DES à base de métaux en tant qu'HBD, elle est assez analogue à celle du métal seul. Les DES de type III, qui impliquent des HBD moins toxiques tels que des amides ou polyols, présentent donc une plus grande innocuité. Ceux-ci sont d'ailleurs utilisés dans l'industrie agroalimentaire.

Haerens *et al.* se sont intéressés aux DES à partir de chlorure de cholinium et d'éthylène glycol, décrits comme simples à préparer, non toxiques, biodégradables et non nocifs pour l'environnement,⁶⁸ et utilisés dans le domaine de dépôt de métaux.⁶⁹ L'utilisation de ces DES dans les eaux de rinçage permet de capter 76,2 mg/L de zinc après un rinçage, alors que l'eau de rinçage, sans la présence de DES, retient 17,4 mg/L de zinc.

La même équipe s'est aussi intéressée à la cytotoxicité de DES à partir de ChCl mélangé à différents HBD (le glycérol, l'éthylène glycol, le triéthylène glycol ou l'urée) vis-à-vis de bactéries comme *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* mais aussi de larves d'Arthémies (les Nauplii).⁷⁰

Ainsi, ils ont démontré que les différents DES n'inhibent aucunement la propagation des différentes bactéries (Tableau I.7A), ce qui prouve la faible cytotoxicité des différents DES vis-à-vis de ces bactéries.

Pour ce qui est des larves d'Arthémies, la cytotoxicité des DES est plus importante que celle des composés (HBA et HBD) étudiés indépendamment (Tableau I.6A). Pour en déduire si la cytotoxicité est induite par la molécule HBA, HBD ou par la formation du DES, une quantité d'HBA et HBD a été ajoutée à de l'eau distillée dans les mêmes concentrations que dans les DES étudiés. La cytotoxicité de cette solution aqueuse a été mesurée et elle s'avère bien plus faible que celle du DES non dissout dans l'eau (Tableau I.6A).

Tableau I.6 – Cytotoxicité des DES par rapport aux larves d'Arthémies en fonction du nombre de larves, des DES MTPB-Glycérine (DES1), MTPB-Ethylène Glycol (DES2), ChCl-Triéthylène glycol (DES3) ou de leurs composés individuels.⁷⁰

Number of nauplii ^a	DES ChCl:Gl	HBD solution Gl	Salt solution ChCl
2	0.15 ± 0.05	5.53 ± 0.49	10.30 ± 1.13
4	0.44 ± 0.05	6.23 ± 0.26	18.56 ± 1.48
6	1.01 ± 0.02	7.54 ± 0.54	22.11 ± 1.50
8	3.20 ± 0.12	10.09 ± 0.99	25.01 ± 1.29
10	5.32 ± 0.03	13.04 ± 0.72	40.37 ± 0.79
	ChCl:EG	EG	ChCl
2	1.59 ± 0.41	10.18 ± 0.67	13.52 ± 0.43
4	3.12 ± 0.62	26.92 ± 1.41	21.33 ± 0.83
6	5.55 ± 0.42	33.54 ± 0.43	30.37 ± 0.75
8	8.46 ± 0.49	44.33 ± 0.23	36.38 ± 1.77
10	10.13 ± 0.88	53.24 ± 1.72	39.54 ± 1.31
	ChCl:TEG	TEG	ChCl
2	0.20 ± 0.04	10.22 ± 0.17	16.53 ± 0.06
4	0.35 ± 0.06	13.33 ± 0.15	22.41 ± 0.10
6	0.56 ± 0.03	16.17 ± 0.21	27.43 ± 0.11
8	1.50 ± 0.11	21.23 ± 0.30	32.23 ± 0.29
10	2.58 ± 0.26	26.12 ± 0.13	33.49 ± 0.08
	ChCl:U	U	ChCl
2	0.45 ± 0.05	22.18 ± 0.03	18.20 ± 0.06
4	1.35 ± 0.08	26.10 ± 0.64	24.23 ± 0.09
6	1.56 ± 0.11	34.26 ± 0.43	29.31 ± 0.75
8	2.30 ± 0.15	48.45 ± 0.17	35.26 ± 0.37
10	4.05 ± 0.27	52.35 ± 0.56	47.28 ± 3.32

^a Nauplii: The free-swimming first stage of the larva of Brine shrimp (*Artemia salina*).

Ceci indique qu'aucun effet de couplage entre les différents HBD et HBA ne se produit et que la cytotoxicité du DES serait davantage liée à :

- la viscosité plus importante du DES qui entrainerait un manque d'oxygène pour les larves d'Arthémies,
- la nature chimique des composés du DES (type de sels, HBD ou rapport molaire),
- la température ou la quantité d'eau dans le DES.

D'autres articles ont également décrit que les DES de type III présentent une toxicité plus importante que les composés à partir desquels ils sont formés.^{71,72}

Le groupe d'Hayyan a aussi étudié la cytotoxicité de différents DES à partir de dérivés phosphonium.⁷³ Leur cytotoxicité vis-à-vis de bactéries (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Bacillus subtilis*) et de larves d'Arthémies a été mesurée et comparée à celle des composés pris individuellement. Les DES analysés dans cette étude sont constitués de bromure de méthyltriphenylphosphonium (MTPB) en tant qu'HBA et de glycérol (Gl), d'éthylène glycol (EG) ou de triéthylène glycol (TEG) en tant que HBD.

Le Tableau I.7 répertorie la cytotoxicité des DES vis-à-vis des bactéries sélectionnées.

Tableau I.7 – Cytotoxicité des DES ChCl-Glycérol, ChCl-Ethylène Glycol, ChCl-Triéthylène glycol ou ChCl-Urée et de leurs composés pris individuellement (HBA et HBD) ainsi que les DES MTPB-Glycérine, MTPB-Ethylène Glycol par rapport aux bactéries *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Bacillus subtilis*, décrit par Hayyan *et al.*^{70,73}

Bactéries	ChCl ^a	Glycérol ^a	Ethylène glycol ^a
<i>Escherichia coli</i>	NI ^c	NI	NI
<i>Staphylococcus Aureus</i>	NI	NI	NI
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	NI	NI	NI
<i>Bacillus subtilis</i>	NI	NI	NI
	Urée ^a	TEG ^a	ChCl-glycérol ^a
<i>Escherichia coli</i>	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus Aureus</i>	NI	NI	NI
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	NI	NI	NI
<i>Bacillus subtilis</i>	NI	NI	NI
	ChCl-Ethylène glycol ^a	ChCl-urée ^a	ChCl-TEG ^b
<i>Escherichia coli</i>	NI	NI	0,50 ± 0,14
<i>Staphylococcus Aureus</i>	NI	NI	0,3 ± 0,14
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	NI	NI	0,35 ± 0,07
<i>Bacillus subtilis</i>	NI	NI	NI
	MTPB-Glycérine ^b	MTPB-Ethylène Glycol ^b	
<i>Escherichia coli</i>	NI	0,7 ± 0,14	
<i>Staphylococcus Aureus</i>	NI	0,15 ± 0,07	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0,7	0,45 ± 0,07	
<i>Bacillus subtilis</i>	NI	0,75 ± 0,07	

^aCorrespond à des données décrits par Hayyan *et al.* (2013)⁷⁰

^bCorrespond à des données décrits par Hayyan *et al.* (2013)⁷³

^cPas d'inhibition

Ensuite, la cytotoxicité vis-à-vis des larves d'Arthémies des DES à base de phosphonium et de chlorure de cholinium en tant qu'HBA a été comparée. Les HBD utilisés sont communs à ces deux familles de DES mais les rapports molaires des DES phosphorés (rapport molaire de 1 : 3 pour HBA : HBD) diffèrent de ceux à base de ChCl (rapports molaires de 1 : 2 pour HBA : HBD) et nous pouvons voir que ceci influence la cytotoxicité des DES vis-à-vis des larves d'Arthémies. Tout d'abord, les larves d'Arthémies meurent plus rapidement au contact des DES phosphorés, par rapport aux DES à base de ChCl, et il faut noter que le rapport molaire des HBD dans les DES phosphorés est plus important que celui dans les DES à base de ChCl. Hayyan *et al.* ont attribué cette différence de cytotoxicité à la quantité d'HBD plus importante dans les DES phosphorés.

De Morais *et al.* ont montré des résultats en contradiction avec ceux de Hayyan *et al.* et ont mis en évidence des contradictions dans l'article traitant de la toxicité de DES à base de ChCl et à base de phosphonium.^{70,72,73} À titre d'illustration, Hayyan *et al.* ont mentionné que les DES à base de ChCl comme le ChCl-triéthylène glycol (décrit comme modérément toxique), le ChCl-glycérol et le ChCl-urée (non toxique) ne sont pas toxiques vis-à-vis des bactéries sélectionnées. Les DES à base de phosphonium préparés à base des mêmes HBD (sauf dans le cas de l'urée) sont quant à eux plus toxiques et leur potentielle utilisation en tant qu'agents antibactériens a été soulignée.

Radosevic *et al.* ont comparé les EC₅₀ (concentration efficace médiane) pour des cellules de poissons (CCO) et des cellules humaines tumorales (MCF-7) vis-à-vis des DES à base de ChCl, des composés pris individuellement et de ILs à base d'imidazolium.⁷⁴ Les résultats ont montré que la toxicité des DES est plus faible que celle des ILs.⁷⁵ Par ailleurs, en tenant compte de la faible biodégradabilité des ILs à base d'imidazolium (confirmée par de nombreux auteurs),^{76,77} et grâce aux travaux de Hou *et al.*⁷⁸ couplés à ceux de Radosevic *et al.*, il est possible de confirmer que les DES étudiés possèdent à la fois une biodégradabilité élevée et une faible toxicité.⁷⁴ Ces résultats sont en contradiction avec les travaux de De Morais *et al.* décrits précédemment. Ainsi, il semble que la cytotoxicité des DES est complexe et dépend des cellules utilisées dans l'étude.

L'association de DES avec divers polysaccharides sera présenté dans la suite de ce chapitre.

Pour conclure sur cette partie, les DES font partie d'une catégorie de mélanges dit LTTM, tout comme les liquides ioniques (ILs) et peuvent être classés sous quatre types de DES différents en fonction de leurs compositions. Ces types de DES possèdent des propriétés et des structures complexes. À titre d'exemple, le DES ChCl-urée est le DES de type III le plus étudié aujourd'hui et possède une structure qui est encore élucidée et qui est désignée sous le terme "d'Alphabet Soup". Ces structures apportent des propriétés assez analogues de celles des liquides ioniques et dépendent de la quantité d'eau. D'autre part, la toxicité des DES a aussi pu être évaluée en fonction de différents organismes, bien qu'il existe certains doutes sur la toxicité des DES, beaucoup ont été catégorisés comme des solvants moins toxiques que les ILs, ce qui confirme l'utilisation des DES comme une alternative plus verte aux ILs.

2. DES en association avec les polysaccharides

La conception de nouveaux matériaux à partir de polymères naturels associés à d'autres entités naturelles ou synthétiques suscite un fort intérêt, depuis de nombreuses années. Dans ce contexte, les polysaccharides, tels que la cellulose, l'amidon, la chitine ou d'autres hémicelluloses, qui constituent des ressources très abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses peuvent être utilisés comme des candidats de choix puisqu'ils sont déjà exploités dans de nombreux domaines applicatifs, comme la conception de revêtements, de papiers, de produits d'emballage, de matériaux composites, de produits pour la cosmétique, la galénique ou encore le biomédical.⁷⁹

La cellulose, qui est le biopolymère le plus abondant sur la planète, est particulièrement intéressante car ce polymère semi-cristallin est naturellement fortement organisé et possède des propriétés remarquables. La présence de domaines cristallins ainsi que la présence de multiples liaisons hydrogène intra et interchaînes expliquent que la cellulose ne se dissout ni dans l'eau ni dans la plupart des solvants organiques conventionnels, ce qui limite son traitement, et sa transformation pour le développement de nouveaux dérivés et/ou matériaux. Afin de pouvoir le dissoudre, le solvant utilisé doit être capable de dissocier les interactions hydrogène inter et intramoléculaires et d'en développer avec les fonctions alcool des unités sucre.

Il a été montré que certains liquides ioniques sont aptes à dissoudre efficacement la cellulose,^{7,80} ce qui a permis des avancées dans les domaines et applications listés précédemment. Néanmoins, l'impact environnemental, la toxicité, les coûts importants et l'exploitation d'énergies fossiles pour la synthèse de ILs sont un frein pour leur utilisation.

Comme décrit plus tôt dans ce chapitre, les DES, principalement ceux d'origine naturelle, sont exploités pour pallier ces inconvénients et permettent d'explorer de nouveaux matériaux résultants justement de traitements (au sens large du terme) de polysaccharide par de nouveaux solvants. La suite de ce chapitre aborde donc différents exemples d'association de polysaccharides avec des DES. À ce titre, nous présentons dans un premier temps les traitements de la biomasse cellulosique (qui contiennent plusieurs polysaccharides) avec les DES, suivis d'une présentation de diverses associations (comme l'extraction, la dissolution, la plastification, des réactions de modifications chimiques...) de DES avec d'autres polysaccharides tels que la cellulose ou l'amidon ou d'autres polysaccharides moins utilisés.

2.1 Traitements de la biomasse cellulosique par les DES

Les DES, au même titre que les ILs, peuvent être exploités en tant que bons solvants pour dissoudre des composés organiques et inorganiques, et permettent d'accéder à un grand nombre d'applications.^{64,81} Certains DES sont utilisés en tant que solvants de polysaccharides pour effectuer des réactions chimiques, ou en tant qu'agents d'extraction, de purification ou de séparation de polysaccharides. Les DES sont aussi utilisés pour concevoir de nouveaux matériaux et peuvent par exemple jouer le rôle d'agents plastifiants ou de compatibilisants.

Cette première partie aborde en particulier le traitement de la biomasse cellulosique par certains DES qui se comportent notamment comme de puissants agents d'extraction et de séparation de polysaccharides.

2.1.1 Présentation générale de la biomasse cellulosique ou biomasse ligno-cellulosique

La biomasse cellulosique correspond à la partie structurale des plantes, qui est constituée d'environ 50 à 60 % de cellulose et 20 à 30% d'hémicellulose, ainsi que des quantités plus faibles de lignine, des sucres, des huiles et des sels minéraux. La biomasse cellulosique peut être issue de ressources agricoles, forestières ;^{82,83} c'est une matière première renouvelable, largement disponible pour des utilisations dans de nombreuses applications (carburant, industrie chimique, matériaux polymères).

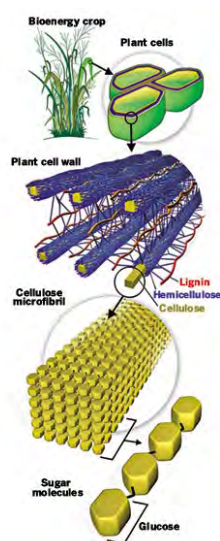


FIGURE I.10 – Arrangement de la cellulose, d'hémicelluloses et de lignines dans la biomasse cellulosique.⁸⁴

2.1.1.1 La cellulose

La cellulose est la composante principale des végétaux. C'est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités anhydroglucopyranose (AGU) reliées par des liaisons β -1,4 (Figure I.12). Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose peut aller jusqu'à 20 000.⁸⁵ Chaque macromolécule comporte une extrémité de chaîne non réductrice et une extrémité de chaîne réductrice qui sont issues de l'ouverture d'une liaison glycosidique. La chaîne réductrice comporte une fonction aldéhyde. La présence de ces deux extrémités est à l'origine d'une polarité au sein de la cellulose (Figure I.11).

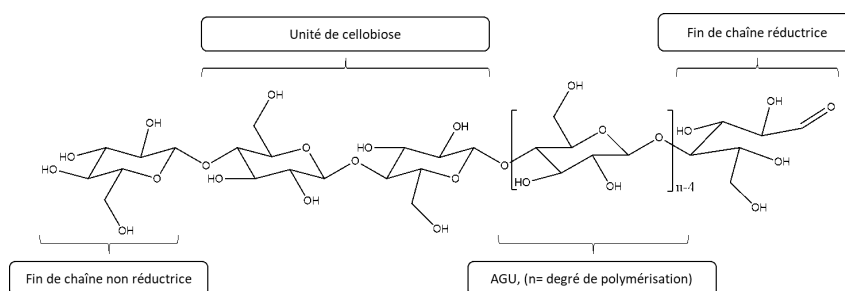


FIGURE I.11 – Structure macromoléculaire de la cellulose, décrite par Klemm *et al.*⁸⁶

Les liaisons β -1,4 induisent une configuration planaire en chaise qui favorise les interactions hydrogène inter et intramoléculaires. Ces liaisons structurent la cellulose sous la forme de microfibrilles (qui forment les parois des fibres végétales qui se retrouvent dans la biomasse cellulosique) hautement organisées qui donnent lieu à des zones de cristallinité.

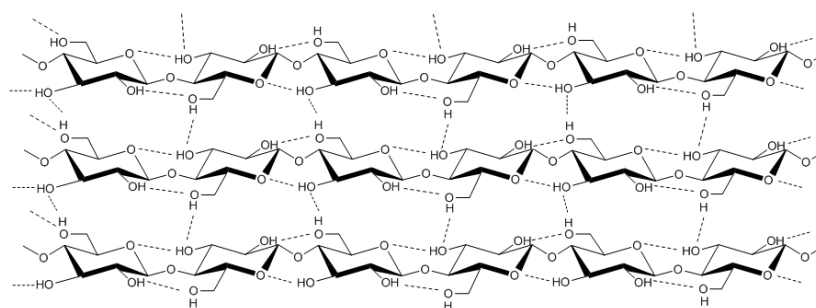


FIGURE I.12 – Schéma des interactions inter- et intramoléculaires dans une microfibrille de cellulose, d'après Xi *et al.*⁸⁷

2.1.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyoses complexes ramifiées, qui avec d'autres glucides (comme la pectine), entourent les fibres de cellulose. Les hémicelluloses les plus communes sont le xylane (formé à partir de plusieurs unités xylose, d'acide uronique et d'arabinose), le xyloglucane (composé de glucose formant des liaisons β -1,4 avec des ramifications de α -D-xylopyranose par liaison α -1,6 et d'autres sucres qui peuvent être liés à l' α -D-xylopyranose comme le fructose, le galactose...) ou encore le glucomannane (formé à partir de D-mannose et de D-glucose avec un rapport de 1,6 : 1 avec de faibles ramifications toutes les 50 unités à travers des liaisons de type β -1,6 glucosyle)⁸⁸. Les hémicelluloses font le lien entre les microfibrilles de cellulose et la lignine, qui est un polymère polyphénolique qui confère à la biomasse cellulosique une grande rigidité et une bonne résistance à la décomposition chimique ou thermique.

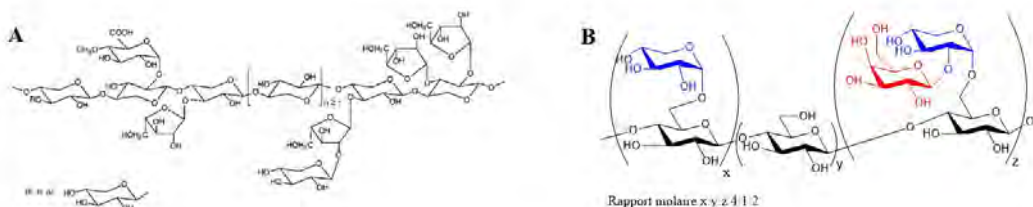


FIGURE I.13 – A) Représentation d'une forme possible du xylane décrit par Ebringerova *et al.*⁸⁹
B) Représentation possible du xyloglucane.

Les DES ont été très utilisés pour traiter la biomasse cellulosique de par leur aptitude à solubiliser sélectivement des composés présents dans la biomasse cellulosique.^{90,91} Cela a fait l'objet de nombreuses revues.⁹²⁻⁹⁴ Cette partie présente donc les avancées réalisées dans le domaine de l'extraction sélective de biopolymères (cellulose, hémicellulose, lignine) présents dans la biomasse lignocellulosique par traitement avec les DES.

2.1.2 Les DES dans le traitement de la biomasse lignocellulosique

Les recherches concernant le traitement de la biomasse lignocellulosique par des DES ont débuté lorsqu'un large panel de solvants eutectiques a été utilisé (grâce à une analyse par point de trouble entre 0,01 et 0,05%_m, voir Tableau I.8) pour dissoudre la cellulose et la lignine.⁹⁵

Tableau I.8 – Tableau de la solubilisation de lignine, amidon ou cellulose en fonction des DES réalisés.

HBD	HBA	Rapport Molaire	Solubilité Lignine (%)	Solubilité Amidon (%)	Solubilité Cellulose (%)
Acide lactique	Alanine	9 :1	8,47	0,26	0,00
Acide lactique	Bétaïne	2 :1	12,03	0	0
Acide lactique	ChCl	10 :1	11,82	0,13	0
Acide lactique	ChCl	1,3 :1	4,55	0	0
Acide lactique	Glycine	1 :1	1,46	7,65	0,14
Acide lactique	Glycine	9 :1	8,77	0	0
Acide lactique	Histidine	9 :1	11,88	0,13	0
Acide lactique	Proline	2 :1	7,56	0	0
Acide maléique	Alanine	1 :1	1,75	0,59	0,11
Acide maléique	Bétaïne	1 :1	0	0,81	0
Acide maléique	ChCl	1 :1	3,4	7,1	0
Acide maléique	Glycine	1 :1	1,46	7,65	0,14
Acide maléique	Histidine	2 :1	0	0	0
Acide maléique	Acide nicotinique	9 :1	0	0	0
Acide maléique	Proline	1 :1	0	0	0
Acide maléique	Proline	1 :2	6,09	0,32	0,24
Acide maléique	Proline	1 :3	14,9	5,9	0,78
Acide oxalique	Bétaïne	1 :1	0,66	0	0
Acide oxalique	ChCl	1 :1	3,62	2,5	0
Acide oxalique	Histidine	9 :1	0	0	0,25
Acide oxalique	Proline	1 :1 à 1,5 :1	0	0,15	0,15
Acide oxalique	Glycine	3 :1	0,28	0	0
Acide oxalique	Acide nicotinique	9 :1	0	2,83	0
Acide nicotinique	ChCl	1 :1	0	0,15	0
Acide nicotinique	Proline	1 :1	0	0,15	0,15

La quantité de cellulose dissoute dans les DES testés (à base d'acide maléique, acide oxalique ou encore acide nicotinique en tant qu'HBD) est très faible ($< 1 \%_m$). Le DES constitué d'acide maléique : proline (1 : 3) est celui permettant de dissoudre un maximum de cellulose et de lignine parmi les DES testés. Ce DES est capable de solubiliser environ $15 \%_m$ de lignine et environ $0,8 \%_m$ de cellulose.

Suite à ces analyses de dissolution, il a été montré que la quantité de lignine extraite de paille de blé a pu être portée à $58 \%_m$ grâce à un traitement d'extraction à base du DES ChCl - acide oxalique (1 : 1) à 60°C pendant 24 h.⁹⁶ L'utilisation de ce DES en tant qu'agent de délignification s'accompagne néanmoins d'une mauvaise sélectivité entre la cellulose et la lignine présentes dans la paille de blé.

Malgré cela, des études ont montré la possibilité de purifier la lignine et d'en récupérer 90% à partir de biomasse lignocellulosique provenant de bois de peuplier grâce à l'utilisation de le ChCl - acide oxalique (1 : 1) ou d'autres DES à base de ChCl (ChCl-acide acétique, ChCl-acide lactique, ChCl-acide lévulinique, ChCl-glycérol).^{97,98}

Le potentiel d'acidité du DES ChCl - Acide Oxalique (1 : 1) est très important ($pK_a = 1,31$ mesuré dans cet article) mais la méthode de purification impliquant l'application de micro-ondes à 110 °C pendant 9 h a permis d'extraire 90 % de la lignine sans dégradation notable de celle-ci.⁹⁹ Par ailleurs, de la lignine de pureté 95 % a pu être extraite de bois de saule grâce au DES ChCl-acide lactique.

D'autres solvants eutectiques, comme le ChCl-glycérol, le ChCl-urée ou le ChCl-imidazole, ont permis d'extraire jusqu'à 88 % de lignine à partir d'épis de maïs.^{100,101} Grâce au ChCl-imidazole (3 : 7), la délignification a été réalisée à 150 °C. L'utilisation de solvants eutectiques pour l'extraction de lignine est donc relativement bien décrite et un certain nombre d'études a porté également sur l'extraction d'hémicelluloses.^{102,103} Par exemple, Zulkefli *et al.* ont traité la biomasse issue de troncs de palmier par le chlorure d'éthylammonium : éthylène glycol à 100 °C pendant 48 h après un traitement par hydrolyse enzymatique et ont réussi à extraire jusqu'à 82 % d'hémicellulose et 42 % de lignine.

Récemment, l'utilisation de DES à base de ChCl et d'acide lactique a permis de dissoudre jusqu'à 80 %_m de cellulose lors du prétraitement de délignification de paille de riz.¹⁰⁴ Dans leur article, Hou *et al.* ont évalué l'influence de la molécule accepteur de liaison hydrogène (ChCl ou acide lactique) et du donneur de liaisons hydrogène (dérivés d'acide carboxylique, d'hydroxyle ou d'amine) et ils ont démontré que les DES à base d'amines permettent une meilleure délignification. De la même manière, ces auteurs ont précisé que la présence, sur les DES à base de glycols et de chaînes alkyle augmentent le potentiel d'extraction de la lignine.

2.2 Utilisation de DES en association avec de la cellulose

2.2.1 Dissolution de la cellulose dans les DES

Comme expliqué précédemment, la cellulose se solubilise difficilement dans les solvants classiques. L'aptitude des DES à solubiliser ce polymère, et à se comporter comme un milieu de réaction a donc été étudiée par différents auteurs.^{94,105,106} Cette capacité des DES à agir comme bons solvants de la cellulose, bien que très faible (maximum de solubilité trouvé à 2,8 %_m à 50 °C pour un DES Urée-Caprolactame (1 : 3)), est encore étudiée aujourd'hui en utilisant d'autres DES à base de caprolactame, d'urée ou d'acétamide.¹⁰⁷

En 2012, la dissolution de cellulose microcristalline (MCC) dans divers DES à base de ChCl a été décrite. La déstructuration de la MCC a été mise en évidence et il a été possible de solubiliser la cellulose à hauteur de 5 %_m solubilisée pour les DES acétate de cholinium - chlorure de triéthylméthylammonium (10 %_m) ou acétate de cholinium - tributylbenzylammonium chloride (10 %_m).¹⁰⁸

Suite à cela, de nouvelles méthodes de préparation de DES et de solubilisation de cellulose ont été développées et ont permis de favoriser la solubilité de la cellulose dans certains DES (3-5 %_m pour le DES ChCl - Urée (1 : 2); 6 %_m pour le DES hydrochlorure de bétaine - Urée (1 : 4)).¹⁰⁹ Pour d'autres DES à base de ChCl, il est possible que le ChCl interagisse avec les parties anioniques de la cellulose microcristalline. En effet, le ChCl agit comme une espèce chaotrope et est capable de détruire les liaisons hydrogène existant entre les chaînes de cellulose.¹¹⁰

L'utilisation de DES en tant que solvants permettant la formation de nanofibrilles de cellulose par hydrolyse a été décrite récemment par le groupe de Sirviö et Liimatainen.¹¹¹⁻¹¹⁵ Ces articles sont résumés dans le Tableau I.9.

Tableau I.9 – Rôles des DES dans les travaux de Sirviö et Liimatainen concernant la modification de structure de la cellulose.

Rôle du DES	Type de cellulose	DES	Rapport molaire	Commentaire	références
Solvant non-hydrolytique pour la nanofibrillation de cellulose	Pulpe de bou-leau blanchi	ChCl-Urée	1 : 2	Nanofibrillation à 100 °C puis lavage 3 fois à l'eau Lots de nanofibrilles de 15 à 200 nm d'épaisseur nanofibrilles individuelles de 2 à 5 nm d'épaisseur	Sirvio <i>et al.</i> 2015
Solvant d'hydrolyse pour la préparation de nanocristaux de cellulose	Pulpe de bois résineux	ChCl-Acide Oxalique (anhydre)	1 : 2	Formation de nanocristaux de cellulose (longueur de 310 à 410 nm ; épaisseur de 9 à 17 nm)	Sirvio <i>et al.</i> 2016
		ChCl-Acide Oxalique (dihydraté)	1 : 1		
		ChCl-Acide p-Toluene Sulfonique (monohydraté)	1 : 1		
		ChCl-Acide Levulinique	1 : 2		
Solvant de prétraitement pour la nanofibrillation de cellulose	Pulpe de bou-leau blanchi	Urée-Thiocyanate d'ammonium	2 : 1	Nanofibrillation à 100°C Lots de nanofibrilles de 13 à 19 nm d'épaisseur	Li <i>et al.</i> 2017
		Urée-Hydrochlorure de Guanidine	2 : 1	Nanofibrilles individuelles de 3 à 5 nm d'épaisseur	
Solvant pour la préparation de nanocristaux de cellulose	Pulpe de bois (carton)	ChCl-Urée	1 : 2	Cristallinité des nanofibrilles de cellulose obtenue entre 61-47%	Suopajärvi <i>et al.</i> 2017
Solvant pour la préparation de nanocristaux de cellulose	Pulpe de bois recyclé	ChCl-Urée	1 : 2	Nanofibrilles avec une densité très faible (inférieur à 0,0029 g/cm ³) et porosité importante (99,81%)	Laitinen <i>et al.</i> 2017

2.2.2 Plastification de la cellulose par des DES

La plastification d'un polymère par ajout de petites molécules permet de diminuer sa température de transition vitreuse et sa viscosité afin de faciliter sa mise en œuvre. Les DES ont été utilisés dans le but de dissocier les interactions interchaînes, de créer plus de volume libre et ainsi d'augmenter la mobilité des chaînes de polysaccharides, ce qui conduit alors à une diminution de la température de transition vitreuse. À notre connaissance, il n'existe que très peu de travaux réalisés sur la plastification de la cellulose par les DES.¹¹⁶ Nous pouvons citer la plastification de l'acétate de cellulose par le DES ChCl-urée (1 : 2), qui a été notamment exploitée pour former des films biosourcés comportant une quantité de DES variable. Les différents films possèdent une conduction ionique plus ou moins élevée, en fonction de la quantité de DES incorporée.

La formation de membranes utilisables dans le domaine des batteries à base d'acétate de cellulose, mélangé au sel dopant bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) et au DES ChCl-urée (1 : 2) a été décrite.¹¹⁷ Cette étude a montré que le mélange de plus grande conductivité (28 %_m : 12 %_m : 60 %_m Acétate de cellulose : LiTFSI : DES respectivement) possède aussi la meilleure capacité à conserver sa conductivité ionique pendant 30 jours de stockage (à $t = 0$ jour, $\sigma = 4.10^{-3}$ S/cm et à $t = 30$ jours, $\sigma = 10^{-4}$ S/cm, Figure I.14). Ceci s'explique par une meilleure stabilité chimique qui limite l'exsudation du sel conducteur. Les auteurs ont aussi décrit la stabilité thermique du film obtenu grâce à des analyses thermogravimétriques et ont montré que la plastification de l'acétate de cellulose conduit à plusieurs dégradations thermiques induites par la présence des additifs de nature différente, mais en plus petite quantité que pour l'acétate de cellulose seule ou juste en présence de LiTFSI (70 : 30 Acétate de cellulose : LiTFSI respectivement).

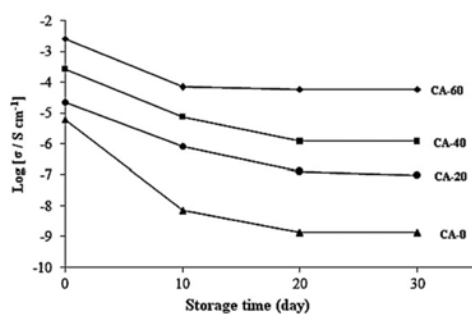


FIGURE I.14 – Suivi de la conductivité des mélanges Acétate de cellulose : LiTFSI : DES avec les rapports massiques suivants (70 % : 30 % : 0 % ; triangle), (56 % : 24 % : 20 % ; rond), (42 % : 18 % : 40 % ; carré) et (28 % : 12 % : 60 % ; losange) décrit par Ramesh *et al.*¹¹⁷

Enfin, le DES ChCl-Urée (1 : 2) a aussi été utilisé pour plastifier de la cellulose provenant d'une fibre de coton régénérée, ce qui a permis aux auteurs d'obtenir un film transparent pouvant s'étirer jusqu'à 35 % (Figure I.15) pour les films contenant 60 % de DES.¹¹⁸

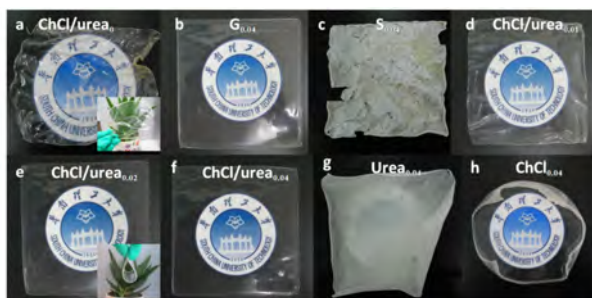


FIGURE I.15 – Photos des films obtenus à partir de mélanges de cellulose et ChCl-Urée (1 : 2) : eau avec les rapports molaires suivants 0 : 1 (a), 0,01 : 1 (d), 0,02 : 1 (e), 0,04 : 1 (f) ou Glycérol : eau (0,04 : 1) (b), Sorbitol : eau (0,04 : 1) (c), Urée : eau (0,04 : 1) (g) et ChCl : eau (0,04 : 1) (h) décrit par Wang *et al.*¹¹⁸

2.2.3 Réaction de la cellulose dans les DES

La capacité de certains DES à dissoudre la cellulose a été exploitée pour réaliser des modifications chimiques de ce polymère. Il a été reporté que le DES peut être utilisé à la fois comme solvant, mais aussi en tant que réactif.⁶

La réaction la plus décrite consiste en l'acylation de la cellulose.^{24,119–121} Les principaux résultats associés sont présentés dans le Tableau I.10.

À titre d'illustration, Sirvio *et al.* se sont intéressés à la modification de lignocellulose issue de pâte à papier par l'acide succinique anhydre en milieu DES : chlorure de triéthylméthylammonium : imidazole (3 : 7) à 70 °C pendant 2 h (Figure I.16). La réaction de succinylation d'imidazole entraîne la formation d'un intermédiaire N-acylimidazole qui peut ensuite réagir avec les fonctions hydroxyle de la lignocellulose. Les nanostructures de cellulose formées ont permis d'obtenir des matériaux biosourcés possédant de nombreux avantages (léger, haute tenue mécanique...).¹²² La lignocellulose modifiée a été analysée par DRX et comparée à celle native. La perte de cristallinité (de 47 % à 37 %) observée indique qu'une petite partie de lignocellulose est dissoute dans le DES lors de la réaction.

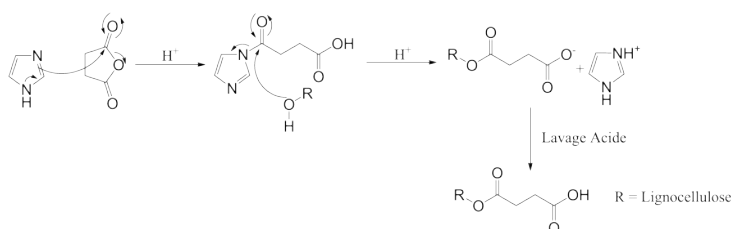


FIGURE I.16 – Mécanisme de réaction de la succinylation d'imidazole sur de la lignocellulose dans le DES chlorure de triéthylméthylammonium : imidazole (3 : 7) décrit par Sirvio *et al.*¹²²

Tableau I.10 – Tableau résumant les résultats d’acylation de cellulose en présence de DES décrits dans les articles associés.

Type de Cellulose	DES	Rapport Molaire	Groupements acylés (%)	Commentaire	ref
Cellulose microcristalline	ChCl-ZnCl ₂	1 : 2	< 20	Utilisation de différents équivalents en Ac ₂ O pour l’acylation (de 1 à 20 équivalents) 90 °C / 3 h	Abbott <i>et al.</i> 2005
Cellulose microcristalline	ChCl-ZnCl ₂	1 : 2	27,5	12,6 équivalents de bromure de 2-bromoisobutyryl utilisés pour l’acylation 40 °C / 24 h	Supeno <i>et al.</i> 2014
Pulpe d’Épicéa non blanchi	Chlorure de Triethyl-methylammonium - Imidazole	3 : 7	35,1	0,5 à 1,6 équivalents molaires d’anhydrides succiniques pour l’acylation 70 °C / 2 h	Sirviö <i>et al.</i> 2017
Pulpe de fibre	LiCl - Urée	1 : 5	< 13	Différentes succinylations réalisées à plusieurs températures et équivalents molaires	Selkälä <i>et al.</i> 2016

Néanmoins, d'autres réactions de modification de cellulose en milieu DES ont été décrites. Par exemple, des carbamates de cellulose ont été synthétisés en milieu DES.¹²³ En effet, Willberg *et al.* ont utilisé différents DES en tant que solvants-réactifs en présence de cellulose à différentes concentrations (5, 10 ou 20 %_{massique}). L'urée présente dans les trois DES testés (hydrochlorure de bétaine - urée, bétaine - urée, ChCl - urée) est utilisée pour son rôle de réactif (Figure I.17). La réaction a aussi pu être réalisée à plusieurs températures (95 et 120 °C) et avec plusieurs rapports molaires d'urée et HBA (Hydrochlorure de bétaine, bétaine et ChCl).

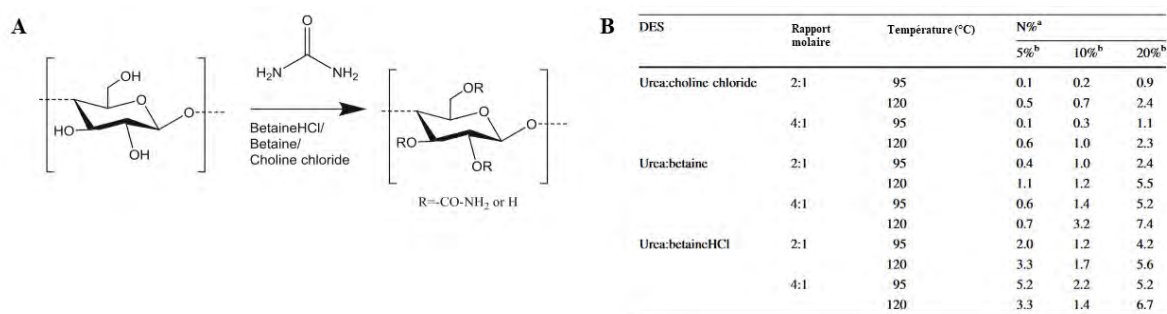


FIGURE I.17 – A) Schéma de synthèse du carbamate de cellulose **B)** Résultat de carbamation en fonction du DES utilisé, du rapport molaire du solvant eutectique et de la température de réaction, décrit par Willberg *et al.*¹²³

^a N% correspond à la quantité d'azote mesurée grâce à la méthode de Kjeldahl

^b Correspond à la concentration massique de cellulose (%_{massique})

La cellulose a pu être cationisée en milieu DES ClClCh-urée (1 : 2), qui est décrit comme solvant de réaction mais aussi réactif puisque les auteurs ont souhaité s'appuyer sur le rôle d'agent éthérifiant du chlorochlorure de cholinium (ClClCh). Les auteurs ont mis au point des réactions à 90 °C pendant 1 h en milieu basique (NaOH à 5 équivalents molaires par rapport aux unités sucre).¹²⁴ Cette réaction a aussi été étudiée par Wibowo et Lee qu'ils ont appliquée à des cotons de cellulose mis en solution dans le DES ClClCh - urée pendant 15 h à 90 °C.¹²⁵ Le coton modifié semble porter des fonctions cationiques provenant du DES, ce qui confère à la cellulose des propriétés anti-bactériennes (*E. coli* et *B. subtilis*), et ce qui permet la génération d'interactions électrostatiques avec d'autres polysaccharides chargés négativement tels que l'acide hyaluronique par exemple.

Cette même réaction de cationisation, qui s'appuie sur le rôle d'agent éthérifiant du ClClCh , a également été appliquée à la biomasse lignocellulosique provenant d'écorce de pin.¹²⁶ L'objectif de ce travail était d'utiliser ces dérivés de phosphate provenant de microorganismes. Cette modification de la biomasse lignocellulosique a été réalisée en présence de ClClCh -urée pour former un dérivé cationique lors de l'ajout d'imidazole dans le milieu réactif à 150 °C pendant 15 h (2 %_m). Pour caractériser cette modification, le produit a été analysé par spectroscopie infra-rouge (IR) et mesure du potentiel zeta. Les résultats de ces analyses ont montré que les phosphates ont pu être extraits efficacement grâce aux interactions électrostatiques. L'extraction s'est révélée dépendante de la concentration, de la température et de la force ionique selon une pseudo-cinétique de second ordre.

Des fibres de celluloses ont pu être fonctionnalisées par des cyclodextrines. Pour cela, la fibre de cellulose a été ajoutée à un DES ChCl - urée par spinning pour ensuite y ajouter la cyclodextrine et renforcer mécaniquement les fibres,^{127,128} ou des traitements enzymatiques (avec les DES ChCl - urée, ChCl - glycérol, acétate de cholinium - glycérol).¹²⁹ Sert *et al.* se sont intéressés à la décomposition de la cellulose en milieu DES (ChCl - acide oxalique, ChCl - acide citrique et ChCl - acide tartarique) et ont comparé ce procédé à des procédés plus conventionnels basés sur des méthodes de chauffage par micro-ondes.¹³⁰

2.2.4 Exploitation de mélanges Cellulose-DES pour extraire des métaux

Les DES peuvent être utilisés avec de la cellulose pour de l'extraction de cuivre et de nickel provenant des eaux.¹³¹ Karimi *et al.* se sont servi du DES ChCl -Urée (1 : 2) adsorbé sur des fibres de coton pour purifier de l'eau, du plasma humain et de l'urine par extraction de cuivre et de nickel. Les résultats sont décrits Tableau I.11

Tableau I.11 – Tableau décrivant les résultats de la filtration d'eaux, plasma humain, urine par le DES ChCl -Urée adsorbé à de la fibre de coton.¹³¹

Sample	Added ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Found ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recovery (%)		ETAAS ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Cu(II)	Ni(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cu(II)	Ni(II)
Spring water	0	0	7.5 ± 0.2	ND	–	–	7.5 ± 0.4	ND
	10	10	17.6 ± 0.4	10.2 ± 0.4	101.0	102.0		
	20	20	28.2 ± 0.5	19.7 ± 0.2	103.5	98.5		
Seawater (Persian Gulf)	0	0	9.2 ± 0.3	12.4 ± 0.4			9.3 ± 0.4	12.3 ± 0.4
	10	10	18.8 ± 0.3	22.8 ± 0.5	96.0	104.0		
	20	20	28.9 ± 0.6	31.8 ± 0.3	98.5	97.0		
Tap water	0	0	14.6 ± 0.4	9.4 ± 0.4			14.9 ± 0.5	9.2 ± 0.3
	10	10	25.0 ± 0.6	19.9 ± 0.4	104.0	105.0		
	20	20	34.0 ± 1.0	30.2 ± 0.3	97.0	104.0		
Human serum	0	0	10.7 ± 0.5	23.5 ± 0.9			10.6 ± 0.3	23.6 ± 0.9
	10	10	20.2 ± 0.5	33.2 ± 1.0	95.0	97.0		
	20	20	31.1 ± 1.0	44.2 ± 1.1	102.0	103.5		
Human urine	0	0	16.4 ± 0.8	25.6 ± 1.0			16.7 ± 0.7	25.5 ± 0.9
	10	10	26.5 ± 0.8	35.4 ± 0.7	101.0	98.0		
	20	20	36.5 ± 1.1	45.6 ± 0.8	100.5	100.0		

^a Average and standard deviation of three independent analyses

2.3 Les DES en association avec l'amidon

2.3.1 Données bibliographiques : présentation de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide végétal (ou agropolymère) constitué d'unités glucose. Il est composé de deux types de chaînes de structures différentes : l'amylose, un polymère linéaire et l'amylopectine qui est un polymère branché, tous deux composés d'unités D-Glucose qui constituent le squelette carboné et qui sont liées entre elles par des liaisons de type α -1,4 ou par α -1,6. La proportion de chacun de ces deux composés dépend de la source d'extraction (entre 14 et 29 % d'amylose en général).

Les différences entre ces deux homopolymères sont principalement liées à leur degré de polymérisation et au nombre de ramifications, l'amylose étant plutôt linéaire et de masse molaire entre 10 et 1000 kg/mol. L'amylopectine possède de longues ramifications avec une masse molaire bien plus élevée entre 1 000 et 100 000 kg/mol.

L'amidon est utilisé par les plantes en tant que réserve de glucide et d'énergie. C'est un élément courant de l'alimentation humaine (85 millions de tonnes en 2015)¹³² qui est également utilisé dans les domaines pharmaceutique, textile ou papetier. Il se retrouve dans les graines, les racines, les tubercules et féculents ou les fruits.

2.3.2 Utilisation de DES dans le traitement de l'amidon

Différents travaux ont été décrits sur le traitement de l'amidon par certains DES (principalement de type III). Leur capacité à le solubiliser et à le plastifier a été rapportée dans le but notamment de former des films transparents, translucides, plus ou moins élastiques ou visqueux. De plus, quelques travaux ont prouvé qu'il était possible d'envisager des réactions de modification de l'amidon en milieu DES, et ces différents exemples sont décrits ci-dessous.

2.3.2.1 Solubilisation de l'amidon dans les DES

Du fait des nombreuses interactions hydrogène interchaînes, l'amidon est un polysaccharide parmi les moins solubles dans les solvants aqueux.^{133,134} En effet, la quantité d'amidon soluble dans l'eau dépend de son origine. Par exemple, le maximum de solubilité observé pour l'amidon à base de maïs ou de pomme de terre est de 12,4 mg/L obtenu par autoclave d'une solution de 220 mg dans 10 mL d'eau à 121 °C. L'utilisation de DES peut permettre de pallier cette limitation (Tableau I.12).¹⁵

Zdanowicz *et al.* ont démontré l'aptitude de certains DES à solubiliser l'amidon.^{135–137} Il a été montré que les DES à base d'urée présentent des capacités de dissolution très proches des ILs.

La dissolution de l'amidon peut aussi être réalisée par des NaDES naturels contenant des sels de cholinium, des acides carboxyliques, des aminoacides, de la bétaine, mais aussi des sucres (il peut y avoir une addition d'eau pour favoriser les liaisons hydrogène entre le DES et l'amidon).^{15,28,138,139} La solubilité de l'amidon en milieu DES dépend de sa source d'origine.¹⁴⁰ La bonne solubilité (17,2 mg/L) décrite par Choi *et al.* dans le cas du DES ChCl-Glucose et s'explique par la formation de liaisons hydrogène entre le solvant glucose–ChCl–eau et l'amidon, et ceci a été mis en évidence par des analyses HR-MAS-NOESY (Analyse RMN NOESY de spin à haute résolution à angle magique). Cette solubilité est élevée comparé à des analyses similaires obtenues sur d'autres solvants eutectiques à base de sucres.¹⁴¹

Tableau I.12 – Tableau récapitulatif des différentes dissolutions des mélanges DES/Amidon.

Type d'amidon	DES	Rapport molaire	% max solubilisé	Référence
Maïs	ChCl/Urée CaCl ₂ /Urée ChCl/ZnCl ₂ ChCl/Ac. Oxalique	1 : 2	17	Biswas <i>et al.</i>
Maïs	Liquide ionique avec urée et acide oxalique	1 : 2	10	Shamsuri <i>et al.</i>
Non donné	ChCl/Glucose	1 : 2	17.2 mg/L	Choi <i>et al.</i>
Non donné	DES à base d'acide oxalique, maléique ou lactique	-	7,7	Francisco <i>et al.</i>
Non donné	ChCl/Glucose/eau	5 : 2 : 5	7,55 g/mol _{solvent}	Dai <i>et al.</i>
	ChCl/1,2-propanediol/eau	1 : 1 : 1		
Pomme de terre	ChCl/Urée	1 : 2	5	Zdanowicz <i>et al.</i>
	ChCl/Acide Citrique	2 : 1		
	ChCl/Acide Succinique	1 : 1		
Pomme de terre	DES à base de ChCl, glycérol ou liquide ionique	-	74	Zdanowicz <i>et al.</i>
Pomme de terre	DES à base d'urée, glycérol ou liquide ionique	-	64	Grylewicz <i>et al.</i>
Maïs	Sucrose/L-acide maléique/eau	1 : 10	2,25	Yiin <i>et al.</i>

L'utilisation de polysaccharides pour la conception de matériaux conducteurs a également été décrite. Selvanathan *et al.* ont ainsi utilisé un DES conducteur sous forme d'un DES ternaire afin de pouvoir conserver des viscosités faibles : le ChCl-Urée-Glycérol sous différents rapports molaires (décrit Tableau I.13). Cependant, pour améliorer la solubilité de l'amidon dans ce solvant, les fonctions hydroxyle doivent être modifiées par de l'anhydride phtalique. Ainsi, les auteurs ont obtenu des matériaux avec des conductivités ioniques allant jusqu'à 2,9 mS/cm.¹⁴²

Tableau I.13 – Rapports molaires utilisés pour la conception de matériaux conducteurs à base de DES et d'amidon modifié par phtaloylation décrits par Selvanathan *et al.*¹⁴²

Rapports molaires			Conductivité ionique (mS/cm)	Viscosité (Pa.s)
ChCl	Urée	Glycérol		
1	2	0	1,8	200
4	7	1	2,1	100
2	3	1	2,9	80
4	5	3	1,4	50
1	1	1	1,6	40
4	3	5	1,1	33
2	1	3	1,4	30
4	1	7	1,1	20
1	0	2	1,4	6

2.3.2.2 Plastification de l'amidon par les DES

Les DES sont aujourd'hui très utilisés pour plastifier l'amidon et développer des films biosourcés. Ces films peuvent être obtenus selon plusieurs méthodes et par mélange avec différents DES.^{116,143–146} Les plus testés aujourd'hui sont les DES à base de ChCl, mais Zdanowicz *et al.* ont aussi testé des dérivés du ChCl en tant qu'HBA, comme le citrate de cholinium ou le lactate de cholinium qui permettent d'apporter une conductivité ionique et une meilleure solubilité par rapport aux matériaux plastifiés par le glycérol.¹³⁵ La variation de l'anion du ChCl utilisé influe grandement la capacité du DES à plastifier.

En effet, plus l'anion est petit et plus le degré de solubilité est élevé : le degré maximal de solubilité mesuré de l'amidon est de 27 % pour le mélange Amidon/ChCl : Urée (1 : 2) et de 24 % pour le mélange Amidon/ChAc : Urée (1 : 2). De plus, le rapport molaire entre le HBD et HBA joue un rôle important. Pour des mélanges d'amidon et de DES à base de dihydrogénocitrate de cholinium : glycérol dont les proportions ont été modifiées de 1 : 2 à 1 : 8, les propriétés mécaniques, thermiques et structurales ont été modifiées (voir Tableau I.14).¹⁴⁶

Tableau I.14 – Propriétés mécaniques des mélanges Amidon/dihydrogénocitrate de cholinium (Ccit)- glycérol avec différents rapports molaires en HBA et HBD adapté de Zdanowicz *et al.*¹⁴⁶

Noms	Épaisseur de film (mm)	Élongation à la rupture (%)	Tension maximale (MPa)	Module de Young (MPa)
TPS/Ccit : glycérol 1 : 2	0,26	14	12	400
TPS/Ccit : glycérol 1 : 4	0,22	25	10	380
TPS/Ccit : glycérol 1 : 6	0,23	25	10	340
TPS/Ccit : glycérol 1 : 8	0,25	31	6	250

Le DES ChCl-urée a été très étudié pour plastifier l'amidon. Abbott *et al.* ont par exemple montré l'effet de l'ajout de solvant eutectique sur les morphologies obtenues (décrit Figure I.18), les propriétés thermiques et mécaniques (le module d'Young pour le mélange amidon : urée (7 : 3) est de 2,49 MPa alors que pour le mélange amidon : Urée : ChCl (5,05 : 1 : 1,16), le module est de 2,40 MPa).¹⁴⁴ La structure de l'amidon naturel séché est granulaire (b), tandis que lorsque le DES est ajouté à ce polysaccharide, ce dernier est gélifié (d). Ceci peut être induit par l'urée qui, seule, gélifie déjà l'amidon (c). Cela a été aussi décrit dans le cas de l'utilisation de ChCl-glycérol pour laquelle la recristallisation de l'amidon était fortement réduite et l'utilisation du DES en tant que plastifiant induisait une meilleure homogénéité.¹⁴⁷ Par ailleurs, la plastification de l'amidon par ce DES, dans les proportions suivantes amidon : LiTFSi : DES 14 %_m : 6 %_m : 80 %_m, conduit à un film conducteur de conductivité $1,04 \cdot 10^{-3}$ S/cm.¹¹⁶

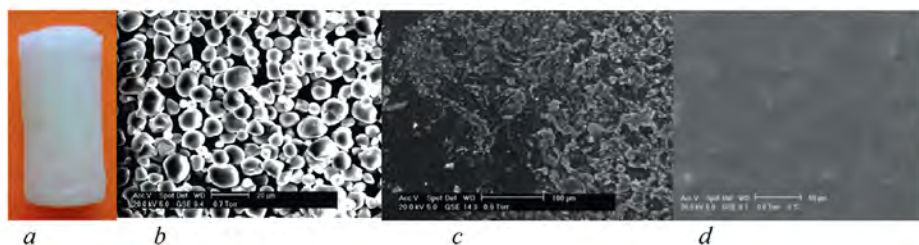


FIGURE I.18 – Photographies de l'échantillon d'amidon modifié (a) et d'images SEM d'amidon naturel séché (b), d'amidon plastifié avec de l'urée (c) et d'amidon plastifié avec le DES ChCl-Urée (d) décrit par Abbott *et al.*¹⁴⁴

Adamus *et al.* ont aussi utilisé ce DES, en combinant l'amidon avec de la montmorillonite pour obtenir un matériau composite grâce à la plastification de l'amidon par ChCl-urée.¹⁴⁸ Cette plastification a entraîné l'amorphisation de l'amidon et une exfoliation de la montmorillonite. Zdanowicz *et al.* se sont aussi intéressés à l'ajout d'additifs (argile, cellulose structurée ou tannin) au sein d'un mélange d'amidon et de ChCl-urée. Les auteurs ont montré que pour des systèmes amidon/DES, les interactions entre le DES et l'amidon sont diminuées car le DES interagit préférentiellement avec la montmorillonite.

Des mélanges ternaires ont aussi été réalisés en présence d'amidon, de DES (ChCl-glycérol, ChCl-urée) mais aussi de protéine (zéine)¹⁴⁹ ou de fibres de bois.¹³⁷ Pour les mélanges ternaires à base de DES et d'un mélange amidon et zéine (mélange composé de 90-10 %_m), les propriétés rhéologiques varient en fonction du plastifiant utilisé. En effet, l'utilisation de glycérol, ou d'acétate de cholinium entraîne la formation d'un élastomère tandis que lorsque le solvant utilisé est un DES à base de ChCl (ChCl-glycérol, ChCl-urée) ou du BMIMCl, alors d'excellentes propriétés mécaniques sont obtenues. Par exemple, pour le mélange Amidon/ChCl-Glycérol, l'élongation à la rupture est de 123 %, la contrainte à la rupture de 8,2 MPa et le module d'Young de 16 MPa.

Pour les mélanges ternaires à base de DES, amidon et fibre de bois, les DES à base de ChCl ont été utilisés (ChCl-glycérol, ChCl-urée) et comparés à des mélanges imidazole-glycérol. Le mélange à base d'imidazole possède des propriétés mécaniques supérieures avec un module d'Young de 350 MPa, une contrainte à la rupture de 8 MPa et une elongation à la rupture de 5 % contre 225 MPa, 6 MPa et 4 % respectivement pour le mélange fibre de bois/ChCl-glycérol avec 25 %_m de fibre de bois. Dans ce mélange ternaire, le DES remplit plusieurs rôles ; il plastifie l'amidon, notamment à la surface des fibres de bois et augmente l'adhésion interfaciale des différents composés pour favoriser leurs interactions.

Le composite présentant les meilleures performances est le mélange amidon / fibre de bois / imidazole-glycérol avec 11 MPa de contrainte à la rupture, un module d'Young de 590 MPa, 3 % d'elongation à la rupture et un angle de contact de 100°.

Toutes ces études prouvent que les différents DES utilisés sont capables d'interagir avec l'amidon pour obtenir des matériaux présentant différentes propriétés très intéressantes (conductivité, mécanique, adhésion, hygroscopicité...).

Enfin, il est possible d'obtenir des mousses¹⁵⁰ à partir de mélanges d'amidon, d' ϵ -caprolactone et de DES à base de ChCl, acide citrique ou glucose, présentant de meilleures propriétés mécaniques que celles des mélanges amidon, ϵ -caprolactone et de IL (Figure I.19).

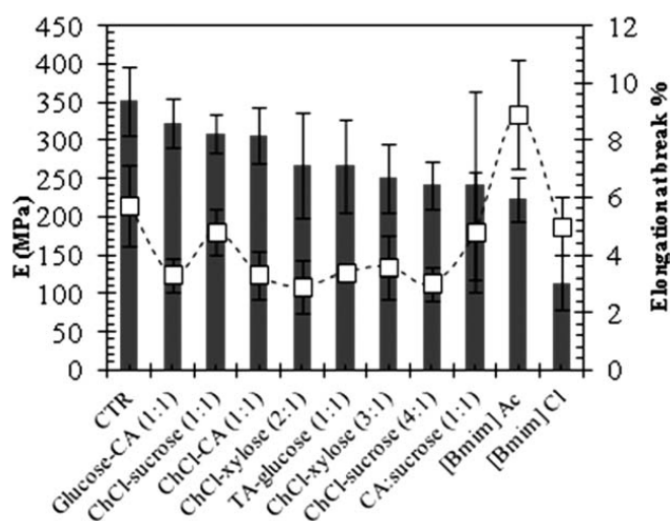


FIGURE I.19 – Modules d'Young (E) et elongation à la rupture représentés par des colonnes et carrés respectivement, de mélanges d'amidon, d' ϵ -caprolactone et de DES. CTR est un mélange standard d'amidon et ϵ -caprolactone.

2.3.2.3 Réaction de l'amidon dans les DES

À notre connaissance, une seule réaction de l'amidon a été décrite à ce jour en milieu DES.¹⁵¹ Ce n'est que très récemment que cette étude est parue, montrant qu'il est possible de dissoudre, estérifier et recristalliser l'amidon. À ce titre, Deng *et al.* ont utilisé le ChCl-éthylène glycol en tant que solvant en présence de Novozyme 435 pour catalyser la réaction et de PEG 400 en tant qu'agent de transfert de phase. Grâce à ce DES, l'utilisation d'acide palmique, laurique ou décanoïque a abouti à la formation de palmitate d'amidon, laurate d'amidon ou de décanoate d'amidon respectivement. Les degrés de substitution obtenus restent assez faibles, entre 0,07 et 0,19, malgré l'utilisation d'un catalyseur. Cette hydrophobisation de l'amidon a permis de moduler ses propriétés de mouillabilité (Figure I.20).



FIGURE I.20 – Mesures d'angle de contact par de l'eau sur un film de décanoate d'amidon (a) et d'amidon (b).

2.4 Traitements d'autres polysaccharides par les DES

Au cours de cette décennie, le prétraitement, la modification, l'extraction ou la dissolution de polysaccharides, autres que la cellulose et l'amidon, ont été étudiés avec les DES, ce qui fait l'objet de la partie qui suit.

2.4.1 Traitements du chitosane par les DES

2.4.1.1 Présentation de la chitine

La chitine est un polysaccharide, principalement issu de la carapace d'arthropodes, azoté composé d'unités N-acétyl-D-glucosamine liées entre elles par des liaisons glycosidiques de type β -1,4. La production totale annuelle de chitine par les crustacés marins a été évaluée en 1993 à 2,3 milliards de tonnes dont 90 % par le zooplancton et le krill.¹⁵² Tout comme la cellulose, ce polysaccharide semi-cristallin n'est pas soluble dans l'eau, et ne l'est pas non plus dans les solvants conventionnels.

2.4.1.2 Utilisation des DES dans le traitement de la chitine

La dissolution de la chitine dans différents DES à été étudiée par Sharma *et al.* qui ont utilisé plusieurs procédés tels que le chauffage ou les ultrasons.¹⁰⁹ Le DES optimal en terme d'efficacité de solubilisation est le ChCl-thiourée (1 : 2) qui permet de dissoudre la chitine à hauteur de 9 %_m après 10 h à 100 °C. Néanmoins, le procédé d'irradiation micro-ondes à 80 °C permet d'obtenir un mélange de Chitine/ChCl-thiourée (1 : 2), homogène et contenant 8 %_m de chitine après seulement 2 h. Le thiourée, contenu dans le DES utilisé, tout comme l'urée, est connu pour sa capacité à rompre les liaisons hydrogène et pour ainsi favoriser la solubilisation de polysaccharides.

La phase cristalline de la chitine avant et après régénération dans différents DES (ChCl-urée, bromure de cholinium-urée, ClClCh-urée, hydrochlorure de bétaine-urée ou ChCl-thiourée) a été étudiée, et il s'avère que les étapes de solubilisation dans ces DES n'engendrent aucune modification de la phase cristalline.

Mukesh *et al.* se sont également intéressés au DES ChCl-thiourée qu'ils ont utilisé en tant que solvant pour la nanofibrillation de la chitine.¹⁵³ Un rendement de 84 % de nanofibres après 2 h a été rapporté. Cette nanofibrillation s'est révélée infructueuse, en utilisant le ChCl-urée ou le bromure de cholinium-urée.

Il a été montré qu'il est également possible d'isoler la chitine à partir de la carapace de homard grâce à l'utilisation d'autres solvants eutectiques.¹⁵⁴ À ce titre, la purification de la chitine par le DES ChCl-acide malonique a permis d'obtenir des produits de grande pureté (sans protéine) avec un rendement de 21 %. Ce rendement est supérieur à d'autres procédés chimiques de purification de chitine commerciale (généralement autour de 17 %). Aucun résultat probant n'a permis de mettre en évidence une éventuelle capacité des autres DES testés (ChCl-urée, ChCl-glycérol, ChCl-thiourée) à éliminer les protéines et minéraux permettant de purifier la chitine.

L'obtention de films à partir de mélanges chitine/ChCl-urée pour lesquels la phase cristalline de la chitine a pu être modulée en fonction de son état de dispersion a été récemment décrite.¹⁵⁵ L'utilisation du DES, qui interagit avec la chitine, favorise la formation d'une phase γ au lieu de la phase α de la chitine d'origine.

2.4.2 Traitements du chitosane par les DES

2.4.2.1 Présentation du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide composé d'unités D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine liées par des liaisons β -1,4. Le chitosane peut être synthétisé par désacétylation chimique ou enzymatique de la chitine. Contrairement à la chitine, le chitosane est soluble en milieu aqueux acide, grâce notamment à la protonation des fonctions amine. Le chitosane est un polysaccharide utilisé dans de nombreux domaines applicatifs tels que celui des biomatériaux, notamment pour la régénération tissulaire¹⁵⁶, l'alimentation ou la vectorisation de molécules actives.¹⁵⁷

2.4.2.2 Utilisation des DES dans le traitement du chitosane

En plastifiant le chitosane avec des DES comme le ChCl-acide citrique, des films ont pu être facilement obtenus selon un procédé de moulage par compression.¹⁵⁸ Les propriétés mécaniques du mélange obtenu ont été comparées à celle du mélange chitosane/acide citrique (Tableau I.15).

Tableau I.15 – Propriétés mécaniques des mélanges chitosane/acide citrique et chitosane/ChCl-acide citrique décrit par Galvis-Sanchez *et al.*¹⁵⁸

Noms	Épaisseur (mm)	Contrainte à la traction (MPa)	Élongation à la rupture (%)	Modules d'Young (MPa)
Chitosane/acide citrique	0,038	63,8	3,0	37,0
Chitosane/ChCl-acide citrique	0,042	28,0	4,5	20,5

L'utilisation du DES ChCl-acide citrique aboutit à une réorganisation de la structure interne du chitosane et une diminution de son degré de cristallinité. Notons qu'il a également été possible de plastifier le chitosane avec de l'acide citrique (Tableau I.15). D'autres types de DES (ChCl-glycérol, ChCl-acide malonique, ChCl-acide malique, ChCl-acide lactique, ChCl-acide citrique) ont pu être testés pour plastifier le chitosane.^{159–161}

La conception d'un film pH sensible transparent a été décrite à partir du mélange de chitosane avec de la cellulose microcristalline plastifiée par le DES ChCl-glycérol.¹⁶⁰ L'effet d'additif tel que la curcumine, au sein du mélange a aussi été étudié sur les propriétés mécaniques des films (Figure I.21). L'ajout de DES dans le système avant la formation du film permet d'augmenter l'homogénéisation du mélange et ainsi de modifier les comportements viscoélastiques des mélanges.

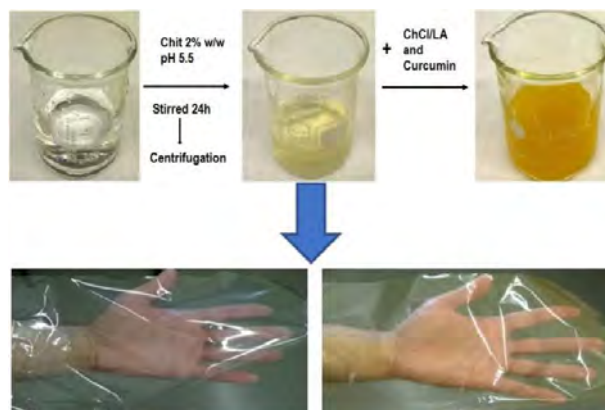


FIGURE I.21 – Schéma de synthèse de films à partir de ChCl-acide lactique et 2 %_m de chitosane, décrit par Almeida *et al.*¹⁶⁰

2.4.2.3 Modification du chitosane en milieu DES

La réaction de N-méthylation du chitosane par l'iodure de méthyle a été décrite dans le ChCl-urée ou le ChCl-glycérol.¹⁶² Contrairement à ce qui est généralement admis, il n'est pas nécessaire de catalyser la réaction par addition de soude.¹⁶³ Ceci est un avantage puisqu'il est connu que l'utilisation de NaOH favorise la dégradation des chaînes polysaccharide.¹⁶⁴ L'ajout de DES en présence de DMF (solvant communément utilisé pour la N-méthylation) avec l'iodure de méthyle conduit à différentes réactions selon le DES utilisé. Le DES ChCl-urée permet la N-méthylation tandis que le solvant ChCl-glycérol conduit à la O-méthylation avec des rendements de triméthylation de 12 % et 19% respectivement.

2.4.3 Traitements d'agar et agarose par les DES

2.4.3.1 Présentation de l'agar et l'agarose

L'agar est un mélange de deux polysaccharides, l'agarose (70 %) et l'agaropectine (30 %). L'agarose est un polymère linéaire constitué d'unités agarobiose, un disaccharide composé de D-galactose et de 3,6-anhydro-L-galactopyranose. L'agaropectine est un mélange hétérogène de petites molécules constituées d'unités de D-galactose et de L-galactose alternées. Ces molécules sont substituées par des groupements latéraux de type sulfate et pyruvate.

Dans l'eau, l'agar se dissout à 85 °C et gélifie entre 32 et 40 °C. Cette propriété permet de dissoudre l'agar et de conserver un gel stable à une température proche de celle du corps humain. L'agar est donc un polysaccharide très étudié dans le domaine de la médecine mais surtout dans l'alimentaire ou pour l'obtention de films.

L'utilisation des DES pour l'obtention de matériaux à base d'agar puis à base d'agarose est présentée dans cette partie.

2.4.3.2 Utilisation des DES dans le traitement de l'agar

La propension de l'agar à gélifier entre 32 et 40 °C dans l'eau renforce son utilisation dans la conception de films après séchage. L'ajout de DES d'origine naturelle pour plastifier l'agar et obtenir des films souples biosourcés a été décrit dans la littérature.^{165,166}

Des films d'agar et de DES à base de ChCl avec une concentration en agar entre 2 et 6 %_m ont été obtenus par Sousa *et al.*¹⁶⁵ La perméabilité à la vapeur d'eau du matériau a été mesurée en fonction de la concentration en agar du mélange (avec un maximum de perméabilité obtenu à 1.10^{-9} g.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ pour une concentration d'agar à 4 %_m d'un mélange ChCl-urée) et les propriétés mécaniques sont décrites dans le Tableau I.16. Pour des films de 0,1 mm d'épaisseur, plus la quantité d'agar dans le mélange agar/ChCl-urée est importante et plus la résistance à la traction et le module d'Young sont importants, pendant que l'élongation à la rupture diminue.

Tableau I.16 – Propriétés mécaniques des mélanges agar/ChCl-urée décrit par Sousa *et al.*¹⁶⁷

%Agar	Épaisseur (mm)	Résistance à la traction (MPa)	Élongation à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
2	0,05	34,3	25,3	656
3	0,09	3,83	74,1	13,4
4	0,11	9,49	31,2	179
5	0,1	7,26	59,2	55,2
6	0,12	28,9	29,1	754

L'effet de la concentration en agar sur les angles de contact avec l'eau a aussi été évalué. Il s'avère que l'angle de contact avec l'eau du mélange Agar/ChCl-Urée (2 %) est plus faible que celui du mélange Agar/ChCl-urée (6 %). L'angle est ainsi plus grand pour le mélange comportant le moins d'agar.

La même équipe a exploité un procédé de moulage par thermocompression pour concevoir des films composés d'agar et de ChCl-urée.¹⁶⁶ La perméabilité à la vapeur d'eau du matériau obtenu (ChCl : urée : agar 1,16 : 1 : 5 soit une concentration de 88 %_m en agar) a été mesurée à $2,5-3,7.10^{-9}$ g.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ pour les différents films testés et est supérieure à celle présentée précédemment. Ceci est en accord avec l'étude de l'effet d'ajout d'agar dans le mélange agar/ChCl-urée, qui peut conduire à une dégradation des propriétés mécaniques du film. La résistance à la traction a été étudiée en fonction de la température (110 à 150 °C) du temps (5 à 25 min) ou de la charge appliquée (70 à 210 kN).

Le DES ChCl-urée (1 : 2) a été utilisé comme solvant pour transformer l'agar sous forme de fibres par électrospinning.¹⁶⁸ Sousa *et al.* ont préparé une solution d'agar à 1 %_m dans le ChCl-urée contenant de l'alcool polyvinylique, permettant d'adapter la viscoélasticité à l'électrospinning. Ce procédé a permis l'obtention de nouveaux matériaux fonctionnels agar-DES à fort potentiel pouvant être utilisés dans de nombreuses applications biomédicales.¹⁶⁹

Shamsuri *et al.* ont testé les propriétés de compatibilisation de DES ChCl-Glycérol dans des mélanges de polyéthylène à haute densité et d'agar en présence de bromure d'hexadécyltriméthylammonium.¹⁷⁰ Cette compatibilisation a été mise en évidence par une évolution de la viscosité du mélange en fonction du temps, reflétant ainsi des meilleures interactions favorisées entre les constituants du mélange.

2.4.3.3 Utilisation des DES dans le traitement de l'agarose

Des films transparents d'agarose ont été obtenus en présence de ChCl-Urée.¹⁷¹ Les propriétés mécaniques et thermiques de ces films ont été mesurées en fonction de la quantité de DES ajouté. L'augmentation de la quantité de DES dans le mélange conduit à une augmentation de la déformation à la rupture jusqu'à une concentration de 60 % en DES. Cependant, le module d'Young et la contrainte à la rupture diminuent lors de l'ajout de DES.

La structure du mélange agarose/ChCl-urée a aussi été étudiée en fonction de la quantité de DES ajouté : les interactions agarose-agarose ne sont plus visualisables sur le spectre DRX, et ce à partir de 50 %_m de DES (Figure I.22). La diminution du pic de diffraction à $2\theta=20^\circ$ n'apparaît pas avant 30 %_m, ce qui indique qu'une quantité minimale est nécessaire pour dissocier les interactions entre les chaînes de polysaccharides.

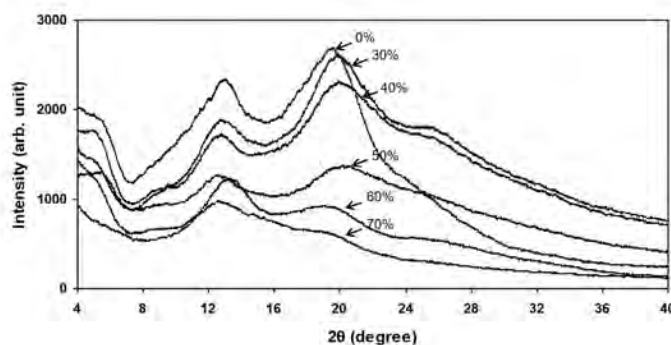


FIGURE I.22 – Spectrogramme DRX des mélanges agarose/ChCl-urée (1 : 2) en fonction de la quantité de DES ajouté au mélange à 25 °C.

2.4.4 Traitements du xylane par les DES

2.4.4.1 Présentation du xylane

Le xylane est un des composants principaux des hémicelluloses, il est à ce titre le composé non cellulosique le plus abondant dans la constitution des plantes. Ce polysaccharide est constitué d'unités xyloses liées entre elles par des liaisons β -1,4. Le xylane joue un rôle important dans l'intégrité de la cellule végétale, augmentant la résistance de la paroi cellulaire à la digestion enzymatique.

Ces dernières années, les xylanes ont été utilisés pour de nouvelles applications dans le domaine de l'alimentation animale ou la papeterie. L'utilisation de DES combinés aux xylanes peut ainsi aboutir à de nouveaux matériaux dans ces domaines.

2.4.4.2 Utilisation des DES dans le traitement du xylane

La solubilisation de xylane, issu de biomasse de pin sylvestre, dans de nombreux DES, à de faibles concentrations ($< 5\%_m$ en xylane) a été décrite (Tableau I.17).^{81,90}

Tableau I.17 – Solubilité de polysaccharides dans différents DES décrit par Lynam *et al.*⁸¹

HBA	HBD	Rapports Molaires	Solubilité de Lignine (%)	Solubilité de Cellulose (%)	Solubilité de Xylane (%)
Acide Formique	ChCl	2 :1	14	<1	<1
Acide Lactique	ChCl	10 :1	13	<3	<5
Acide Acétique	ChCl	2 :1	12	<1	<1
Acide Lactique	Betaine	2 :1	9	<1	<1
Acide Lactique	Proline	3,3 :1	9	<1	<1

A partir de cette méthode, il a été aussi possible d'obtenir du xylane à partir de la biomasse de bois d'*Eucalyptus globulus* en utilisant une solution de ChCl-urée à $66\%_m$ dilué dans l'eau.¹⁷² Cela a permis de purifier le xylane par incorporation du DES suivie d'une précipitation. D'autre part, le xylane a pu être solubilisé dans le ChCl et l'urée séparément pour comparer l'effet du DES sur la solubilisation. Bien que plus faible comparé à la solubilisation du DES dilué (à $50\%_m$) mesuré à 310mg/g, la solubilisation du polysaccharide est plus efficace dans l'urée que dans le ChCl (250 et 200 mg/g respectivement). Ceci s'explique, comme décrit précédemment, par la capacité de l'urée à rompre les liaisons hydrogène interchaînes et donc à faciliter sa dissolution. L'effet du rapport molaire du mélange ChCl-Urée a été étudié sur la solubilisation de xylane et il en résulte un rapport molaire optimal de 1 : 2.

Le traitement du xylane par un DES a permis de le convertir en furfural, composé largement utilisé pour la formation de résines (Figure I.23).¹⁷³ Les rendements de furfural maximal obtenus à 140 °C à partir du xylose et du xylane sont de 59,3 % et 54,2 % respectivement. Ces rendements peuvent encore être augmentés en utilisant un système biphasique de ChCl-acide citrique et $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (<1 %) pour obtenir 73,1 % et 68,1 % de rendement respectivement.

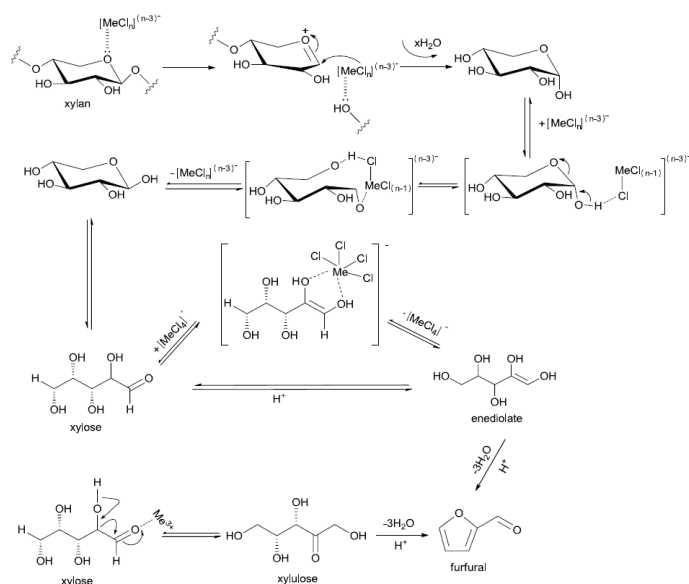


FIGURE I.23 – Mécanisme pour la conversion de xylane en furfural dans le ChCl-acide citrique avec un chlorure de métal ajouté (représenté ici par Me^{3+}) décrit par Zhang *et al.*¹⁷³

Conclusion

L'utilisation de solvants eutectiques divers pouvant être non toxiques, biodégradables, peu coûteux et recyclables à partir de procédés simples, industrialisables, économiquement et environnementalement viables permet de les positionner en tant que solvant vert pouvant substituer les solvants actuels pour certaines applications.

Ces solvants ont des propriétés proches des liquides ioniques et il est possible de faire varier leurs propriétés physiques, thermiques ou de conductivité (comme la viscosité, la polarité, la conductivité ionique, la stabilité thermique, la biodégradabilité...) en modifiant les composés utilisés à la conception du solvant eutectique. Une modification du rapport molaire ou d'un composé permet d'obtenir les propriétés désirées en modifiant la structure du solvant eutectique.

Les DES peuvent donc être utilisés comme des solvants, des agents de séparation ou purification, des plastifiants permettant d'obtenir de nouvelles propriétés, des composés pour le traitement de polysaccharides à partir de la biomasse qui n'altèrent pas la structure ni ne dégradent ces derniers. Certains DES montrent une solubilité sélective par rapport à la biomasse traitée. Cela permet de conduire à la délignification et la séparation de la cellulose par rapport à l'hémicellulose et de la lignine. Dans le cas de la cellulose, l'utilisation de DES permet la nanofibrillation du polysaccharide ou la modification de sa structure. Dans certains autres cas décrits, d'autres polysaccharides ne provenant pas de la biomasse cellulosique peuvent être extraits de leurs sources biologiques pour ensuite être utilisés dans différents procédés. Aussi, le traitement de polysaccharides par les DES peut être réalisé par extrusion, moulage par thermocompression ou d'autres procédés industriels permettant d'augmenter les interactions polysaccharides/DES et optimiser les performances du matériau.

La conception de films en utilisant les DES en tant qu'agents plastifiants a été grandement étudiée. L'effet de l'ajout de DES sur les polysaccharides peut donner lieu à la formation de films conducteurs non toxiques biodégradables avec peu de polysaccharides utilisés.

L'utilisation des DES en tant que solvants, supports de réactions (pour participer ou catalyser) ou constituants de matériaux est ainsi en forte augmentation et devrait être observée davantage dans les prochaines années. Cependant, il reste encore beaucoup de connaissances à acquérir, par exemple la préparation de gels n'est à ce jour que très peu connue et est surtout utilisée pour des mélanges à base d'agar ou d'agarose, comme nous avons pu le voir dans ce chapitre, mais aussi pour des mélanges xanthane/DES.¹⁷⁴

Bibliographie

- [1] B. Liu and N. Jin, "The Applications of Ionic Liquid as Functional Material : A Review," *Current Organic Chemistry*, vol. 20, no. 20, pp. 2109–2116, 2016.
- [2] M. Naushad, Z. A. ALOthman, A. B. Khan, and M. Ali, "Effect of ionic liquid on activity, stability, and structure of enzymes : A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 51, no. 4, pp. 555–560, 2012.
- [3] L. Vidal, M. L. Riekkola, and A. Canals, "Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation : A review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 715, pp. 19–41, 2012.
- [4] A. Shishov, A. Bulatov, M. Locatelli, S. Carradori, and V. Andrich, "Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review," *Microchemical Journal*, vol. 135, pp. 33–38, 2017.
- [5] C. Florindo, F. Lima, B. D. Ribeiro, and I. M. Marrucho, "Deep eutectic solvents : overcoming 21st century challenges," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 18, pp. 31–36, 2019.
- [6] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 11060–11082, nov 2014.
- [7] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, and G. Wu, "Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application : A mini-review," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 4, pp. 325–327, 2006.
- [8] P. L. G. Martins, A. R. Braga, and V. V. de Rosso, "Can ionic liquid solvents be applied in the food industry?," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 66, pp. 117–124, 2017.
- [9] D. S. A., "Ionic Liquids (A Review) : The Green Solvents for Petroleum and Hydrocarbon Industries," vol. 2, no. 8, pp. 80–85, 2012.
- [10] K. Ghandi, "A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications," *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 04, no. 01, pp. 44–53, 2014.
- [11] D. J. Eyckens and L. C. Henderson, "A review of solvate ionic liquids : Physical parameters and synthetic applications," *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, no. APR, pp. 1–15, 2019.
- [12] S. Ahrens, A. Peritz, and T. Strassner, "Tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs) : The next generation of ionic liquids," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 48, no. 42, pp. 7908–7910, 2009.
- [13] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids : Versatile Alternatives to Ionic Liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 9142–9147, jul 2004.
- [14] Y. Dai, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, and Y. H. Choi, "Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications," *Food Chemistry*, vol. 187, pp. 14–19, 2015.
- [15] Y. H. Choi, J. van Spronsen, Y. Dai, M. Verberne, F. Hollmann, I. W. Arends, G. J. Witkamp, and R. Verpoorte, "Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?," *Plant Physiology*, vol. 156, no. 4, pp. 1701–1705, 2011.
- [16] X. Meng, K. Ballerat-Busserolles, P. Husson, and J.-M. Andanson, "Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 5, pp. 4492–4499, 2016.
- [17] T. B. Scheffler and M. S. Thomson, "Novel Ambient Temperature Ionic Liquids Formulated from 1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride and Anhydrous Metal Chloride Salts other than Aluminum Chloride," *ECS Proceedings Volumes*, vol. 1990-17, pp. 281–289, 1990.
- [18] E. R. Schreiter, J. E. Stevens, M. F. Ortwerth, and R. G. Freeman, "A room-temperature molten salt prepared from AuCl₃ and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride," *Inorganic Chemistry*, vol. 38, no. 17, pp. 3935–3937, 1999.
- [19] M. Zdanowicz, K. Wilpiszewska, and T. Sychaj, "Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 200, no. March, pp. 361–380, 2018.
- [20] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures," *Electronic supplementary information (ESI) available : spectroscopic data. See [http ://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b210714g/](http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b210714g/)," *Chemical Communications*, no. 1, pp. 70–71, 2003.*

- [21] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie, and S. U. Obi, "Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 51, no. 4, pp. 1280–1282, 2006.
- [22] A. Hayyan, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, Y. M. Al-Wahaibi, T. Al-Wahaibi, and M. A. Hashim, "Glucose-based deep eutectic solvents : Physical properties," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 178, pp. 137–141, 2013.
- [23] I. Zahrina, M. Nasikin, and K. Mulia, "Evaluation of the interaction between molecules during betaine monohydrate-organic acid deep eutectic mixture formation," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 225, pp. 446–450, 2017.
- [24] A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa, and B. Stoddart, "O-Acetylation of cellulose and monosaccharides using a zinc based ionic liquid," *Green Chemistry*, vol. 7, no. 10, pp. 705–707, 2005.
- [25] A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa, and B. Stoddart, "Cationic functionalisation of cellulose using a choline based ionic liquid analogue," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 9, pp. 784–786, 2006.
- [26] N. Rodriguez Rodriguez, A. Van Den Bruinhorst, L. J. Kollau, M. C. Kroon, and K. Binnemans, "Degradation of Deep-Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Carboxylic Acids," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, no. 13, pp. 11521–11528, 2019.
- [27] R. Craveiro, I. Aroso, V. Flammia, T. Carvalho, M. T. Viciosa, M. Dionísio, S. Barreiros, R. L. Reis, A. R. Duarte, and A. Paiva, "Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 215, pp. 534–540, 2016.
- [28] Y. Dai, J. van Spronsen, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte, and Y. H. Choi, "Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology," *Analytica Chimica Acta*, vol. 766, pp. 61–68, 2013.
- [29] K. O. Wikene, H. V. Rukke, E. Bruzell, and H. H. Tønnesen, "Investigation of the antimicrobial effect of natural deep eutectic solvents (NADES) as solvents in antimicrobial photodynamic therapy," *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*, vol. 171, no. March, pp. 27–33, 2017.
- [30] M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, C. R. Mateo, and F. D. Monte, "Freeze-drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents : A suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures," *Langmuir*, vol. 25, no. 10, pp. 5509–5515, 2009.
- [31] D. E. Crawford, L. A. Wright, S. L. James, and A. P. Abbott, "Efficient continuous synthesis of high purity deep eutectic solvents by twin screw extrusion," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 22, pp. 4215–4218, 2016.
- [32] C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. M. Fernandes, and I. M. Marrucho, "Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 2, pp. 2416–2425, oct 2014.
- [33] E. Durand, J. Lecomte, B. Baréa, E. Dubreucq, R. Lortie, and P. Villeneuve, "Evaluation of deep eutectic solvent-water binary mixtures for lipase-catalyzed lipophilization of phenolic acids," *Green Chemistry*, vol. 15, no. 8, pp. 2275–2282, 2013.
- [34] S. H. Ren, Y. Xiao, Y. M. Wang, J. Kong, Y. C. Hou, and W. Z. Wu, "Effect of water on the separation of phenol from model oil with choline chloride via forming deep eutectic solvent," *Fuel Processing Technology*, vol. 137, pp. 104–108, 2015.
- [35] X. Meng, K. Ballerat-Busserolles, P. Husson, and J.-M. Andanson, "Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 5, pp. 4492–4499, 2016.
- [36] G. H. Abdullah and M. A. Kadhom, "Studying of two choline chloride's deep eutectic solvents in their aqueous mixtures," *International Journal of Engineering Research*, vol. 12, no. 9, pp. 73–80, 2016.
- [37] C. Du, B. Zhao, X. B. Chen, N. Biribilis, and H. Yang, "Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid," *Scientific Reports*, vol. 6, no. June, pp. 1–14, 2016.
- [38] D. Shah and F. S. Mjalli, "Effect of water on the thermo-physical properties of Reline : An experimental and molecular simulation based approach," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 43, pp. 23900–23907, 2014.
- [39] T. Zhekenov, N. Toksanbayev, Z. Kazakbayeva, D. Shah, and F. S. Mjalli, "Formation of type III Deep Eutectic Solvents and effect of water on their intermolecular interactions," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 441, pp. 43–48, 2017.
- [40] O. S. Hammond, D. T. Bowron, and K. J. Edler, "The Effect of Water upon Deep Eutectic Solvent Nanostructure : An Unusual Transition from Ionic Mixture to Aqueous Solution," *Angewandte Chemie*, vol. 129, no. 33, pp. 9914–9917, 2017.

- [41] C. L. Yiin, S. Yusup, A. T. Quitain, and Y. Uemura, "Physicochemical properties of low transition temperature mixtures in water," *Chemical Engineering Transactions*, vol. 45, no. 2005, pp. 1525–1530, 2015.
- [42] H. Passos, D. J. Tavares, A. M. Ferreira, M. G. Freire, and J. A. Coutinho, "Are Aqueous Biphasic Systems Composed of Deep Eutectic Solvents Ternary or Quaternary Systems?," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 4, no. 5, pp. 2881–2886, 2016.
- [43] E. Durand, J. Lecomte, and P. Villeneuve, "Deep eutectic solvents : Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 115, no. 4, pp. 379–385, 2013.
- [44] A. P. Abbott, G. Capper, and S. Gray, "Design of improved deep eutectic solvents using hole theory," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 4, pp. 803–806, 2006.
- [45] Y. P. Mbous, M. Hayyan, A. Hayyan, W. F. Wong, M. A. Hashim, and C. Y. Looi, "Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges," *Biotechnology Advances*, vol. 35, no. 2, pp. 105–134, 2017.
- [46] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jérôme, "Deep eutectic solvents : syntheses, properties and applications.," *Chemical Society reviews*, vol. 41, no. 21, pp. 7108–46, 2012.
- [47] C. R. Ashworth, R. P. Matthews, T. Welton, and P. A. Hunt, "Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride-urea deep eutectic solvent," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 27, pp. 18145–18160, 2016.
- [48] S. Zahn, B. Kirchner, and D. Mollenhauer, "Charge Spreading in Deep Eutectic Solvents," *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 21, pp. 3354–3358, 2016.
- [49] L. P. Silva, L. Fernandez, J. H. Conceição, M. A. Martins, A. Sosa, J. Ortega, S. P. Pinho, and J. A. Coutinho, "Design and Characterization of Sugar-Based Deep Eutectic Solvents Using Conductor-like Screening Model for Real Solvents," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 6, no. 8, pp. 10724–10734, 2018.
- [50] C. D'Agostino, R. C. Harris, A. P. Abbott, L. F. Gladden, and M. D. Mantle, "Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ¹H pulsed field gradient NMR spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 48, pp. 21383–21391, 2011.
- [51] I. Gutmann and H. U. Bergmeyer, "Urea Determination of Urea , Indicator Reaction with Phenol and Hypochlorite,"
- [52] J. M. Rimsza and L. R. Corrales, "Adsorption complexes of copper and copper oxide in the deep eutectic solvent 2 :1 urea-choline chloride," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 987, pp. 57–61, 2012.
- [53] O. S. Hammond, D. T. Bowron, and K. J. Edler, "Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 9, pp. 2736–2744, 2016.
- [54] T. Aissaoui, Y. Benguerba, and I. M. AlNashef, "Theoretical investigation on the microstructure of triethylene glycol based deep eutectic solvents : COSMO-RS and TURBOMOLE prediction," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1141, pp. 451–456, 2017.
- [55] C. Yuan, X. Zhang, Y. Ren, S. Feng, J. Liu, J. Wang, and L. Su, "Temperature- and pressure-induced phase transitions of choline chloride-urea deep eutectic solvent," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 291, p. 111343, 2019.
- [56] O. S. Hammond, D. T. Bowron, and K. J. Edler, "Structure and Properties of "type IV" Lanthanide Nitrate Hydrate :Urea Deep Eutectic Solvents," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, no. 5, pp. 4932–4940, 2019.
- [57] S. L. Perkins, P. Painter, and C. M. Colina, "Experimental and computational studies of choline chloride-based deep eutectic solvents," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 59, no. 11, pp. 3652–3662, 2014.
- [58] D. V. Wagle, G. A. Baker, and E. Mamontov, "Differential Microscopic Mobility of Components within a Deep Eutectic Solvent," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 15, pp. 2924–2928, 2015.
- [59] C. Florindo, F. Lima, B. D. Ribeiro, and I. M. Marrucho, "Deep eutectic solvents : overcoming 21st century challenges," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 18, pp. 31–36, 2019.
- [60] A. P. Abbott, G. Capper, K. J. McKenzie, and K. S. Ryder, "Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 599, no. 2, pp. 288–294, 2007.

- [61] C. F. Spencer and R. P. Danner, "Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 17, no. 2, pp. 236–241, 1972.
- [62] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef, "Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures," *Thermochimica Acta*, vol. 515, no. 1-2, pp. 67–72, 2011.
- [63] M. A. Kareem, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef, "Phosphonium-Based Ionic Liquids Analogues and Their Physical Properties," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 55, pp. 4632–4637, nov 2010.
- [64] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures," *Chemical Communications*, vol. 9, no. 1, pp. 70–71, 2003.
- [65] J. Leys, R. N. Rajesh, P. C. Menon, C. Glorieux, S. Longuemart, P. Nockemann, M. Pellens, and K. Binnemans, "Influence of the anion on the electrical conductivity and glass formation of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids," *Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 3, pp. 1–10, 2010.
- [66] A. Rivera, A. Brodin, A. Pugachev, and E. A. Rössle, "Orientational and translational dynamics in room temperature ionic liquids," *Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 11, 2007.
- [67] I. Juneidi, M. Hayyan, and M. A. Hashim, "Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents," *RSC Advances*, vol. 5, no. 102, pp. 83636–83647, 2015.
- [68] C. A. Staples, J. B. Williams, G. R. Craig, and K. M. Roberts, "Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol : A review," *Chemosphere*, vol. 43, no. 3, pp. 377–383, 2001.
- [69] K. Haerens, E. Matthijs, A. Chmielarz, and B. V. D. Bruggen, "The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition : A green alternative?," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, no. 11, pp. 3245–3252, 2009.
- [70] M. Hayyan, M. A. Hashim, A. Hayyan, M. A. Al-Saadi, I. M. AlNashef, M. E. Mirghani, and O. K. Saheed, "Are deep eutectic solvents benign or toxic?," *Chemosphere*, vol. 90, no. 7, pp. 2193–2195, 2013.
- [71] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević, and R. I. Redovniković, "Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 112, pp. 46–53, 2015.
- [72] P. De Morais, F. Gonçalves, J. A. Coutinho, and S. P. Ventura, "Ecotoxicity of Cholinium-Based Deep Eutectic Solvents," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 3, no. 12, pp. 3398–3404, 2015.
- [73] M. Hayyan, M. A. Hashim, M. A. Al-Saadi, A. Hayyan, I. M. AlNashef, and M. E. Mirghani, "Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents," *Chemosphere*, vol. 93, no. 2, pp. 455–459, 2013.
- [74] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević, and R. I. Redovniković, "Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 112, pp. 46–53, 2015.
- [75] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, and A. R. C. Duarte, "Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 2, pp. 1063–1071, may 2014.
- [76] T. P. Thuy Pham, C. W. Cho, and Y. S. Yun, "Environmental fate and toxicity of ionic liquids : A review," *Water Research*, vol. 44, no. 2, pp. 352–372, 2010.
- [77] M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, and V. Gaurina Srček, "A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 99, pp. 1–12, 2014.
- [78] X. D. Hou, Q. P. Liu, T. J. Smith, N. Li, and M. H. Zong, "Evaluation of Toxicity and Biodegradability of Cholinium Amino Acids Ionic Liquids," *PLoS ONE*, vol. 8, no. 3, 2013.
- [79] E. Vandamme and S. De Baets, "Polysaccharides II : Polysaccharides of Eukaryotes," 2002.
- [80] N. Mohd, S. F. Draman, M. S. Salleh, and N. B. Yusof, "Dissolution of cellulose in ionic liquid : A review," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1809, no. February, 2017.

- [81] J. G. Lynam, N. Kumar, and M. J. Wong, "Deep eutectic solvents' ability to solubilize lignin, cellulose, and hemicellulose; thermal stability; and density," *Bioresource Technology*, vol. 238, pp. 684–689, 2017.
- [82] R. M. Wahlström and A. Suurnäkki, "Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic polysaccharides in the presence of ionic liquids," *Green Chemistry*, vol. 17, no. 2, pp. 694–714, 2015.
- [83] P. Domínguez de María, "Recent trends in (ligno)cellulose dissolution using neoteric solvents : Switchable, distillable and bio-based ionic liquids," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 89, no. 1, pp. 11–18, 2014.
- [84] "U.S. Department of Energy Genome Programs image gallery <http://genomics.energy.gov> (accessed 22 February 2011)."
- [85] Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, "Cellulose nanocrystals : Chemistry, self-assembly, and applications," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 6, pp. 3479–3500, 2010.
- [86] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, and P. Mischnick, "Comprehensive Cellulose Chemistry. Vol. 1+ 2," *Angewandte Chemie-German Edition*, vol. 111, no. 12, p. 1942, 1999.
- [87] J. Xi, W. Du, and L. Zhong, "Probing the Interaction Between Cellulose and Cellulase with a Nanomechanical Sensor," *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, 2013.
- [88] K. Braham, "Perte de poids à l'office : intérêts et limites du glucomannane et de l'acide linoléique conjugué Karima Braham To cite this version : HAL Id : dumas-00959385," 2014.
- [89] A. Ebringerová and T. Heinze, "Xylan and xylan derivatives - Biopolymers with valuable properties, 1 : Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 21, no. 9, pp. 542–556, 2000.
- [90] Y. Liu, W. Chen, Q. Xia, B. Guo, Q. Wang, S. Liu, Y. Liu, J. Li, and H. Yu, "Efficient Cleavage of Lignin–Carbohydrate Complexes and Ultrafast Extraction of Lignin Oligomers from Wood Biomass by Microwave-Assisted Treatment with Deep Eutectic Solvent," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 8, pp. 1692–1700, 2017.
- [91] Z. Chen and C. Wan, "Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave-assisted deep eutectic solvent pretreatment," *Bioresource Technology*, vol. 250, pp. 532–537, 2018.
- [92] Y. L. Loow, E. K. New, G. H. Yang, L. Y. Ang, L. Y. W. Foo, and T. Y. Wu, "Potential use of deep eutectic solvents to facilitate lignocellulosic biomass utilization and conversion," *Cellulose*, vol. 24, no. 9, pp. 3591–3618, 2017.
- [93] D. J. Van Osch, L. J. Kollau, A. Van Den Bruinhorst, S. Asikainen, M. A. Rocha, and M. C. Kroon, "Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 4, pp. 2636–2665, 2017.
- [94] X. Tang, M. Zuo, Z. Li, H. Liu, C. Xiong, X. Zeng, Y. Sun, L. Hu, S. Liu, T. Lei, and L. Lin, "Green Processing of Lignocellulosic Biomass and Its Derivatives in Deep Eutectic Solvents," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 13, p. 2695, 2017.
- [95] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, and M. C. Kroon, "New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs) : screening as solvents for lignocellulosic biomass processing," *Green Chemistry*, vol. 14, no. 8, pp. 2153–2157, 2012.
- [96] M. Jablonský, A. Škulcová, L. Kamenská, M. Vrška, and J. Šíma, "Deep Eutectic Solvents : Fractionation of Wheat Straw," *BioResources*, vol. 10, no. 4, pp. 8039–8047, 2015.
- [97] J. Chen, S. Jiang, Y. R. Liu, T. Huang, C. Y. Wang, S. K. Miao, Z. Q. Wang, Y. Zhang, and W. Huang, "Interaction of oxalic acid with dimethylamine and its atmospheric implications," *RSC Advances*, vol. 7, no. 11, pp. 6374–6388, 2017.
- [98] C. Alvarez-Vasco, R. Ma, M. Quintero, M. Guo, S. Geleynse, K. K. Ramasamy, M. Wolcott, and X. Zhang, "Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES) : A source of lignin for valorization," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 19, pp. 5133–5141, 2016.
- [99] Y. Liu, W. Chen, Q. Xia, B. Guo, Q. Wang, S. Liu, Y. Liu, J. Li, and H. Yu, "Efficient Cleavage of Lignin–Carbohydrate Complexes and Ultrafast Extraction of Lignin Oligomers from Wood Biomass by Microwave-Assisted Treatment with Deep Eutectic Solvent," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 8, pp. 1692–1700, 2017.
- [100] A. Procentese, E. Johnson, V. Orr, A. Garruto Campanile, J. A. Wood, A. Marzocchella, and L. Rehmann, "Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corn cob," *Bioresource Technology*, vol. 192, pp. 31–36, 2015.

- [101] C. W. Zhang, S. Q. Xia, and P. S. Ma, "Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents," *Bioresource Technology*, vol. 219, no. July, pp. 1–5, 2016.
- [102] S. Zulkefli, E. Abdulmalek, and M. B. Abdul Rahman, "Pretreatment of oil palm trunk in deep eutectic solvent and optimization of enzymatic hydrolysis of pretreated oil palm trunk," *Renewable Energy*, vol. 107, pp. 36–41, 2017.
- [103] L. W. Lun, A. A. N. Gunny, F. H. Kasim, and D. Arbain, "Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of paddy straw pulp treated using deep eutectic solvent," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1835, no. April, 2017.
- [104] X. D. Hou, A. L. Li, K. P. Lin, Y. Y. Wang, Z. Y. Kuang, and S. L. Cao, "Insight into the structure-function relationships of deep eutectic solvents during rice straw pretreatment," *Bioresource Technology*, vol. 249, pp. 261–267, 2018.
- [105] I. Tatároová, A. P. Manian, B. Šíroká, and T. Bechtold, "Nonalkali swelling solutions for regenerated cellulose," *Cellulose*, vol. 17, no. 5, pp. 913–922, 2010.
- [106] H. Ren, C. Chen, Q. Wang, D. Zhao, and S. Guo, *The Properties of Choline Chloride-based Deep Eutectic Solvents and their Performance in the Dissolution of Cellulose*, vol. 11. may 2016.
- [107] E. Zhou and H. Liu, "A Novel Deep Eutectic Solvents Synthesized by Solid Organic Compounds and Its Application on Dissolution for Cellulose," *Asian journal of chemistry*, vol. 26, no. 12, pp. 3626–3630, 2014.
- [108] Q. Zhang, M. Benoit, K. Dea Oliveiraa Vigier, J. Barrault, and F. Jerome, "Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization," *Chemistry - A European Journal*, vol. 18, no. 4, pp. 1043–1046, 2012.
- [109] M. Sharma, C. Mukesh, D. Mondal, and K. Prasad, "Dissolution of α -chitin in deep eutectic solvents," *RSC Advances*, vol. 3, no. 39, pp. 18149–18155, 2013.
- [110] T. M. Tenhunen, A. E. Lewandowska, H. Orelma, L. S. Johansson, T. Virtanen, A. Harlin, M. Österberg, S. J. Eichhorn, and T. Tammelin, "Understanding the interactions of cellulose fibres and deep eutectic solvent of choline chloride and urea," *Cellulose*, vol. 25, no. 1, pp. 137–150, 2018.
- [111] P. Li, J. A. Sirviö, A. Haapala, and H. Liimatainen, "Cellulose nanofibrils from nonderivatizing urea-based deep eutectic solvent pretreatments," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 3, pp. 2846–2855, 2017.
- [112] J. A. Sirviö, M. Visanko, and H. Liimatainen, "Acidic Deep Eutectic Solvents As Hydrolytic Media for Cellulose Nanocrystal Production," *Biomacromolecules*, vol. 17, pp. 3025–3032, sep 2016.
- [113] J. A. Sirviö, M. Visanko, and H. Liimatainen, "Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose," *Green Chemistry*, vol. 17, no. 6, pp. 3401–3406, 2015.
- [114] T. Suopajärvi, J. A. Sirviö, and H. Liimatainen, "Nanofibrillation of deep eutectic solvent-treated paper and board cellulose pulps," *Carbohydrate Polymers*, vol. 169, pp. 167–175, 2017.
- [115] O. Laitinen, T. Suopajärvi, M. Österberg, and H. Liimatainen, "Hydrophobic, Superabsorbing Aerogels from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent Pretreated and Silylated Cellulose Nanofibrils for Selective Oil Removal," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 29, pp. 25029–25037, 2017.
- [116] S. Ramesh, R. Shanti, and E. Morris, "Studies on the plasticization efficiency of deep eutectic solvent in suppressing the crystallinity of corn starch based polymer electrolytes," *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no. 1, pp. 701–706, 2012.
- [117] S. Ramesh, R. Shanti, and E. Morris, "Characterization of conducting cellulose acetate based polymer electrolytes doped with "green" ionic mixture," *Carbohydrate Polymers*, vol. 91, no. 1, pp. 14–21, 2013.
- [118] S. Wang, X. Peng, L. Zhong, S. Jing, X. Cao, F. Lu, and R. Sun, "Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films," *Carbohydrate Polymers*, vol. 117, pp. 133–139, mar 2015.
- [119] S. Supeno, R. Daik, and S. M. El-Sheikh, "The synthesis of a macro-initiator from cellulose in a zinc-based ionic liquid," *BioResources*, vol. 9, no. 1, pp. 1267–1275, 2014.
- [120] J. A. Sirviö, "Cationization of lignocellulosic fibers with betaine in deep eutectic solvent : Facile route to charge stabilized cellulose and wood nanofibers," *Carbohydrate Polymers*, vol. 198, pp. 34–40, 2018.

- [121] T. Selkälä, J. A. Sirviö, G. S. Lorite, and H. Liimatainen, "Anionically Stabilized Cellulose Nanofibrils through Succinylation Pretreatment in Urea–Lithium Chloride Deep Eutectic Solvent," *ChemSusChem*, vol. 9, pp. 3074–3083, oct 2016.
- [122] J. A. Sirviö and M. Visanko, "Anionic wood nanofibers produced from unbleached mechanical pulp by highly efficient chemical modification," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 41, pp. 21828–21835, 2017.
- [123] P. Willberg-Keyriläinen, J. Hiltunen, and J. Ropponen, "Production of cellulose carbamate using urea-based deep eutectic solvents," *Cellulose*, vol. 25, no. 1, pp. 195–204, 2018.
- [124] A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa, and B. Stoddart, "Cationic functionalisation of cellulose using a choline based ionic liquid analogue," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 9, pp. 784–786, 2006.
- [125] D. Wibowo and C. K. Lee, "Nonleaching antimicrobial cotton fibers for hyaluronic acid adsorption," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 53, no. 1, pp. 44–51, 2010.
- [126] A. Karachalios and M. Wazne, "Phosphate removal from water by modified pine bark using ionic liquid analog," *Desalination and Water Treatment*, vol. 54, no. 7, pp. 1881–1892, 2015.
- [127] H. Orelma, T. Virtanen, S. Spoljaric, J. Lehmonen, J. Seppälä, O. J. Rojas, and A. Harlin, "Cyclodextrin-Functionalized Fiber Yarns Spun from Deep Eutectic Cellulose Solutions for Nonspecific Hormone Capture in Aqueous Matrices," *Biomacromolecules*, vol. 19, no. 2, pp. 652–661, 2018.
- [128] A. Hosseinmardi, P. K. Annamalai, L. Wang, D. Martin, and N. Amiralian, "Reinforcement of natural rubber latex using lignocellulosic nanofibers isolated from spinifex grass," *Nanoscale*, vol. 9, no. 27, pp. 9510–9519, 2017.
- [129] S. Xia, G. A. Baker, H. Li, S. Ravula, and H. Zhao, "Aqueous ionic liquids and deep eutectic solvents for cellulosic biomass pretreatment and saccharification," *RSC Advances*, vol. 4, no. 21, pp. 10586–10596, 2014.
- [130] M. Sert, A. Arslanoğlu, and L. Ballice, "Conversion of sunflower stalk based cellulose to the valuable products using choline chloride based deep eutectic solvents," *Renewable Energy*, vol. 118, pp. 993–1000, 2018.
- [131] M. Karimi, S. Dadfarnia, and A. M. H. Shabani, "Application of Deep Eutectic Solvent Modified Cotton as a Sorbent for Online Solid-Phase Extraction and Determination of Trace Amounts of Copper and Nickel in Water and Biological Samples," *Biological Trace Element Research*, vol. 176, no. 1, pp. 207–215, 2017.
- [132] J. Waterschoot, S. V. Gomand, E. Fierens, and J. A. Delcour, "Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches," *Starch/Stärke*, vol. 67, no. 1-2, pp. 14–29, 2015.
- [133] T. Zięba, M. Kapelko, A. Gryszkin, and M. Brzozowska, "Starch Preparations," *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, vol. 60, no. 2, pp. 153–157, 2010.
- [134] R. Mukerjee, G. Slocum, and J. F. Robyt, "Determination of the maximum water solubility of eight native starches and the solubility of their acidic-methanol and -ethanol modified analogues," *Carbohydrate Research*, vol. 342, no. 1, pp. 103–110, 2007.
- [135] M. Zdanowicz, "Starch treatment with deep eutectic solvents, ionic liquids and glycerol. A comparative study," *Carbohydrate Polymers*, p. 115574, 2019.
- [136] M. Zdanowicz and T. Szychaj, "Ionic liquids as starch plasticizers or solvents," *Polimery/Polymers*, vol. 56, no. 11-12, pp. 861–864, 2011.
- [137] A. Grylewicz, T. Szychaj, and M. Zdanowicz, "Thermoplastic starch/wood biocomposites processed with deep eutectic solvents," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 121, pp. 517–524, 2019.
- [138] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, and M. C. Kroon, "New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs) : screening as solvents for lignocellulosic biomass processing," *Green Chemistry*, vol. 14, no. 8, pp. 2153–2157, 2012.
- [139] A. Biswas, R. L. Shogren, D. G. Stevenson, J. L. Willett, and P. K. Bhowmik, "Ionic liquids as solvents for biopolymers : Acylation of starch and zein protein," *Carbohydrate Polymers*, vol. 66, no. 4, pp. 546–550, 2006.
- [140] A. A. Shamsuri and D. K. Abdullah, "Protonation and Complexation Approaches for Production of Protic Eutectic Ionic Liquids," *Journal of Physical Science*, vol. 21, no. 1, pp. 15–28, 2010.

- [141] C. L. Yiin, A. T. Quitain, S. Yusup, M. Sasaki, Y. Uemura, and T. Kida, "Characterization of natural low transition temperature mixtures (LTTMs) : Green solvents for biomass delignification," *Bioresource Technology*, vol. 199, pp. 258–264, 2016.
- [142] V. Selvanathan, A. D. Azzahari, A. A. Adyani, and R. Yahya, "Ternary natural deep eutectic solvent (NADES) infused phthaloyl starch as cost efficient quasi-solid gel polymer electrolyte," *Carbohydrate Polymers*, vol. 167, pp. 210–218, 2017.
- [143] M. Zdanowicz, R. Jędrzejewski, and R. Pilawka, "Deep eutectic solvents as simultaneous plasticizing and crosslinking agents for starch," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 129, pp. 1040–1046, 2019.
- [144] A. P. Abbott, A. D. Ballantyne, J. P. Conde, K. S. Ryder, and W. R. Wise, "Salt modified starch : Sustainable, recyclable plastics," *Green Chemistry*, vol. 14, no. 5, pp. 1302–1307, 2012.
- [145] S. Ramesh, R. Shanti, and E. Morris, "Exerted influence of deep eutectic solvent concentration in the room temperature ionic conductivity and thermal behavior of corn starch based polymer electrolytes," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 166, pp. 40–43, 2012.
- [146] M. Zdanowicz and C. Johansson, "Mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with two- or three component deep eutectic solvents," *Carbohydrate Polymers*, vol. 151, pp. 103–112, 2016.
- [147] E. Leroy, P. Decaen, P. Jacquet, G. Coativy, B. Pontoire, A. L. Reguerre, and D. Lourdin, "Deep eutectic solvents as functional additives for starch based plastics," *Green Chemistry*, vol. 14, no. 11, pp. 3063–3066, 2012.
- [148] J. Adamus, T. Spychaj, M. Zdanowicz, and R. Jędrzejewski, "Thermoplastic starch with deep eutectic solvents and montmorillonite as a base for composite materials," *Industrial Crops and Products*, vol. 123, no. January, pp. 278–284, 2018.
- [149] J. Favero, S. Belhabib, S. Guessasma, P. Decaen, A. L. Reguerre, D. Lourdin, and E. Leroy, "On the representative elementary size concept to evaluate the compatibilisation of a plasticised biopolymer blend," *Carbohydrate Polymers*, vol. 172, pp. 120–129, 2017.
- [150] M. Martins, I. M. Aroso, R. L. Reis, A. R. C. Duarte, R. Craveiro, and A. Paiva, "Enhanced Performance of Supercritical Fluid Foaming of Natural-Based Polymers by Deep Eutectic Solvents," *AIChE Letter : Biomolecular Engineering, Bioengineering, Biochemicals, Biofuels, and Food*, vol. 61, no. 3, pp. 857–866, 2014.
- [151] X. Deng, X. Han, X. Hu, S. Zheng, and K. Liu, "Enzyme-Catalyzed Starch Esterification in Deep Eutectic Solvent," *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 2, pp. 565–569, 2019.
- [152] C. Jeuniaux, M. F. Voss-Foucart, and J. C. Bussers, "La production de chitine par les crustacés dans les écosystèmes marins," *Aquatic Living Resources*, vol. 6, no. 4, pp. 331–341, 1993.
- [153] C. Mukesh, D. Mondal, M. Sharma, and K. Prasad, "Choline chloride–thiourea, a deep eutectic solvent for the production of chitin nanofibers," *Carbohydrate Polymers*, vol. 103, pp. 466–471, 2014.
- [154] P. Zhu, Z. Gu, S. Hong, and H. Lian, "One-pot production of chitin with high purity from lobster shells using choline chloride–malonic acid deep eutectic solvent," *Carbohydrate Polymers*, vol. 177, no. June, pp. 217–223, 2017.
- [155] D. G. Ramírez-Wong, M. Ramírez-Cardona, R. J. Sánchez-Leija, A. Rugerio, R. A. Mauricio-Sánchez, M. A. Hernández-Landaverde, A. Carranza, J. A. Pojman, A. M. Garay-Tapia, E. Prokhorov, J. D. Mota-Morales, and G. Luna-Bárcenas, "Sustainable-solvent-induced polymorphism in chitin films," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 15, pp. 4303–4311, 2016.
- [156] D. L. Nettles, S. H. Elder, and J. A. Gilbert, "Potential use of chitosan as a cell scaffold material for cartilage tissue engineering," *Tissue Engineering*, vol. 8, no. 6, pp. 1009–1016, 2002.
- [157] S. A. Agnihotri, N. N. Mallikarjuna, and T. M. Aminabhavi, "Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery," *Journal of Controlled Release*, vol. 100, no. 1, pp. 5–28, 2004.
- [158] A. C. Galvis-Sánchez, A. M. Sousa, L. Hilliou, M. P. Gonçalves, and H. K. Souza, "Thermo-compression molding of chitosan with a deep eutectic mixture for biofilms development," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 6, pp. 1571–1580, 2016.
- [159] A. C. Galvis-Sánchez, M. C. R. Castro, K. Biernacki, M. P. Gonçalves, and H. K. Souza, "Natural deep eutectic solvents as green plasticizers for chitosan thermoplastic production with controlled/desired mechanical and barrier properties," *Food Hydrocolloids*, vol. 82, pp. 478–489, 2018.

- [160] C. M. R. Almeida, J. M. C. S. Magalhães, H. K. S. Souza, and M. P. Gonçalves, "The role of choline chloride-based deep eutectic solvent and curcumin on chitosan films properties," *Food Hydrocolloids*, vol. 81, pp. 456–466, 2018.
- [161] M. P. Sokolova, M. A. Smirnov, A. A. Samarov, N. V. Bobrova, V. K. Vorobiov, E. N. Popova, E. Filippova, P. Geydt, E. Lahderanta, and A. M. Toikka, "Plasticizing of chitosan films with deep eutectic mixture of malonic acid and choline chloride," *Carbohydrate Polymers*, vol. 197, pp. 548–557, 2018.
- [162] P. S. Bangde, R. Jain, and P. Dandekar, "Alternative Approach to Synthesize Methylated Chitosan Using Deep Eutectic Solvents, Bio-catalyst and "green" Methylating Agents," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 4, no. 6, pp. 3552–3557, 2016.
- [163] P. le Dung, M. Milas, M. Rinaudo, and J. Desbrières, "Water soluble derivatives obtained by controlled chemical modifications of chitosan," *Carbohydrate Polymers*, vol. 24, no. 3, pp. 209–214, 1994.
- [164] J. H. Hamman and A. F. Kotzé, "Effect of the type of base and number of reaction steps on the degree of quaternization and molecular weight of N-trimethyl chitosan chloride," *Drug Development and Industrial Pharmacy*, vol. 27, no. 5, pp. 373–380, 2001.
- [165] A. M. Sousa, H. K. Souza, N. Latona, C. K. Liu, M. P. Gonçalves, and L. Liu, "Choline chloride based ionic liquid analogues as tool for the fabrication of agar films with improved mechanical properties," *Carbohydrate Polymers*, vol. 111, pp. 206–214, 2014.
- [166] A. M. Sousa, H. K. Souza, L. S. Liu, and M. P. Gonçalves, "Alternative plasticizers for the production of thermo-compressed agar films," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 76, pp. 138–145, 2015.
- [167] A. M. M. Sousa, H. K. S. Souza, N. Latona, C.-K. Liu, M. P. Gonçalves, and L. Liu, "Choline chloride based ionic liquid analogues as tool for the fabrication of agar films with improved mechanical properties," *Carbohydrate Polymers*, vol. 111, pp. 206–214, 2014.
- [168] A. M. Sousa, H. K. Souza, J. Uknalis, S. C. Liu, M. P. Gonçalves, and L. S. Liu, "Improving agar electrospinnability with choline-based deep eutectic solvents," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 80, pp. 139–148, 2015.
- [169] R. A. Muzzarelli, "Biomedical exploitation of chitin and chitosan via mechano-chemical disassembly, electrospinning, dissolution in imidazolium ionic liquids, and supercritical drying," *Marine Drugs*, vol. 9, no. 9, pp. 1510–1533, 2011.
- [170] A. A. Shamsuri, R. Daik, E. S. Zainudin, and P. M. Tahir, "Compatibilization of HDPE/agar biocomposites with eutectic-based ionic liquid containing surfactant," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, no. 5, pp. 440–453, 2014.
- [171] A. Adlie Shamsuri and R. Daik, *Plasticizing effect of choline chloride/urea eutectic-based ionic liquid on physicochemical properties of agarose films*, vol. 7. BioResources, aug 2012.
- [172] E. S. Morais, P. V. Mendonça, J. F. J. Coelho, M. G. Freire, C. S. R. Freire, J. A. P. Coutinho, and A. J. D. Silvestre, "Deep Eutectic Solvent Aqueous Solutions as Efficient Media for the Solubilization of Hardwood Xylans," *ChemSusChem*, vol. 11, pp. 753–762, feb 2018.
- [173] L. Zhang and H. Yu, "Conversion of xylan and xylose into furfural in biorenewable deep eutectic solvent with trivalent metal chloride added," *BioResources*, vol. 8, no. 4, pp. 6014–6025, 2013.
- [174] C. Zeng, H. Zhao, Z. Wan, Q. Xiao, H. Xia, and S. Guo, "Highly biodegradable, thermostable eutectogels prepared by gelation of natural deep eutectic solvents using xanthan gum : preparation and characterization," *RSC Advances*, vol. 10, no. 47, pp. 28376–28382, 2020.

Chapitre II

Mélanges à base de guar et de solvants eutectiques profonds : vers la formation de matériaux biosourcés

Introduction

Depuis un certain nombre d'années, le laboratoire IMP développe des activités autour des polysaccharides, dont la gomme de guar.¹⁻⁵ La gomme de guar est un polysaccharide d'origine végétale appartenant à la famille des galactomannanes et est extrait de la plante *Cyamopsis tetragonoloba*. Il est constitué d'un squelette polysaccharidique composé d'unités mannose liées entre elles par unités galactose via des liaisons β -1,4 substituées aléatoirement par des liaisons glycosidiques de type α -1,6. Le rapport mannose sur galactose (M/G) est d'environ 2 dans le cas de la gomme de guar. Ce polysaccharide est souvent qualifié d'hydrocolloïde car il est dispersable dans l'eau. Il est disponible à l'échelle industrielle et ses nombreux atouts (origine biosourcée, abondance, non toxique, biodégradable, disponibilité de très hautes masses molaires, réactivité des fonctions OH, relativement haute stabilité thermique, viscoélasticité en solution) justifient son utilisation dans de nombreux domaines applicatifs tels que l'agroalimentaire, la cosmétique, la médecine, le textile, ou encore pour la récupération assistée du pétrole. Ces attributs font également du guar un polysaccharide de choix pour le développement de nouveaux matériaux (biosourcés ou biohybrides) fonctionnels, permettant ainsi d'étendre encore plus ses domaines d'applications.

En s'inspirant des travaux pionniers de Rogers⁶⁻⁹ concernant la cellulose et dans le but d'exploiter pleinement les avantages de ces solvants néotériques aux propriétés inédites¹⁰ (haute stabilité thermique, inertie chimique, faible volatilité, caractère non inflammable, haute conductivité ionique, recyclabilité potentielle), le laboratoire IMP s'est intéressé à l'association du guar (de diverses masses molaires) avec des liquides ioniques (LI) hydrophiles de la famille des imidazolium. Il a été montré que les LI judicieusement choisis pouvaient non seulement être utilisés comme bons solvants en tant que milieu réactionnel,^{11,12} mais ils pouvaient aussi jouer le rôle d'agent "structurant" pour préparer des matériaux aux propriétés viscoélastiques intéressantes, comme des ionogels physiques.^{5,13} Ainsi, par simple mélange de la gomme de guar avec un LI donné, il a été possible de générer des ionogels (massifs ou sous la forme de films autosupportés) transparents présentant une élasticité et des propriétés de transport ionique tout à fait remarquables.

Des systèmes ternaires plus sophistiqués à base de gomme de guar, de LI et de poly(liquide ionique) (PIL) ont également été élaborés, en vue de produire des ionogels présentant de hautes propriétés mécaniques, thermiques, et de conductivité ionique importante tout en possédant une forte stabilité dimensionnelle avec notamment une exudation du LI très limitée, voire inexistante.^{4,14}

Ces matériaux combinent notamment tous les critères indispensables pour une utilisation en tant qu'électrolytes, ce qui laisse entrevoir des applications potentielles dans le domaine de l'énergie.^{15,16}

En s'appuyant et s'inspirant de ces travaux prometteurs, nous nous sommes alors proposés de combiner la gomme de guar avec une autre famille de solvants néotériques : les solvants eutectiques profonds (DES). Les DES sont composés de deux espèces moléculaires : un accepteur de liaison hydrogène (HBA) et un donneur de liaison hydrogène (HBD) qui, en s'associant par interactions hydrogène, conduisent à un liquide homogène (plus ou moins visqueux) dont le point de fusion est bien plus faible que celui des deux composés initiaux pris individuellement.

Comme il a été montré dans le chapitre bibliographique de ce manuscrit de thèse, un certain nombre de travaux portant sur l'utilisation de DES dans le domaine des polysaccharides a été reporté, mais à ce jour l'utilisation de DES pour générer des matériaux viscoélastiques conducteurs reste peu décrite. De plus, à notre connaissance, la gomme de guar n'a jamais été combinée à ce type de solvant. L'intérêt d'une telle combinaison est lié aux attributs de certains DES qui, contrairement aux liquides ioniques précédemment cités, i) sont préparés facilement par mélange de deux espèces moléculaires interagissant par liaison hydrogène, ii) peuvent être d'origine biosourcée, iii) peuvent être biodégradables, iv) sont peu, voire non toxiques. De plus, certains DES comme par exemple les DES à base de chlorure de cholinium (jouant le rôle de HBD), sont de bons conducteurs ioniques.

Ainsi, ce chapitre porte sur la préparation de différents mélanges de gomme de guar et de divers DES, tous à base de chlorure de cholinium mais incluant différents donneurs de liaison hydrogène (urée, polyacides, polyols, sucres...). L'intérêt d'utiliser le chlorure de cholinium réside dans son innocuité, son caractère biosourcé, sa disponibilité commerciale, sa biodégradabilité et dans sa voie de synthèse qui résulte d'un procédé peu coûteux et à faible impact environnemental.^{17,18}

Ces DES ont été judicieusement sélectionnés pour être associés au guar dans l'objectif de concevoir des matériaux entièrement biosourcés. Dans une première partie, nous présentons la préparation d'une librairie de solvants eutectiques profonds, tous d'origine naturelle (classifiés souvent de NaDES dans la littérature). Ces solvants sont caractérisés finement, par un nombre important de techniques complémentaires (WAXS, ATG, DSC, rhéologie) permettant d'obtenir à la fois des informations sur leur organisation/structuration à l'échelle moléculaire, sur leurs propriétés thermiques, et sur leur viscosité. Le but est de mettre en exergue les DES les plus adaptés à notre objectif, à savoir l'élaboration de mélanges biosourcés homogènes de type guar/DES.

Dans une deuxième partie, nous nous focalisons sur l'introduction de la gomme de guar dans certains DES et nous décrivons leur caractérisation physico-chimique avec en particulier, des analyses par diffusion des rayonnements (WAXS et SAXS), des analyses thermiques et rhéologiques et une étude de leurs propriétés de transport ionique, par spectroscopie diélectrique. Les propriétés de certains mélanges, notamment le mélange guar/chlorure de cholinium-urée, sont comparées à celles du mélange guar/liquide ionique (le chlorure de butyl méthyl imidazolium). Tous ces résultats présentés ce chapitre et dans l'annexe 5 de cette thèse ont fait l'objet d'un article publié en 2019 dans le journal ACS Sustainable Chemical & Engineering.¹⁹ (J. Depoorter, A. Mourlevat, G. Sudre, I. Morfin, K. Prasad, A. Serghei, J. Bernard, E. Fleury, A. Charlot, Fully Biosourced materials from combination of choline chloride-based deep eutectic solvents and guar gum, ACS Sustainable Chemical and Engineering, 2019, 7, 19, 16747-16756.) L'article, l'annexe 2 correspondant à la partie supporting informations de l'article ainsi que l'annexe 5 qui aborde un essai d'éthérification du guar grâce à l'emploi de solvant eutectique en tant que solvant et réactif constitue le premier volet du chapitre.

1. Matériaux biosourcés à partir de solvants eutectiques profonds (à base de chlorure de cholinium) et de gomme de guar

Comme indiqué dans l'introduction de chapitre, ce premier volet correspond à la publication parue dans ACS Sustainable & Engineering¹⁹ en 2019 et intitulée "Fully biosourced materials from combination of choline chloride-based deep eutectic solvents and guar gum" (DOI : 10.1021/acs-suschemeng.9b02448). L'article porte à la fois sur la préparation et la caractérisation d'une librairie de DES d'origine naturelle et l'utilisation de certains DES pour générer des matériaux aux propriétés (thermiques, structure interne, rhéologie, conductivité ionique...) modulables.

1.1 Introduction

In the context of sustainable development, polysaccharides remain a powerful and tantalising resource for biomass valorisation since they pave the way to a large panel of eco-friendly materials with relevant properties.²⁰ Among the abundant literature dealing with polysaccharide-containing materials, physical ionogels are very appealing.^{21,22} These peculiar gels result from the combination of natural polymers with ionic liquids (ILs) which are organic salts of low melting point with outstanding features: chemical and thermal stability, non-flammability, negligible vapor pressure, and high ionic conductivity.²³ Such a polysaccharide/IL combination has attracted considerable interest and allowed the generation of materials having the attributes of both ILs and polysaccharides (reduced environmental impact, non-toxicity and renewable character, in comparison with synthetic polymers). Polysaccharides such as cellulose, chitin, xanthan gum, carrageenan, agarose and chitosan have been combined with ILs (mainly imidazolium ILs).^{14,24–30}

In this frame, we described robust and functional biohybrid ionogels from guar gum, a galactomannan extracted from seeds of leguminous shrub *Cyamopsis Tetragonolobus*. This biopolymer constituted of a β -1.4 mannose backbone bearing α -1.6 galactose moieties randomly distributed in C-6 position is advantageously distinguished from other polysaccharides by its moderate hydrophilicity, its high thermal stability (guar gum is used for assisted oil recovery)³¹ and the commercial availability of very high molar masses. We reported the preparation of guar-containing ionogels, as bulk materials or self-standing films, resulting from binary blends incorporating guar and butylmethylimidazolium chloride (BMIMCl).^{5,32}

From the combination of guar and BMIMCl, and application of an optimized heating-cooling process, functional films with adjustable mechanical properties were also obtained.^{33,34} This class of ionogel and other guar/IL materials containing multi-walled carbon nanotubes have exhibited self-healing and solvent-responsive healing behavior.^{35,36} Note that various galactomannans differing from the proportions of galactose and mannose residues, such as fenugreek gum and locust bean gum were used with BMIMCl to prepare composite materials after immersion in ethanol and drying step.²⁵ The authors showed that the fenugreek gum/BMIMCl materials exhibit enhanced mechanical properties and they attributed this to the lower mannose/galactose ratio to the fenugreek gum. Our team also prepared more sophisticated three-component mixtures including BMIMCl, guar and poly(ionic liquids).⁴

From this rational association, highly conductive and elastic multi-component ionogels have been obtained. The conformation, the backbone rigidity of guar chain and the presence of many OH groups favor the establishment of attractions with ILs and PILs.

Aiming for a more sustainable and economically viable approach, deep eutectic solvents (DES) have raised much attention due to their very attractive features.³⁷ Indeed, the preparation procedure of these neoteric solvents is simple, since DES arise from the mixture of two (or more) low-cost molecules able to develop complementary H-bonds that leads to low thermal transition temperature mixtures (LTTM).³⁸ Besides, numerous DES (identified as NaDES for natural deep eutectic solvents) can be designed from biobased and non-toxic precursors.^{39,40}

In particular, Choline Chloride (ChCl), as H-bond acceptor (HBA), has currently gained widespread attention, notably due to its innocuousness, biodegradability, and biocompatibility.^{41,42} DES have been used for a large panel of applications (processing aids for metal finishing industry, synthesis medium for organic reactions and biotransformation) and green technologies (role of water in living organisms, solvent for metabolites, biosynthesis),^{37,38,43,44} and they have been associated with polysaccharides.⁴⁵

We can cite the employment of DES as i) solvents for polysaccharides, such as chitin,⁴⁶ inulin,⁴⁷ lignocellulosic biomass,⁴⁸ pectin,⁴⁹ cellulose,^{50,51} starch,⁵² carrageenan,⁵³ xylan,⁵⁴ or ii) plasticizers of agarose,^{55,56} agar,⁵⁷ starch,^{58,59} cellulose acetate⁶⁰ or chitosan,^{61–63} to prepare melt-processable thermoplastic derivatives.⁶⁴ DES have also been exploited as medium to perform the chemical modification of chitosan,⁶⁵ starch,⁶⁶ lignocellulose and cellulose⁶⁷ and as reagents to functionalize or cross-link polysaccharides.^{68–70} Furthermore, DES were regarded as processing-aids (and pretreatments) to produce chitin nanofibers,⁷⁰ agar films,⁵⁷ chitin films with various polymorphisms,⁷¹ cellulose nanocrystals,⁷² or to promote nanofibrillation of cellulose fibers.⁷³

Moreover, some studies described the employment of DES as dispersing medium or compatibilizer reagents in order to prepare polysaccharide-containing composites.^{74–76} In summary, in spite of the prominent interest devoted to the exploitation of DES in polysaccharide field during the last ten years, to the best of our knowledge, the design of materials by combination of guar gum and DES has not been reported yet. In that respect, our recent advances on guar-based ionogels prompted us to take advantage of features of DES and the attributes of guar gum to fabricate fully biosourced hybrid mixtures with tunable physico-chemical properties in a simple way. With this aim, herein we first present the synthesis and investigation of a series of choline chloride-based DES involving various H-bond donors, such as urea, bio-based di or triacids, polyols, or carbohydrates. We focus on their physico-chemical properties (morphology, rheology, stability over time), which have not been compared in the literature yet. Secondly, we report, for the first time, the preparation and characterization of Guar/DES materials by wide angle X-ray scattering measurements, thermogravimetric analysis, rheological studies, and broadband dielectric spectroscopy.

1.2 Results and Discussion

1.2.1 DES preparation

With the aim to produce fully biosourced materials containing guar gum as polysaccharide, a library of deep eutectic solvents was firstly prepared (Table II.1). Choline Chloride (ChCl), as the hydrogen bond acceptor (HBA), was combined with various renewable hydrogen bond donors (HBD). This biodegradable and non-toxic halide salt is one of the most popular HBA used for DES design.^{37,77–79} Moreover, the presence of the chloride anion, able to be involved into H-bonds, is known to positively contribute to interactions developed with polysaccharides.⁸⁰ The charge delocalization and the reduction of the anion-cation electrostatic forces occurring in DES are achieved by the formation of an H-bonded network between the two species, leading to a liquid with low thermal transition temperature. Herein, we exclusively selected safe and bio-based deep eutectic solvents. Thus, we opted for the use of urea, polyacids such as citric acid and oxalic acid, carbohydrates such as galactose and fructose, and various poly(alcohols) such as isosorbide, glycerol, sorbitol and maltitol. The polar character of these H-bond donors is expected to exalt chemical affinities with guar chains.

All these mixtures were prepared in order to obtain blends with a minimal amount of water (< 3 wt. %). As reported in the literature, some NaDES can be formed in presence of water, which can be required for the creation of H-bonded molecular scaffolds.⁸¹ In this study however, water can be detrimental for a good solvation and dissolution of guar gum. Consequently, each partner was carefully dried and mixed under inert atmosphere at high temperature during a few hours until a liquid was obtained. The molar ratios of most of the selected DES were chosen from data available in the literature^{37,82–86} (except for ChCl-Maltitol (1/1) which has never been prepared at this composition). Features of the prepared mixtures (molar composition, macroscopic aspect, T_g , T_m , $T_{degradation}$ and pH value) are gathered in Table II.1.

Table II.1 – Physical and chemical characteristics of the prepared deep eutectic solvents (HBA = hydrogen bond acceptor, HBD = hydrogen bond donor).

HBD Type	HBD (HBA/HBD molar ratio) HBA = Choline chloride (ChCl)	Macroscopic aspect at RT, just after the preparation step at high T	T_g^a (°C)	T_m^b (°C)	$T_{degradation}^c$ (°C)	Water uptake ^d (%)	pH ^e
Urea	Urea (1/2) 		-62	25	270	1.95	7.48
	Citric acid (1/1) 		-30	N.O	180 260	0.88	2.80
	Oxalic acid (1/1) 		-45	34	190 230 290	3.21	2.40
Carbohydrates	Galactose (1/1) 		-39	N.O	250	1.79	5.44
	Fructose (1/2) 		-42	N.O	180 260	2.54	5.14
	Isosorbide (1/2) 		-54	N.O	310	1.53	4.46
Biobased Polyalcohols	Glycerol (1/2) 		N.O	-40	290	1.62	4.84
	Sorbitol (1/2) 		-28	N.O	270	1.74	5.02
	Maltitol (1/1) 		15	N.O	310	3.12	5.16

N.O: Not Observed

^aGlass transition temperature determined by DSC (middle point).^bMelting point temperature determined by DSC.^cTemperatures corresponding to the maximum of the derivatives obtained from TGA.^dWater uptake determined from TGA.^epH values of DES introduced in water at 10 mmol/L.

After being cooled down to room temperature, ChCl-Urea (1/1), ChCl-Citric acid (1/1), ChCl-Isosorbide (1/2), ChCl-Glycerol (1/2), ChCl-Oxalic acid (1/1), ChCl-Galactose (1/1), ChCl-Fructose (1/2), ChCl-Sorbitol (1/2), ChCl-Maltitol (1/1) mixtures led to macroscopically homogeneous liquid mixtures (see pictures in Table II.1). Note that other ChCl-HBD combinations were tested, notably with uronic acid-based saccharides (ChCl-Galacturonic, ChCl-Gluconic), or other acids such as malonic acid or alcohols such as mannitol, but these attempts were unfruitful.

All ChCl-HBD combinations given in Table II.1 exhibited low thermal transition temperatures (low T_g or low T_m), (see DSC for ChCl-Urea and ChCl-Citric acid in Figure A.1 from Annexe A.4), which is consistent with the literature. As revealed by thermogravimetric analysis (TGA) (Figure A.2), the mixtures present different thermal stabilities and display two or more thermal degradation steps, related to the strength of the interactions developed between the two molecules and/or the inherent thermal stability of each interacting species. Also, the amount of adsorbed water is relatively low, varying from 0.88 % for ChCl-Citric acid to 3.21 % for ChCl-Oxalic acid. Water uptake results from the intrinsic hygroscopic character of the species engaged into the DES, and also from the strength and the extent of the H-bonds developed between the two partners, related to the H-bond accepting ability of the HBD. Strongly H-bonded molecules are less available to interact with water. The pH of the mixtures is correlated to the basicity/acidity of the HBD and ranges from 4.4 to 7.5, except for the two acid-containing DES, which display pH values lower than 3. The viscosity of the mixtures significantly changes as a function of the structure of the HBD (Figure A.3). Indeed, viscosity is around 1 Pa.s for ChCl-Urea and reaches 3000 Pa.s for ChCl-Citric acid, which is particularly remarkable. The ChCl-Citric acid DES presents a shear-thinning behavior, contrary to the other mixtures. These mixtures are strongly organized and associated pairs. Note that the viscosity of ChCl-Urea and ChCl-Isosorbide is similar to the one of BMIMCl, a ionic liquid which was previously used with guar gum.^{4,5}

The ChCl-based mixtures were analyzed by synchrotron wide angle X-ray scattering (WAXS) at 25 °C just after the preparation step at 80 °C, and after storage for 6 months at room temperature under inert conditions (Figure II.1A and Figure II.1B, respectively).

WAXS patterns of freshly prepared DES (Figure II.1A) display a typical amorphous halo with only a small shoulder between 21 and 25 nm⁻¹, depending on the structure of the HBD. These broad peaks in the WAXS region are due to the typical distances between neighboring molecules, the presence of the shoulder indicating that two typical distances can be found in the sample.

The fact that no diffraction peak could be identified in the pattern is a proof of the total disappearance of the initial crystallinity of the constituents of the DES and of the successful formation of amorphous DES. Moreover, the WAXS analysis after storage at RT gives quite the same profile, suggesting that no crystallization occurs for the studied DES.

However, in most cases, the q position and the width of the amorphous halo are slightly modified after the storage step, as a result of a change of the amorphous phase induced by the adsorption of water in spite of storage under argon atmosphere (see TGA analysis, Figure A.4). It is worth mentioning that the water uptake is particularly low for the ChCl-Citric acid DES (1.7 wt. % vs 11.4 wt. % for ChCl-Isosorbide), and its WAXS pattern does not exhibit any noticeable change after 6 months. The water uptake over time might be due to the H-bonds between the two interacting partners, which are strengthened in the case of ChCl-Citric acid.

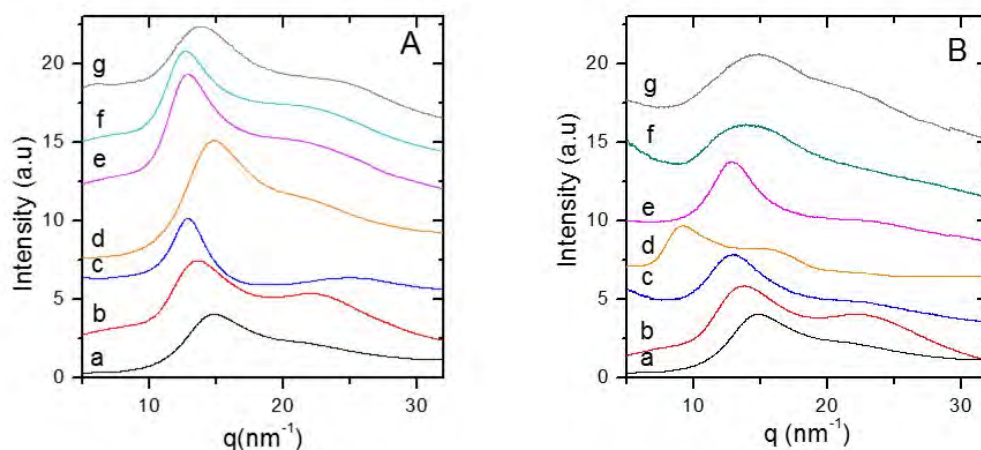


Figure II.1 – WAXS spectra at 25 °C of ChCl-Urea (a), ChCl-Citric acid (b), ChCl-Isosorbide (c), ChCl-Sorbitol (d), ChCl-Fructose (e), ChCl -Galactose (f) and ChCl-Maltitol (g) just after the preparation step at 80 °C (Figure A), and of ChCl-Urea (a), ChCl-Citric acid (b), ChCl-Isosorbide (c), ChCl-Sorbitol (d), ChCl-Fructose (e), ChCl -Galactose (f) and ChCl-Maltitol (g) after storage for 6 months at 25°C (Figure B).

Such a comparison of the morphology through WAXS experiments of these choline chloride-based DES, completed by an aging investigation and analysis of the thermal and rheological features, have not been reported so far in the literature.

1.2.2 Guar/DES mixtures preparation.

The two-component Guar/DES materials were straightforwardly prepared by progressive incorporation of dried guar gum (chemical structure given in Figure II.2) into the DES (Table II.1) at 80 °C and stirring overnight under inert atmosphere. Then, the mixtures were cooled down to room temperature and they were firstly subjected to a visual inspection (see Figure II.2). The Guar/ChCl-Glycerol (picture (i) in Figure II.2) and Guar/ChCl-Oxalic acid mixtures (not shown) exhibit a clear macroscopic demixtion, meaning that no chemical affinity could emerge from these mixtures. On the contrary, the other combinations lead to optically homogeneous mixtures.

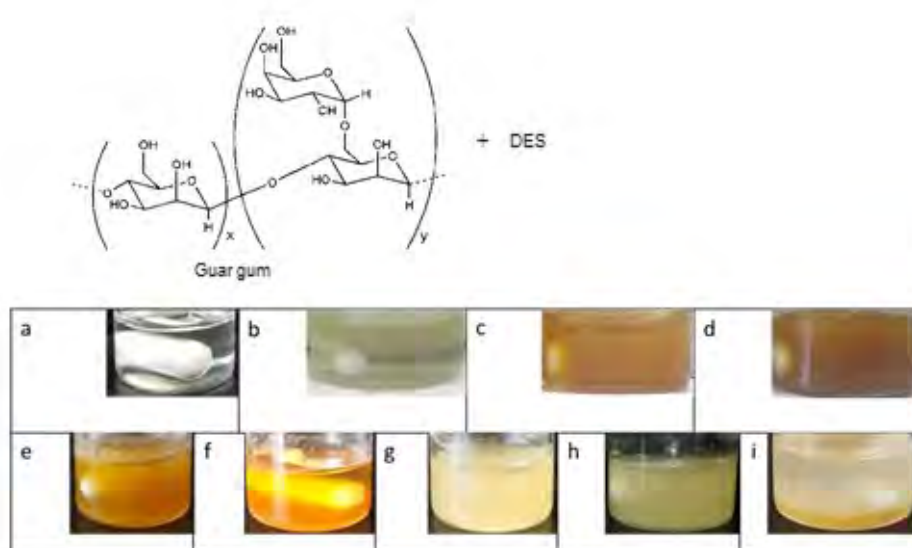


Figure II.2 – Pictures of Guar/ChCl-Urea with $C_{\text{guar}}=0$ wt. % (a), $C_{\text{guar}}=1$ wt. % (b), $C_{\text{guar}}=5$ wt. % (c), $C_{\text{guar}}=10$ wt. % (d). Pictures of Guar/ChCl-HBD at RT after being maintained at 80 °C overnight with $C_{\text{guar}}=5$ wt. % and HBD = Citric acid (e), HBD = Isosorbide (f), HBD = Sorbitol (g), HBD = Fructose (h) and HBD = Glycerol (i).

In order to assess any possible changes that may have occurred to guar chains (degradation, derivatization) when mixed with the DES, guar was recovered either by precipitation/washings, or by a dialysis/freeze-drying step. Guar was then characterized by TGA (Figure II.3), FTIR and ^1H NMR spectroscopy as well as rheological measurements (Figure A.5, A.6 and A.7).

The thermal decomposition profiles of recovered guar are very close except for the one recovered from ChCl-Citric acid. This latter presents a lower onset temperature at 230 °C (compared to 260 °C for native guar) possibly due to marginal chain degradation resulting from the combined effect of acidic treatment and high temperature.⁷²

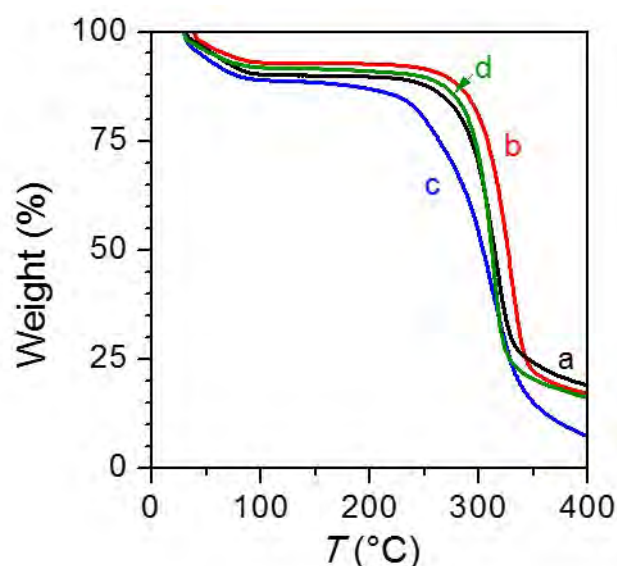


Figure II.3 – TGA of guar regenerated from ChCl-Urea (a), ChCl-Isosorbide (b), ChCl-Citric acid (c) and native guar recovered after a hydration/freeze-drying step (d).

IR and ¹H NMR spectroscopy (Figure A.5 and A.6) indicate that no chemical derivatization on guar chains occurs during the contact with the DES at high temperature, and the chemical structure of guar remains unchanged. Moreover, the viscoelastic properties of Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 10$ wt. %) solutions made either with native guar or with guar recovered from ChCl-Urea DES are quite similar (Figure A.7), meaning that the dissolution procedure in ChCl-Urea did not jeopardize the integrity of the guar chains. Guar/DES mixtures, pure DES and native guar were analyzed by IR spectroscopy in order to identify the interactions (Figure A.8). The OH absorption band of ChCl is shifted after introduction of guar in all DES, except for Guar/ChCl-Urea possibly due to the presence of residual water. Given the chemical structure of the used DES and guar gum, it is reasonable to assume that the IR response reflects multiple H-bonds developed between guar chains and DES.

Additionally, Guar/ChCl-Urea, Guar/ChCl-Citric acid, Guar/ChCl-Isosorbide, Guar/ChCl-Sorbitol, Guar/ChCl-Fructose, Guar/ChCl-galactose and Guar/ChCl-Maltitol (at $C_{\text{guar}} = 5$ wt. %) mixtures were analyzed by WAXS at 25 °C, just after the preparation step.

The WAXS profiles of Guar/ChCl-Maltitol and Guar/ChCl-Galactose display diffraction peaks (data not shown) related to the intrinsic organization of guar gum or DES suggesting that the solvent ability of DES for guar gum is not optimal. Conversely, the WAXS profiles (I vs. q) of Guar/ChCl-Urea, Guar/ChCl-Citric acid (Figure II.4), Guar/ChCl-Isosorbide, Guar/ChCl-Sorbitol, Guar/ChCl-Fructose (Figure A.9) mixtures exhibit an amorphous halo, similarly to the WAXS profile of pure DES. However, one can note that the WAXS profiles of the mixtures depend on the guar concentration (Figure II.4, Figure A.9).

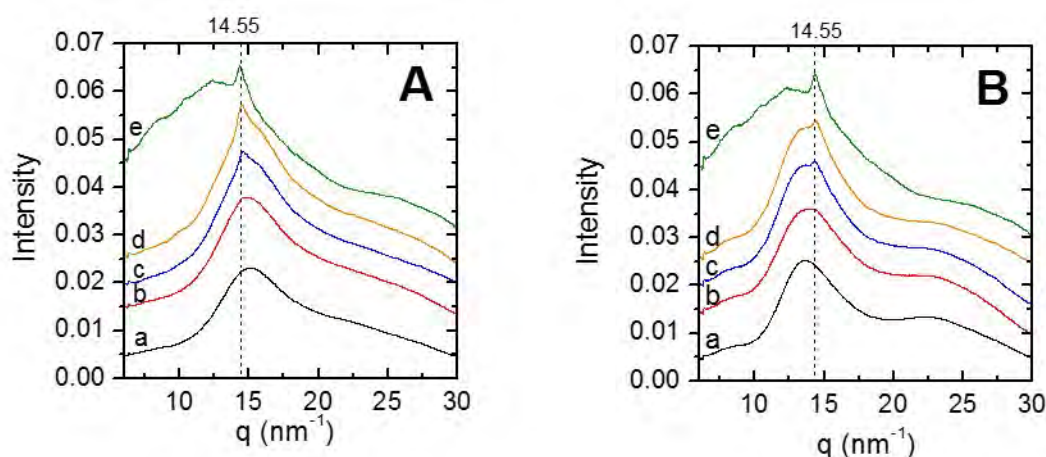


Figure II.4 – WAXS patterns of ChCl-Urea (a), Guar/ChCl-Urea at $C_{\text{guar}} = 20$ wt. % (b), 30 wt. % (c), 40 wt. % (d), and native guar (e) (Figure (A)); Guar/ChCl-Citric acid (a), Guar/ChCl-Citric acid at $C_{\text{guar}} = 20$ wt. % (b), 30 wt. % (c), 40 wt. % (d) and native guar (e) (Figure (B)).

Interestingly, no diffraction peak can be observed for polymer concentrations up to 20 wt. %. At such compositions, the scattering profile is clearly dominated by the response of the DES, indicating that these Guar/DES mixtures are exempt of crystalline domains as a result of the dissociation of H-bonds of guar gum. Note that the signature of guar gum only appears at $C_{\text{guar}} = 30$ wt. % where a new narrow diffraction peak, ascribed to guar organized domains, emerges at $q = 14.55 \text{ nm}^{-1}$. Thus, a critical chain concentration, from which the guar crystals are not dissolved anymore in DES, appears from these analyses. Moreover, SAXS measurements (I vs. q) were recorded on Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 20, 30$ and 40 wt. %), Guar/ChCl-Citric acid ($C_{\text{guar}} = 20$ wt. %), and Guar/ChCl-Isosorbide ($C_{\text{guar}} = 20$ wt. %) at 25°C (Figure A.10). The SAXS analysis of Guar/ChCl-Citric acid, and Guar/ChCl-Isosorbide leads to $I(q) \propto q^{-\alpha}$, with $\alpha > 3$ in the low q -range ($q > 0.3 \text{ nm}^{-1}$), which means that guar/guar interactions are still present in the system.

In spite of the macroscopic homogeneity of the guar/DES mixtures, guar is not in excellent solvent conditions, and the best case seems to correspond to the Guar/ChCl-Urea mixture, for which the slope is the softer in the intermediate q -range (between 0.3 and 1 nm⁻¹). The WAXS and SAXS patterns stem from the balance between guar/guar, guar/DES, and DES/DES interactions (H-bonds) that are controlled by both the guar concentration and the type of HBD engaged in the DES. To gain further insight into the cohesion of the Guar/DES blends, their viscoelastic response was investigated (Figure II.5 and Figure A.11). In the case of Guar/ChCl-Urea mixtures (Figure II.5A and II.5B), the evolutions of the storage (G') and loss moduli (G'') as a function of frequency were measured for guar concentrations C_{guar} ranging from 2.5 wt. % to 20 wt. %. To assess the effect of the guar concentration, the evolution of G' (at $f = 10$ Hz) was plotted as a function of C_{guar} (Figure II.5C).

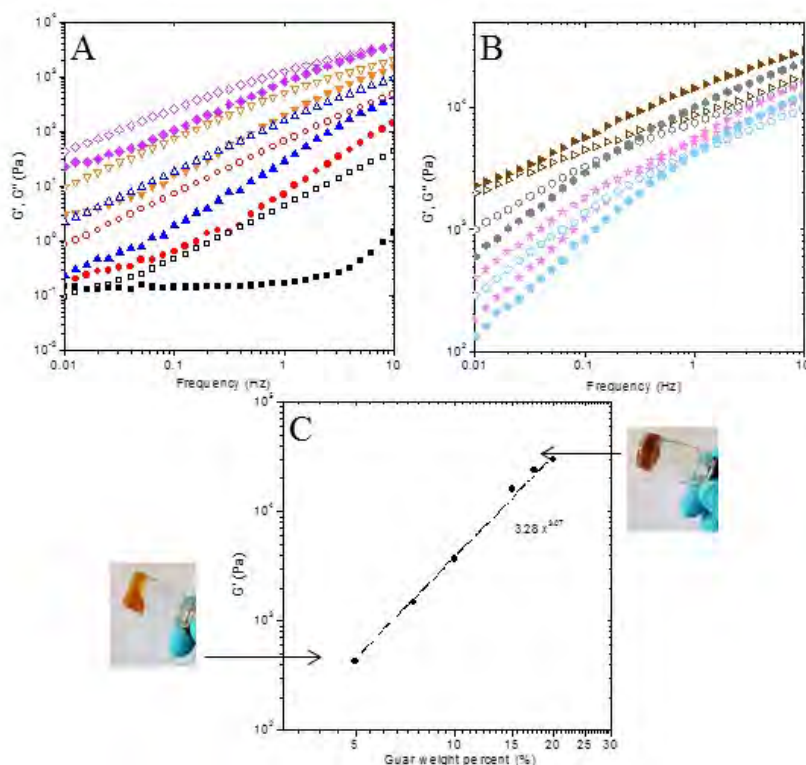


Figure II.5 – Frequency-dependence of G' (filled symbols) and G'' (open symbols) moduli of ChCl-Urea (■) and Guar/ChCl-Urea for $C_{\text{guar}} = 2.5$ wt. % (●), 5 wt. % (▲), 7.5 wt. % (▼) and 10 wt. % (◆) (Figure (A)), 12.5 wt. % (◆), 15 wt. % (★), 17.5 wt. % (●), 20 wt. % (▶) (Figure (B)), at 25 °C. Concentration-dependence of G' modulus (at a frequency $f = 10$ Hz) (Figure (C)).

Firstly, one can note that for ChCl-Urea, G' shows a plateau at low frequency and increases for frequencies higher than 2-3 Hz. The plateau is attributed to the presence of a weak H-bonded network existing within the associated molecules constituting the DES.⁸⁷

After the introduction of guar gum into ChCl-Urea, the plateau of G' can no longer be observed, which emphasizes the key role of guar to disrupt the initial DES association. The rheological response is mainly dominated by guar gum. We reported a similar behavior for binary mixtures of guar and BMIMCl, contrary to the use of other imidazolium-based ionic liquids, such as allylmethyl imidazolium chloride, and ethyl methylimidazolium methyl phosphonate.^{5,32}

Up to a chain concentration of 7.5 wt. %, G'' is much higher than G' in the studied frequency range, which means that the Guar/ChCl-Urea mixtures rather display a viscoelastic fluid-like state characterized by a viscous-dominated behavior. Additionally, at these guar concentrations, no intersection between G' and G'' could be observed in the studied frequency range. Note that at $C_{\text{guar}} = 2.5$ wt. %, G' scales approximately with frequency (f) as $G' \sim f^{0.54}$, which deviates from the terminal relaxation slope of 2, usually found for classical polymer solutions. This slope deviation can be ascribed to the existence of interactions (H-bonds) between guar and ChCl-Urea. At $C_{\text{guar}} = 10$ wt. %, a cross-over between G' and G'' starts to be visible. This terminal cross-over point, which is related to the longest relaxation time (τ_d),^{88,89} is shifted to lower frequencies with the increase of the guar concentration. This slow-down of the mixtures dynamics could be attributed to the formation of i) a larger number of H-bonds between guar and ChCl-Urea, and ii) topological guar/guar entanglements (since $C^* \ll 2$ wt. %), that both contribute to enhance the life-time of the interactions.

Consequently, at $C_{\text{guar}} = 20$ wt. %, the cross-over between G' and G'' is no longer visible and the response exhibits an elastic-dominated behavior with G' higher than G'' in the studied frequency range. However, these moduli are not independent of frequency, as a result of the transient nature of the network and of the relaxation of the system driven by the guar chain reptation. Figure II.5C represents the variation of the elastic modulus with the guar concentration at a fixed frequency of $f = 10$ Hz.

It appears that G' scales approximately with guar concentration as $G' \sim G^{3.07}$. This high exponent confirms the major role of guar chains in the rheological behavior, and that elasticity of Guar/ChCl-Urea is mainly governed by guar/guar entanglements. As expected, the use of higher guar molar masses leads to G' and G'' increase, as a result of the strengthening of the guar/DES interactions, and especially the increase of guar/guar entanglement density (Figure A.11).

The viscoelastic properties of a Guar/ChCl-Urea mixture at $C_{\text{guar}} = 7.5 \text{ wt. \%}$ was compared to the ones of a Guar/BMIMCl solution (Figure A.12): the rheological behaviors are rather similar, in terms of dynamics and G' and G'' moduli, with a slight difference at lower frequencies. Additionally, the viscoelastic responses of Guar/ChCl-Citric acid and Guar/ChCl-Isosorbide were measured (Figure A.13A and A.13B).

Their rheological behavior totally differs from the one of Guar/ChCl-Urea, for which an elastic-dominated behavior was observed at high guar concentration. Indeed, Guar/ChCl-Citric acid and Guar/ChCl-Isosorbide mixtures rather behave as viscous liquids, even at high guar concentration, with a G'' modulus superior to G' over the studied frequency range. G' remains low for both systems and the rheological features are dominated by the DES signature. Consequently, these Guar/DES blends are characterized by a high viscous modulus, especially for Guar/ChCl-Citric acid. The rheological behavior of Guar/DES mixtures results from the compromise between DES/DES, Guar/Guar (intra, and interchain), and Guar/DES interactions.

Among the employed DES, ChCl-Urea shows the most favorable interactions with guar, which is consistent with the previously discussed SAXS analysis. This tendency can be attributed to i) the lower viscosity of ChCl-Urea enabling a more efficient guar dissolution, and ii) the chaotropic nature of urea which behaves as an effective H-bond breaker between guar chains ($-\text{C}=\text{O}$ of urea is an HBA site, and $-\text{NH}_2$ an HBD site). Consequently, ChCl-Urea, thanks to its enhanced solvating interactions with guar, acts as a junction promoter that ties polysaccharide chains, leading to a kind of percolating physical network structure. As conventional ionic liquids, ionic species-containing DES can exhibit interesting ionic conductivity and it is relevant to evaluate their ion transport properties. The ionic conductivity of ChCl-Urea and Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 10 \text{ wt. \%}$, and $20 \text{ wt. \%}$) was determined by broadband dielectric spectroscopy.

The frequency-dependence of the conductivity ε ($\varepsilon = \omega$, ε' , ε'' and ε_0 where ε_0 is the vacuum permittivity and ε'' is the dielectric loss) was determined under isothermal conditions at various temperature (varying from 140°C to -80°C) (data not shown).

For comparison, BMIMCl and Guar/BMIMCl ($C_{\text{guar}} = 10 \text{ wt. \%}$) were also analyzed. All samples were subjected to a thermal pretreatment (at 140°C for 6 h) in order to guarantee the removal of physisorbed water. Indeed, it is well known that water molecules enhance ion dissociation, and therefore increase the conductivity.^{90,91}

The resulting σ_{DC} of the analyzed samples was plotted versus inverse temperature (Figure II.6), σ_{DC} and the values collected at 30 °C are given in Table II.2.

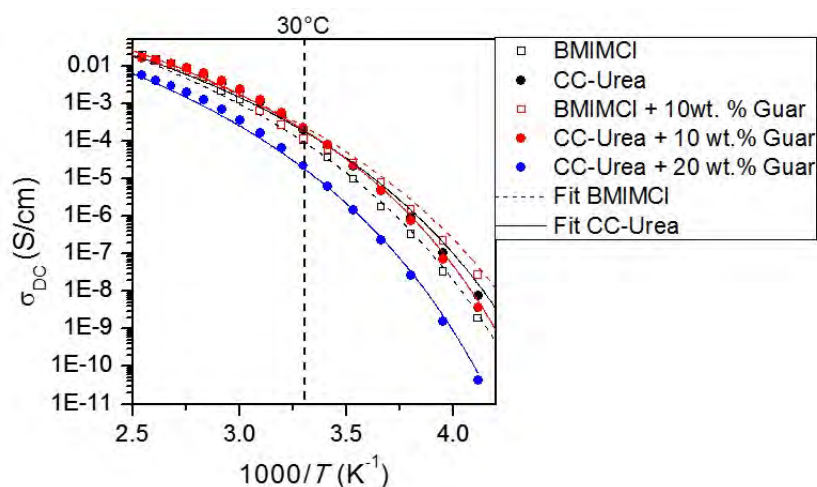


Figure II.6 – Direct current conductivity σ_{DC} versus inverse temperature of ChCl-Urea and Guar/ChCl-Urea, after a thermal treatment at 140 °C for 6 h. Experimental data were fitted with the Vogel-Fulcher-Tammann equation ($\sigma_{DC} = \sigma_0 \cdot \exp(B/(T-T_0))$).

Table II.2 – Values of σ_{DC} at 30°C for various samples, subjected or not to the thermal pretreatment.

Sample	Thermal pre-treatment	σ_{DC} (S.cm ⁻¹)
ChCl-Urea	yes	2.0×10^{-4}
BMIMCl	yes	1.0×10^{-4}
Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 10$ wt. %)	No	5.2×10^{-4}
Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 10$ wt. %)	yes	2.3×10^{-4}
Guar/BMIMCl ($C_{\text{guar}} = 10$ wt. %)	yes	1.1×10^{-4}
Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 20$ wt. %)	yes	0.2×10^{-4}

As expected, the conductivity increases with temperature, as a result of the mobility enhancement induced by the decrease of viscosity. Firstly, BMIMCl and ChCl-Urea exhibit ionic conductivities of the same order of magnitude, for a similar viscosity level (Figure A.3). The σ_{DC} value of Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 10$ wt. %) before drying is higher than the one obtained after the thermal pretreatment (5.2×10^{-4} against 2.3×10^{-4} S.cm⁻¹).

This result confirms the necessity to consider anhydrous conductivity (Figure A.13). Nevertheless, even after the drying step, the conductivity of Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 10 \text{ wt. } \%$) remains significantly high and interestingly, the conductivity of ChCl-Urea is not affected by the presence of guar at this polymer concentration. In spite of the presence of Guar/ChCl-Urea interactions, proven by the viscoelastic properties (Figure II.5), the ion mobility is not hampered. Guar/DES interactions are thought to promote the motion of chloride anions and choline cations, and may favor the establishment of ionic conductive paths within the material by facilitating the dissociation of the ion pair. Moreover, the presence of a high amount of free and conductive ChCl-Urea species enhances the ionic conductivity. The ionic transport properties of the DES-based mixture are slightly higher than the ones measured for the Guar/BMIMCl (at the same guar concentration) (2.3×10^{-4} against $1.1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, Table II.2). Also, it can be observed that the conductivity of Guar/ChCl-Urea at $C_{\text{guar}} = 20 \text{ wt. } \%$, drops to $0.2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

This conductivity decrease is linked to the reinforcement of the mixture cohesion, induced by both the strengthening of the Guar/ChCl-Urea interactions and guar/guar entanglements which both affect the overall mobility, as supported by the elastic-dominated rheological behavior (Figure II.5B). Very few studies reported conductivity results of polysaccharide/DES blends and comparisons remain difficult as the composition, the procedure of material preparation or the analysis conditions differ from ours.^{60,92–95} Moreover, Figure II.6 shows that the conductivity variation with temperature display convex upward curved profile described by the Voger-Fulcher-Tammann (VFT) equation: $\sigma_{\text{DC}} = \sigma_0 \exp(-B/(T-T_0))$, where σ_0 is the ionic conductivity at infinite temperature, B, a fitting parameter related to the activation energy of ion conduction, and T_0 , the Vogel temperature linked to the ideal glass temperature (Annexe A.1).

It should be noted that the highest B parameter, related to the activation energy for ionic transport, was obtained for the Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 20 \text{ wt. } \%$) mixture; this result could be justified by the development of strengthened interactions that slightly impact the mobility. The elastic-dominated behavior of Guar/ChCl-Urea (at high guar concentration), combined with its substantial anhydrous ionic conductivity, are satisfying criteria valuable in the field of eco-friendly gel polymer electrolytes.

1.3 Conclusion

We report the first example of conjoint use of guar gum with safe and renewable deep eutectic solvents to engineer fully biosourced materials. For this aim, choline chloride-based DES, described in the literature, were targeted by selecting various H-bond donor species, such as urea, polyacids, carbohydrates and polyols. Thermal properties are consistent with available data. The morphology elucidated by WAXS experiments combined to an aging investigation and viscosity analysis, that have not been reported so far in the literature, confirm the formation of amorphous viscous mixtures. The further introduction of guar gum in most of these home-made DES leads to macroscopically homogeneous solutions.

The analysis of guar chains recovered from DES solutions shows that the chain integrity was not jeopardized, except with ChCl-Citric acid that may induce marginal chain degradation. The properties of the biohybrid materials were then carefully examined. WAXS patterns underpinned the formation of Guar/DES amorphous solutions up to a threshold guar concentration, value from which guar/guar interactions could not be totally disrupted anymore.

The viscoelastic response of Guar/DES mixtures is closely governed by the HBD structure in the DES, and consequent viscous- or elastic-dominated behaviors are obtained. Guar/ChCl-Urea appears as the most promising mixture. At high guar concentration, this mixture displays a solid-like behavior, as the result of synergistic H-bonds developed between -OH groups of guar gum and the multiple sites of complexation offered by choline Chloride-Urea (-OH, -Cl-, and -NH₂), and it also displays relevant ionic transport properties ($\sigma_{DC} = 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, at 30 °C), higher than the conductivity of previously reported Guar/Butylmethyl imidazolium chloride mixtures.

DES offer an appealing alternative to more conventional ILs towards the generation of high performance and large-scale transferable guar-based materials, while meeting the green chemistry principles and respecting a sustainable approach.

References

- [1] M. Tizzotti, C. Creuzet, M. P. Labeau, T. Hamaide, F. Boisson, E. Drockenmuller, A. Charlot, and E. Fleury, "Synthesis of temperature responsive biohybrid guar-based grafted copolymers by click chemistry," *Macromolecules*, vol. 43, no. 16, pp. 6843–6852, 2010.
- [2] M. Tizzotti, A. Charlot, E. Fleury, M. Stenzel, and J. Bernard, "Modification of polysaccharides through controlled/living radical polymerization grafting-towards the generation of high performance hybrids," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 31, no. 20, pp. 1751–1772, 2010.
- [3] C. Lacroix, E. Sultan, E. Fleury, and A. Charlot, "Functional galactomannan platform from convenient esterification in imidazolium-based ionic liquids," *Polym. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 538–546, 2012.
- [4] B. Zhang, G. Sudre, G. Quintard, A. Serghei, L. David, J. Bernard, E. Fleury, and A. Charlot, "Guar gum as biosourced building block to generate highly conductive and elastic ionogels with poly(ionic liquid) and ionic liquid," *Carbohydrate Polymers*, vol. 157, pp. 586–595, 2017.
- [5] L. Verger, S. Corre, R. Poirot, G. Quintard, E. Fleury, and A. Charlot, "Dual guar/ionic liquid gels and biohybrid material thereof: Rheological investigation," *Carbohydrate Polymers*, vol. 102, pp. 932–940, 2014.
- [6] R. C. Remsing, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, and G. Moyna, "Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: A ^{13}C and $^{35/37}\text{Cl}$ NMR relaxation study on model systems," *Chemical Communications*, no. 12, pp. 1271–1273, 2006.
- [7] H. Wang, G. Gurau, and R. D. Rogers, "Ionic liquid processing of cellulose," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 4, pp. 1519–1537, 2012.
- [8] J. S. Moulthrop, R. P. Swatloski, G. Moyna, and R. D. Rogers, "High-resolution ^{13}C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions," *Chemical Communications*, vol. 40, no. 12, pp. 1557–1559, 2005.
- [9] M. B. Turner, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, "Production of bioactive cellulose films reconstituted from ionic liquids," *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 4, pp. 1379–1384, 2004.
- [10] R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin, "Structure and Nanostructure in Ionic Liquids," *Chemical Reviews*, vol. 115, pp. 6357–6426, jul 2015.

- [11] K. Ghandi, "A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications," *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 04, no. 01, pp. 44–53, 2014.
- [12] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, and P. Wasserscheid, "Supported ionic liquids: Versatile reaction and separation media," *Topics in Catalysis*, vol. 40, no. 1-4, pp. 91–102, 2006.
- [13] S. Thiemann, S. J. Sachnov, F. Pettersson, R. Bollström, R. Österbacka, P. Wasserscheid, and J. Zaumseil, "Cellulose-based ionogels for paper electronics," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 625–634, 2014.
- [14] M.-a. Murakami, Y. Kaneko, and J.-i. Kadokawa, "Preparation of cellulose-polymerized ionic liquid composite by in-situ polymerization of polymerizable ionic liquid in cellulose-dissolving solution," *Carbohydrate Polymers*, vol. 69, no. 2, pp. 378–381, 2007.
- [15] X. Liu, Z. Wen, D. Wu, H. Wang, J. Yang, and Q. Wang, "Tough BMIMCl-based ionogels exhibiting excellent and adjustable performance in high-temperature supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 30, pp. 11569–11573, 2014.
- [16] F. Wu, N. Chen, R. Chen, Q. Zhu, J. Qian, and L. Li, "'Liquid-in-Solid" and "solid-in-Liquid" Electrolytes with High Rate Capacity and Long Cycling Life for Lithium-Ion Batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 3, pp. 848–856, 2016.
- [17] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b210714g/>," *Chemical Communications*, no. 1, pp. 70–71, 2003.
- [18] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević, and R. I. Redovniković, "Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 112, pp. 46–53, 2015.
- [19] J. Depoorter, A. Mourlevat, G. Sudre, I. Morfin, K. Prasad, A. Serghei, J. Bernard, E. Fleury, and A. Charlot, "Fully biosourced materials from combination of choline chloride-based deep eutectic solvents and guar gum," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, pp. 16747–16756, sep 2019.
- [20] Y. Habibi and L. A. Lucia, *Polysaccharide building blocks: a sustainable approach to the development of renewable biomaterials*. John Wiley & Sons, 2012.
- [21] J. Le Bideau, L. Viau, and A. Vioux, "Ionogels, ionic liquid based hybrid materials," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 2, pp. 907–925, 2011.

- [22] P. C. Marr and A. C. Marr, "Ionic liquid gel materials: Applications in green and sustainable chemistry," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 1, pp. 105–128, 2015.
- [23] R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin, "Structure and Nanostructure in Ionic Liquids," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 13, pp. 6357–6426, 2015.
- [24] H. Izawa and J.-i. Kadokawa, *Preparation and characterizations of functional ionic liquid-gel and hydrogel materials of xanthan gum*, vol. 20, jun 2010.
- [25] J.-i. Kadokawa, T. Kato, M. Setoyama, and K. Yamamoto, "Preparation of Galactomannan-Based Materials Compatibilized with Ionic Liquids," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 21, no. 2, pp. 512–519, 2013.
- [26] J.-i. Kadokawa, M.-a. Murakami, and Y. Kaneko, "A facile preparation of gel materials from a solution of cellulose in ionic liquid," *Carbohydrate Research*, vol. 343, no. 4, pp. 769–772, 2008.
- [27] K. Prasad, Y. Kaneko, and J.-i. Kadokawa, "Novel Gelling Systems of κ -, ι - and λ -Carrageenans and their Composite Gels with Cellulose Using Ionic Liquid," *Macromolecular Bioscience*, vol. 9, pp. 376–382, apr 2009.
- [28] K. Prasad, M.-a. Murakami, Y. Kaneko, A. Takada, Y. Nakamura, and J.-i. Kadokawa, "Weak gel of chitin with ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium bromide," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 45, no. 3, pp. 221–225, 2009.
- [29] T. J. Trivedi, D. N. Srivastava, R. D. Rogers, and A. Kumar, "Agarose processing in protic and mixed protic–aprotic ionic liquids: dissolution, regeneration and high conductivity, high strength ionogels," *Green Chemistry*, vol. 14, no. 10, pp. 2831–2839, 2012.
- [30] A. M. A. Dias, A. R. Cortez, M. M. Barsan, J. B. Santos, C. M. A. Brett, and H. C. de Sousa, "Development of Greener Multi-Responsive Chitosan Biomaterials Doped with Biocompatible Ammonium Ionic Liquids," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, pp. 1480–1492, nov 2013.
- [31] Y. Cheng and R. K. Prud'homme, "Enzymatic Degradation of Guar and Substituted Guar Galactomannans," *Biomacromolecules*, vol. 1, pp. 782–788, dec 2000.
- [32] C. Lacroix, E. Sultan, E. Fleury, and A. Charlot, "Functional galactomannan platform from convenient esterification in imidazolium-based ionic liquids," *Polymer Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 538–546, 2012.
- [33] S. Mine, K. Prasad, H. Izawa, K. Sonoda, and J. I. Kadokawa, "Preparation of guar gum-based functional materials using ionic liquid," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 41, pp. 9220–9225, 2010.

- [34] K. Prasad, H. Izawa, Y. Kaneko, and J. I. Kadokawa, "Preparation of temperature-induced shapeable film material from guar gum-based gel with an ionic liquid," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 24, pp. 4088–4090, 2009.
- [35] M. Sharma, D. Mondal, C. Mukesh, and K. Prasad, "Solvent responsive healing of guar gum and guar gum–multiwalled carbon nanotube nanocomposite gels prepared in an ionic liquid," *RSC Advances*, vol. 3, no. 37, pp. 16509–16515, 2013.
- [36] M. Sharma, D. Mondal, C. Mukesh, and K. Prasad, "Self-healing guar gum and guar gum–multiwalled carbon nanotubes nanocomposite gels prepared in an ionic liquid," *Carbohydrate Polymers*, vol. 98, no. 1, pp. 1025–1030, 2013.
- [37] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 11060–11082, nov 2014.
- [38] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, and M. C. Kroon, "Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, pp. 3074–3085, mar 2013.
- [39] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, and A. R. C. Duarte, "ChemInform Abstract: Natural Deep Eutectic Solvents - Solvents for the 21st Century," *ChemInform*, vol. 45, no. 24, pp. no–no, 2014.
- [40] Y. Liu, J. B. Friesen, J. B. McAlpine, D. C. Lankin, S.-N. Chen, and G. F. Pauli, "Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives," *Journal of Natural Products*, vol. 81, pp. 679–690, mar 2018.
- [41] I. Juneidi, M. Hayyan, and M. A. Hashim, "Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents," *RSC Advances*, vol. 5, no. 102, pp. 83636–83647, 2015.
- [42] P. De Moraes, F. Gonçalves, J. A. Coutinho, and S. P. Ventura, "Ecotoxicity of Cholinium-Based Deep Eutectic Solvents," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 3, no. 12, pp. 3398–3404, 2015.
- [43] D. V. Wagle, H. Zhao, and G. A. Baker, "Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials," *Accounts of Chemical Research*, vol. 47, pp. 2299–2308, aug 2014.
- [44] A. Farrán, C. Cai, M. Sandoval, Y. Xu, J. Liu, M. J. Hernáiz, and R. J. Linhardt, "Green Solvents in Carbohydrate Chemistry: From Raw Materials to Fine Chemicals," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 14, pp. 6811–6853, 2015.

- [45] M. Zdanowicz, K. Wilpiszewska, and T. Szychaj, *Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review*, vol. 200. nov 2018.
- [46] M. Sharma, C. Mukesh, D. Mondal, and K. Prasad, "Dissolution of α -chitin in deep eutectic solvents," *RSC Advances*, vol. 3, no. 39, pp. 18149–18155, 2013.
- [47] S. Hu, Z. Zhang, Y. Zhou, J. Song, H. Fan, and B. Han, "Direct conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural in biorenewable ionic liquids," *Green Chemistry*, vol. 11, no. 6, pp. 873–877, 2009.
- [48] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, and M. C. Kroon, "New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing," *Green Chemistry*, vol. 14, no. 8, pp. 2153–2157, 2012.
- [49] S. Q. Liew, G. C. Ngoh, R. Yusoff, and W. H. Teoh, "Acid and Deep Eutectic Solvent (DES) extraction of pectin from pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peels," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 13, no. August 2017, pp. 1–11, 2018.
- [50] H. Ren, C. Chen, Q. Wang, D. Zhao, and S. Guo, *The Properties of Choline Chloride-based Deep Eutectic Solvents and their Performance in the Dissolution of Cellulose*, vol. 11. may 2016.
- [51] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jérôme, "Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications.," *Chemical Society reviews*, vol. 41, no. 21, pp. 7108–46, 2012.
- [52] M. Zdanowicz, T. Szychaj, and H. Maka, "Imidazole-based deep eutectic solvents for starch dissolution and plasticization," *Carbohydrate Polymers*, vol. 140, pp. 416–423, 2016.
- [53] A. K. Das, M. Sharma, D. Mondal, and K. Prasad, "Deep eutectic solvents as efficient solvent system for the extraction of κ -carrageenan from *Kappaphycus alvarezii*," *Carbohydrate Polymers*, vol. 136, pp. 930–935, 2016.
- [54] E. S. Morais, P. V. Mendonça, J. F. J. Coelho, M. G. Freire, C. S. R. Freire, J. A. P. Coutinho, and A. J. D. Silvestre, "Deep Eutectic Solvent Aqueous Solutions as Efficient Media for the Solubilization of Hardwood Xylans," *ChemSusChem*, vol. 11, pp. 753–762, feb 2018.
- [55] P. Bharmoria, K. Damarla, T. J. Trivedi, N. I. Malek, and A. Kumar, "A reciprocal binary mixture of protic/aprotic ionic liquids as a deep eutectic solvent: Physicochemical behaviour and application towards agarose processing," *RSC Advances*, vol. 5, no. 120, pp. 99245–99252, 2015.

- [56] A. Adlie Shamsuri and R. Daik, *Plasticizing effect of choline chloride/urea eutectic-based ionic liquid on physicochemical properties of agarose films*, vol. 7. BioResources, aug 2012.
- [57] A. M. M. Sousa, H. K. S. Souza, N. Latona, C.-K. Liu, M. P. Gonçalves, and L. Liu, “Choline chloride based ionic liquid analogues as tool for the fabrication of agar films with improved mechanical properties,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 111, pp. 206–214, 2014.
- [58] A. P. Abbott, A. D. Ballantyne, J. P. Conde, K. S. Ryder, and W. R. Wise, “Salt modified starch: Sustainable, recyclable plastics,” *Green Chemistry*, vol. 14, no. 5, pp. 1302–1307, 2012.
- [59] E. Leroy, P. Decaen, P. Jacquet, G. Coativy, B. Pontoire, A.-L. Reguerre, and D. Lourdin, “Deep eutectic solvents as functional additives for starch based plastics,” *Green Chemistry*, vol. 14, no. 11, pp. 3063–3066, 2012.
- [60] S. Ramesh, R. Shanti, and E. Morris, “Characterization of conducting cellulose acetate based polymer electrolytes doped with "green" ionic mixture,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 91, no. 1, pp. 14–21, 2013.
- [61] P. F. Pereira and C. T. Andrade, “Optimized pH-responsive film based on a eutectic mixture-plasticized chitosan,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 165, pp. 238–246, 2017.
- [62] M. P. Sokolova, M. A. Smirnov, A. A. Samarov, N. V. Bobrova, V. K. Vorobiov, E. N. Popova, E. Filippova, P. Geydt, E. Lahderanta, and A. M. Toikka, “Plasticizing of chitosan films with deep eutectic mixture of malonic acid and choline chloride,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 197, pp. 548–557, 2018.
- [63] C. M. R. Almeida, J. M. C. S. Magalhães, H. K. S. Souza, and M. P. Gonçalves, “The role of choline chloride-based deep eutectic solvent and curcumin on chitosan films properties,” *Food Hydrocolloids*, vol. 81, pp. 456–466, 2018.
- [64] A. C. Galvis-Sánchez, M. C. R. Castro, K. Biernacki, M. P. Gonçalves, and H. K. S. Souza, “Natural deep eutectic solvents as green plasticizers for chitosan thermoplastic production with controlled/desired mechanical and barrier properties,” *Food Hydrocolloids*, vol. 82, pp. 478–489, 2018.
- [65] P. S. Bangde, R. Jain, and P. Dandekar, “Alternative Approach to Synthesize Methylated Chitosan Using Deep Eutectic Solvents, Biocatalyst and "green" Methylating Agents,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 4, no. 6, pp. 3552–3557, 2016.

- [66] X. Deng, X. Han, X. Hu, S. Zheng, and K. Liu, "Enzyme-Catalyzed Starch Esterification in Deep Eutectic Solvent," *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 2, pp. 565–569, 2019.
- [67] T. Selkälä, J. A. Sirviö, G. S. Lorite, and H. Liimatainen, "Anionically Stabilized Cellulose Nanofibrils through Succinylation Pretreatment in Urea–Lithium Chloride Deep Eutectic Solvent," *ChemSusChem*, vol. 9, pp. 3074–3083, oct 2016.
- [68] A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa, and B. Stoddart, "Cationic functionalisation of cellulose using a choline based ionic liquid analogue," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 9, pp. 784–786, 2006.
- [69] J. A. Sirviö and J. P. Heiskanen, "Synthesis of Alkaline-Soluble Cellulose Methyl Carbamate Using a Reactive Deep Eutectic Solvent," *ChemSusChem*, vol. 10, pp. 455–460, nov 2016.
- [70] M. Zdanowicz, R. Jędrzejewski, and R. Pilawka, "Deep eutectic solvents as simultaneous plasticizing and crosslinking agents for starch," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 129, pp. 1040–1046, 2019.
- [71] D. G. Ramírez-Wong, M. Ramírez-Cardona, R. J. Sánchez-Leija, A. Rugerio, R. A. Mauricio-Sánchez, M. A. Hernández-Landaverde, A. Carranza, J. A. Pojman, A. M. Garay-Tapia, E. Prokhorov, J. D. Mota-Morales, and G. Luna-Bárcenas, "Sustainable-solvent-induced polymorphism in chitin films," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 15, pp. 4303–4311, 2016.
- [72] J. A. Sirviö, M. Visanko, and H. Liimatainen, "Acidic Deep Eutectic Solvents As Hydrolytic Media for Cellulose Nanocrystal Production," *Biomacromolecules*, vol. 17, pp. 3025–3032, sep 2016.
- [73] J. A. Sirviö, M. Visanko, and H. Liimatainen, "Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose," *Green Chemistry*, vol. 17, no. 6, pp. 3401–3406, 2015.
- [74] A. A. Shamsuri, R. Daik, E. S. Zainudin, and P. M. Tahir, "Compatibilization of HDPE/agar biocomposites with eutectic-based ionic liquid containing surfactant," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, pp. 440–453, jan 2014.
- [75] J. Adamus, T. Szychaj, M. Zdanowicz, and R. Jędrzejewski, "Thermoplastic starch with deep eutectic solvents and montmorillonite as a base for composite materials," *Industrial Crops and Products*, vol. 123, no. January, pp. 278–284, 2018.

- [76] A. Grylewicz, T. Spychaj, and M. Zdanowicz, "Thermoplastic starch/wood biocomposites processed with deep eutectic solvents," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 121, pp. 517–524, 2019.
- [77] I. Juneidi, M. Hayyan, and M. A. Hashim, "Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents," *RSC Advances*, vol. 5, no. 102, pp. 83636–83647, 2015.
- [78] P. De Moraes, F. Gonçalves, J. A. Coutinho, and S. P. Ventura, "Ecotoxicity of Cholinium-Based Deep Eutectic Solvents," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 3, no. 12, pp. 3398–3404, 2015.
- [79] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević, and R. I. Redovniković, "Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 112, pp. 46–53, 2015.
- [80] T. Heinze, S. Dorn, M. Schöbitz, T. Liebert, S. Köhler, and F. Meister, "Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides – 2: Cellulose," *Macromolecular Symposia*, vol. 262, pp. 8–22, jan 2008.
- [81] E. Durand, J. Lecomte, and P. Villeneuve, "From green chemistry to nature: The versatile role of low transition temperature mixtures," *Biochimie*, vol. 120, pp. 119–123, 2016.
- [82] D. Mondal, M. Sharma, C. Mukesh, V. Gupta, and K. Prasad, "Improved solubility of DNA in recyclable and reusable bio-based deep eutectic solvents with long-term structural and chemical stability," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 83, pp. 9606–9608, 2013.
- [83] Z. Maugeri and P. Domínguez de María, "Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based polyols," *RSC Advances*, vol. 2, no. 2, pp. 421–425, 2012.
- [84] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 9142–9147, jul 2004.
- [85] A. Hayyan, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, T. Al-Wahaibi, Y. M. Al-Wahaibi, and M. A. Hashim, "Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties," *Thermochimica Acta*, vol. 541, pp. 70–75, 2012.
- [86] C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. M. Fernandes, and I. M. Marrucho, "Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride

- and Carboxylic Acids,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 2, pp. 2416–2425, oct 2014.
- [87] H. Song, Y. Niu, Z. Wang, and J. Zhang, “Liquid Crystalline Phase and Gel-Sol Transitions for Concentrated Microcrystalline Cellulose (MCC)/1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate (EMIMAc) Solutions,” *Biomacromolecules*, vol. 12, pp. 1087–1096, apr 2011.
- [88] M. Mours and H. H. Winter, “Relaxation Patterns of Nearly Critical Gels,” *Macromolecules*, vol. 29, pp. 7221–7229, jan 1996.
- [89] J. F. A. Soltero, J. E. Puig, and O. Manero, “Rheology of the Cetyltrimethylammonium Tosilate-Water System. 2. Linear Viscoelastic Regime,” *Langmuir*, vol. 12, pp. 2654–2662, jan 1996.
- [90] Y. Akgöl, C. Hofmann, Y. Karatas, C. Cramer, H.-D. Wiemhöfer, and M. Schönhoff, “Conductivity Spectra of Polyphosphazene-Based Polyelectrolyte Multilayers,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 8532–8539, jul 2007.
- [91] H. V. Spohr and G. N. Patey, “The influence of water on the structural and transport properties of model ionic liquids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, p. 234510, jun 2010.
- [92] S. Ramesh, R. Shanti, and E. Morris, “Exerted influence of deep eutectic solvent concentration in the room temperature ionic conductivity and thermal behavior of corn starch based polymer electrolytes,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 166, pp. 40–43, 2012.
- [93] V. Selvanathan, A. D. Azzahari, A. A. Adyani, and R. Yahya, “Ternary natural deep eutectic solvent (NADES) infused phthaloyl starch as cost efficient quasi-solid gel polymer electrolyte,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 167, pp. 210–218, 2017.
- [94] S. Ramesh, R. Shanti, and E. Morris, “Studies on the plasticization efficiency of deep eutectic solvent in suppressing the crystallinity of corn starch based polymer electrolytes,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no. 1, pp. 701–706, 2012.
- [95] H. Qin, R. E. Oweyung, S. R. Sonkusale, and M. J. Panzer, “Highly stretchable and non-volatile gelatin-supported deep eutectic solvent gel electrolyte-based ionic skins for strain and pressure sensing,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, no. 3, pp. 601–608, 2019.

Chapitre III

Génération de copolymères greffés guar-g-poly(liquide ionique) par méthode “grafting from” par polymérisation RAFT de monomères liquides ioniques

Introduction

L'élaboration de matériaux à base de polysaccharide suscite un intérêt croissant tant d'un point de vue académique qu'industriel, lié notamment à leur caractère biosourcé (végétal, animal...) et à leurs applications dans l'industrie agroalimentaire, textile, papetière, cosmétique ou biomédicale...¹⁻⁴ Cependant, le développement de cette famille de matériaux est actuellement freiné par certaines propriétés inhérentes aux polysaccharides telles que leur forte hygroscopie ainsi que leurs faibles tenues mécaniques et thermiques.

Dans l'objectif d'étendre les domaines d'utilisation de ces matériaux, des dérivés répondant à la dénomination de "biohybrides" présentant à la fois une composante macromoléculaire d'origine naturelle et synthétique ont été proposés dans la littérature. Cette stratégie permet de coupler les propriétés de polysaccharides (hydrophilie, biodégradation, biocompatibilité, viscoélasticité), à celles des polymères de synthèse (polarité modulable, tenue thermique, tenue mécanique, caractère antibactérien); plus particulièrement des polymères à base de liquides ioniques, aux caractéristiques inédites (non volatils, stables thermiquement et chimiquement, bons conducteurs ioniques) peuvent être générés. Une stratégie de choix pour l'élaboration de matériaux biohybrides s'appuie sur la présence d'un très grand nombre de groupements hydroxyle réactifs sur les chaînes des polysaccharides. En effet, ces fonctions constituent d'intéressants points d'ancrage pour lier de façon covalente des blocs synthétiques à une chaîne polysaccharide.

Dans le chapitre précédent, des mélanges biohybrides à base de guar/DES aux propriétés modulables par la nature des DES ont été étudiés. Dans ce chapitre, c'est à la synthèse et aux propriétés de nouveaux guar greffés poly(liquides ioniques) que nous nous intéressons. Nous avons fait le choix de préparer ces copolymères porteurs de greffons PIL afin de poursuivre les études menées dans un précédent travail de thèse (Biao Zhang), et pour exploiter nos connaissances dans le domaine de la solubilisation de gomme de guar en milieu liquide ionique et dans celui de la conception de monomères liquides ioniques à base imidazolium. Une autre option aurait été d'utiliser des monomères DES polymérisables dont l'utilisation a déjà été mentionnée dans plusieurs articles.^{5,6} Elle a bien sûr été envisagée, mais n'a pas pu être traitée dans le cadre de cette thèse.

L'introduction de blocs poly(liquide ionique) sur un squelette polymère peut être réalisée au moyen de plusieurs méthodes détaillées dans la partie bibliographique. Celle que nous décrivons dans ce chapitre est la plus communément employée pour élaborer des copolymères greffés à squelette polysaccharide. Il s'agit de la méthode “grafting from” qui consiste à faire croître des greffons latéraux directement à partir de la chaîne polysaccharide. Cette technique de greffage est illustrée Figure III.1 comparativement à la stratégie “grafting onto”. En s'appuyant sur les techniques de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR),⁷ cette approche offre un contrôle précis du taux de greffage et des masses molaires des greffons synthétiques et permet par conséquent d'élaborer des copolymères biohybrides de composition, de structure et de dimensions définies. Elle nécessite toutefois la modification préalable du squelette polysaccharide ; dans notre cas, des groupements trithiocarbonate (CTA) seront ancrés le long des chaînes polysaccharides.

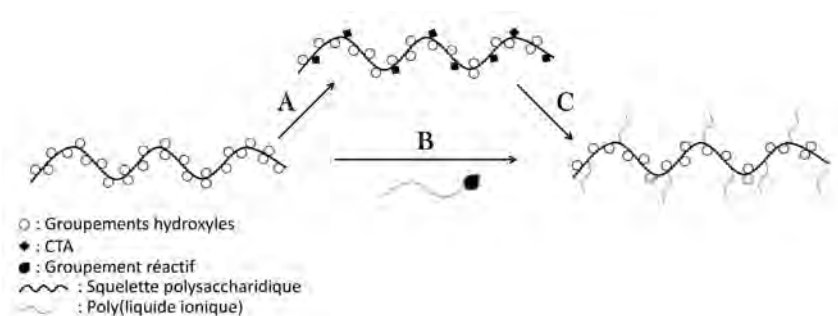


FIGURE III.1 – Synthèse de copolymères greffés hybrides à base de polysaccharide. Stratégie “grafting from” : Étape A : Fonctionnalisation du squelette polysaccharide. Étape B : Copolymérisation de greffons par PRDR. Stratégie “grafting onto” : Étape C : fonctionnalisation par réaction entre les fonctions OH et un oligomère monofonctionnel.

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser des copolymères guar-g-poly(liquide ionique) en faisant varier les paramètres structuraux en vue de moduler leurs propriétés en solution. Les paramètres ajustables sont :

- la masse molaire et la composition du squelette polysaccharide,
- la nature du monomère liquide ionique,
- le degré de substitution (DS) qui correspond à la quantité de groupements hydroxyle substitués par un agent de transfert (CTA) permettant de faire croître les chaînes de poly(liquide ionique) sur le squelette polysaccharide et ainsi modifier la densité de greffage du copolymère ;
- le degré de polymérisation des greffons poly(liquide ionique) et par conséquent le rapport massique de poly(liquide ionique)/guar.

Ces différents paramètres doivent être bien maîtrisés afin de pouvoir à terme établir les relations procédé/structure/propriété.

Dans cet objectif, nous avons choisi de réaliser le greffage par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT. Cette technique de PRDR est très largement utilisée pour son aptitude à polymériser un grand nombre de monomères dans une large gamme de solvants. De plus, considérant que le guar est faiblement soluble dans des solvants usuels comme l'eau et le DMSO, nous avons mené ces synthèses dans le BMIMCl, un liquide ionique qui est un très bon solvant de ce polysaccharide.⁸

Dans ce chapitre est décrite la synthèse du monomère liquide ionique (le Bromure de 1-[2-AcryloylDodécyl]-3-Ethyl Imidazolium; noté ADEIBr) et de l'agent de transfert (S-ethyl-S''-(R,R''-diméthyl-R''-acide acétique) trithiocarbonate; notée EMP) utilisé pour la copolymérisation. La polymérisation RAFT du monomère liquide ionique ADEIBr est étudiée en milieu liquide ionique afin de constater si elle peut être contrôlée dans ces solvants.

Plusieurs conditions ont justifié notre choix quant à la structure du monomère liquide ionique. Tout d'abord, le monomère doit être porteur d'une fonction polymérisable compatible avec une polymérisation RAFT. Ensuite, ces deux composés doivent être solubles dans le liquide ionique sélectionné, donc être assez polaire, et préférentiellement porteur d'une fonction imidazolium. Enfin, la polymérisation du monomère doit conduire à la formation de greffons solubles assurant la dissolution du copolymère guar-g-PIL en milieu aqueux ou dans des solvants organiques classiques.

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser des copolymères biohybrides constitués d'un squelette polysaccharide et de greffons poly(liquide ionique). Afin de générer des copolymères greffés guar-g-PIL, nous élaborerons tout d'abord des macro-agents de transfert (Guar-mCTA) par greffage covalent de trithiocarbonates activés (chlorure d'acide) sur les chaînes polysaccharides. Nous étudierons ensuite la polymérisation par procédé RAFT du monomère liquide ionique en milieu liquide ionique (BMIMCl) en présence de Guar-mCTA. Enfin, nous nous intéresserons aux propriétés physico-chimiques des copolymères obtenus.

La méthode de greffage est un paramètre à prendre en compte pour la formation de co-polymères greffés. La partie suivante de ce chapitre sera donc dédiée à l'étude des différentes techniques de greffage.

1. Données bibliographiques

Les polysaccharides porteurs de greffons polymères peuvent être obtenus par trois stratégies : le “grafting through”, “grafting onto” et “grafting from”. Le “grafting through” consiste à copolymériser un polysaccharide portant des fonctions polymérisables avec un ou des comonomères ce qui peut induire des risques de réticulations. Le procédé “grafting onto” implique la réaction entre l’extrémité de chaîne d’un polymère que l’on souhaite ancrer et les fonctions réactives portées par le polysaccharide. Dans ce cas, les fonctions sont complémentaires (notons qu’il est également possible d’imaginer de greffer un polysaccharide ou oligosaccharide fonctionnalisé à une extrémité sur un squelette polymère non polysaccharide).⁹

La méthode “grafting onto” possède toutefois un inconvénient majeur ; elle ne peut généralement pas aboutir à la formation d’un copolymère greffé à haute densité à cause de l’encombrement stérique. Ceci n’est pas le cas avec la méthode dite, “grafting from”, pour laquelle la croissance du greffon polymère se fait à partir du squelette polysaccharide préalablement fonctionnalisé par un groupement amorceur (ATRP), par un agent de transfert (RAFT) ou via des radicaux générés sous irradiation. Cependant, dans ce dernier cas, les chaînes polysaccharide subissent généralement des réactions de dégradation et ce procédé ne permet pas de contrôler la croissance des greffons (sans ajout d’un agent de contrôle). D’après la littérature, la modification du guar a été réalisée selon deux méthodes, le “grafting onto” et le “grafting from”.

1.1 Méthodes de greffage du guar

1.1.1 Greffage du guar par “grafting onto”

Le greffage du guar par “grafting onto” a toutefois été peu décrit. Tizzoti *et al.* du laboratoire IMP ont travaillé sur le greffage de poly(oxyde d’éthylène)-co-poly(oxyde de propylène) (à LCST) en solution aqueuse par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen sur un oligomère monofonctionnel porteur de fonctions azoture.⁹ Le copolymère modifié s’est révélé thermosensible et conduit à des gels physiques pour des températures supérieures à 75 °C. Ce caractère est gouverné par la teneur en greffon poly(oxyde d’éthylène)-co-poly(oxyde de propylène) et la concentration en sel.

Le greffage d'oligomères difonctionnels avec le α,ω -diazidopoly[(éthylène glycol)-co-(propylène glycol)] par chimie click a également été décrit par la même équipe pour obtenir un réseau de guar et de poly(éthylène glycol)-co-poly(propylène glycol).¹⁰

La méthode “grafting onto” a aussi été décrite par Daly *et al.* Ces derniers ont synthétisé en trois étapes un guar greffé soluble dans l'eau.¹¹ Les trois étapes utilisées sont illustrées Figure III.2 : carboxyméthylation du guar avec du chloroacétate de sodium suivi d'une estérification en présence de diméthyl sulfate pour enfin réaliser une amidation en présence d'un poly(éthylène glycol) (noté PEG) avec une extrémité de chaîne amine.

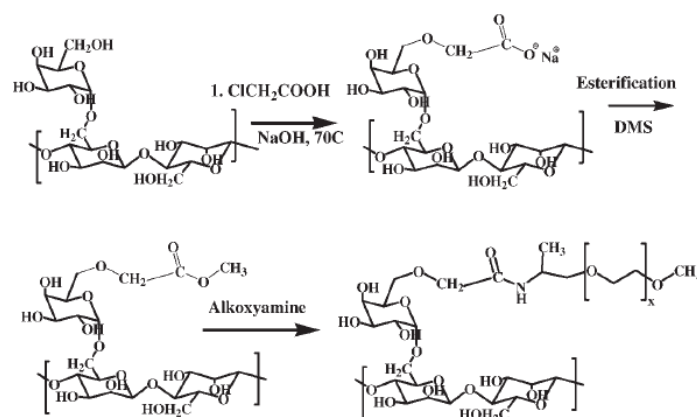


FIGURE III.2 – Schéma de synthèse du guar greffé par des dérivés PEG avec une extrémité de chaîne amine réalisés en trois étapes par Daly *et al.*¹¹

Les guar greffés ont été caractérisés par IR, titration et RMN ^1H pour déterminer les valeurs de degré de substitution. Les DS mesurés ont été de 0,18, 0,25 ou 0,41. Des mesures de viscosités couplées aux mesures de pH ont été réalisées. Les guar greffés montrent une viscosité plus importante que le guar initial et plus le caractère hydrophobe est important, plus la viscosité diminue dans l'eau.

Cette méthode de greffage permet ainsi d'obtenir des copolymères greffés avec des tailles de greffons bien définis. Une autre méthode, le “grafting from”, permet aussi d'obtenir des copolymères greffés et s'est grandement développée au cours des dernières années pour l'obtention de copolymères biohybrides.

1.1.2 Greffage du guar par “grafting from”

La modification de polysaccharide par “grafting from” a été en revanche beaucoup plus décrite et permet la formation d’une grande variété de copolymères.^{12,13} Ceci est aussi le cas pour le guar pour lequel des copolymères à base d’acrylamide, acrylate, acrylonitrile ou encore de 4-vinylpyridine ont été synthétisés. Ces différents articles sont répertoriés Tableau III.1 et Tableau III.2. D’après la littérature décrite dans ces tableaux, la plupart des systèmes d’amorçages sont de type redox mais il est aussi possible d’utiliser d’autres amorçages, sensibles aux UV ou micro-ondes. Néanmoins, les stratégies de PRDR n’ont pas été appliquées sur le guar et plus largement sur les galactomannanes.

Tableau III.1 – Synthèses de guar-g-poly((meth)acrylamide) par la méthode “grafting from”.

Monomères	Conditions	[M] : [GG] : [I]	Type d'amorçage	Commentaires	Applications	Ref
Methacrylamide	35 °C ; 120 min	35 : 1 : 2	Redox	Effet des conditions de réactions (rapports molaires, temps de réaction, température ou pH) sur la conversion.	Agents de floculation	Behari <i>et al.</i> (2001)
Acrylamide	35 °C ; 120 min	35 : 1 : 1,77	Redox	Effet des conditions de réactions (concentrations, rapports molaires, pH, température ou temps de réaction) sur la conversion.	-	Behari <i>et al.</i> (1999)
Acrylamide	60 °C ; 120 min	1,14 : 1 : 0,01	Redox	Caractérisation par métal sorption, et effet du pH, de la concentration en sorbant et en Cr (VI) et de la solution.	Hydrogel adsorbant	Abdel-Halim <i>et al.</i> (2011)
Acrylamide	28 °C	78 : 1 : 0,06	Redox	Caractérisation et optimisation de la capacité de floculation.	Floculation	Nayak <i>et al.</i> (2001)
Acrylamide	35 °C ; 60 min	160 : 1 : 1,62	Redox	Effet des rapports molaires, température, charge ionique, présence de solvants ou des agents tensioactifs ou de complexations.	Floculation, Tensioactif	Bajpai <i>et al.</i> (1990)
Acrylamide	Micro-ondes (80 W)	100 : 1 : 0	Micro-onde	Étude de l'organisation du guar-g-PAAm.	-	Biswal <i>et al.</i> (2007)
Acrylamide	10 °C	26 : 1 : 0,01	Redox	Étude physico-chimique du guar-g-PAAm (FTIR, ATG, Rhéologie, MEB). Effet des Rapports molaires, pH.	Floculation, Papeterie	Wan <i>et al.</i> (2007)
Acrylamide	28 °C ; 24 h	23 : 1 : 0,02	Redox	Caractérisation du guar greffé en rhéologie, FTIR, MEB, propriétés de floculations.	Floculation	Nayak & Singh (2001)
Acrylamide	Micro-ondes 0,33 à 1,66 min et conventionnelle (60 °C)	259 : 1 : 1,62	Redox	Etude des conditions de réactions (rapports molaires, présence d'un catalyseur ou d'un système redox).	Floculation, Libération de médicament	Singh <i>et al.</i> (2004)

Tableau III.2 – Synthèses de guar à base de méthacrylate de méthyle ou acrylate de méthyle par la méthode "grafting from".

Monomères	Conditions	[M] : [GG] : [I]	Type d'amorçage	Commentaires	Applications	Ref
Méthacrylate de méthyle	50 °C ; 210 min	46 : 1 : 0,1	Redox	Effet des conditions de réactions (monomère, amorceur, pH, temps de réaction, température). Propriétés physico-chimiques obtenues (conductivité, stabilité thermique).	-	Chowdhury et al. (2001)
Méthacrylate de méthyle	10 à 70°C ; 60 à 300 min	162 : 1 : 1,62	Redox	Étude des conditions de réactions (Température, temps de réaction, rapports molaires et concentrations en monomère, amorceur, gomme de guar).	Adsorption de Pb	Singh et al. (2007)
Méthacrylate de méthyle	Micro-ondes (900 W, 60 to 180 s)	8 : 1 : 0	Micro-onde	Étude de conditions de réactions (Présence d'un inhibiteur, rapports molaires du monomère).Caractérisation du guar greffé par rhéologie, FTIR, MEB, Analyse élémentaire.	Floculation, Rhéo-épaississant	Mishra & Sen (2011)
Acrylate de méthyle	Ultraviolet (125 W ; 20 à 50°C ; 30 à 600 min)	47 : 1 : 0,3	UV	Étude des conditions de réactions (rapports molaires, température, temps de réaction). Caractérisation du guar greffé par FTIR, MEB.	-	Trivedi et al. (2004)
Acide méthacrylique	60 °C ; 180 min	9 : 1 : 0,2	Multiple	Caractérisation du guar greffé par FTIR, DSC. Étude des conditions de réactions (Température, temps, rapports molaires et concentration du monomère, amorceur, type d'amorceur).	Libération de médicament assistée	Mundargi et al. (2006)
Acide acrylique	30 à 45 °C ; 2 h	33 : 1 : 1,65	Redox	Étude des conditions de réactions (Températures, rapports molaires en monomères, amorceurs, gomme de guar, temps de réaction).	Adsorption, agents de suspension, dispersants, rhéoépaississant.	Taunk et al. (1999)

Tableau III.3 – Synthèses de guar à base d'acrylate, acrylonitriles et dérivés par la méthode "grafting from".

Monomères	Conditions	[M] : [GG] : [I]	Type d'amorçage	Commentaires	Applications	Ref
Acide acrylique	30 à 35 °C; 90 à 180 min	33 : 1 : 1,65	Redox	Étude des conditions de réactions (Températures, temps de réaction, rapports molaires, pH). Caractérisation du guar greffé par ATG, FTIR.	-	Pandey et al. (2006)
Acrylonitrile	Micro-ondes 62 à 97 °C; 0,33 à 1,66 min (1200 W)	421 : 1	Micro-onde	Polymérisation par micro-ondes (Pas d'étude de la stabilité du squelette car hydrolyse de ce dernier réalisé ensuite). Étude de la capacité du guar greffé à absorber l'eau. Caractérisation du guar greffé par 1H-RMN, FTIR, ATG.	-	Singh et al. (2004)
4-Vinylpyridine	30 à 45 °C; 60 à 180 min	32 : 1 : 0,8	Redox	Étude des conditions de réactions (Rapports molaires, température et temps de réaction, pH). Caractérisation du guar greffé par ATG, FTIR, Analyse élémentaire.	Agent redox ou de floculation, adsorption (résine échangeuse d'ion ou antimicrobienne).	Taunk et al. (2001)
N-Vinyl-2-pyrrolidone	60 °C; 60 min	253 : 1 : 520	Redox	Influence de la température, de la force ionique et de la taille du greffon sur la sorption. Caractérisation du guar greffé par MEB, FTIR, ATG/DTA, DRX.	Adsorption de métaux (Fe, Cr)	Sharma et al. (2011)

1.2 Polysaccharides greffés poly(liquide ionique)

L'incorporation de chaînes poly(liquide ionique) le long d'un squelette polysaccharide n'a été que très peu rapportée dans la littérature.

Joubert *et al.* ont par exemple synthétisé des hydroxyéthylcellulose (HEC) greffés par différents poly(liquide ionique) de type imidazolium ou ammonium quaternaire de masses molaires différentes selon une méthode de "grafting onto".¹⁴ Pour ce faire, Joubert et al. ont tout d'abord effectué une réaction de substitution nucléophile pour modifier les fonctions alcool de l'hydroxyéthylcellulose en bromure d'alkyle. Ce bromure d'alkyle a ensuite été substitué par un azoture pour former un hydroxyéthylcellulose porteur de fonction azoture capable de participer à une réaction de chimie click dans le DMF entre l'HEC azoture et les greffons poly(liquide ionique) (obtenus par polymérisation RAFT à partir d'un agent de transfert porteur d'une fonction alcyne). La HEC greffée avec des PIL de type imidazolium ou ammonium quaternaire présente une activité antibactérienne qui a été testée sur l'*Escherichia coli* ou *Staphylococcus Aureus*. Des résultats similaires à l'ampicilline, un antibiotique connu, ont été obtenus.

Des nanofibrilles de cellulose modifiées (CNF-g-PIL) ont été obtenues par polymérisation du bromure de 1-éthyl-3-vinylimidazolium par NMP suivi d'un échange ionique (échange bromure/hexafluorophosphate par exemple) puis mélangées dans une matrice poly(acide acrylique)/poly(liquide ionique) (illustrées Figure III.3).¹⁵ Ce greffage a permis d'améliorer la dispersion des nanofibrilles de cellulose dans divers solvants tels que l'eau, le DMSO, l'acétone, le méthanol ou l'éthanol. Les CNF-g-PIL ont été caractérisés par IR pour observer les pics caractéristiques des nanofibrilles de cellulose (CNF) et du cycle imidazolium. Ces résultats ont été couplés à des images MEB de membranes pour observer l'influence de l'ajout des nanofibrilles de cellulose greffées sur le mélange poly(acide acrylique)/poly(hexafluorophosphate de 1-cyanométhyl-3-vinylimidazolium). Enfin, les propriétés rhéologiques ont été évaluées sur la matrice poly(acide acrylique)/poly(hexafluorophosphate de 1-cyanométhyl-3-vinylimidazolium) à 0 % et 5 %_m en CNF-g-PIL. Différents contres-ions ont pu être étudiés, celui ayant obtenu les meilleurs résultats en rhéologie est l'hexafluorophosphate. Le module d'Young augmente de 470 à 610 MPa, et la contrainte à la rupture passe de 7,8 à 10,4 MPa lors de l'ajout de CNF-g-PIL dans le mélange.

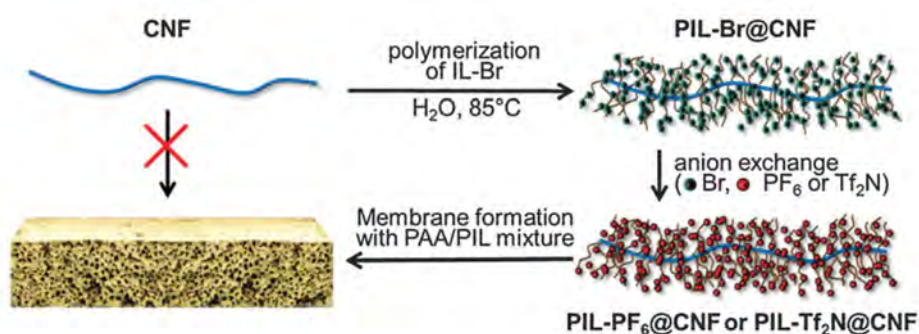


FIGURE III.3 – Schéma général de la conception de nanofibrilles de cellulose greffées par des poly(liquide ionique) et du mélange PAA/PIL/CNF-g-PIL décrits par Grygiel *et al.*¹⁵

La modification de chitosane fonctionnalisé par l’ester de 2-bromoisobutyryle, par polymérisation du chlorure de méthacryloyloxyéthyle triméthyl ammonium a pu être obtenu selon un procédé SET-LRP par Lin *et al.*, comme illustré en Figure III.4.¹⁶

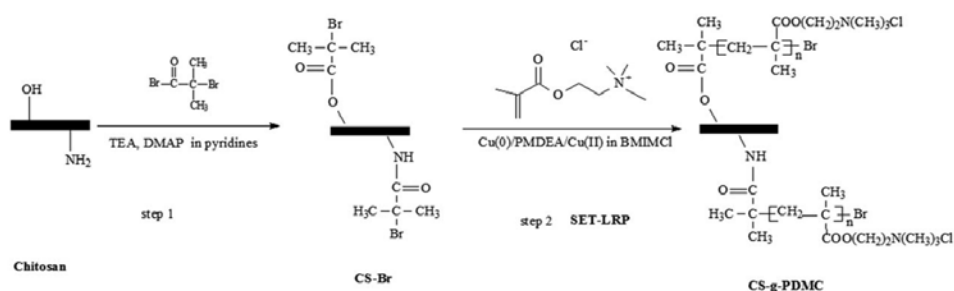


FIGURE III.4 – Schéma de synthèse du copolymère à base de chitosane par SET-LRP décrit par Lin *et al.*¹⁶

Un DS de 0,46 a été obtenu pour le greffage d’un PIL de type ammonium sur un chitosane. La polymérisation a été vérifiée par RMN ¹H. Le produit a ensuite été analysé par IR, SEM et TEM pour étudier les propriétés d’autoassemblage du chitosane greffé. Les structures observées par TEM dans l’acétone sont sous forme de sphères monodisperses de diamètre variant entre 120 et 200 nm. Les propriétés antibactériennes contre *Escherichia Coli* ont été comparées à celle du chitosane et il en résulte que l’activité antibactérienne est améliorée grâce aux interactions ioniques entre les greffons PIL et les bactéries chargées négativement à leur surface.

La méthode de “grafting from” est donc celle la plus utilisée aujourd’hui car elle permet de former des greffons avec précision. Cependant, le greffage de guar par des systèmes de PRDR n’est aujourd’hui pas répertorié dans la littérature.

2. Synthèse du monomère liquide ionique et de l'agent RAFT porteur d'une fonction trithiocarbonate

Considérant les informations bibliographiques préalablement décrites, la synthèse de guar-*g*-PIL a été envisagée en combinant les techniques du “grafting from” et de polymérisation RAFT, qui sont maîtrisées dans notre laboratoire. Pour ce faire, la synthèse sera réalisée en deux étapes : un agent de transfert de chaîne (CTA) sera greffé de façon covalente sur le squelette du guar au cours de la première étape ; la seconde correspondra à la croissance de greffons de poly(liquide ionique) par polymérisation RAFT (Figure III.5).

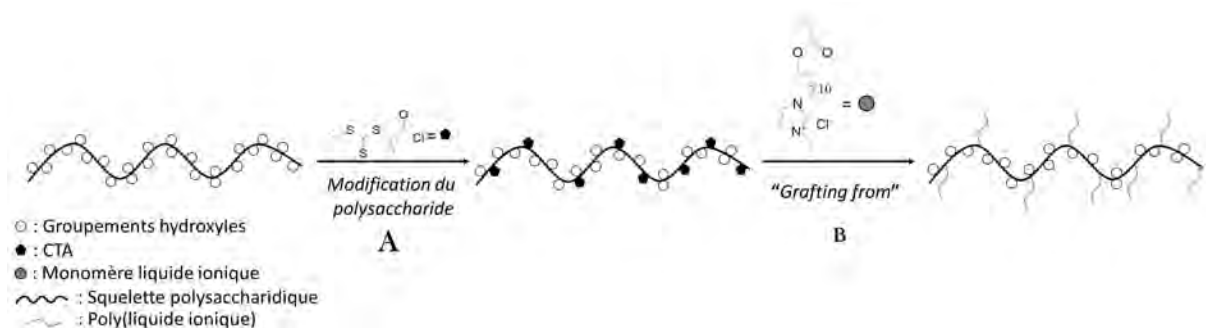


FIGURE III.5 – Schéma général de la méthodologie de synthèse du copolymère de guar greffé par un poly(liquide ionique) en deux étapes. Étape A : Modification des groupements hydroxyle du guar par l'agent de transfert RAFT. Étape B : Procédure de “grafting from” par polymérisation de monomère liquide ionique en présence du macroagent de transfert.

Plusieurs exemples de polymérisation de monomères liquides ioniques par RAFT ont été décrits dans la littérature. Par exemple, en 2007, Wang *et al.* ont travaillé sur l'homopolymérisation contrôlée par l'agent de transfert RAFT (acide 2-(2-carboxy-ethylsulfanyltiocarbonylsulfanyle) propionique) de monomères liquides ioniques à base de phosphonium porteurs d'une fonction vinylique polymérisable (chlorure de 4-vinylbenzyl(triméthylphosphonium) et chlorure de 4-vinylbenzyl(triphénylphosphonium)). Ces synthèses ont été faites comparative-ment au monomère acide 4-Vinylbenzoïque, un monomère non phosphoré qui est ensuite modifié (pour faciliter son analyse en CES dans le THF) en milieu aqueux et qui permet l'étude de l'influence de la fonction phosphonium et de son encombrement sur la polymérisation.¹⁷

Ainsi, la polymérisation de 4-vinylbenzyl(triméthylphosphonium) dans l'eau lourde (D₂O) en présence d'acide 2-(2-carboxy-ethylsulfanyltiocarbonylsulfanyle) propionique, un agent de transfert RAFT, et d'un amorceur thermique (V-501) à 80 °C avec les rapports molaires suivants 130 : 5 : 1 à 50 %_m dans l'eau a pu être réalisée.

Les masses molaires obtenues par CES en phase aqueuse (0,1M Na₂SO₄/1%_{vol} acide acétique) peuvent varier entre 3,8 et 24,6 kg/mol avec des dispersités n'excédant pas 1,07. Un suivi cinétique au cours de la polymérisation dans l'eau à 80 °C a pu être réalisé en fonction de la quantité d'agent de transfert et d'amorceur ([Agent de transfert] : [Amorceur] de 5 : 1 et [Agent de transfert] : [Amorceur] de 10 : 1 avec des constantes de vitesse apparente de propagation (k_{app}) de 1,8 h⁻¹ et 1,1 h⁻¹ respectivement).

Dans cet article, l'utilisation du même agent de transfert pour la polymérisation de l'acide 4-vinylbenzoïque a été faite dans le DMSO et montre, comme pour la polymérisation des monomères liquides ioniques, une croissance des masses molaires apparentes avec la conversion grâce à des analyses CES en phase aqueuse et RMN ¹H. L'influence de l'organisation des copolymères composés de Chlorure de 4-vinylbenzyl(triméthylphosphonium) et d'acide 4-Vinylbenzoïque distribués en deux blocs ou de façon statistique a été étudiée grâce à l'analyse IR. Il en résulte que les deux spectres se ressemblent grandement cependant pour le copolymère à bloc, une absorption plus importante à 950 cm⁻¹, observé aussi sur l'homopolymère de chlorure de 4-vinylbenzyl(triméthylphosphonium) correspondant aux méthyles portés sur le phosphonium, est mesuré ce qui semblerait indiquer que les deux copolymères ne sont pas identiques et vérifierait les différentes distributions.

D'autre part, Mori *et al.* ont décrit la polymérisation de monomères liquides ioniques vinyliques dérivés du bromure de *N*-vinylimidazolium (bromure de 1-(3-phenyl-propyl)-3-vinylimidazolium (PVI-Br), bromure de 1-(6-ethoxy-carbonylhexyl)-3-vinylimidazolium (EHVI-Br) et bromure de 1-(2-ethoxyethyl)-3-vinylimidazolium (EtOEVI-Br)) dans le DMF à 60 °C pendant 20 h à partir de deux agents RAFT différents.¹⁸ De cette manière, Mori *et al.* ont obtenu une série de poly(liquide ionique)s à base d'imidazolium avec des masses molaires contrôlées (vérifiées par CES et RMN ¹H, illustré Tableau III.4). Les auteurs ont également montré que la nature du substituant sur le groupe imidazolium affectait la cinétique de polymérisation et la solubilité des poly(liquide ionique)s obtenus. En effet, pour une polymérisation de 20 h à 60 °C dans le DMF en présence de l'*O*-éthyl-S-(1-phényléthyl)dithiocarbonate (CTA 1), il est décrit que des conversions de 72, 62 et 46 % sont obtenues pour le PVI-Br, EtOEVI-Br et EHVI-Br respectivement. Enfin, les auteurs ont généré des copolymères à blocs à partir d'un macro-CTA (mCTA) constitué de poly(NIPAAm) et d'un bloc bromure de 1-(3-phenylpropyl)-3-vinylimidazolium.

Tableau III.4 – Polymérisation RAFT du bromure de 1-(3-phenylpropyl)-3-vinylimidazolium avec le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) dans le DMF à 60 °C pendant 20 h.

Agent de transfert utilisé	[M] : [CTA]	Conversion (%)	Mn th (g/mol)	Mn ^{RMN} (g/mol)	Mn ^{CES} (g/mol)	Mw/Mn ^{CES}
CTA 1	10 : 1	73	2400	4100	10200	1,22
	50 : 1	72	10600	8800	25300	1,32
	100 : 1	78	23200	24900	35600	1,37
	150 : 1	74	32800	36200	55900	1,19
CTA 2	10 : 1	73	2400	3500	11100	1,28
	50 : 1	77	11500	7800	25600	1,39

CTA 1 correspond à l'*O*-éthyl-S-(1-phényléthyl)dithiocarbonate

CTA 2 correspond à l'*O*-éthyl-S-(1-ethoxycarbonyl)éthylidithiocarbonate

Au sein du laboratoire IMP, il a été décrit la formation de copolymères à blocs à dimensions définies, comprenant un bloc PIL (poly(bromure de 1-[2-acryloyléthyl]-3-méthylimidazolium)) ou poly(bromure de 1-[2-acryloyléthyl]-3-benzylimidazolium) et d'un bloc poly(2-vinylpyridine) par RAFT PISA dans l'eau (polymérisations à 70 °C pendant 60 min).¹⁹

La polymérisation de la 2VP en présence de macroagent de transfert PIL a conduit à la formation de copolymères amphiphiles qui s'auto-assemblent en cours de la polymérisation entraînant la formation de différentes morphologies (sphères, vésicules ou bâtonnets) en fonction de la taille du second bloc et, du taux de solide.

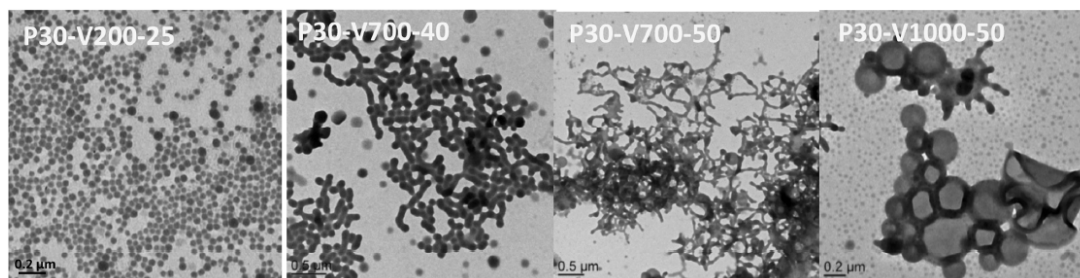


FIGURE III.6 – Images TEM de nano-objets (sphères pour P30-V200-25 et P30-V700-40, bâtonnets pour P30-V700-50 et vésicules pour P30-V1000-50, la nomenclature correspond au DP du premier bloc poly(AEMIBr), du second bloc poly(2-vinylpyridinium) et du taux de solide soit P30-V200-25 pour le poly(AEMIBr₃₀)-*b*-poly(2VP) avec un taux de solide de 25 %_m) obtenus par PISA décrit par Zhang *et al.*¹⁹

Le monomère liquide ionique utilisé dans ce chapitre de thèse est un liquide ionique à base d'imidazolium composé d'une fonction acrylate polymérisable et d'une chaîne alkyle comportant 12 carbones. La synthèse et la caractérisation par RMN ¹H du monomère liquide ionique et de l'agent de transfert RAFT seront décrites dans la partie suivante.

2.1 Synthèse du monomère liquide ionique, le bromure de 1-[2-acryoyldodécyl]-3-éthyl imidazolium (ADEIBr)

Pour réaliser le greffage du guar, nous nous sommes inspirés des travaux de thèse de Biao Zhang²⁰ et d'autres projets du laboratoire IMP²¹ portant sur la solubilisation et la compatibilisation du guar en milieu liquide ionique. Étant donné que la gomme de guar est soluble dans les liquides ioniques à base imidazolium, la modification de ce polysaccharide a été réalisée dans le chlorure de 1-butyl-3-méthyle imidazolium ou BMIMCl (Figure III.7).

Nous avons ciblé la synthèse du bromure de 1-[2-acryoyldodécyl]-3-éthyl imidazolium (ADEIBr).

Ce monomère (5) est synthétisé en deux étapes, Figure III.8, en suivant le protocole décrit par Texter *et al.*²² pour la première étape et Shen *et al.*²³ pour l'addition de l'imidazole. Lors de la première étape, le chlorure d'acryloyle (1) est ajouté au bromododécane (2), permettant l'obtention de l'acrylate de 12-bromododécyle (3) après une purification sur colonne d'alumine neutre dans l'acétonitrile et suivi d'une évaporation de ce solvant à l'évaporateur rotatif (rendement = 82 % ; spectre RMN ¹H en Annexe B.14).

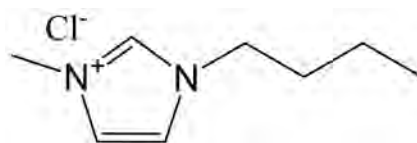


FIGURE III.7 – Structure chimique du 1-butyl-3-méthyle imidazolium (BMIMCl).

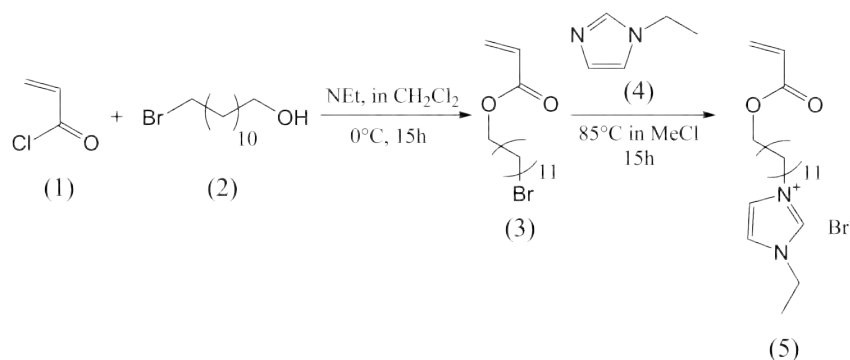


FIGURE III.8 – Schéma de synthèse du bromure de 1-[2-acryloyldodécyl]-3-éthyl imidazolium (5) à partir du chlorure d'acryloyle (1), du bromododecanol (2) et de l'éthylimidazole (3).

La seconde étape est une quaternisation du 1-éthylimidazole (4) par l'acrylate de 12-bromo dodécyle (3), conduisant à la formation du bromure de 1-[2-acryloyldodécyl]-3-éthyl imidazolium (5). C'est un solide blanc à température ambiante qui est purifié par précipitation dans l'éther diéthylique, filtration et séchage (avec un rendement de 90 %). Le spectre RMN ¹H du produit final, le bromure de 1-[2-acryloyldodécyl]-3-éthyl imidazolium (5) est présenté sur la Figure III.9.

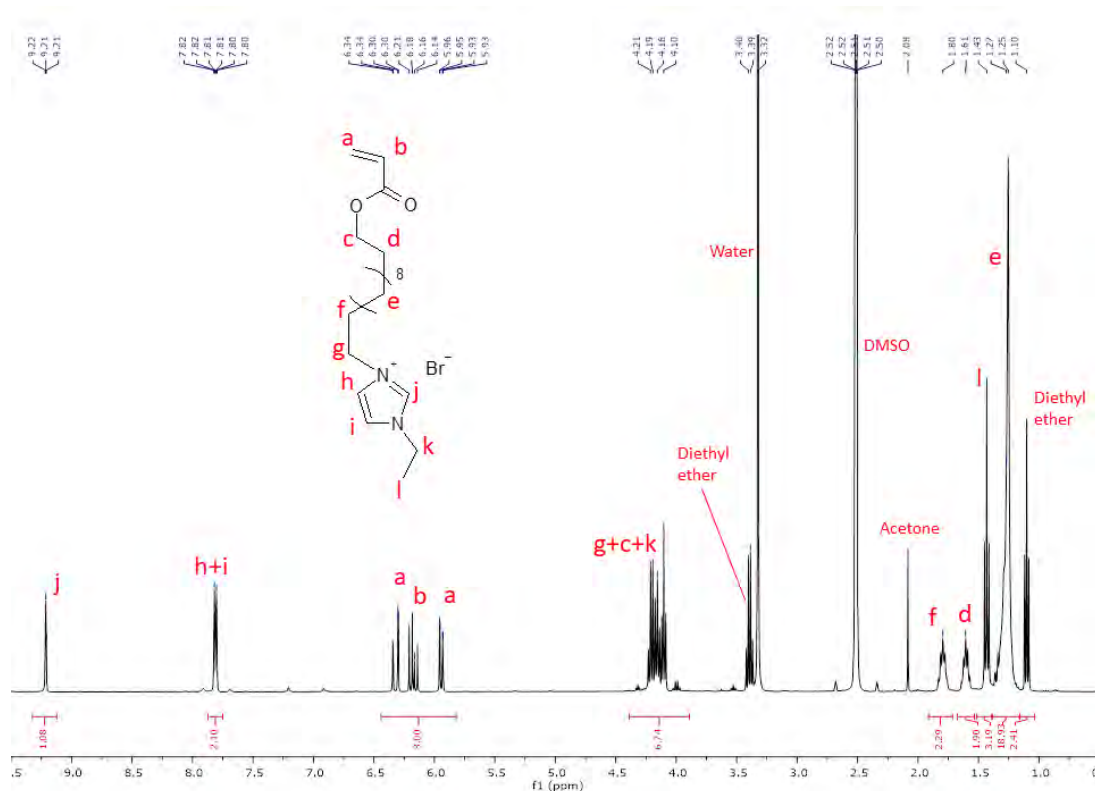


FIGURE III.9 – RMN ¹H du produit 1-[2-acryloyldodécyl]-3-éthyl imidazolium (5) dans le DMSO-d₆ à 25 °C.

Les pics **a** et **b** correspondant aux protons acrylate présentent une intégration de l'ordre de 3,00. Cette valeur est cohérente avec celles obtenues pour les protons **d** et **f** de la chaîne alkyle ($2 \times 2H$), observés à 1,79 et 1,81 ppm (1,90 et 2,29 respectivement). La concordance de ces valeurs d'intégration suggère l'absence d'hydrolyse (parfois observée pour des monomères liquides ioniques présentant des groupements alkyle plus courts). De plus, les signaux des protons imidazolium **h+i** et **j**, à 7,82 et 9,22 ppm sont bien présents et l'intensité des intégrales égales respectivement à 2,10 et 1,00 correspond également aux valeurs attendues. Ceci confirme que la réaction de quaternisation est effective.

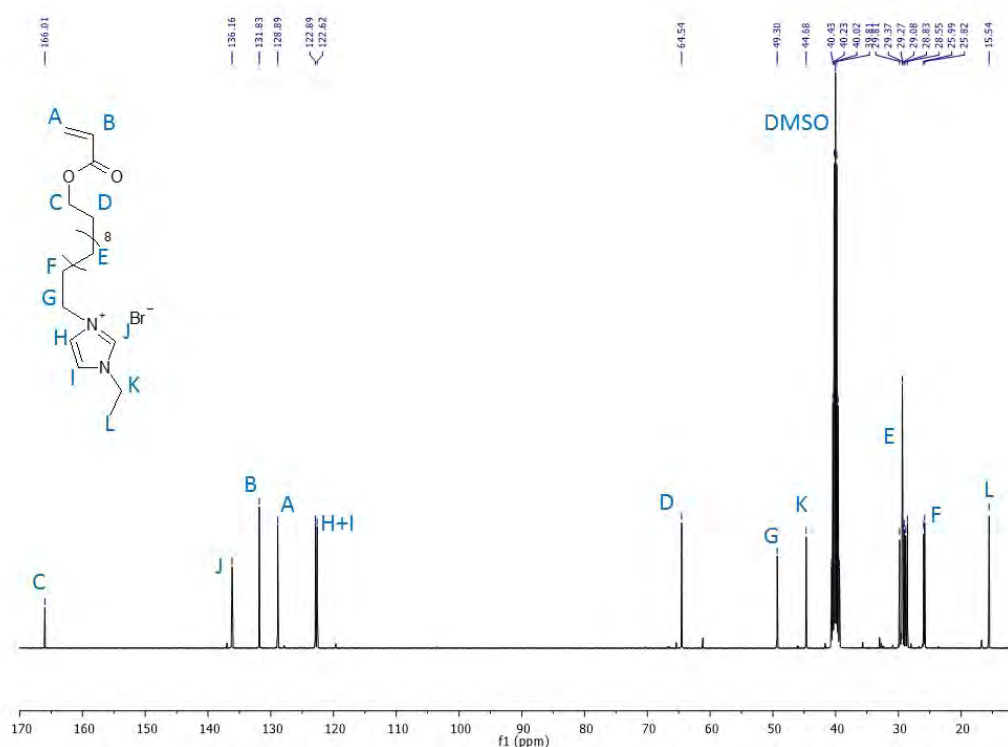


FIGURE III.10 – RMN ^{13}C de ADEIBr à 25 °C dans le DMSO- d_6 .

La structure du monomère et sa pureté ont également été confirmées par RMN ^{13}C (Figure III.10) et par spectrométrie ESI-MS (Annexe B.15) avec la détection d'un signal correspondant à un rapport masse/charge de 335,2 à comparer avec la valeur théorique de la formule $[C_{20}H_{35}O_2N_2]^+$ égale à 335,4998. Il est à noter que ce monomère est stable en milieu inerte (Ar) à basse température (-20 °C) pendant plusieurs mois.

La solubilité à l'échelle macroscopique du monomère liquide ionique (ADEIBr) a aussi été vérifiée dans le BMIMCl et dans l'eau à 25 °C (Figure III.11). Les deux photographies présentées sur la Figure III.11 montrent que les deux solutions obtenues avec ce monomère sont parfaitement homogènes dans ces solvants et à cette température.

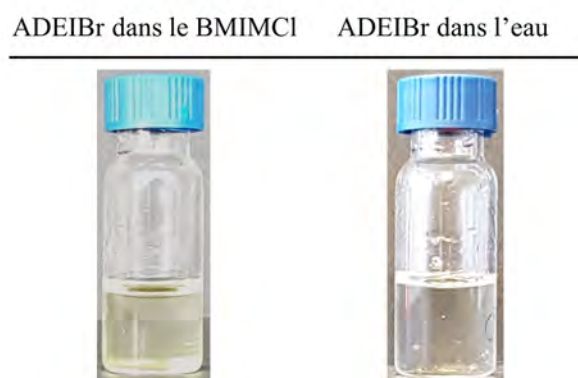


FIGURE III.11 – Photographies de ADEIBr en solution dans le BMIMCl et dans l'eau à 10 g/L à 25 °C.

2.2 Synthèse de l'agent RAFT porteur d'une fonction trithiocarbonate

L'agent de transfert doit permettre la polymérisation RAFT du monomère ADEIBr. Les dithioesters et trithiocarbonates sont deux familles d'agents de transfert connues pour leur aptitude à contrôler la polymérisation radicalaire des acrylates.^{24,25}

Comme nous souhaitons greffer l'agent RAFT sur le guar par réaction d'estérification, nous nous sommes tournés vers la synthèse d'un agent de transfert trithiocarbonate porteur d'une fonction acide carboxylique. Notre choix s'est porté sur le S-éthyl-S''-(R,R''-diméthyl-R''-acide acétique) trithiocarbonate ou EMP dont la synthèse (Figure III.12) a été décrite pour la première fois par McCormick *et al.*^{26,27} Le protocole de synthèse d'EMP est illustré sur la Figure III.12. Après purification, une poudre cristalline jaune est obtenue avec un rendement massique de 28 %.

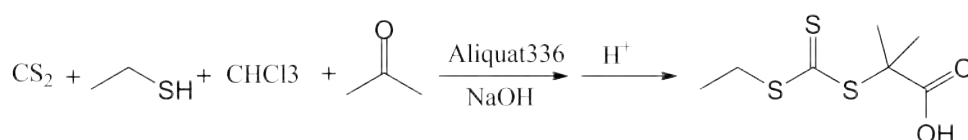


FIGURE III.12 – Synthèse de l'agent de transfert S-éthyl-S''-(R,R''-diméthyl-R''-acide acétique) trithiocarbonate (EMP).

Des analyses RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisées sur l'EMP (Figure III.13 et Figure III.14 respectivement). Pour le spectre RMN ^1H , les pics des protons caractéristiques de l'EMP sont observés à 3,3, 1,7 et 1,3 ppm et correspondent respectivement aux protons b, c et a.

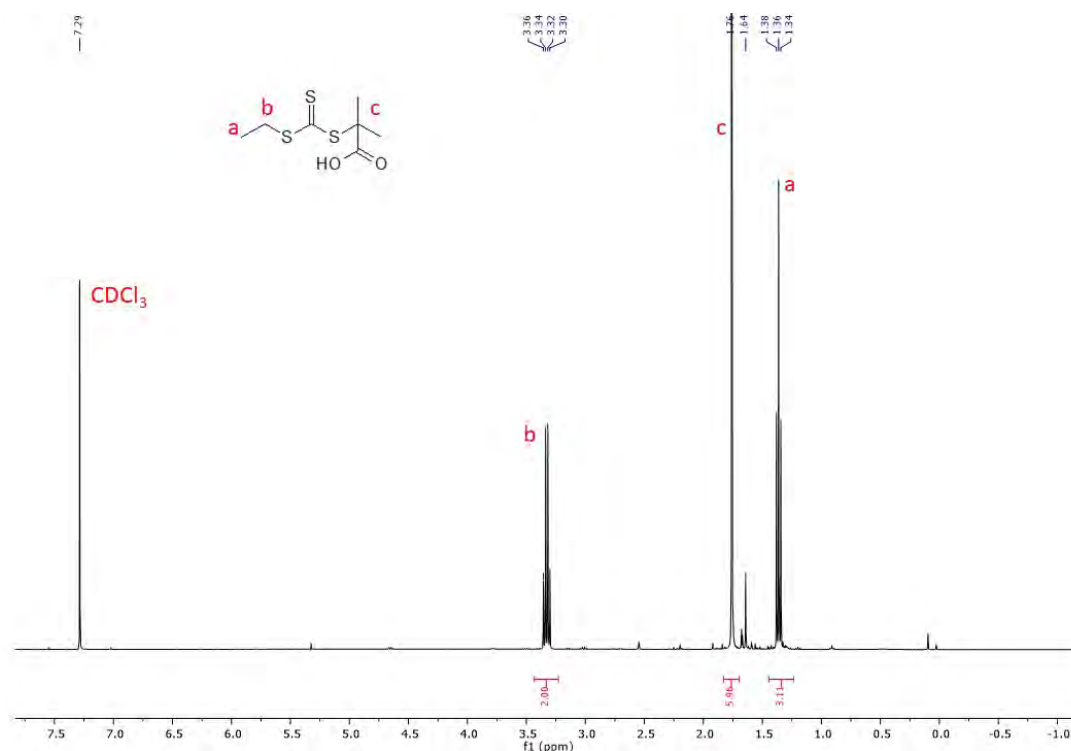


FIGURE III.13 – Analyse RMN ^1H de l'agent de transfert S-éthyl-S''-(R,R''-diméthyl-R''-acide acétique) trithiocarbonate (EMP) dans CDCl_3 à 298 K.

Ceux observés sur le spectre RMN ^{13}C sont positionnés à 12, 25, 31, 55, 179 et 220 ppm et correspondent respectivement aux carbones A, E, B, D, F et C. Des analyses ESI-MS (rapport masse/charge calculé pour $[\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_3\text{Na}]^+ = 246,9897$, trouvé à 246,9887, présentées en Annexe B.17) confirment la structure de l'EMP. Enfin, il est important de préciser que l'EMP est soluble dans le BMIMCl et dans l'eau dans le domaine de concentration d'intérêt pour la polymérisation des monomères IL.

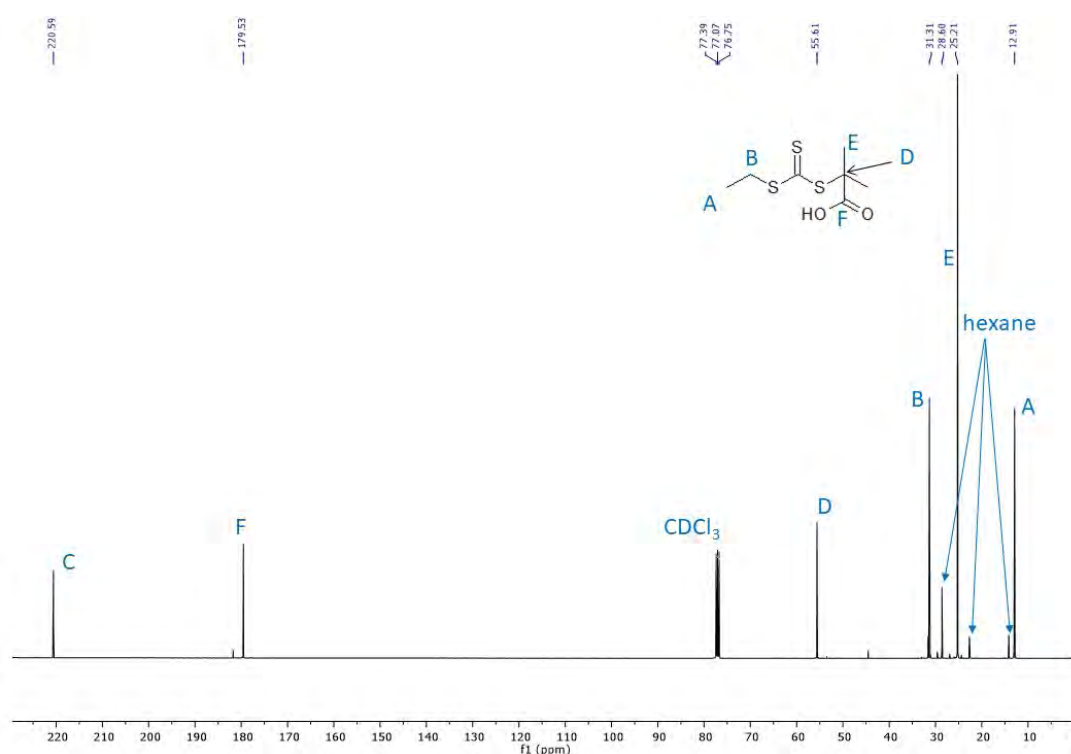


FIGURE III.14 – RMN ¹³C de l'agent RAFT S-éthyle-S'-(R,R'-diméthyl-R''-acide acétique) trithio-carbonate (EMP) dans le CDCl₃ à 298 K.

3. Polymérisation RAFT du monomère liquide ionique ADEIBr en milieu liquide ionique

3.1 Données bibliographiques

La synthèse des copolymères greffés étant envisagée en milieu liquide ionique, il nous a semblé important de tester la polymérisabilité de l'ADEIBr dans le cadre d'une homopolymérisation RAFT en milieu liquide ionique (le BMIMCl). Préalablement, nous décrirons succinctement les différentes études de polymérisation RAFT menées en milieu liquide ionique.

En 2002, Perrier *et al.* ont été les premiers à décrire la polymérisation de monomères vinyliques tels que le styrène, le méthacrylate de méthyle et l'acrylate de méthyle en milieu liquide ionique (hexafluorophosphate d'alkyl-3-méthylimidazolium, noté $[C_x][PF_6]$ avec $x = 4, 6$ ou 8).^{28,29} Les polymérisations de l'acrylate de méthyle (MA) et du méthacrylate de méthyle (MMA) ont été réalisées en présence de l'agent de transfert 2-(2-cyanopropyl) dithiobenzoate avec un rapport molaire de $[monomère]_0/[CTA]_0/[AIBN]_0 = 490 / 1 / 0,2$ à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h ; les polymères poly(MMA) obtenus présentent des valeurs de M_n entre 49 et 67 kg/mol et des dispersités entre 1,11 et 1,19, tandis que pour les poly(MA) obtenus, les valeurs de M_n varient entre 36 et 56 kg/mol et les dispersités entre 1,17 et 1,28. Par opposition, la polymérisation du styrène est stoppée rapidement (conversion $\leq 2\%$) à cause du manque de solubilité du polystyrène dans ce liquide ionique. L'utilisation d'autres solvants de type liquide ionique : le triflimide de 3-(butoxycarbonyl)-1-méthylpyridinium ou le triflimide de 1-(2-éthoxycarbonyl) méthylpyridinium a permis d'obtenir des polystyrènes d'environ 92 % de conversion, une M_n de l'ordre de 5800 g/mol et une dispersité inférieure à 1,2.³⁰

D'autres monomères ont pu être polymérisés en milieu liquide ionique.³¹⁻³⁴ Par exemple, Zhang *et al.* ont décrit la synthèse de copolymères à blocs à partir d'un macro-agent de transfert (m-CTA) et de monomères tels que le méthacrylate de n-butyle et le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle dans l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Tableau III.5). En accord avec la publication de Perrier, la polymérisation du styrène en présence de ce macro-agent de transfert PEG a entraîné la formation de morphologies de type vésicules, bâtonnets ou sphères dans ce milieu réactionnel.

Tableau III.5 – Conditions expérimentales et caractéristiques massiques et morphologies des copolymères à blocs obtenus par polymérisation RAFT dans l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, et décrites par Zhang *et al.*³³

Nom ^a	Conversion (%) ^b	Mn (g/mol)RMN ^b	diamètre (nm) ^c	PDI ^c	Morphologies
PEG ₁₁₃ -b-PS ₁₀₀	94	15 200	68	0,03	Vésicules
PEG ₁₁₃ -b-PS ₂₀₀	87	23 500	119	0,11	Vésicules
PEG ₄₅ -b-PS ₁₀₀	90	11 800	212	0,15	Vésicules
PEG ₄₅ -b-PS ₂₀₀	79	18 800	339	0,27	Multiple
PEG ₁₁₃ -b-BMA ₁₀₀	93	18 600	118	0,04	Vésicules
PEG ₁₁₃ -b-HEMA ₁₀₀	95	17 800	162	0,08	Vésicules

^a PEG correspond à poly(éthylène glycol), PS correspond à polystyrène, BMA correspond à poly(méthacrylate de n-Butyle) et HEMA correspond à poly(2-hydroxyethyl methacrylate). Les valeurs correspondent au DP théorique ciblé.

^b La conversion de monomère et Mn ont été mesurées par RMN ¹H.

^c Déterminés par DLS.

Récemment, l'effet des liquides ioniques sur la polymérisation RAFT du méthacrylate de butyle et du méthacrylate de méthyle a été étudié.³⁵ Le DMF, le toluène, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ont été utilisés comme solvants et comparés à deux rapports molaires différents ($[\text{Monomère}]/[\text{CTA}] = 120$ et 140). D'autres liquides ioniques ont été testés puis comparés à l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Figure III.15). La Figure III.15 permet de constater que le BMIM[PF₆], qui est un liquide ionique plus apolaire que l'EMIM[EtOSO₃], conduit à une cinétique de polymérisation plus rapide. Dans le cas du méthacrylate de n-butyle, la nature du contre-ion a une influence majeure sur la cinétique de polymérisation de ce monomère. Par ailleurs, la constante de vitesse apparente dans le BMIM[PF₆] est très significativement inférieure à celle observée dans le toluène ou le DMF ($k_{\text{app}} = 0,43, 1,08$ et 14.10^{-3} pour le DMF, le toluène et le BMIM[PF₆]) avec des dispersités de $\text{Đ} < 1,7$. Les différences observées entre le toluène et le BMIM[PF₆], qui sont tous deux apolaires, s'expliquent selon les auteurs par d'autres interactions (comme des interactions ioniques) entre le liquide ionique et les radicaux.

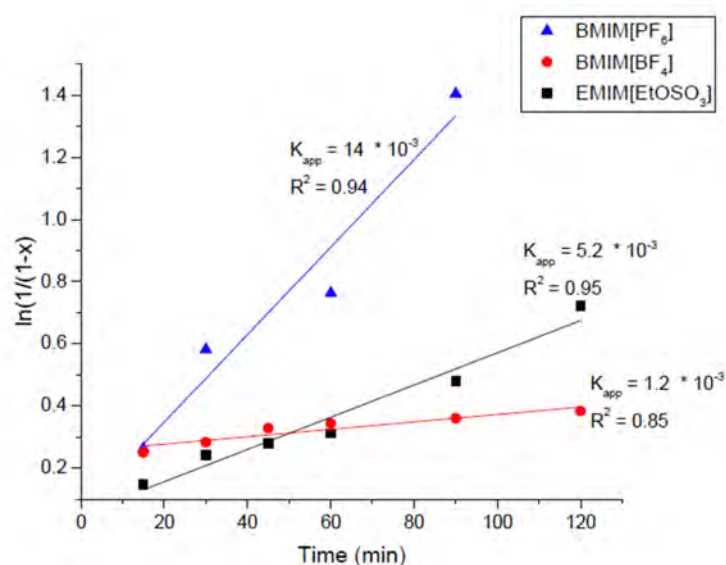


FIGURE III.15 – Suivi cinétique de méthacrylate de butyle dans l’hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIM[PF₆]), le tétrafluoroborate de 3-butyl-1-méthylimidazolium (BMIM[BF₄]) ou l’éthylsulfate de 3-éthyl-1-méthyl imidazolium à 70 °C avec une concentration de 1 : 1 %_m.

La polymérisation du méthacrylate de furfural a été réalisée en présence du trithiocarbonate de 2-cyano-2-propyle dodecyl (CPDTC) ou du benzodithioate de 2-cyano-2-propyle (CPBDT) en milieu liquide ionique (hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthyl imidazolium) et en présence d’un amorceur (soit AIBN, soit V-70) à 30 et 70 °C (rapports molaires : [Monomère] : [CTA] : [Amorceur] = 240 : 4 : 1).³⁶ La polymérisation a aussi été réalisée dans le DMF et le toluène afin de comparer l’influence du solvant. Il en résulte que pour les mêmes conditions, la conversion du polymère en milieu liquide ionique est de 95 % alors que dans le DMF et le toluène, les conversions sont de 23 et 27 % respectivement. Par ailleurs, l’influence de la nature de l’agent RAFT sur la formation de particules en milieu liquide ionique a été étudiée, voir Figure III.16. En effet, le CPDTC est un agent RAFT qui forme des particules de plus petites tailles et des distributions plus étroites grâce à une chaîne dodécyle qui stabilise la formation de particules. Au contraire, comme le CPBDT ne présente pas la chaîne alkyle, les particules sont moins bien stabilisées, ce qui entraîne la formation de particules dont la distribution de taille est plus large.

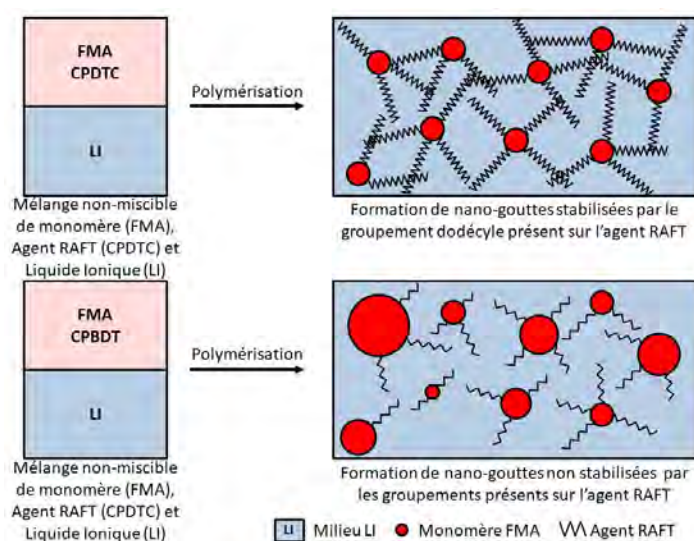


FIGURE III.16 – Représentation schématique de la variation de taille de particules en présence de trithiocarbonate de 2-cyano-2-propyldodécyle (CPDTC) (a) ou benzodithioate de 2-cyano-2-propyle (CPBDT) (b) en tant qu'agent RAFT pour la polymérisation en émulsion de méthacrylate de furfural en milieu liquide ionique

Dans la thèse de Biao Zhang réalisée à l'IMP, la stabilité de l'agent RAFT trithiocarbonate (TTC) synthétisé a été étudiée dans différents milieux liquides ioniques à base imidazolium tels que : le chlorure de 1-allyl-3-méthylimidazolium (AMIMCl), le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMCl) et le méthylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIMMP), à 70 °C (Figure III.17A).²⁰

Dans l'EMIMMP (présenté dans la Figure III.17A), une consommation totale de l'agent RAFT est observée après 6 h. Dans l'AMIMCl et le BMIMCl en revanche, la dégradation de l'EMP est beaucoup plus lente puisqu'une diminution du rapport $[TTC]/[TTC]_0$ de 15 % et 5 % est observée après 24 h respectivement dans l'AMIMCl et le BMIMCl.

Comme les trois liquides ioniques utilisés possèdent le même cation (imidazolium), la dégradation de l'agent de transfert semble être liée à la nature de l'anion. Ainsi, une dégradation lente est associée à l'anion chlorure alors qu'une dégradation rapide est le fait de l'anion phosphonate. Au final, c'est le BMIMCl qui conduit à la meilleure stabilité à 70 °C de l'agent RAFT EMP.

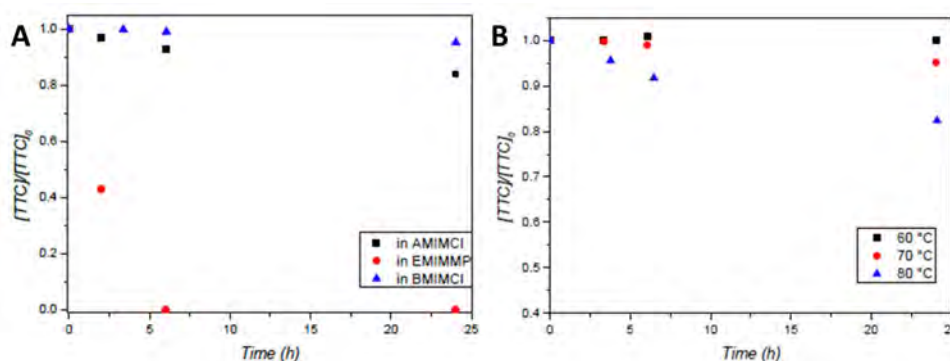


FIGURE III.17 – A) Influence de la nature du liquide ionique sur la stabilité de l'EMP suivie par RMN ^1H dans le DMSO (50 mg par gramme de liquide ionique) à 70 °C.²⁰ **B)** Influence de la température sur la stabilité de l'EMP à 60, 70 et 80 °C (50 mg/g de BMIMCl) décrit dans la thèse de Biao Zhang.²⁰

L'effet de la température sur la stabilité de l'EMP dans le BMIMCl a aussi été étudié (voir Figure III.17B). Ainsi, aucune dégradation de l'EMP n'est observée à 60 °C alors qu'elle intervient à plus haute température et qu'elle est d'autant plus significative que la température est élevée : à 70 et 80 °C, il y a respectivement 5 et 21 % de dégradation après 24 h.

Pour tenir compte de ces travaux, nous avons donc limité la température de polymérisation à 70 °C afin d'éviter la dégradation de l'EMP et de pouvoir étudier la polymérisation RAFT du monomère liquide ionique ADEIBr.

3.2 Synthèse et caractérisation de l'homopolymère poly(ADEIBr)

La polymérisation de ADEIBr a été étudiée dans le BMIMCl en présence d'EMP en tant qu'agent de transfert RAFT et du 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACPA) en tant qu'amorceur selon les rapports molaires ($[\text{ADEIBr}] = 1,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ (40 %_m); $[\text{ADEIBr}] : [\text{EMP}] : [\text{ACPA}]$ de 100 : 1 : 0,1, voir Figure III.18).

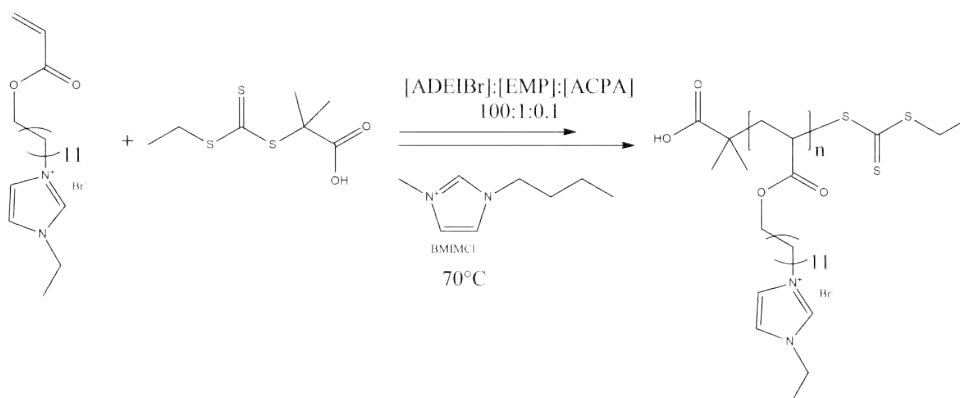


FIGURE III.18 – Polymérisation RAFT du monomère ADEIBr dans le BMIMCl.

3.2.1 Suivi cinétique de l'homopolymérisation

Le suivi cinétique de la polymérisation a été mené en réalisant des prélèvements à des intervalles réguliers, chaque échantillon étant ensuite analysé par RMN ^1H . En effet, l'évaluation de la conversion en monomère est obtenue par la comparaison de l'intensité des signaux des protons vinyliques en RMN ^1H observés à 5,90 et 6,30 ppm et ceux du proton d à 1,45 ppm (Annexe B.18). Le calcul de la conversion en monomère ADEIBr est donné par l'équation suivante :

$$\text{Conversion}(t = x) = \frac{I_{t=0}^{a,b} - I_{t=x}^{a,b}}{I_{t=0}^{a,b}}$$

Équation 1 : Calcul de la conversion de la polymérisation de ADEIBr à $t = x$.

Nous avons porté sur la Figure III.19 la conversion en fonction du temps. On observe qu'il n'y a pas de période d'induction et que la conversion croît avec le temps de polymérisation pour atteindre 80 % après 250 min. De plus, la croissance linéaire de $\ln(1/(1-\text{conversion}))$ en fonction du temps indique que la concentration en radicaux est constante pendant la polymérisation.

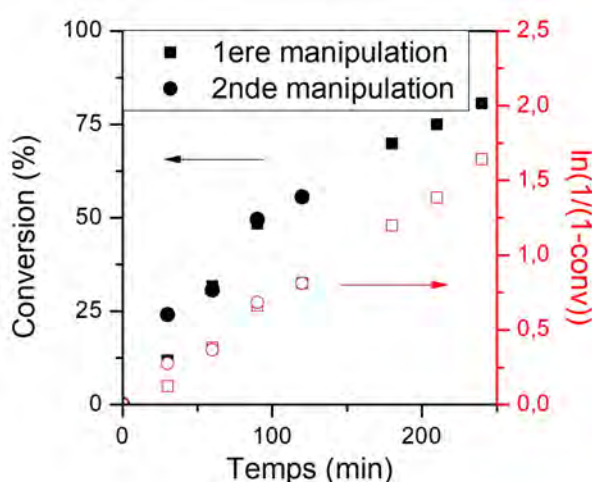


FIGURE III.19 – Suivi cinétique de la polymérisation RAFT du monomère liquide ionique ADEIBr à 70 °C en milieu liquide ionique BMIMCl (○ 1^{ère} polymérisation et □ 2^{ème} polymérisation, les symboles ouverts correspondent au $\ln(1/(1-\text{conv}))$ et les symboles fermés à la conversion) (rapports molaires [ADEIBr] : [CTA] : [ACPA] de 100 : 1 : 0,1).

3.2.2 Calcul du degré de polymérisation moyen en nombre du poly(ADEIBr)

Le degré de polymérisation du poly(ADEIBr) a été évalué à partir de l’analyse RMN ^1H selon deux méthodes. Tout d’abord, le degré de polymérisation moyen en nombre théorique DP^{th} a été calculé à partir de la conversion en monomère, elle-même déterminée en comparant les intégrales des pics situés entre 5,90 et 6,30 ppm correspondant aux fonctions acrylate (consommées en cours de polymérisation) à celles de pics invariants en cours de polymérisation (les deux protons d situés à 1,45 ppm) comme décrit dans l’équation suivante :

$$DP^{\text{th}} = \text{Conversion} \times \frac{[\text{Monomère}]_0}{[\text{CTA}]_0}$$

$$DP^{\text{th}} = \frac{(1 - (I_{\text{acrylates}}))/3}{I_1/2} \times \frac{[\text{Monomère}]_0}{[\text{CTA}]_0}$$

Équation 2 : Calcul du degré de polymérisation en nombre du poly(ADEIBr).

$I_{\text{acrylates}}$ correspond à l’intégrale des trois protons des pics **a** et **b** mesurés en RMN ^1H ,

I_1 correspond à l’intégrale du pic **d** pour deux protons CH_2 mesurés en RMN ^1H ,

$[\text{Monomère}]_0$ correspond à la concentration de monomère à $t = 0$ de la polymérisation,

$[\text{CTA}]_0$ correspond à la concentration d’agent de transfert EMP à $t = 0$ de la polymérisation,

Compte tenu du faible DP visé (inférieur ou égal à 100), il a également été possible de calculer le degré de polymérisation moyen en nombre expérimental DP_{RMN} en comparant l'intégration du pic m correspondant à des protons localisés en bout de chaîne (issus du CTA EMP) à celles des protons d liés à des protons de l'unité de répétition du polymère (voir Figure III.20 et Figure III.21).

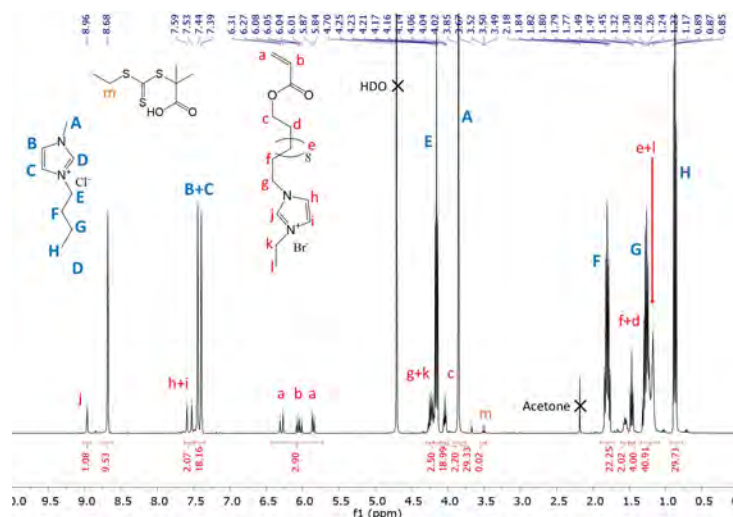


FIGURE III.20 – Spectre RMN 1H du milieu réactionnel issu de la polymérisation RAFT de l'ADEIBr dans le D_2O à 25 °C (rapports molaires [ADEIBr] : [EMP] : [ACPA] de 100 : 1 : 0,1) à $t = 0$ min.

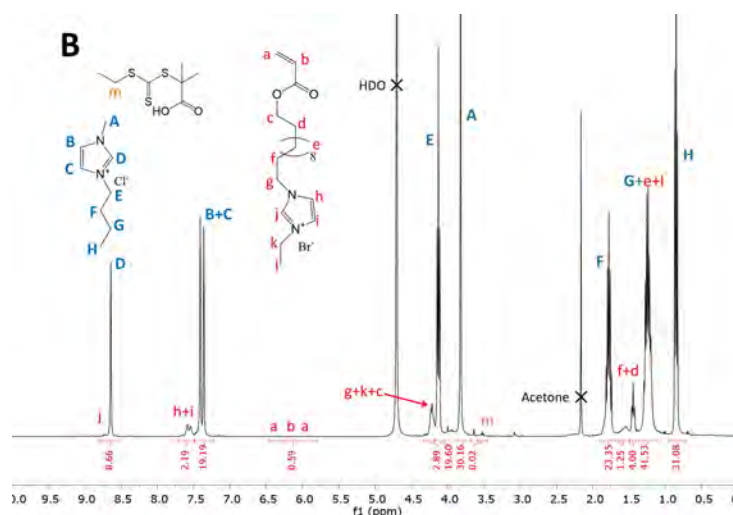


FIGURE III.21 – Spectre RMN 1H du milieu réactionnel issu de la polymérisation RAFT de l'ADEIBr dans le D_2O à 25 °C (rapports molaires [ADEIBr] : [EMP] : [ACPA] de 100 : 1 : 0,1) à $t = 180$ min.

L'homopolymère est ensuite purifié par dialyse (MW-cut off = 50 kDa) pendant 5 jours suivie d'une étape de lyophilisation. Après purification, nous avons évalué le degré de polymérisation moyen en nombre DP_{RMN} par analyse RMN 1H du poly(ADEIBr) (Figure III.22).

L'intégrale du proton **m** comparée à celle du proton **d** de référence, présentées sur la Figure III.22 permet d'en déduire un DP_{RMN} de 70 avec un DP^{th} de 81.

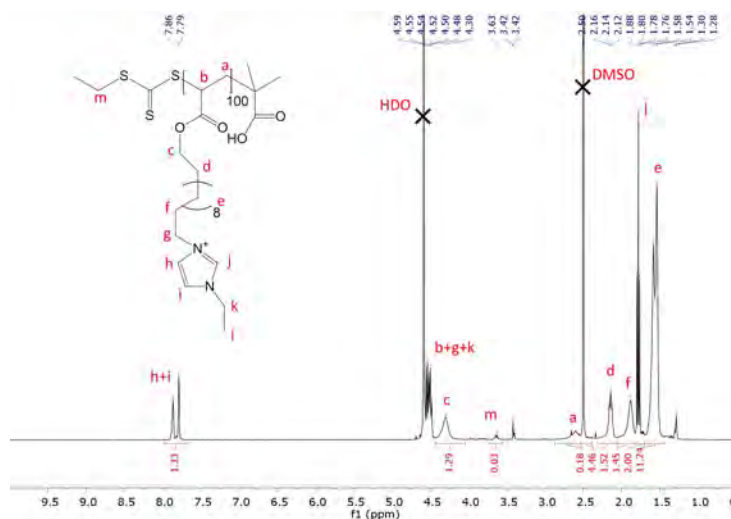


FIGURE III.22 – RMN 1H de l'homopolymère poly(ADEIBr) purifié dans le DMSO- d_6 à 25 °C (rapports molaires [ADEIBr] : [EMP] : [ACPA] de 100 : 1 : 0,1).

3.2.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES) du poly(ADEIBr)

Afin de vérifier que les masses molaires des chaînes polymères liquides ioniques (PILs) augmentent avec la conversion en monomère, les échantillons prélevés (pour le suivi cinétique) ont été analysés par CES. Les PILs étant généralement difficilement caractérisables en CES dans les solvants conventionnels, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Nulwala *et al.* qui ont montré qu'il était possible d'analyser les PILs dans le DMF + LiTFSI à des concentrations comprises entre 1 g/L et 5 g/L après échange ionique (anion bromure remplacé par l'ion bistriflimide TFSI⁻ pour rendre le polymère soluble dans ce solvant).³⁷

On observe que les signaux des PILs sont tous parfaitement symétriques et que plus le taux de conversion est élevé, plus le volume d'élution est faible ce qui reflète une augmentation des masses molaires. Enfin, les masses molaires sont estimées au moyen d'une courbe de calibration établie à l'aide d'étalons de polystyrène.

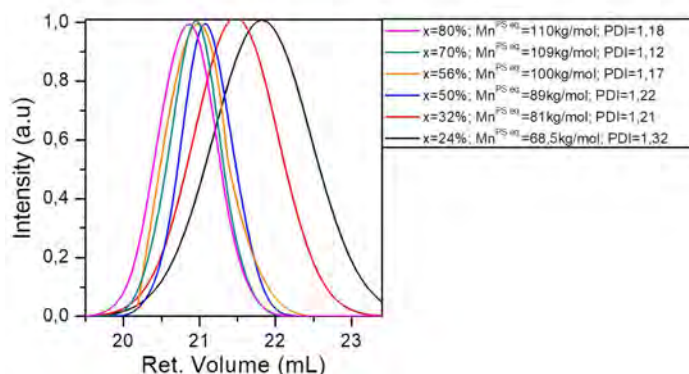


FIGURE III.23 – Chromatogramme du poly(ADEIBr) après échange ionique dans le DMF;LiTFSI (Les masses molaires sont calculées et données en équivalents polystyrène).

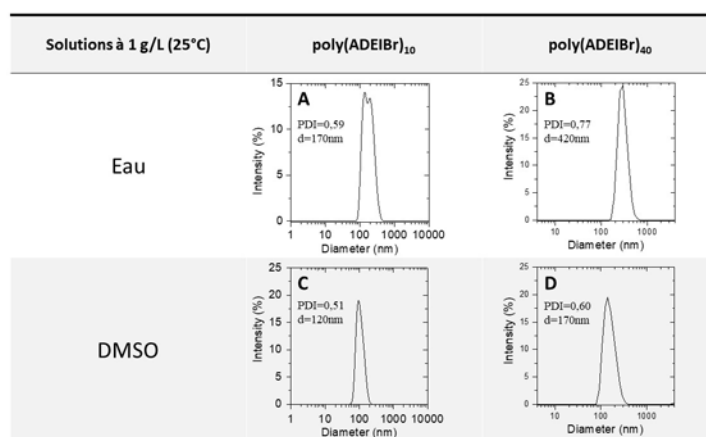
Par ailleurs, la dispersité des polymères PILs diminue lorsque la conversion en monomère augmente ($\mathcal{D} = 1,32$ pour $x = 24 \%$ et $\mathcal{D} = 1,18$ pour $x = 80 \%$). Cela montre que les chaînes polymères viennent à croître de manière uniforme.

Au final, ces résultats suggèrent que la polymérisation du monomère ADEIBr dans le BMIMCl en présence d'EMP revêt un caractère contrôlé en milieu liquide ionique BMIMCl. Une extension de chaîne aurait pu être réalisée dans ce solvant pour vérifier la capacité de l'agent de transfert à réamorcer dans ce solvant. Cette extension de chaîne a été prouvée dans l'eau (cf. Chapitre 4 avec notamment l'utilisation du NIPAAm).

3.2.4 Analyse de Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) de l’homopolymère poly(ADEIBr)

Nous avons étudié le comportement des homopolymères synthétisés ($DP = 10$ ou 40) dans l’eau ainsi que dans le DMSO. La dissolution des PILs a été réalisée à température ambiante sous agitation pendant 15 h (Tableau III.6).

Tableau III.6 – DLS des homopolymères poly(ADEIBr)₁₀ et poly(ADEIBr)₄₀ à 1 g/L dans l’eau (A et B) ou dans le DMSO (C et D) à 25 °C.



Les résultats décrits dans le Tableau III.6 pour les solutions aqueuses montrent la présence d’un signal autour de 200 nm. Pour les solutions dans le DMSO, ce signal est aux alentours de 100 nm. Ces signaux semblent indiquer que les PILs synthétisés s’auto-assemblent dans l’eau et dans le DMSO.

La propension des PILs à s’auto-assembler en milieu aqueux (et organique) est probablement liée au caractère amphiphile des groupements pendants constitués d’une longue chaîne alkyle et d’une extrémité ionique imidazolium. Ceci est en accord avec les résultats publiés par Yuan *et al.* qui ont décrit la formation de nanoparticules sur des polymères présentant de tels groupements (Figure III.24).³⁸

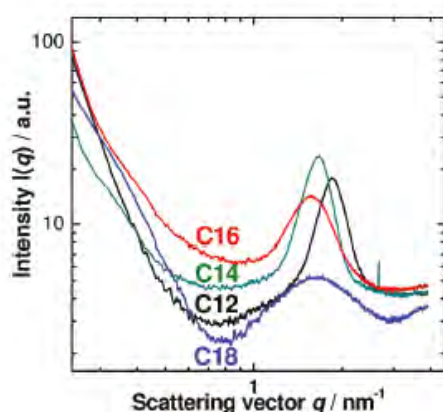


FIGURE III.24 – Analyse de diffusion aux petits angles de rayons-X de poly(liquide ionique) à base imidazolium auto-assemblés en nanoparticules possédant des tailles de chaînes aliphatiques allant de C12 à C18, extrait de l'article de Yuan *et al.*³⁸

Il est possible de conclure que la polymérisation RAFT du monomère ADEIBr en présence d'EMP en tant qu'agent de transfert est possible en milieu liquide ionique BMIMCl. Il est envisageable de procéder à la synthèse par méthode “grafting from” dans le BMIMCl puisqu'il s'agit à la fois d'un bon solvant pour le guar et comme d'un milieu réactionnel adapté pour réaliser la polymérisation.

4. Synthèse de guar greffés poly(ADEIBr)

Comme indiqué précédemment, la synthèse de guar-g-poly(ADEIBr) est réalisée selon le procédé “grafting from” qui nécessite que le guar soit porteur de groupements trithiocarbonates (type EMP) permettant une croissance contrôlée des greffons PIL. Après modification, le guar devient donc un macroagent de transfert appelé guar-mCTA. La première partie de ce paragraphe consiste à décrire la stratégie de modification du guar par estérification et à caractériser les guar-mCTA obtenus. Ensuite, le greffage par polymérisation de l’ADEIBr sur les dérivés de guar modifiés en milieu BMIMCl est abordé. Enfin, les propriétés thermiques et le comportement en milieu aqueux des copolymères greffés guar-g-poly(ADEIBr) obtenus sont étudiés.

4.1 Synthèse du macroagent de transfert : guar-mCTA

L’agent RAFT a été introduit de façon covalente sur les chaînes de guar par réaction d’estérification entre les fonctions hydroxyle du guar selon une méthode déjà appliquée au laboratoire.³⁹ Elle consiste à activer l’EMP sous forme de chlorure d’acyle puis à réaliser l’estérification du guar.

4.1.1 Estérification du guar par l’EMP-Cl

Les conditions de greffage sont adaptées des travaux de Biao Zhang. Dans une étape préalable au greffage, nous avons procédé à l’activation de l’acide carboxylique porté par l’agent de transfert RAFT S-éthyl-S''-(R,R''-diméthyl-R''-acide acétique) trithiocarbonate (EMP) (1) en présence de chlorure d’oxalyle (2).

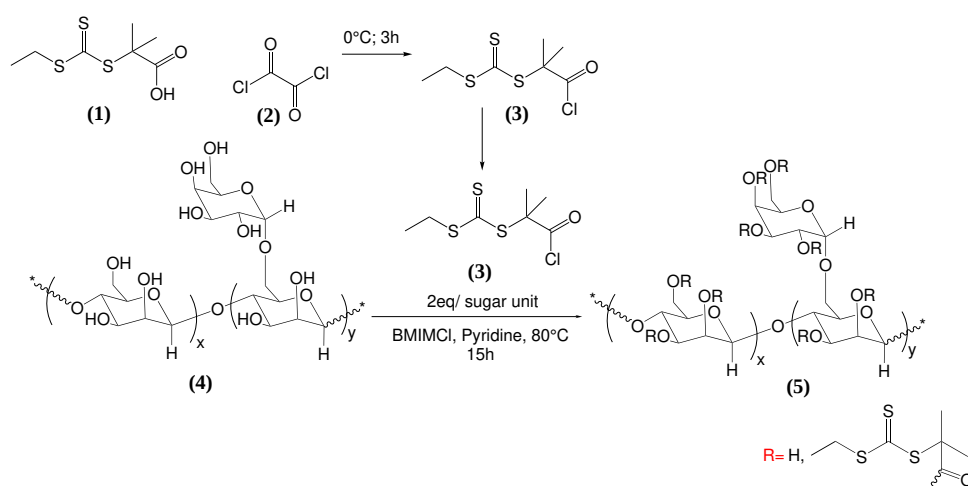


FIGURE III.25 – Schéma réactionnel de l’activation de l’agent de transfert S-éthyl-S''-(R,R''-diméthyl-R''-acide acétique) trithiocarbonate (EMP) (1) en présence de chlorure d’oxalyle (2) pour former l’EMP-Cl (3) et modifier ensuite le guar (4) en guar-mCTA (5) dans le BMIMCl en présence de pyridine à 80 °C pendant 2 h.

Le produit a ensuite été analysé par spectroscopie IR et la Figure III.26 représente les spectres du guar natif et du guar après réaction. On observe l'apparition d'un pic d'absorbance à 1731 cm^{-1} qui est caractéristique des groupements carbonyle $\nu(\text{C=O})$ sur la courbe après réaction (courbe (a)). Un pic à 1253 cm^{-1} apparaît également. Il correspond à la bande d'élongation de la liaison O-C-O des liaisons ester. La présence de ces deux pics suggère le succès de la réaction d'estérification.

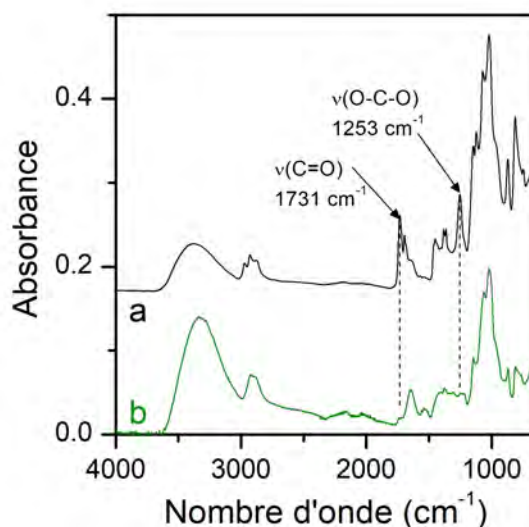


FIGURE III.26 – Analyse par spectroscopie IR-ATR du guar-mCTA (a) et du guar natif (b).

La stabilité thermique du guar-mCTA a été étudiée par ATG, et comparée à celle du guar natif. Sur la Figure III.27, on observe que le spectrogramme ATG (courbe (a)) du guar-mCTA présente une première perte de poids de 2,4 % environ, probablement liée à l'évaporation d'eau puis, deux maxima de perte de poids à 221 °C (T_{deg}^1) et 270 °C (T_{deg}^2) qui sont associées à des processus de dégradation. En comparaison, le guar de référence (courbe (b)) ne présente qu'un processus de dégradation à $T_{deg}^3 = 302$ °C. Cette dernière valeur étant proche de T_{deg}^2 , on peut émettre l'hypothèse que la première dégradation T_{deg}^1 résulte de la dégradation de l'agent RAFT. Enfin, on note que les taux de résidus à 375 °C sont similaires pour le guar-mCTA et le guar natif.

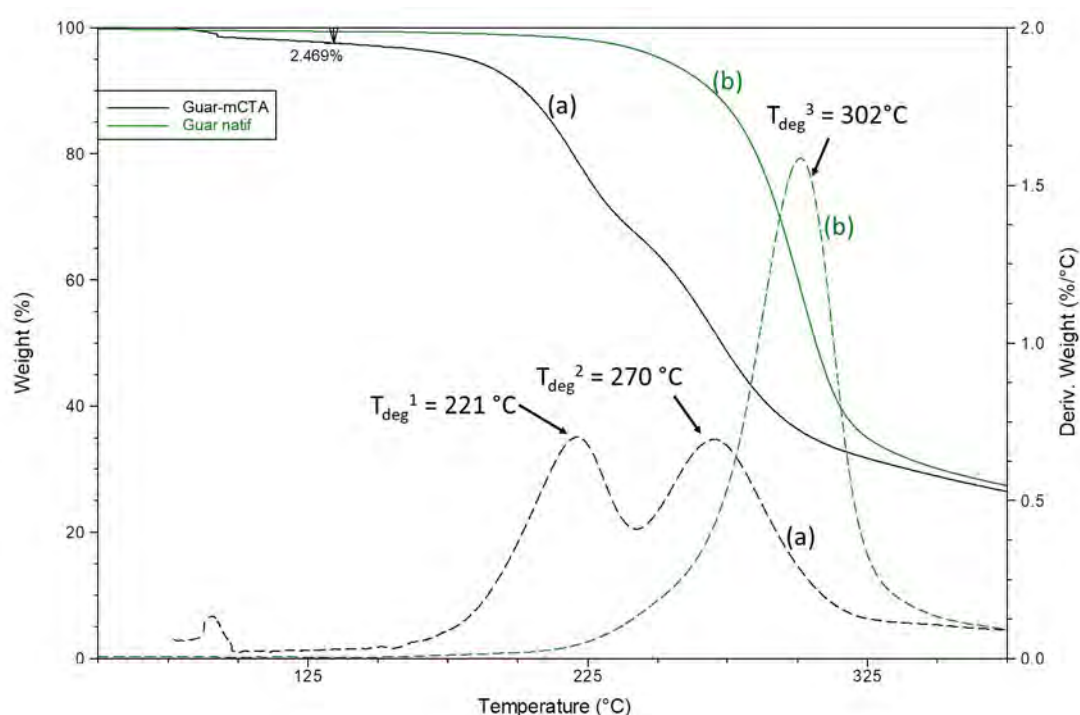


FIGURE III.27 – Analyse thermogravimétrique du guar-mCTA (a, noir) et natif (b, vert).

4.1.2 Acétylation et caractérisation structurale du guar-mCTA

Les analyses IR et ATG suggèrent que le greffage de l'EMP a eu lieu. Cependant, elles ne permettent pas de remonter à la structure du produit obtenu. Pour cela, on doit utiliser l'analyse RMN. Or, cette analyse nécessite une mise en solution préalable du guar modifié ce qui n'est malheureusement pas possible puisqu'il est insoluble en solution aqueuse ou dans tous les solvants deutérés conventionnels. Pour contourner cette limitation, nous avons proposé d'acétyler toutes les fonctions hydroxyle résiduelles pour obtenir un produit soluble dans le DMSO, comme démontré précédemment par notre équipe (Figure III.28).³⁹

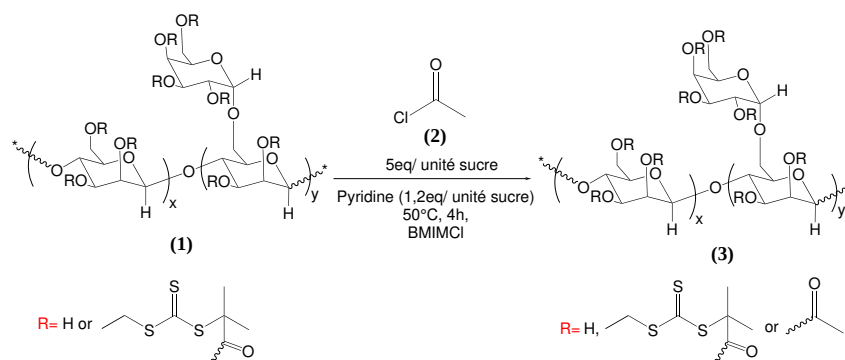


FIGURE III.28 – Schéma réactionnel de la modification du guar par un chlorure d'acétyl dans le BMIMCl à 50 °C pendant 4 h.

Une analyse par spectroscopie FTIR a été réalisée afin de confirmer l'acétylation du guar-mCTA (Figure III.29). En plus des bandes caractéristiques du guar, le spectre du guar-mCTA se distingue par une diminution significative de l'intensité de la bande correspondant aux fonctions hydroxyle $\nu(\text{O-H})$ à 3374 cm^{-1} . Cependant, comme cette bande n'a pas complètement disparue, on peut penser que l'acétylation du polymère est incomplète ou que le produit analysé contient de l'eau résiduelle provenant de la purification du guar-mCTA acétylé. D'autre part, l'apparition d'un pic à 1736 cm^{-1} correspondant à la fréquence d'absorption de la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupement ester greffé, différent de celui du guar-mCTA non acétylé présent à 1731 cm^{-1} , permet de confirmer que l'acétylation s'est bien déroulée.

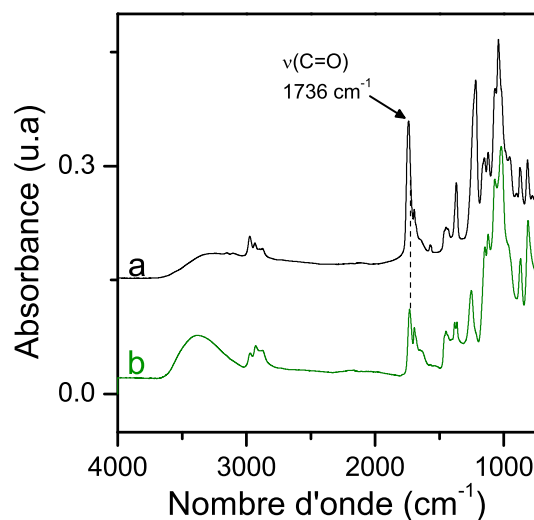


FIGURE III.29 – Spectroscopie IR-ATR du guar-mCTA acétylé (a, noir) et du guar-mCTA (b, vert).

L'acétylation du guar-mCTA ayant pu être vérifiée par analyse FTIR, on cherche à déterminer le degré de substitution (en EMP) par spectroscopie RMN ^1H .

L'analyse est effectuée dans le DMSO- d_6 , à 70 °C (voir spectre RMN ^1H reporté Figure III.30). Le spectre du guar-mCTA acétylé présente, comme attendu, les signaux caractéristiques, bien définis et visibles, des protons du guar entre 3,5 et 5,5 ppm. On observe également un pic à 2,0 ppm qui correspond à la signature des protons acétate, ce qui confirme l'acétylation. La multiplicité du pic indique aussi que la réaction d'acétylation s'est produite indistinctement sur toutes les fonctions hydroxyle, c'est-à-dire aussi bien sur les alcools primaires que sur les alcools secondaires du guar. Le groupement EMP est aussi détecté avec les pics mesurés à 1,29, 1,67 et 3,31 ppm. Enfin, aucune trace de BMIMCl (entre 1 et 2 ppm ou vers 7 ppm) n'est observée sur le spectre.

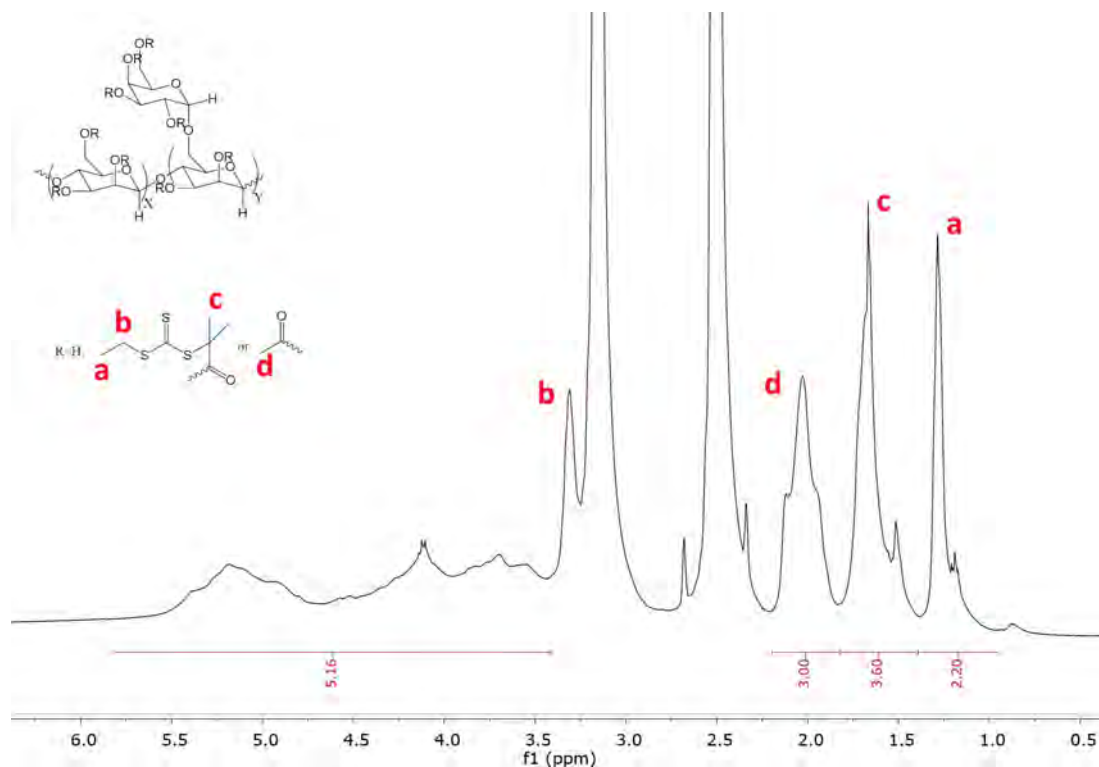


FIGURE III.30 – RMN ^1H du guar modifié par EMP-Cl et acétylé (DMSO- d_6 à 70 °C).

Afin de confirmer que le groupement CTA a bien été greffé par liaison covalente et non par liaison physique, une expérience témoin a été réalisée. Elle se base sur l'utilisation d'EMP (et non pas d'EMP-Cl) en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour la réaction d'estérification. Le produit résultant a été précipité et lavé selon le même protocole. L'analyse de ce produit par FTIR (Figure III.31) confirme l'absence de pics à 1253 et 1731 cm^{-1} caractéristiques de la présence d'EMP. En conclusion, nous avons bien greffé l'EMP de façon covalente sur le guar par estérification et les étapes de purification permettent d'éliminer les molécules d'agent de transfert libres.

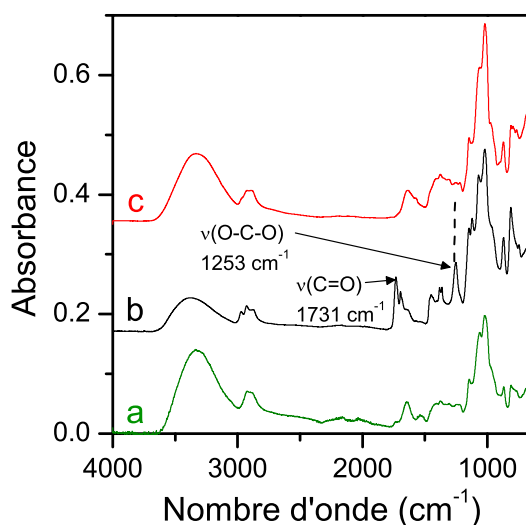


FIGURE III.31 – Analyse par spectroscopie IR-ATR du guar natif (a), modifié par EMP-Cl (b) et de l'expérience témoin (c).

Suite à cette analyse, l'échantillon purifié provenant de la réaction témoin a été acétylé selon les mêmes conditions réactionnelles décrites précédemment et analysé en RMN ^1H (Figure III.32). Comme dans le spectre RMN ^1H précédent, on observe la présence des pics entre 3,30 et 5,2 ppm, caractéristiques des protons du guar qui ne sont pas impactés par la réaction d'acétylation. D'autre part, la présence d'un pic multiplet à 2,03 ppm indique la présence d'acétate et confirme l'acétylation. De plus, aucun pic signature de l'EMP n'est observable sur le spectre (b), ce qui est en accord avec l'analyse IR et confirme que les conditions expérimentales utilisées pour l'estérification permettent de greffer par liaison covalente un groupement EMP le long du guar.

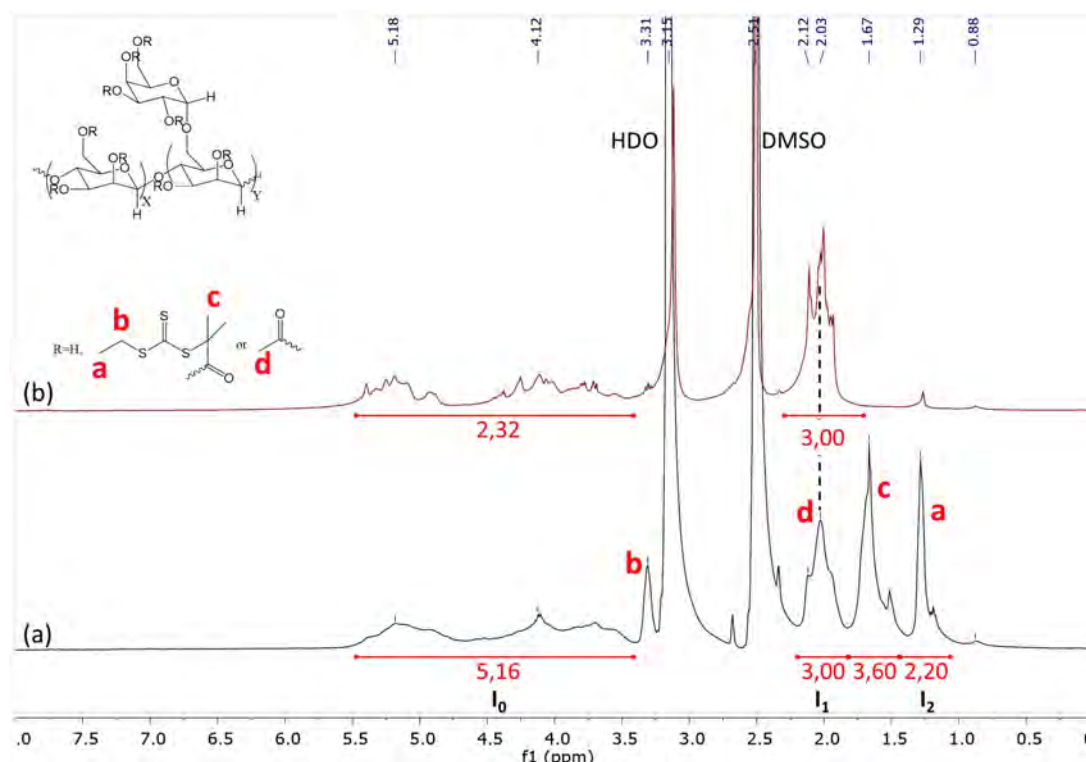


FIGURE III.32 – RMN ^1H du guar-mCTA acétylé (a) ou guar acétylé issu de l’expérience témoin (b) dans le DMSO- d_6 à 70 °C.

Le degré de substitution (DS) se définit par le nombre moyen de groupements hydroxyle substitués par unité sucre. Pour le guar, il y a en moyenne 3 groupements hydroxyle modifiables par unité sucre. La valeur maximale de DS possible est donc de 3 et correspond à la substitution de la totalité des groupements alcools substitués. Le DS du groupement EMP sur le guar-mCTA acétylé peut être calculé à partir des analyses RMN ^1H .

Dans le cas du guar-mCTA acétylé, le DS_{Total} correspond à la substitution des groupements alcool lors de l’acétylation par le chlorure d’acétyle (DS_{Ac}) et de l’estérification par l’EMP-Cl (DS_{EMP}) soit $DS_{\text{Total}} = DS_{\text{Ac}} + DS_{\text{EMP}}$. Il est possible de déterminer ces valeurs par spectroscopie RMN ^1H en utilisant les intégrales des protons du guar (I_0 , correspondant aux 7 protons présents sur l’unité sucre plus les protons des alcools résiduels n’ayant pas été substitués à savoir : 3- DS^{Total}), des groupements acétate (I_1 , correspondant au CH_3 de l’acétate) et provenant de l’EMP (I_2 , correspondant au groupement méthyle a) selon l’équation suivante :

$$DS_{\text{Total}} = DS_{\text{Ac}} + DS_{\text{EMP}}$$

$$DS_{\text{Total}} = DS_{\text{Ac}} + DS_{\text{Ac}} \cdot \frac{I_2}{2 \cdot I_1}$$

$$DS_{\text{Total}} = \left(\frac{I_1}{3} + \frac{I_2}{6} \right) / \left(\frac{I_0}{7 + (3 - DS)} \right)$$

Équation 3.3 : Calcul du DS total.

Les valeurs de DS_{Total} , DS_{Ac} et DS_{EMP} sont respectivement égales à 2,39, 1,49 et 0,90 en se basant sur les intégrations mesurées sur le spectre présenté en Figure III.32.

Deux autres guar-mCTA (de masse molaire identique et égale à 58000 g/mol) ont été synthétisés selon le même mode opératoire que celui décrit précédemment, mais avec un temps de réaction plus court, 2 h au lieu de 3. Ces réactions ont conduit à des DS_{EMP} similaires : 0,15 et 0,16 respectivement (cf entrées 1 et 2 du Tableau III.7 et RMN 1H du guar-mCTA en Annexe B.19). Ce résultat indique que la synthèse de guar-mCTA est reproductible. Par ailleurs, si on compare avec le premier essai à 3 h (cf. entrée 3 du Tableau III.7), on peut également en déduire que, comme attendu, l’incorporation de l’EMP sur la chaîne de guar augmente lorsque le temps de réaction augmente.

Tableau III.7 – Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de guar-mCTA.

No.	Solvant	n_{EMP-Cl} / $n_{unitesucre}$	$n_{pyridine}$ / $n_{unitesucre}$	Temps de réaction (h)	DS_{EMP}^a	Rendement massique (%)
1	BMIMCl	2/1	1/1	2	0,15	71
2	BMIMCl	2/1	1/1	2	0,16	76
3	BMIMCl	2/1	1/1	3	0,9	85

^a DS calculé selon l’équation 3.3.

4.2 Synthèse de copolymères guar-g-poly(ADEIBr) par “grafting from”

Dans le but d’obtenir divers copolymères greffés guar-g-poly(ADEIBr) par polymérisation RAFT, selon la stratégie “grafting from”, nous avons utilisé deux guar-mCTA de DS_{EMP} différents : 0,9 et 0,15.

Des prélèvements du milieu de polymérisation ont été réalisés à intervalles réguliers et analysés directement par RMN ^1H . Grâce à ces analyses, un suivi de la conversion de la réaction de polymérisation a été effectué en comparant les intégrales des pics vinyliques entre 5,8 et 6,2 ppm à celle du pic **f** de CH_2 de la chaîne alkyle observé à 2 ppm (Annexe B.18).

Pour pouvoir réaliser cette polymérisation, il est nécessaire de déterminer la masse de guar-mCTA à utiliser pour travailler avec un rapport molaire $[\text{ADEIBr}] : [\text{CTA}] : [\text{ACPA}] = 100 : 1 : 0,1$ tout en fixant la masse de monomère à 200 mg. Pour cela, l'équation suivante a été utilisée :

$$n(\text{CTA}) = \frac{m(\text{guar} - m\text{CTA})}{M(\text{guar} - m\text{CTA})}$$

$$n(\text{CTA}) = \frac{m(\text{guar} - m\text{CTA})}{M(\text{backbone}) - 3 + (3 - \text{DS}) + \text{DS} \cdot M(\text{CTA})}$$

$$n(\text{CTA}) = \frac{m(\text{guar} - m\text{CTA})}{159 + (3 - 0,9) + 0,9 \cdot 208}$$

Équation 3.4 : Calcul de la masse de guar-mCTA nécessaire pour la formation de guar-g-poly(ADEIBr) avec un rapport molaire $[\text{ADEIBr}] : [\text{CTA}] : [\text{ACPA}] = 100 : 1 : 0,1$.

$M(\text{backbone})$ correspond à la masse molaire de l'unité de répétition du squelette polysaccharide

DS correspond au degré de substitution du guar-mCTA, dans cet exemple, le DS est égal à 0,9

$m(\text{Guar-mCTA})$ correspond à la masse du guar-mCTA utilisé et $M(\text{guar-mCTA})$ à sa masse molaire

$n(\text{CTA})$ correspond au nombre de mole d'agent de transfert de chaîne

$M(\text{CTA})$ correspond à la masse molaire de l'agent de transfert de chaîne

4.2.2 Étude de la polymérisation de ADEIBr en présence de guar-mCTA

4.2.2.1 Étude de la polymérisation du ADEIBr à partir du guar-mCTA ($\text{DS} = 0,9$)

Deux cinétiques de polymérisation ont tout d'abord été menées dans les conditions décrites précédemment, avec une concentration élevée en monomère : 40 %_m. Tout d'abord, on observe que la conversion après 400 min de polymérisation, est de 77 et 33 % pour l'essai 1 et 2 respectivement. Ces deux valeurs sont très différentes alors que les conditions expérimentales sont identiques. Ainsi, le procédé de polymérisation n'est pas reproductible. Le suivi de ces deux polymérisations (Figure III.34), est illustré en traçant l'évolution du $\ln(1/(1-\text{conversion}))$ en fonction du temps. Les courbes ne sont pas linéaires en fonction du temps ce qui peut être dû à l'introduction d'oxygène à chaque prélèvement réalisé. Il est aussi possible que la polymérisation ne soit pas bien contrôlée, mais ceci est peu probable étant donné que le contrôle de la polymérisation d'ADEIBr en présence d'EMP a été confirmée.

Nous avons associé l'absence de reproductibilité à la viscosité de la solution. En effet, la solution à 40 %_m en monomère étant très visqueuse, il est possible que l'oxygène n'ait pas été totalement éliminé du milieu lors de l'étape de gel-vide-dégel ou bien encore à l'occasion des prélèvements pour le suivi cinétique.

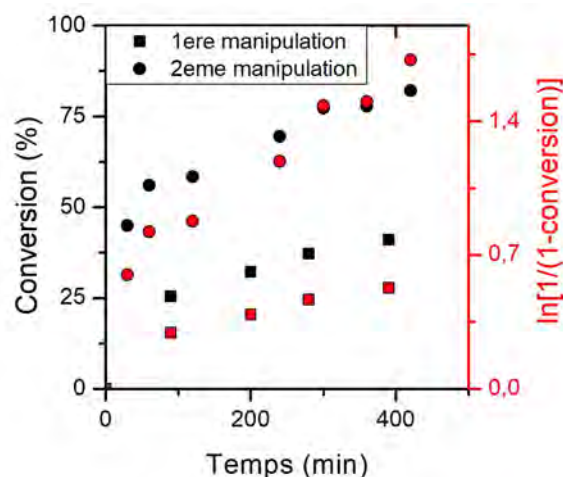


FIGURE III.34 – Suivi de la polymérisation du monomère ADEIBr en présence de guar-mCTA dans BMIMCl à 70 °C avec un rapport molaire de [ADEIBr] : [guar-mCTA] : [ACPA]=[100] : [1] : [0,1] à 40 %_m.

Pour pallier ces différents problèmes, nous avons choisi de réduire la concentration en monomère ADEIBr et de mener les essais à 20 %_m. De plus, pour éviter les apports d'oxygène lors des prélèvements, il nous a semblé judicieux de réaliser plusieurs expériences et de moduler les temps de polymérisation plutôt que de réaliser les prélèvements in situ ce qui peut conduire à une désactivation de la réaction de polymérisation (par introduction d'oxygène).

Des essais de polymérisation du monomère ADEIBr ont été réalisés en présence des deux agents de transfert guar-mCTA (DS = 0,15 et DS = 0,9) dans BMIMCl à 70 °C avec un rapport molaire de [ADEIBr] : [guar-mCTA] : [ACPA] de 100 : 1 : 0,2 et pour deux temps de réaction (20 et 40 minutes). Les résultats sont reportés dans le Tableau III.8. Ils montrent que la conversion en monomère après 20 minutes est très faible (3 et 6 %) suggérant l'existence d'une période d'inhibition. Après 40 minutes de polymérisation à 70 °C, des conversions de l'ordre de 30 et 40 % sont observées. Comme présenté sur le Tableau III.8, ce protocole excluant des prélèvements en cours de polymérisation permet d'obtenir des résultats reproductibles. Les polymères ont été purifiés par dialyse avec des membranes à MWCO = 10 kDa puis caractérisés ensuite par DLS, RMN ¹H, FTIR.

Tableau III.8 – Guars greffés obtenus par polymérisation de ADEIBr en présence d'agents de transfert guar-mCTA (DS=0,15 ou DS=0,9).

No.	Nomenclature	Degré de substitution du guar	Temps (min)	Conversion (%)
1	Guar _{0,15} -g-poly(ADEIBr) ₃	0,15	20	3
2	Guar _{0,15} -g-poly(ADEIBr) ₃₀	0,15	40	30
3	Guar _{0,15} -g-poly(ADEIBr) ₄₀	0,15	40	40
4	Guar _{0,9} -g-poly(ADEIBr) ₆	0,9	20	6
5	Guar _{0,9} -g-poly(ADEIBr) ₂₉	0,9	40	29
6	Guar _{0,9} -g-poly(ADEIBr) ₄₂	0,9	40	42

4.3 Caractérisations structurales des copolymères guar-g-poly(ADEIBr)

La polymérisation du monomère ADEIBr en milieu liquide ionique en présence de guar-mCTA a été validée. Afin de caractériser la structure des copolymères obtenus, nous avons réalisé une étude poussée en RMN avec notamment la mise en œuvre d'une analyse DOSY puis des analyses IR.

4.3.1 Analyse RMN ¹H de guar-g-poly(ADEIBr)

Le copolymère greffé guar-g-poly(ADEIBr)₃₀ a été étudié en RMN ¹H à température ambiante (voir Figure III.35). Comme attendu, on observe les signaux caractéristiques des protons du guar entre 4,5 et 5 ppm et entre 4,0 et 4,5 ppm, correspondant respectivement aux protons anomère et aux autres protons présents sur les unités de répétition du mannose et du galactose. On note aussi la présence de pics à 1,4, 1,7, 2,1 et 4,4 ppm correspondant respectivement aux méthyles de la chaîne alkyle et aux protons du BMIMCl qui est probablement resté adsorbé sur le guar malgré les étapes de purification.

Parallèlement, des pics correspondant aux greffons poly(liquide ionique) sont visibles sur le spectre et sont attribués i) aux protons de la chaîne alkyle située entre l'ester et le groupement imidazolium (pics e, d et f à 1,2, 1,5 et 1,8 ppm respectivement) ii) aux protons **a** du squelette carboné mesurés à 2,2 ppm et iii) aux protons **l** de l'éthyle groupé à l'imidazolium situé à 1,4 ppm. La présence des protons du groupement aromatique imidazolium est notée à 7,5 ppm.

Enfin, le signal du proton **j** n'est pas détecté sur le spectre du fait de son caractère acide qui favorise les échanges entre protons et deutérium de l'eau deutérée. Enfin, le pic **m** à 3,2 ppm est celui des protons CH₂ du groupement agent de transfert trithiocarbonate.

Les mêmes remarques et résultats peuvent être apportés pour les spectres RMN ¹H des autres guar greffés qui sont illustrés en Annexe B.22, B.23, B.24, B.25 et B.26.

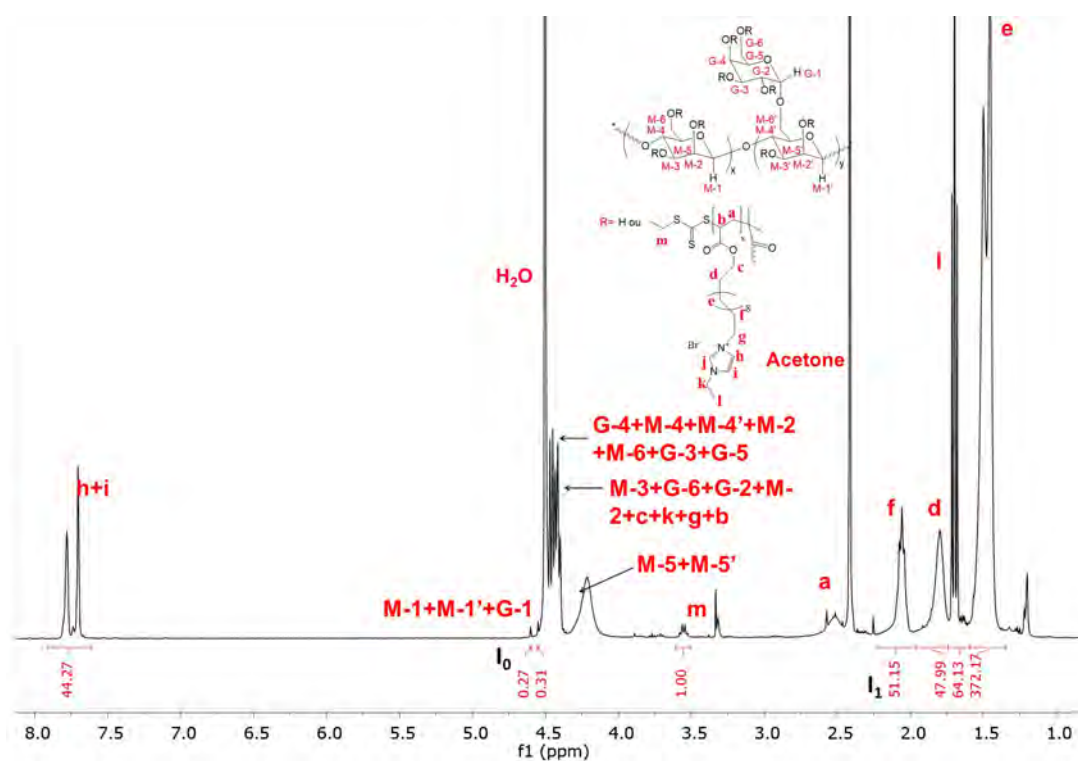


FIGURE III.35 – Analyse RMN ¹H du guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ dans D₂O à 70 °C.

A partir des données RMN, il est possible de mettre en évidence des informations structurales importantes :

- La présence de tous les pics correspondant au motif de répétition dans les proportions attendues indique que la liaison ester n'a pas été hydrolysée pendant le procédé de greffage.
- Calcul d'un degré de polymérisation du greffon poly(liquide ionique).

Le signal **m** des protons CH₂ provenant de l'agent de transfert à 3,2 ppm est observé. Ce pic est intégré et correspond à deux protons situés en bout des chaînes greffées du copolymère. L'intégration du pic **f** correspondant à des protons CH₂ situés sur la chaîne alkyle du poly(liquide ionique) peut être comparée à celle du signal des CH₂ de l'EMP et permet d'en déduire un DP_{PIL}^{RMN} = 26 (pour un DP_s mesuré à partir de la conversion en RMN ¹H de 30).

- Calcul du degré de substitution du greffon poly(liquide ionique) (DS_{PIL}).

Le degré de substitution en greffon de poly(liquide ionique) (DS_{PIL}) sur le guar est obtenu en connaissant la somme des intégrations des protons anomères du guar ($I_0 = 0,83$), la valeur de l'intégration du signal **1** ($I_1 = 51,15$) présent sur le poly(liquide ionique), en considérant que chaque agent de transfert conduit à la formation d'un greffon et en appliquant l'équation suivante :

$$DS_{PIL} = \frac{I_1}{3 \cdot DP_{PIL}^{Conversion\ Acrylate}} \cdot \frac{I_0}{1}$$

$$DS_{PIL} = \frac{51,15}{3 \times 26} \cdot \frac{0,58}{1}$$

$$DS_{PIL} = 1,13$$

Équation 3.5 : Calcul du degré de substitution de poly(ADEIBr) sur les guar-g-poly(ADEIBr).

I_0 correspond à la somme des intégrations des protons anomères soit l'intégration d'un proton anomère présent par unité de répétition

I_1 correspond à l'intégration des protons du squelette de la chaîne de poly(liquide ionique)

$DP_{PIL}^{Conversion\ Acrylate}$ correspond au degré de polymérisation de la chaîne poly(ADEIBr) mesuré précédemment, égal à 26

Cette méthode permet d'en déduire que le DS_{PIL} est égal à 1,13, ce qui est proche bien que plus élevé que le $DS_{EMP} = 0,9$ mesuré précédemment par l'intégration en RMN 1H (Figure III.32). Cette valeur est correcte compte tenu de la précision de la RMN- 1H qui ne peut analyser que la partie des guar greffés dispersés en solution et du rapport signal sur bruit de certains pics qui est relativement faible et entraîne des imprécisions. Ainsi les différentes informations pour tous les guar greffés ont pu être calculées et répertoriées dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 – Informations des guar greffés obtenus par polymérisation de ADEIBr en présence de guar-mCTA ($DS=0,15$ ou $0,9$).

Nomenclature	DS_{EMP}	DS_{PIL}	DP_{PIL}^{RMN}	$DP_{PIL}^{Conversion\ Acrylate}$
Guar _{0,15} -g-poly(ADEIBr) ₃	0,15	0,14	12	3
Guar _{0,15} -g-poly(ADEIBr) ₃₀	0,15	0,05	33	30
Guar _{0,15} -g-poly(ADEIBr) ₄₀	0,15	N.O ^a	25	40
Guar _{0,9} -g-poly(ADEIBr) ₆	0,9	0,86	4	6
Guar _{0,9} -g-poly(ADEIBr) ₃₀	0,9	1,13	25	26
Guar _{0,9} -g-poly(ADEIBr) ₄₀	0,9	N.O	40	42

^a L'intégrale des protons anomères I_0 n'étant pas observable sur les spectres de ces guar greffés, la valeur de DS_{PIL} n'a pas pu être calculée.

Comme attendu, les valeurs calculées de DS et DP sont proches des valeurs théoriques. Ceci permet d'affirmer que le greffage s'est bien déroulé et que les valeurs visées ont bien été obtenues.

4.3.2 Analyse DOSY du guar-g-poly(ADEIBr)

L'analyse DOSY est une méthode que nous avons utilisée pour confirmer le greffage covalent des chaînes de poly(ADEIBr) sur le guar.

Généralités sur la technique DOSY

L'analyse DOSY (Diffusion Ordered SpectroscopY) permet de déterminer l'auto-diffusion des molécules en solution. En RMN, la méthode de diffusion RMN PGSE (Echo de spin à gradient pulsé) permet la mesure de diffusion de molécules. Pour cela, l'équation de Stokes-Einstein permet de traduire la dépendance de la diffusion en fonction de plusieurs grandeurs physiques telles que la température, la viscosité ou encore le rayon hydrodynamique en milieu dilué pour des molécules sphériques :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H}$$

Équation 3.6 : équation de Stokes-Einstein.

k_B correspond à la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

T est la température thermodynamique

η correspond à la viscosité du solvant

r_H correspond au rayon hydrodynamique (considérée pour des molécules sphériques)

Le coefficient de diffusion des molécules dépend aussi de leur concentration en solution. L'équation de diffusion suivante peut être écrite en fonction de la masse molaire et de la concentration :

$$D = K \cdot e^{-kc} \cdot M^{-\alpha}$$

Équation 3.7 : équation de la diffusion en fonction de la masse molaire.

K , k et α sont des paramètres dépendant du type de polymère

c correspond à la concentration en solution

M est la masse molaire

D est le coefficient de diffusion

En RMN à gradients de champs pulsés, la diffusion de la molécule est mesurée en tant qu'entité grâce aux propriétés magnétiques des noyaux d'hydrogène qui la constituent. Lorsqu'un gradient est appliqué, l'intensité du signal (I) mesurée pour chaque noyau de la structure peut s'écrire selon l'équation de Stejskal-Tanner :

$$I = I_0 \cdot e^{-D \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta)/3}$$

Équation 3.8 : équation de Stejskal-Tanner.

I est l'intensité observée

I_0 correspond à l'intensité de référence

D est le coefficient de diffusion

γ est le rapport gyromagnétique du noyaux

g correspond à la force de gradient

δ est la durée de l'impulsion gradient

Δ est le délai de diffusion

En faisant varier la force du gradient, le suivi de l'intensité du signal permet de déterminer pour un signal donné le coefficient de diffusion correspondant. Le coefficient de diffusion des molécules dépend de leur rayon hydrodynamique. Dans les mélanges de différentes entités (molécules ou polymère), celles-ci peuvent être séparées par leur rayon hydrodynamique.

Dans le cas du guar greffé, cette analyse peut ainsi montrer que le poly(ADEIBr) est lié de façon covalente au guar. Des solutions de poly(ADEIBr) de différents DPn (10, 40 et 80) et du guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ (1 g/L dans le D₂O) ont été analysées par RMN DOSY à 25 °C après avoir été laissées pendant 15 h à 70 °C.

Tableau III.10 – poly(ADEIBr) synthétisés et caractérisés.

No.	Références	Mn th (g/mol)	Mn ^{RMN} (g/mol)	Mn(CES) ^{eq PS} (g/mol)	Đ
1	poly(ADEIBr) ₁₀	4 100	4 400	30 200	1,31
2	poly(ADEIBr) ₄₀	16 300	13 800	40 700	1,39
3	poly(ADEIBr) ₈₀	33 100	27 700	72 500	1,45

Ces poly(ADEIBr) ont été synthétisés selon les rapports molaires suivants : [ADEIBr] : [m-CTA] : [ACPA] 10 : 1 : 0,2, 40 : 1 : 0,2 et 100 : 1 : 0,2 à 0,36 mol/L. Les polymérisations ont été réalisées pendant 3 h et les conversions ont été obtenues grâce à l'analyse RMN ¹H (exemple illustré Figure III.36A).

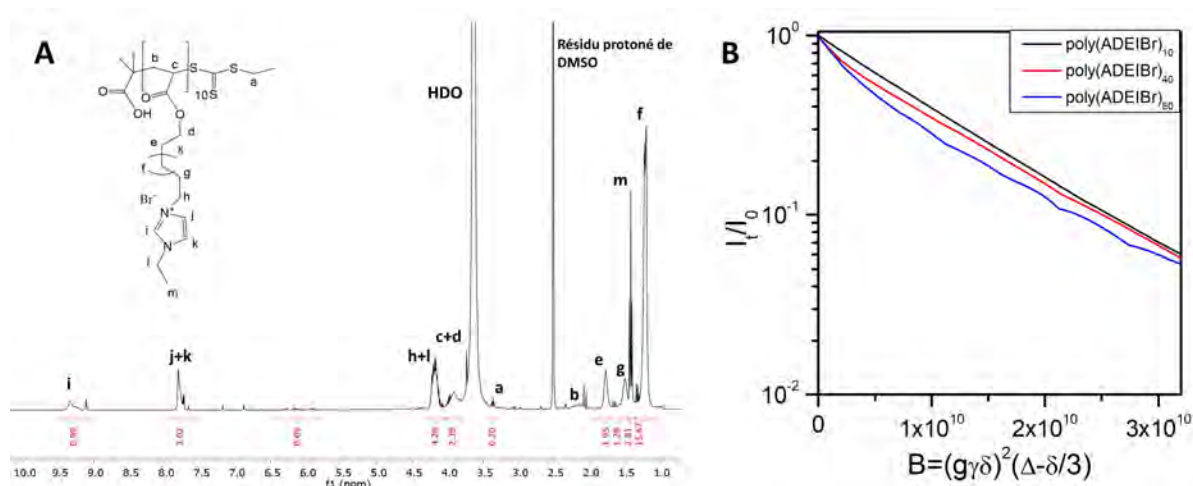


FIGURE III.36 – A) Analyse RMN ^1H du poly(ADEIBr) $_{10}$ dans le DMSO à 25 °C. B) Atténuation du signal entre 1 et 2 ppm avec l’augmentation de la force des gradients pour les poly(liquide ionique)s poly(ADEIBr) $_{10}$, poly(ADEIBr) $_{40}$ et poly(ADEIBr) $_{80}$ à 25 °C.

Sur la Figure III.36A, les pics observés entre 1 et 2 ppm et entre 3,7 et 4,5 ppm correspondent bien à la présence d’une chaîne alkyle de 12 carbones, la chaîne acrylique et le groupement éthyle lié à l’imidazolium. Les pics observés entre 5,7 et 6,5 ppm correspondent aux protons caractéristiques de monomères acrylate résiduels. L’intégrale est de 0,05 et indique que la polymérisation est à 98,5 % de conversion. Un pic à 3,2 ppm est observable et correspond au CH_2 présent sur le groupement trithiocarbonate en bout de greffon. L’intégrale de ce pic comparé à celui du pic e (soit un CH_2 présent sur la chaîne pendante du polymère) permet d’en déduire un $\text{DP}_{\text{RMN}} = 10$ soit un Mn^{RMN} calculé égal à 4,4 kg/mol.

Pour pouvoir suivre l’atténuation du signal, il est nécessaire d’avoir un bon rapport signal/bruit et un signal bien défini et non parasité par la présence d’impuretés ou de résidus de solvant. Pour cela, la zone du spectre choisie pour le suivi est celle entre 1 et 2 ppm. Le suivi de l’atténuation de l’intensité globale du signal entre 1 et 2 ppm est ainsi présenté Figure III.36B.

L’ajustement des décroissances a été réalisé avec une équation de type multi exponentielles à l’aide du module Dynamics Center de Topspin. Pour les trois polymères, le meilleur ajustement a été obtenu avec la contribution de deux coefficients de diffusion. Les valeurs des coefficients de diffusion sont présentées dans le Tableau III.11.

Tableau III.11 – Coefficients de diffusion obtenus par ajustement des décroissances avec deux exponentielles pour les homopolymères poly(ADEIBr) en solution dans le D_2O .

	$D_1(\mu\text{m}^2/\text{s})$	$D_2(\mu\text{m}^2/\text{s})$
poly(ADEIBr)$_{10}$	72	124
poly(ADEIBr)$_{40}$	83	700
poly(ADEIBr)$_{80}$	79	392

Chaque solution d'homopolymère est caractérisée par deux coefficients de diffusion :

- Des valeurs de coefficients de diffusion faibles (D_1) très proches sont obtenues pour des poly(liquide ionique) dont les longueurs de chaîne sont très différentes ; ceci peut être lié à une éventuelle organisation de l'homopolymère en solution, malgré une concentration en solution assez faible (1 g/L). Dans ce cas, le coefficient apparent mesuré peut être celui de chaînes engagées (en échange rapide entre les formes libres et associées) dans des associations en solution. Pour rappel, la présence de poly(ADEIBr) en DLS à 1 g/L n'a pas été détectée. Une éventuelle organisation de l'homopolymère dans l'eau est possible car la structure est légèrement amphiphile.

- Les plus grandes valeurs de coefficient de diffusion (D_2) pourraient être attribuées à des produits d'hydrolyse. Ces produits peuvent être formés lors de la synthèse, lors de l'étape de purification par dialyse, lors de la mise en solution. Les valeurs D_2 des produits hydrolysés varient selon les masses car l'hydrolyse peut dépendre de l'état de conformation et du degré d'association des chaînes dans l'eau.

Pour des contraintes de disponibilité de matière, de faible sensibilité à de telles concentrations et de pureté des produits disponibles, les tentatives d'étude de l'évolution de D en fonction de la concentration (notamment aux très faibles dilutions) n'ont pas abouti à des résultats exploitables.

Les homopolymères ont donc été caractérisés par RMN DOSY où deux contributions ont pu être observées pour les décroissances exponentielles mesurées pour chaque poly(liquide ionique). Il est maintenant possible de les comparer au guar-g-poly(ADEIBr)₃₀ déjà analysé par RMN ^1H (Figure III.35).

De la même manière, pour l'analyse RMN DOSY de guar greffé poly(liquide ionique), la zone mesurée est prise entre 1 et 2 ppm car elle ne contient que des signaux de poly(liquide ionique). La décroissance de l'intensité de l'aire globale de ces signaux est comparée à celles obtenues pour les homopolymères (Figure III.37). Les mêmes observations ont été obtenues pour les spectres analysés à 70 °C (Annexe B.27).

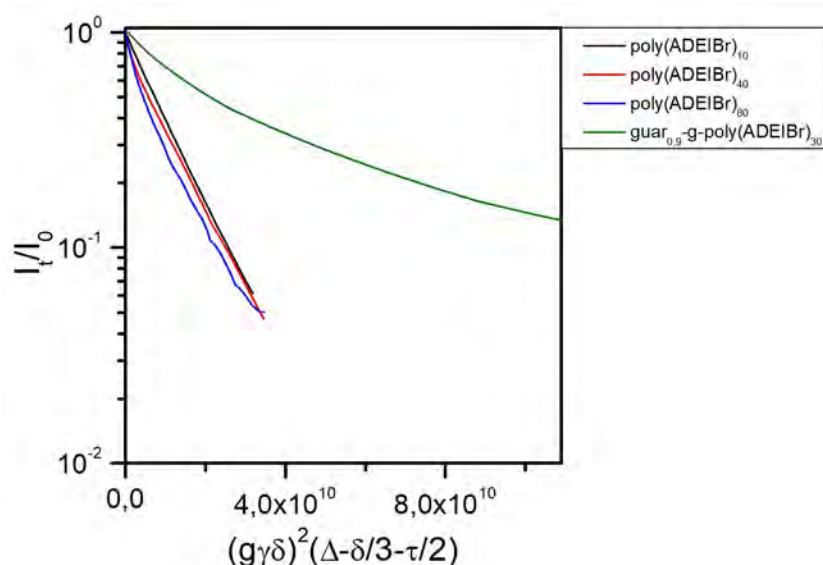


FIGURE III.37 – Atténuation de l'aire du signal entre 1 et 2 ppm en fonction de la force des gradients pour les poly(liquide ionique)s poly(ADEIBr)₁₀, poly(ADEIBr)₄₀, poly(ADEIBr)₈₀ et pour le guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ à 25 °C.

La Figure III.37 présente les décroissances exponentielles des intensités relatives des trois homopolymères, ainsi que la décroissance exponentielle du guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ qui est beaucoup plus lente.

La différence de décroissance entre le copolymère greffé et les homopolymères poly(ADEIBr) met donc en évidence la présence de structures de masses molaires bien plus élevées que celles des PIL de référence dans le cas du guar greffé. A noter que l'étude a été réalisée sur une zone du spectre RMN où il n'y a aucun signal caractéristique du guar. Ainsi, la décroissance du signal est uniquement attribuable à des chaînes de PIL qui diffusent beaucoup plus lentement dans le cas du guar greffé.

Le DP du poly(ADEIBr)₃₀ dans cet échantillon ayant été évalué en RMN à 30, on peut en déduire qu'au moins une fraction du polymère présent est greffé sur le guar puisqu'il diffuse beaucoup plus lentement que ceux utilisés comme référence.

L'ajustement de la courbe de décroissance observée pour le guar avec une multiexponentielle conduit à la détermination de plusieurs coefficients de diffusion apparents dont les valeurs varient de 1 à 285 $\mu\text{m}^2/\text{s}$; ce résultat suggère la présence de polymères libres (non greffés et non éliminés lors de l'étape de purification), ou de produits d'hydrolyse du guar-g-poly(ADEIBr), comme décrit dans la partie DOSY des homopolymères seuls. L'hydrolyse peut se produire à la jonction chimique guar/poly(ADEIBr), ou le long des poly(ADEIBr) latéraux (fonction ester hydrolysable) et rend compte de la dispersité du guar sur lequel le poly(ADEIBr) est greffé (dispersité entre 2 et 3).

Dans le cas du guar greffé, la décroissance devrait donc être ajustée avec une combinaison d'une exponentielle pour le PIL libre (ou plusieurs exponentielles si des produits d'hydrolyse sont observés) et d'une équation prenant en compte la dispersité du guar (distribution de coefficients de diffusion).

Enfin, on peut en déduire que le guar-g-poly(ADEIBr) a bien été synthétisé ; cependant, la présence de poly(ADEIBr) libre est aussi observée dans la solution.

4.3.3 Caractérisations par spectrométrie IR

Les guar-g-poly(ADEIBr) ont été analysés en spectroscopie IR et les spectres ont été comparés au guar-mCTA et au poly(ADEIBr)₄₀ (Annexe B.21). Les spectres des guar greffés sont similaires entre eux. Ainsi, pour plus de clarté, la Figure III.38 présente seulement les guar greffés avec un DP de 40.

La Figure III.38A présente les spectres FTIR du guar greffé (guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₄₀) du macroagent de transfert (guar-mCTA (DS = 0,15)) et de l'homopolymère poly(ADEIBr)₄₀.

La Figure III.38B présente les guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₄₀ qui sont comparés au guar-mCTA (DS = 0,9) et à l'homopolymère poly(ADEIBr)₄₀.

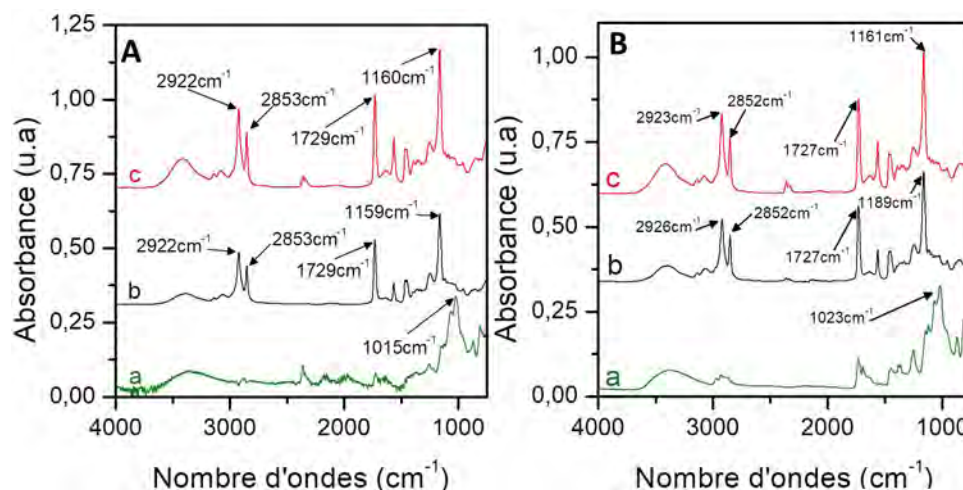


FIGURE III.38 – **A)** Analyse par spectroscopie FTIR du guar-mCTA ($DS_{EMP} = 0,15$) (a, vert), du guar greffé ($DS_{EMP} = 0,15$) avec des greffons de $DP_{PIL}^{Conversion\ Acrylate} = 40$ (b, noir) et de l'homopolymère poly(ADEIBr)₄₀ (c, rouge). **B)** Analyse par spectroscopie FTIR du guar-mCTA ($DS_{EMP} = 0,9$) (a, vert), du guar greffés ($DS_{EMP} = 0,9$) avec des greffons de $DP_{PIL}^{Conversion\ Acrylate} = 40$ (b, noir) et de l'homopolymère poly(ADEIBr)₄₀ (c, rouge).

Les spectres des guar greffés présentent des bandes d'absorption (observés à 1159 cm⁻¹, 1729 cm⁻¹ 2653 et 2922 cm⁻¹ pour la Figure III.38A ; observés à 1189 cm⁻¹, 1727 cm⁻¹ 2852 et 2926 cm⁻¹ pour la Figure III.38B), correspondant à la liaison C-O du guar et à la liaison C-O de l'ester de la chaîne alkyle présente sur les greffons.

Tous ces pics sont d'ailleurs observables sur l'homopolymère poly(ADEIBr). Enfin, plus les DP sont importants et plus la signature de l'homopolymère prédomine sur les signaux des échantillons de guar greffés. Ces éléments confirment la synthèse de guar porteur de greffons poly(ADEIBr).

4.4 Caractérisations physico-chimiques des copolymères greffés

4.4.1 Caractérisations de guar-g-poly(bromure de 1-[2-acryloyl dodécyl]-3-éthyl imidazolium)

4.4.1.1 Analyses thermiques

Le comportement thermique des copolymères de guar greffés de deux DS = 0,15 et 0,9 porteurs de greffons de DP assez proches autour de 40 a été étudié et comparé à l'homopolymère poly(ADEIBr)₄₀ et au guar-mCTA correspondant (Figure III.39).

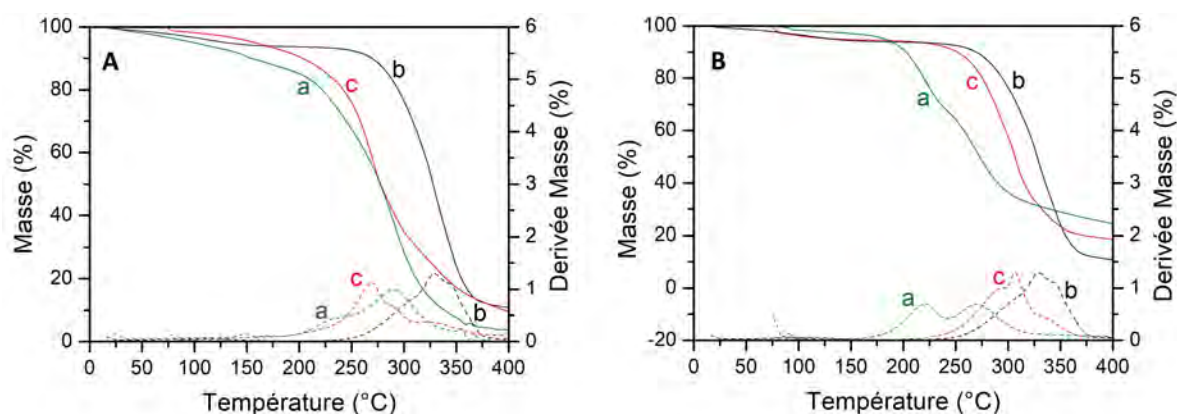


FIGURE III.39 – **A)** Analyse thermogravimétrique de guar-mCTA (DS=0,15) (a, vert), poly(ADEIBr)₄₀ (b, noir) et guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₄₀ (c, rouge). **B)** Analyse thermogravimétrique de guar-mCTA (DS=0,9) (a, vert), poly(ADEIBr)₄₀ (b, noir), guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₄₂ (c, rouge).

Les deux guar-mCTA se dégradent à partir de 150 et 200 °C (10 % de perte de masse) pour le guar-mCTA (DS=0,15) et guar-mCTA (DS=0,9) respectivement. Pour le guar-mCTA (DS=0,15) une première dégradation est mesurée entre 220 et 235 °C. Une seconde dégradation intervient ensuite entre 270 et 290 °C.

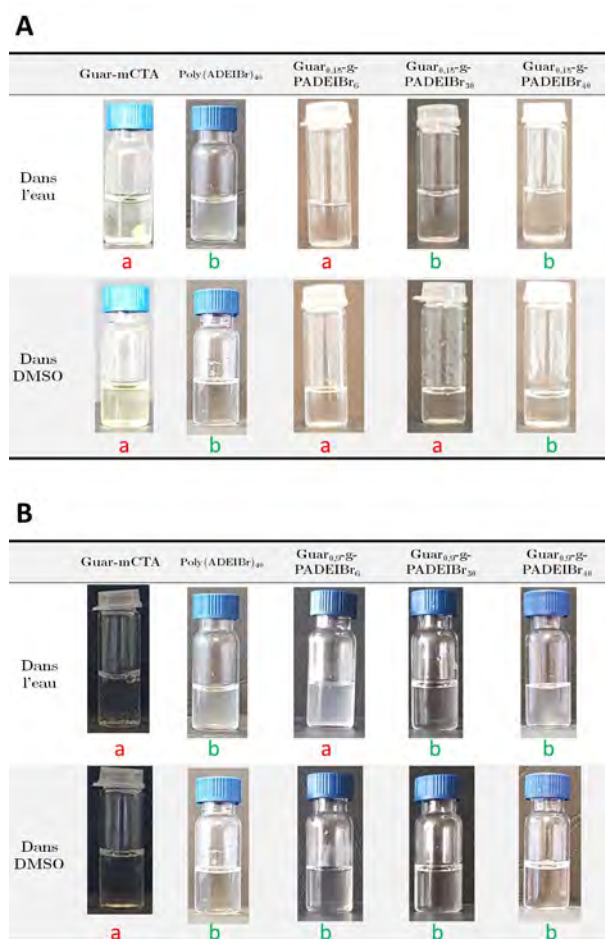
Les températures de dégradations indiquent que les guar-mCTA sont moins stables thermiquement que les guar-g-poly(ADEIBr) et le poly(ADEIBr). Ceci permet d'en déduire que la stabilité thermique des copolymères est influencée par l'ajout de greffon mais pas par le DS, ce qui est attendu.

La dégradation des autres guar greffés avec un DP de 3, 6 ou 40 ont été analysés en Annexe B.20. Il est possible d'en déduire que plus le DP du greffon poly(ADEIBr) augmente, plus la stabilité thermique du guar greffé est importante.

4.4.1.2 Etude du comportement des guar-g-poly(ADEIBr) en solution dans l'eau et le DMSO

Les deux macro-agents de transfert guar-mCTA, l'homopolymère poly(ADEIBr)₄₀ et tous les copolymères greffés ont été introduits à 1 g/L dans de l'eau ou du DMSO et chauffés sous agitation pendant 15 h à 80 °C. Après refroidissement à température ambiante, leur comportement a été évalué selon un critère visuel. Les données de cet essai de solubilité sont reportées dans le Tableau III.12.

Tableau III.12 – A) Observations macroscopiques du guar-mCTA (DS = 0,15), poly(ADEIBr)₄₀, guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₃, guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₃₀, guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₄₀ solubilisé à 1 g/L dans l'eau ou DMSO à 25 °C. **B)** Observations macroscopiques du guar-mCTA (DS = 0,9), poly(ADEIBr)₄₀, guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₆, guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ et guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₄₀ solubilisé à 1 g/L dans l'eau ou DMSO à 25 °C.



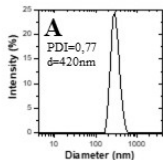
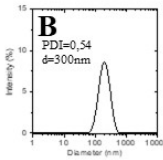
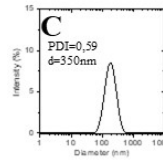
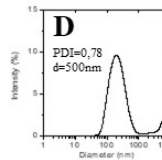
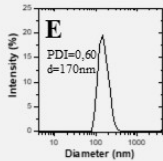
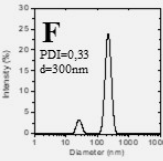
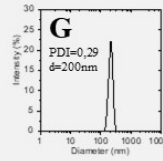
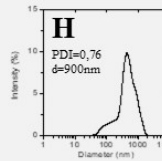
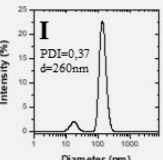
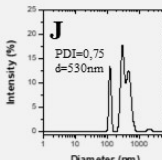
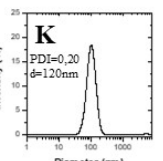
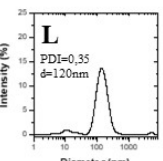
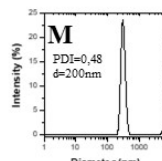
a Correspond à des solutions dans lesquelles un précipité apparaît ou a des solutions turbides

b Correspond à des solutions homogènes et transparentes

On observe que le guar-mCTA (et ceci pour les deux DS) n'est soluble ni dans l'eau ni dans le DMSO. L'homopolymère poly(ADEIBr)₄₀ conduit à une solution transparente dans le DMSO et dans l'eau. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats de DLS présentés dans le Tableau III.6. L'augmentation de la fraction massique en PIL favorise la dissolution du copolymère guar-g-PIL dans l'eau et le DMSO. Pour les valeurs de DP^{PIL} faibles (DP = 3 ou 6), l'introduction des greffons ne permet pas de générer des solutions homogènes dans l'eau même pour les DS les plus élevés. Les échantillons présentant des DS et les DP élevés sont en revanche macroscopiquement solubles dans les deux solvants.

Ces observations peuvent être complétées par des mesures de DLS à 25 °C dans le DMSO ou dans l’eau (Tableau III.6). Pour comparer des distributions de taille observées sur les guar greffés, l’analyse DLS d’homopolymère poly(ADEIBr)₁₀ et poly(ADEIBr)₃₀ est présentée Tableau III.13.

Tableau III.13 – Analyse par diffusion dynamique de la lumière à 1 g/L dans l’eau et le DMSO de poly(ADEIBr)₄₀ (A), guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₃ (B) guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₃₀ (C), guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₄₀ (D), guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ (I) et guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ (J) ou DMSO de poly(ADEIBr)₄₀ (E), guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₃ (F) guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₃₀ (G), Guar_{0,15}-g-poly(ADEIBr)₄₀ (H), guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ (K), guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ (L) et guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₄₀ (M) après filtration (filtre de 1200 nm pour solutions aqueuses et 400 nm pour solutions DMSO).

	Poly(ADEIBr) ₄₀	Guar _{0,15} -g-poly(ADEIBr) ₃	Guar _{0,15} -g-poly(ADEIBr) ₃₀	Guar _{0,15} -g-poly(ADEIBr) ₄₀
Dans l’eau				
Dans DMSO				
		Guar _{0,9} -g-poly(ADEIBr) ₆	Guar _{0,9} -g-poly(ADEIBr) ₃₀	Guar _{0,9} -g-poly(ADEIBr) ₄₀
Dans l’eau		Not soluble		
Dans DMSO				

Les échantillons de guar greffés de DS de 0,15 ne présentent qu'une seule population entre 350 et 500 nm dans l'eau et le DMSO. La taille de cette population ne varie pas avec le DP du greffon PIL. Dans le cas du guar greffé de DS = 0,9, plusieurs populations sont observées dans l'eau. Une population est observée à 100 nm. Les analyses DLS des solutions de guar greffés de DS = 0,9 dans le DMSO ne présentent qu'une seule population à 120 nm pour le guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₆ et guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ et 200 nm pour le guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₄₀. Ceci semble indiquer que les tailles de populations pour les copolymères de guar greffés dans le DMSO augmentent lorsque le DP des greffons augmente.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la synthèse de copolymères guar-g-poly(liquide ionique) par greffage “grafting from” par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT d’un monomère liquide ionique, le bromure de 1-[2-acryloyldodécyl]-3-éthyl imidazolium ou ADEIBr. Le choix du monomère a été motivé par l’objectif d’obtenir des structures finales portant des groupements hydrophiles et l’utilisation du solvant BMMIMCl se justifie par la non-solubilité du guar dans les solvants usuels. Pour ce faire, le guar a préalablement été modifié en macro-agent de transfert guar-mCTA en introduisant une fonction trithiocarbonate par réaction d’estérification entre les fonctions hydroxyle du guar et le S-éthyl-S''-(R,R''-diméthyl-R''-acide acétique) trithio-carbonate (EMP) activé sous forme de chlorure. La réactivité de l’agent de transfert a été validée par une étude sur la polymérisation RAFT de l’ADEIBr, en présence d’EMP et en milieu BMIMCl, qui a montré que la réaction de polymérisation est contrôlée. Un polymère de référence de DP_{RMN} de 70 a été obtenu. Le suivi de la polymérisation avec le guar-mCTA a été plus compliqué car la réaction n’a pas pu être suivie par prélèvement à cause de la viscosité du milieu trop élevée qui favorise l’introduction d’oxygène lors de prélèvements. Plusieurs expériences ont donc été menées en modulant les temps de réaction et le DS du guar-mCTA ($DS = 0,15$ et $DS = 0,9$) ; les structures chimiques des produits obtenus ont été caractérisés par FTIR et RMN. Les résultats montrent que la réaction de polymérisation a bien lieu et qu’elle est reproductible. De plus, ils confirment que le degré de polymérisation des greffons poly(liquide ionique) ou (DP_{PIL}) obtenu est proche des valeurs théoriques attendues et qu’il croît avec le temps de réaction. Une étude RMN DOSY menée sur le guar_{0,9}-g-poly(ADEIBr)₃₀ à 25 °C a apporté la preuve que le greffage du poly(liquide ionique) sur le squelette du guar était covalent. Cependant, l’analyse des coefficients de diffusion suggère aussi la présence concomitante de chaînes de PIL non greffées qui résulteraient de l’hydrolyse de la liaison ester entre la chaîne du guar et le poly(liquide ionique). Enfin, la caractérisation physico-chimiques des guar greffés PIL montre que la stabilité thermique des copolymères dépend de la teneur en PIL mais aussi de la densité de greffage, les copolymères de $DS = 0,9$ étant plus stable que ceux de $DS = 0,15$. De même, la solubilité dans l’eau et le DMSO diffère selon les structures et s’avère être meilleure pour les guar greffés ayant des DS et des DP_{PIL} élevés. L’ensemble de ces données montre qu’il a été possible de préparer, de façon reproductible, de nouveaux matériaux biohybrides portant des greffons liquides ioniques à partir de guar et selon une méthode de greffage type “grafting from” non décrite dans le cas de ces polysaccharides.

5. Partie expérimentale

5.1 Matériel et Méthodes

5.1.1 Matériels

4,4'-Azobis (4-cyanopentanoic acid) (ACPA, $\geq 98\%$), bis(trifluomethylsulfonyl) imide lithium salt (LiTFSi), 2-bromoethanol (95%), 12-bromo-1-dodecanol (99%), triéthylamine (NEt_3 , $\geq 99,5\%$), Chlorure d'acryloyle (97%), 1-methylimidazole (99%), 1-Ethylimidazole (98%), ethanethiol (97%), 1,3,5-trioxane ($\geq 99\%$) disulfure de carbone ($\geq 99,5\%$), aliquat®336, chlorure d'acétyle ($\geq 99\%$), pyridine anhydre ($\geq 99,5\%$), sel de 3-(trimethylsilyl) propionic-2,2,3,3- d_4 de sodium (98%), acétone, chloroforme, hydroxyde de sodium, dichlorométhane, ether diéthylique, acide chlorhydrique, acetonitrile anhydre (99,8%), oxide de deuterium (D_2O), diméthylsulfoxyde- d_6 (DMSO-d_6), chloroforme- d ont été fournis par Aldrich et utilisés tels quels. 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIMCl , $>95\%$ et $>98\%$, $T_f=75^\circ\text{C}$) ont été achetées chez Aldrich puis séchées à 80°C dans une étuve sous vide une nuit avant toute utilisation. Les membranes de dialyses (M_w seuil de rétention des molécules 1000 Da ou 50000 Da selon nécessité) ont été achetées à partir des Laboratoires Spectrum. La gomme de guar (58000 g/mol) a été fournie par Solvay. Le rapport de mannose galactose (M/G) de cet échantillon a été déterminé par spectroscopie RMN ^1H et est égale à 1,33. Avant chaque utilisation, la gomme de guar a été séchée (80°C sous vide une nuit).

5.1.2 Méthodes

Les spectroscopies RMN ^1H et RMN ^{13}C ont été acquises grâce à un spectromètre Bruker AVANCE400 (400MHz) dans le DMSO-d_6 , chloroforme- d , ou le D_2O à 298K ou 343K et référencés à partir du pic de solvant résiduel. Les multiplicités sont reportés comme : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q), multiplet (m).

La spectroscopie DOSY des homopolymères P(ADEIBr)_{10} , P(ADEIBr)_{40} et P(ADEIBr)_{80} ou encore le guar greffé $\text{guar-g-P(ADEIBr)}_{30}$ a été réalisé à 298 K et 343 K grâce à un spectromètre Bruker AVANCE400 (400 MHz) équipé d'une sonde large bande multinoyaux (BBFO+) ou BBIDiff de 5 mm avec un fonctionnement de gradient z fonctionnel à 400,13 MHz pour une observation de ^1H . Les échantillons ont été solubilisés à 80°C toute une nuit dans le $\text{D}_2\text{O}^+\text{TsP-d}_4$ à une concentration de 1 g/L. Les programmes d'impulsion utilisés ont été le *ledbpgppr2s* (Longitudinal Eddy Current Dealy sequence incorporating bipolar gradients) pour les analyses à 25°C et *dstebpgp3s* (pour compenser les effets de convection) pour les analyses à 70°C lors des mesures des coefficients de diffusions. Une pré-saturation pour le programme *ledbpgppr2s* a été réalisée pour supprimer le signal de HDO résiduel.

Les analyses de spectroscopie de masse à haute résolution (HRMS) ont été obtenues par une mesure d'Ionisation par Electrospray (ESI) sur un spectromètre Q-TOF Micromass-Waters Ultima Global.

Les analyses de chromatographie par exclusion stérique (CES) pour les homopolymères ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe connecté à une pompe Viscotek I-MBLMW-3078 (1 mL/min), d'un injecteur manuel Rheodyne 7725i (100 μ L), d'un détecteur réfractomètre Viscotek VE3580 RI, de deux colonnes Viscotek I-MBHMW-3078 et I-MBLMW-3078 de 300 x 7,5 mm (polystyrène/divinylbenzene) chauffées à 50 °C et d'une pré-colonne Viscotek I-GUARD-0478 et DMF/LiTFSI comme éluant. Les échantillons ont été préparés dans le DMF/LiTFSI et filtrés avec des filtres PTFE et des tailles de pore de 0,20 μ m avant les analyses. Les masses molaires ont été déterminées grâce à une calibration de standards poly(styrène) (265 g/mol - 2 700 000 g/mol) en utilisant le logiciel Omnisec pour traiter les résultats.

Avant les analyses CES, les contre-ions des homopolymères ont été échangés avec du bis(trifluorométhyl sulfonyl)imide (TFSI) comme décrit ci-après. L'homopolymère (10 mg) a été dissous dans 1 mL d'eau et un excès de LiTFSI (environ 40 mg dans 1 mL d'eau). Les solutions ont été agitées pendant 1 heure puis l'eau a été éliminée par lyophilisation. L'homopolymère a été ensuite solubilisé dans la solution DMF/LiTFSI (10 mM) et filtré par des membranes de nylon à taille de pore de 0,20 μ m.

La mesure de taille de particule a été réalisée par Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) en utilisant un Zetasizer Malvern par une méthode d'accumulation. Les échantillons ont été testés à 25 °C dans l'eau ou le DMSO à 1 mg/mL après une étape de solubilisation à 80 °C pendant 15 heures puis ensuite filtrés avec un filtre de 450 nm pour les solutions dans le DMSO et 1200 nm pour les solutions dans l'eau. Pour chaque échantillon, 5 analyses ont été réalisées et chaque analyse a été mesurée 5 fois pendant 10 secondes.

Les mesures d'ATG ont été réalisées sur un Appareil Thermogravimétrique TA Q500 sous atmosphère inerte avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Les spectres IR ont été obtenus grâce à un appareil Magna-IR Nicolet 550 avec 32 scans de 500 à 400 cm^{-1} selon une méthode par ATR. Pour les homopolymères et le guar natif, les échantillons ont été séchés préalablement dans une étuve à 60 °C pendant 5 heures avant toute analyse. Pour les guar greffés, ces derniers ont été analysés après purification par dialyse et lyophilisation.

5.2 Synthèses

5.2.1 Synthèse du Bromure de 1-[2-AcryloylDodecyl]-3-Ethyl Imidazolium

5.2.1.0.1 Synthèse de l'acrylate de 12-bromododecyl

Une solution de 10 g (9,96 g ; 0,04 mol) de 12-bromo-1-dodecanol diluée dans 40 mL de tétrahydrofurane anhydre (THF) a été ajoutée progressivement à une solution de 3,65 g (3,6521 g ; 0,04 mol) de chlorure d'acryloyle diluée dans 40 mL de THF anhydre pendant 30 min à 0 °C sous atmosphère d'argon. Après cette addition, le mélange réactionnel a été agité pendant 30 min puis 4,4 g (4,4440 g ; 0,04 mol) de triéthylamine dans 40 mL de THF anhydre a été ajouté au goutte à goutte pendant 60 min à 0 °C. La solution est devenue laiteuse après quelques minutes. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température ambiante puis filtrée. Le filtrat est lavé avec 5x75 mL de solution aqueuse de 2 %_m NaHCO₃ pour éviter la présence d'émulsion pendant le lavage et éliminer le chlorure d'acide non réagit. La solution est ensuite séchée avec du MgSO₄ anhydre préalablement séché à l'étuve à 80 °C pendant au moins 15 heures. La solution séchée est ensuite filtrée et le filtrat est purifié dans une petite colonne (40,10 g) d'alumine neutre dans l'acétonitrile (masse obtenue = 10,43 g ; Rendement = 82 %).

RMN ¹H (400MHz, DMSO, δ) : 1,26 (14H, s, CH₂C₇H₁₄CH₂), 1,61-1,62 (2H, t, CO₂CH₂CH₂), 1,81-1,79 (2H, t, BrCH₂CH₂C₇H₁₄), 3,50-3,51 (2H, t, BrCH₂), 4,09-4,11 (2H, t, CO₂CH₂), 5,90-5,93 (1H, d, CH₂=Ch), 6,14-6,16 (1H, dd, CH₂=CHCO₂), 6,30-6,34 (1H, d, CH₂=CH).

5.2.1.0.2 Synthèse du monomère liquide ionique

Sous atmosphère d'argon, un mélange de 12-bromododécylacrylate (10,43 g ; 0,03 mol) et d'éthylimidazole (3,20 g ; 0,03 mol) dans l'acétonitrile anhydre (75 mL) est maintenu à reflux à 85 °C toute une nuit. La solution passe d'une solution turbide blanche à orange transparente. Puis, l'acétonitrile a été éliminé par évaporateur rotatif à moins de 30 °C. Après élimination du solvant, le liquide visqueux a été purifié par précipitation avec du diéthyl ether froid (gardé à -20 °C au réfrigérateur). Le précipité blanc est filtré et séché à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une masse constante (masse obtenue=10,6 g ; Rendement=95 %).

5.2.2 Synthèse de l'agent RAFT S-ethyl-S''-(R,R''-dimethyl-R''-acetic acid) trithiocarbonate

L'agent RAFT a été synthétisé selon le protocole décrit par Convertine *et al.*⁴⁰ L'éthanethiol (24,8 g, 0,400 mol), de l'acétone (192,8 g, 3,32 mol) et le chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat®336; 6,46 g, 16,0 mmol) ont été mélangés dans un ballon et refroidi à 10 °C sous atmosphère d'azote. Puis, l'hydroxyde de sodium (50 %) (33,6 g, 0,420 mol) a été ajouté pendant 40 min. Le mélange réactionnel est ajouté encore pendant 30 min avant d'ajouter pendant 40 min une solution de disulfure de carbone (30,4 g, 0,400 mol) dans l'acétone (40,6 g, 0,700 mol).

Après 30 min, du chloroforme (48,1 mL, 0,600 mol) a été ajouté, suivi d'une addition au goutte à goutte de solution d'hydroxyde de sodium à 50 % (160,0 g, 2,00 mol) durant 60 min. La réaction est agitée toute une nuit puis l'acétone est éliminée par évaporation rotative. Le résidu est ensuite dissous dans 500 mL d'eau et de l'acide chlorhydrique est ensuite agité vigoureusement à 5-10 °C. La phase aqueuse est ensuite extraite cinq fois avec de l'hexane, concentrée par évaporateur rotatif et lavée trois fois avec de l'eau déionisée. Le produit brut est ensuite isolé par chromatographie sur colonne (Gel de silice 60 Å, 70-230 mesh) avec un mélange dichlorométhane : cyclohexane (1 : 1 v/v) comme éluant. Le solvant a été éliminé par un montage à cryodistillation résultant à une huile orange-brune. Cette huile est dissoute dans une petite quantité d'hexane à froid (la solution a été placée dans un réfrigérateur à -20 °C) et lavée trois fois avec de l'eau pour obtenir un solide jaune cristallin. (masse obtenue=25,51 g, rendement=29 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 3,35-3,26 (2H, q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$), 1,73 (6H, s, $\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 1,36-1,31 (3H, t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 220,6 (C=S), 178,8 (COOH), 55,6 (SCCH_3), 31,3 (SCH_2), 25,2 (CCH_3), 12,9 (CH_2CH_3). ESI-MS : m/z calculé pour $[\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_3\text{Na}]^+ = 246,9897$ obtenu à 246,9897.

5.2.3 Synthèse et caractérisation du guar-mCTA

5.2.3.1 Activation de l'agent RAFT

Une solution de chlorure d'oxalyle (5,10 g dans 20 mL de CH_2Cl_2) est ajoutée progressivement à l'agent RAFT (3,0 g) solubilisé dans du CH_2Cl_2 anhydre (90 mL) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 3 h à 0 °C. L'agent RAFT activé (EMP-Cl, 3,22 g, 99%) est ensuite concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif et utilisé directement après pour l'estérification du guar.

5.2.3.2 Estérification du guar

De la pyridine (0,5 mL, 6,17 mmol, 1 eq. par unité sucre) a été ajouté à un mélange composé de guar (1,0 g, 6,17 mmol d'unité sucre) séché pendant une nuit sous vide à 80 °C et pré-solubilisé dans du BMIMCl séché (20,0 mL) sous agitation à 80 °C pendant une nuit. Ensuite, l'EMP-Cl (2,91 g, 2 eq. par unité sucre) a été ajouté au mélange sous atmosphère inerte en agitation. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures à 80 °C. Le dérivé du guar est précipité une première fois avec de l'éthanol à froid (500 mL, -20 °C). La phase solide est ensuite filtrée et lavée trois fois avec de l'éthanol (3x150 mL), puis séchée dans une étuve sous vide à 60 °C pendant une nuit. Le guar-mCTA est ensuite obtenu sous forme d'une poudre jaune (masse obtenue=847 mg, rendement=74%). Une expérience témoin, pour laquelle l'EMP-Cl est remplacé par de l'EMP tout en gardant les mêmes autres conditions, a été réalisée.

5.2.3.3 Acétylation du guar-mCTA

Le chlorure d'acétyle (0,88 mL, 12,3 mmol, 5 éq. par unité sucre) est ajouté au guar-mCTA (400 mg, 2,47 mmol d'unité sucre) présolubilisé dans le BMIMCl séché à l'étuve sous vide à 80 °C pendant une nuit (6 g). Le mélange réactionnel a été agité pendant 4 h à 50 °C. Le guar ainsi modifié a été précipité avec de l'eau (70 mL). La phase solide a été filtrée, lavée deux fois avec de l'eau (100 mL, 2 h) puis séchée sous vide à 60 °C pendant une nuit. Le guar acétylé a été obtenu sous forme de poudre légèrement jaune (masse obtenue=390 mg, rendement=92%).

5.2.4 Polymérisation du Bromure de 1-[2-AcryloylDodecyl]-3-Ethyl Imidazolium

L'EMP (2,20 mg, $9,8 \cdot 10^{-6}$ mol), ACPA (0,28 mg, $9,8 \cdot 10^{-7}$ mol) et l'ADEIBr (400 mg, $9,8 \cdot 10^{-4}$ mol) ont été séchés préalablement pendant une nuit sous vide à 80 °C puis dissous selon des rapports molaires appropriés ($[ADEIBr] : [EMP] : [ACPA] = 100 : 1 : 0,1$) dans le BMIMCl (600 mg). La concentration du monomère est de 40 %_m. Après mélange et solubilisation pendant une heure, la solution jaune a été déoxygenée au moins 5 fois successivement par des étapes de gel-vide-dégel. Après le dernier cycle, le ballon muni d'un aimant à forte aimantation a été rempli d'argon et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70 °C. Un échantillon à $t=0$ a été prélevé par seringue. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles réguliers pour mesurer la conversion par RMN 1H . La réaction a ensuite été trempée dans de l'azote liquide pour la stopper.

5.2.5 Synthèse des copolymères greffés guar-g-poly(Bromure de 1-[2-Acryloyl dodecyl]-3-Ethyl Imidazolium)

5.2.5.1 Calcul de la masse de guar-mCTA à prélever

Pour pouvoir réaliser cette polymérisation, il est nécessaire de connaître la masse de guar-mCTA (noté $m(\text{guar-mCTA})$) à prélever tout en fixant la masse de monomère à 200 mg. Pour cela, l'équation utilisée est la suivante :

$$\begin{aligned}n(\text{CTA}) &= \frac{\text{guar} - m(\text{CTA})}{M(\text{guar} - m\text{CTA})} \\n(\text{CTA}) &= \frac{m(\text{guar} - m\text{CTA})}{M(\text{backbone}) - 3 + (3 - DS) + DS \cdot M(\text{CTA})} \\n(\text{CTA}) &= \frac{m(\text{guar} - m\text{CTA})}{159 + (3 - 0,9) + 0,9 \cdot 208}\end{aligned}$$

Équation 3.9 : Calcul de la conversion de la masse de guar-mCTA à prélever $M(\text{backbone})$

correspond à la masse molaire de l'unité de répétition du squelette polysaccharide

DS correspond au degré de substitution du guar-mCTA

$m(\text{guar-mCTA})$ correspond à la masse du guar-mCTA utilisé

$n(\text{CTA})$ correspond au nombre de mole d'EMP

$M(\text{CTA})$ correspond à la masse molaire de l'EMP

Ainsi, connaissant la quantité de matière de monomère ADEIBr et le rapport molaire à utiliser (ici 100 : 1 : 0,1 pour $[\text{ADEIBr}] : [\text{guar-mCTA}] : [\text{Amorceur}]$), la quantité de matière $n(\text{CTA})$ est déduite et permet d'en conclure $m(\text{guar-mCTA})$.

5.2.5.2 Protocole expérimental

Le guar-mCTA (DS=0.9 ou DS=0,2; 10,4 mg; $3 \cdot 10^{-4}$ mol) a tout d'abord été dissous dans le BMIMCl (1650 mg) séché préalablement à 80 °C sous vide pendant une nuit et placé sous atmosphère inerte. Le mélange a été chauffé à 80 °C pendant une nuit. Ensuite, le monomère ADEIBr (1238 mg, $1,2 \cdot 10^{-2}$ mol) et l'ACPA (0,85 mg, $3 \cdot 10^{-5}$ mol) ont été ajoutés à température ambiante. Le rapport molaire de $[\text{ADEIBr}] : [\text{guar-mCTA}] : \text{ACPA} = 100 : 1 : 0,1$. Après le mélange, pendant 1 heure, la solution a été désoxygénée par 5 cycles de refroidissement-vide-dégel. Après le dernier cycle, le ballon muni d'un aimant à forte aimantation a été rempli d'argon et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70 °C. Un échantillon à $t=0$ a été prélevé par seringue. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles réguliers pour mesurer la conversion par RMN ^1H . La réaction a ensuite été trempée dans de l'azote liquide pour la stopper.

Le polymère a été purifié par dialyse (MWCO = 50 kDa) dans de l'eau (l'eau est changée au minimum 4 fois par jour et durant une semaine), puis lyophilisé. Le polymère obtenu est ensuite caractérisé par RMN ^1H et CES dans le DMF-LITFSi.

5.2.6 Échange anionique du poly(ADEIBr)

Une solution de 1,32 g de bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium dans 2,0 mL dans l'eau distillée et une solution de 1,0 g de P(ADEIBr) dans 2 mL d'eau distillée ont été mélangées dans un flacon sous agitation pendant 30 min à température ambiante. Le solide jaune clair a été filtré et séché dans une étuve sous vide jusqu'à l'obtention d'une masse constante (1,70 g, rendement : 87 %).

Bibliographie

- [1] P. K. Dutta, S. Tripathi, G. K. Mehrotra, and J. Dutta, "Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications," *Food Chemistry*, vol. 114, no. 4, pp. 1173–1182, 2009.
- [2] T. Jin and H. Zhang, "Biodegradable polylactic acid polymer with nisin for use in antimicrobial food packaging," *Journal of Food Science*, vol. 73, no. 3, 2008.
- [3] M. Nichifor, M. Constantin, G. Mocanu, G. Fundueanu, D. Branisteanu, M. Costuleanu, and C. D. Radu, "New multifunctional textile biomaterials for the treatment of leg venous insufficiency," *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, vol. 20, no. 4, pp. 975–982, 2009.
- [4] R. Jayakumar, M. Prabakaran, P. T. Sudheesh Kumar, S. V. Nair, and H. Tamura, "Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications," *Biotechnology Advances*, vol. 29, no. 3, pp. 322–337, 2011.
- [5] J. D. Mota-Morales, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, R. Jiménez, P. Santiago, I. C. Sanchez, M. Terrones, F. Del Monte, and G. Luna-Bárcenas, "Synthesis of macroporous poly(acrylic acid)-carbon nanotube composites by frontal polymerization in deep-eutectic solvents," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 12, pp. 3970–3976, 2013.
- [6] K. F. Fazende, M. Phachansitthi, J. D. Mota-Morales, and J. A. Pojman, "Frontal Polymerization of Deep Eutectic Solvents Composed of Acrylic and Methacrylic Acids," *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, vol. 55, no. 24, pp. 4046–4050, 2017.
- [7] T. Paul, P. R. Poli, D. Gigmes, F. D. Agosto, P. L. Billon, and P. M. Destarac, "Thèse," 2011.
- [8] C. Lacroix, E. Sultan, E. Fleury, and A. Charlot, "Functional galactomannan platform from convenient esterification in imidazolium-based ionic liquids," *Polym. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 538–546, 2012.
- [9] M. Tizzotti, C. Creuzet, M. P. Labeau, T. Hamaide, F. Boisson, E. Drockenmuller, A. Charlot, and E. Fleury, "Synthesis of temperature responsive biohybrid guar-based grafted copolymers by click chemistry," *Macromolecules*, vol. 43, no. 16, pp. 6843–6852, 2010.
- [10] M. Tizzotti, M.-P. Labeau, T. Hamaide, E. Drockenmuller, A. Charlot, and E. Fleury, "Synthesis of thermosensitive guar-based hydrogels with tunable physico-chemical properties by click chemistry," *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 48, pp. 2733–2742, jul 2010.

- [11] A. Bahamdan and W. H. Daly, "Hydrophobic guar gum derivatives prepared by controlled grafting processes," *Polymers for Advances Technologies*, vol. 18, no. November 2007, pp. 652–659, 2007.
- [12] D. R. Biswal and R. P. Singh, "Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer," *Carbohydrate Polymers*, vol. 57, no. 4, pp. 379–387, 2004.
- [13] S. Kalia and M. W. Sabaa, *Polysaccharide based graft copolymers*, vol. 9783642365. 2013.
- [14] F. Joubert, R. P. Yeo, G. J. Sharples, O. M. Musa, D. R. Hodgson, and N. R. Cameron, "Preparation of an Antibacterial Poly(ionic liquid) Graft Copolymer of Hydroxyethyl Cellulose," *Biomacromolecules*, vol. 16, no. 12, pp. 3970–3979, 2015.
- [15] K. Grygiel, B. Wicklein, Q. Zhao, M. Eder, T. Pettersson, L. Bergström, M. Antonietti, and J. Yuan, "Omnidispersible poly(ionic liquid)-functionalized cellulose nanofibrils : Surface grafting and polymer membrane reinforcement," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 83, pp. 12486–12489, 2014.
- [16] C. Lin, D. Liu, W. Luo, Y. Liu, M. Zhu, X. Li, and M. Liu, "Functionalization of chitosan via single electron transfer living radical polymerization in an ionic liquid and its antimicrobial activity," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 45, pp. 1–8, 2015.
- [17] R. Wang and A. B. Lowe, "RAFT polymerization of styrenic-based phosphonium monomers and a new family of well-defined statistical and block polyampholytes," *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 45, pp. 2468–2483, jun 2007.
- [18] H. Mori, M. Yanagi, and T. Endo, "RAFT polymerization of N-vinylimidazolium salts and synthesis of thermoresponsive ionic liquid block copolymers," *Macromolecules*, vol. 42, no. 21, pp. 8082–8092, 2009.
- [19] B. Zhang, X. Yan, P. Alcouffe, A. Charlot, E. Fleury, and J. Bernard, "Aqueous RAFT Polymerization of Imidazolium-Type Ionic Liquid Monomers : En Route to Poly(ionic liquid)-Based Nanoparticles through RAFT Polymerization-Induced Self-Assembly," *ACS Macro Letters*, vol. 4, no. 9, pp. 1008–1011, 2015.
- [20] B. Zhang, *Generation of biohybrid (poly(ionic liquid)/guar)-based materials*. Phd, INSA Lyon, 2016.
- [21] L. Verger, S. Corre, R. Poirot, G. Quintard, E. Fleury, and A. Charlot, "Dual guar/ionic liquid gels and biohybrid material thereof : Rheological investigation," *Carbohydrate Polymers*, vol. 102, pp. 932–940, 2014.
- [22] F. Yan and J. Texter, "Solvent-reversible poration in ionic liquid copolymers," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 46, no. 14, pp. 2440–2443, 2007.

- [23] S. Ding, H. Tang, M. Radosz, and Y. Shen, "Atom transfer radical polymerization of ionic liquid 2-(1-butylimidazolium-3-yl)ethyl methacrylate tetrafluoroborate," *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 42, pp. 5794–5801, nov 2004.
- [24] Z. Wang, H. Lai, and P. Wu, "Influence of PIL segment on solution properties of poly(N-isopropylacrylamide)-b-poly(ionic liquid) copolymer : Micelles, thermal phase behavior and microdynamics," *Soft Matter*, vol. 8, no. 46, pp. 11644–11653, 2012.
- [25] Y. Lu, G. Yu, W. J. Wang, Q. Ren, B. G. Li, and S. Zhu, "Design and synthesis of thermoresponsive ionic liquid polymer in acetonitrile as a reusable extractant for separation of tocopherol homologues," *Macromolecules*, vol. 48, no. 4, pp. 915–924, 2015.
- [26] A. B. Lowe and C. L. McCormick, "Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 3, pp. 283–351, 2007.
- [27] A. E. Smith, X. Xu, and C. L. McCormick, "Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, no. 1-2, pp. 45–93, 2010.
- [28] S. Perrier, T. P. Davis, A. J. Carmichael, and D. M. Haddleton, "Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of methacrylate, acrylate and styrene monomers in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexfluorophosphate," *European Polymer Journal*, vol. 39, no. 3, pp. 417–422, 2003.
- [29] S. Perrier, T. P. Davis, A. J. Carmichael, and D. M. Haddleton, "First report of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerisation in room temperature ionic liquids," *Chemical Communications*, no. 19, pp. 2226–2227, 2002.
- [30] G. Johnston-Hall, J. R. Harjani, P. J. Scammells, and M. J. Monteiro, "RAFT-Mediated polymerization of styrene in readily biodegradable ionic liquids," *Macromolecules*, vol. 42, no. 5, pp. 1604–1609, 2009.
- [31] C. Lin, H. Zhan, M. Liu, Y. Habibi, S. Fu, and L. A. Lucia, "RAFT synthesis of cellulose-g-polymethylmethacrylate copolymer in an ionic liquid," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, no. 6, pp. 4840–4849, 2013.
- [32] S. Puttick, D. J. Irvine, P. Licence, and K. J. Thurecht, "RAFT-functional ionic liquids : Towards understanding controlled free radical polymerisation in ionic liquids," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 18, pp. 2679–2682, 2009.

- [33] Q. Zhang and S. Zhu, "Ionic Liquids : Versatile Media for Preparation of Vesicles from Polymerization-Induced Self-Assembly," *ACS Macro Letters*, vol. 4, no. 7, pp. 755–758, 2015.
- [34] H. Zhou, C. Liu, C. Gao, Y. Qu, K. Shi, and W. Zhang, "Polymerization-induced self-assembly of block copolymer through dispersion RAFT polymerization in ionic liquid," *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, vol. 54, no. 11, pp. 1517–1525, 2016.
- [35] A. R. Santha Kumar, M. Roy, and N. K. Singha, "Effect of ionic liquids on the RAFT polymerization of butyl methacrylate," *European Polymer Journal*, vol. 107, pp. 294–302, 2018.
- [36] N. K. Singha, N. B. Pramanik, P. K. Behera, A. Chakrabarty, and J. W. Mays, "Tailor-made thermoreversible functional polymer via RAFT polymerization in an ionic liquid : A remarkably fast polymerization process," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 22, pp. 6115–6122, 2016.
- [37] H. He, M. Zhong, B. Adzima, D. Luebke, H. Nulwala, and K. Matyjaszewski, "A simple and universal gel permeation chromatography technique for precise molecular weight characterization of well-defined poly(ionic liquid)s," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 11, pp. 4227–4230, 2013.
- [38] J. Yuan, S. Soll, M. Drechsler, A. H. E. Müller, and M. Antonietti, "Self-Assembly of Poly(ionic liquid)s : Polymerization, Mesostructure Formation, and Directional Alignment in One Step," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 17556–17559, nov 2011.
- [39] C. Lacroix, E. Sultan, E. Fleury, and A. Charlot, "Functional galactomannan platform from convenient esterification in imidazolium-based ionic liquids," *Polymer Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 538–546, 2012.
- [40] A. J. Convertine, B. S. Lokitz, Y. Vasileva, L. J. Myrick, C. W. Scales, A. B. Lowe, and C. L. McCormick, "Direct Synthesis of Thermally Responsive DMA/NIPAM Diblock and DMA/NIPAM/DMA Triblock Copolymers via Aqueous, Room Temperature RAFT Polymerization," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 1724–1730, mar 2006.

Chapitre IV

Polymérisation contrôlée par RAFT entraînant un auto-assemblage (PISA) de monomères liquides ioniques de la famille imidazolium isomères

Introduction

Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et d'excellentes propriétés telles qu'une conductivité ionique importante, une stabilité chimique et thermique élevée ou une excellente capacité de solvation. Ces propriétés peuvent être couplées à celles des polymères pour leur bonne tenue mécanique et mise en œuvre qui ont été des atouts majeurs au développement grandissant des poly(liquide ionique)s dans différents champs d'application. Cette nouvelle classe de polymères électrolytes a pu être étudiée par exemple dans les domaines de la catalyse,¹ séparation de gaz,² matériaux multifonctionnels ou encore l'électrochimie.^{3,4}

En vue d'obtenir de nouvelles performances pour des matériaux à base de poly(liquide ionique), l'utilisation de nouvelles méthodes de polymérisations radicalaires contrôlées par désactivation réversible (PRDR) a été réalisée pour obtenir des chaînes de poly(liquide ionique) à distribution étroites de masses molaires, masses molaires importantes et prédéterminées. Cela a permis l'obtention de nouvelles structures avec des architectures plus complexes. De ce fait, la synthèse de chaînes poly(liquide ionique) de dimensions définies peut se faire par Nitroxide-Mediated Polymerization (NMP),⁵ Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP),⁶ Cobalt-Mediated Radical Polymerization (CMRP)⁷ ou encore Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer polymerization (RAFT).^{8,9}

L'utilisation de ces différentes méthodes de polymérisation est dépendante des conditions réactionnelles et de la nature du monomère utilisé. L'association de ces méthodes avec la grande diversité de liquides ioniques peut engendrer de nouvelles propriétés. Les liquides ioniques peuvent être formés à base d'espèces cationiques avec des contre-ions anioniques mobiles,^{10–16} mais il est possible d'utiliser des espèces moins fréquentes, comme les espèces polyanioniques avec des cations mobiles.^{17,18}

Ainsi, les avancées dans le domaine des PRDR ont permis l'obtention de chaînes poly(liquide ionique) bien définies, de copolymères à bloc capables de s'ordonner en solution^{4,19–23} ou en masse.^{24–27} Différents paramètres permettant de faire varier cette organisation ont été étudiés. À titre d'exemple, Weber *et al.* ont synthétisés un copolymère à bloc composé d'une partie poly(liquide ionique) et d'une autre de poly(styrène) contrôlé par une polymérisation de type NMP et capable de s'auto-assembler.²⁶

Ces auteurs ont ensuite pu étudier l'effet de la composition, de l'orientation des domaines de l'auto-assemblage en fonction des morphologies obtenues à l'état solide. Cette étude a permis l'obtention de cylindres (hexagonalement compactés ou non) ou encore de morphologies lamellaires. Des copolymères à bloc de poly(bromure de 1-(2-acryloyloxy-undecyl)-3-méthylimidazolium)-b-poly(N-Isopropylacrylamide) ont aussi été réalisés pour obtenir des nanoparticules amphiphiles thermosensibles. Le diamètre des nanoparticules peut donc être modifié en fonction de la température grâce au bloc poly(N-Isopropylacrylamide).^{30,31}

Cependant, malgré son grand potentiel et comme décrit dans les exemples précédents, très peu de travaux sont réalisés à partir de copolymères à blocs entièrement constitués de poly(liquide ionique). À ce jour, Detrembleur et Taton ont été les seuls à présenter ce genre de morphologies entièrement constituées de poly(liquide ionique).³²⁻³⁴

Ces auteurs ont utilisé une technique de polymérisation radicalaire à base de cobalt afin de concevoir les copolymères à blocs de poly(liquide ionique) à base vinylimidazolium à 30 °C. L'utilisation de différents contre-ions tels que le bromure et le bis (trifluorométhanesulfonyl) imide ont été utilisés pour contribuer au caractère hydrophile et hydrophobe des différents blocs. Cette différence d'hydrophilicité contribue ainsi grandement à une séparation de phases et la formation de morphologies en solution. Cependant, les échanges anioniques entre les différents blocs sont très rapides et induisent une redistribution aléatoire des contre-ions le long du copolymère.³² Pour passer outre ce résultat, les auteurs ont modifié les monomères imidazoliums utilisés pour y introduire différents groupements. Par exemple, ils ont ajouté un groupement octyle en chaîne pendante après la fonction imidazolium pour former un bloc hydrophobe et obtenir un copolymère à bloc amphiphile.³⁴ Par ailleurs, ils ont utilisé un groupement triéthylène glycol en chaîne pendante après la fonction imidazolium pour obtenir un bloc encore plus hydrophile et ont polymérisé des monomères vinylimidazolium porteurs de groupements perfluorooctyle ou éthyle, pour former un copolymère à blocs capable de s'autoassembler en solution lors de la polymérisation du bloc hydrophobe à partir de monomères hydrophiles.³³ Cependant, aucune transition de morphologies allant de sphères à fibres ou vésicules n'a pu être observée avec des blocs entièrement constitués de poly(liquide ionique) malgré la modification de plusieurs paramètres.

Pour ces travaux, la méthode utilisée pour former des morphologies est la "Polymerization Induced Self-Assembly" (PISA). C'est une nouvelle approche où l'auto-assemblage des chaînes de copolymères à blocs est induit par la polymérisation.³⁵ Cette méthode exploite l'insolubilité croissante du second bloc lors de la polymérisation donnant lieu à un auto-assemblage qui forme les morphologies souhaitées. Elle permet de polymériser par émulsion³⁶ ou par dispersion³⁷ avec des taux de solides très élevés pouvant aller jusqu'à plus de 50 %_m de monomères avant le début de la polymérisation tout en conservant un large choix de contrôle de la polymérisation.

Cette dernière permet d'obtenir de hautes masses molaires avec une faible dispersité permettant d'obtenir de morphologies complexes avec un rendement important.

Notre groupe a déjà décrit la préparation par PISA de nanoparticules de morphologies diverses (sphères, vésicules ou encore bâtonnets) grâce à l'utilisation d'un bloc Poly(bromure d'acryloyl diéthyl imidazolium) en tant que m-CTA pour polymériser un bloc poly(2-vinylpyridine).⁶⁰ Grâce à ces connaissances, la préparation de nanoparticules de copolymères amphiphiles à blocs entièrement constitués de liquides ioniques par PISA sera réalisée dans ce chapitre. Tout d'abord, l'étude des monomères isomères bromure de 1-[2-acryloyléthyl]-3-dodécylimidazolium (AEDIBr) et bromure de 1-[2-acryloyldodécyl]-3-éthylimidazolium (ADEIBr) qui donnent lieu à la formation de deux homopolymères, le premier conduit à la formation d'un homopolymère hydrophobe tandis que le second à un homopolymère hydrophile. En utilisant cette différence de solubilité des deux homopolymères, ce chapitre se concentrera sur l'utilisation de la PISA pour obtenir un copolymère à blocs amphiphile poly(liquide ionique)-b-poly(liquide ionique) parfaitement défini grâce à l'utilisation d'un agent RAFT capable de contrôler la polymérisation. Pour cela, un premier bloc poly(ADEIBr), soluble dans l'eau, sera synthétisé puis utilisé en tant que macro agent de transfert (m-CTA). Ensuite, la croissance du bloc poly(AEDIBr) permettra de conduire à des morphologies variables en fonction de la longueur de ce bloc et du taux de solide (Figure IV.1).

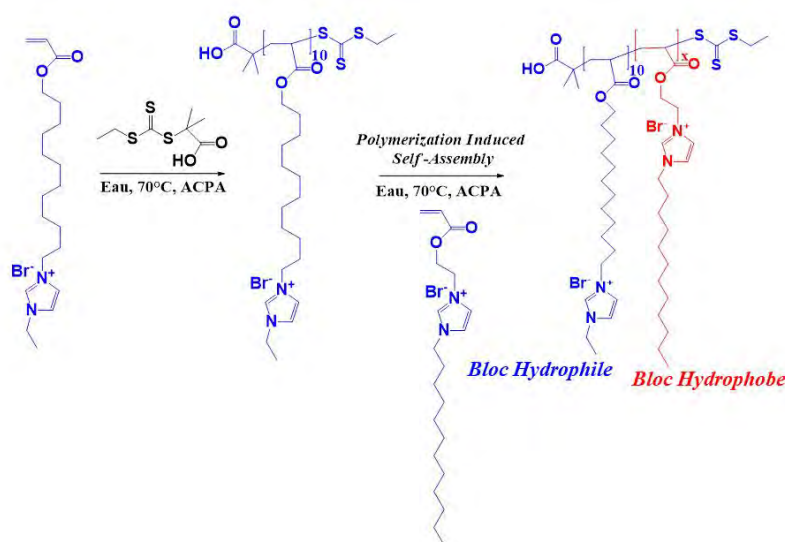


FIGURE IV.1 – Schéma de synthèse du copolymère à bloc par Polymérisation Entraînant un Auto-assemblage (PISA)

1. Conception de nanoparticules de copolymères à bloc poly(liquide ionique) à base de monomères isomères par Polymérisation RAFT entraînant un auto-assemblage

Ce travail est publié dans Polymer Chemistry et est intitulée “All Poly(Ionic Liquid) Block Copolymer Nanoparticles from Antagonistic Isomeric Macromolecular Blocks via Aqueous RAFT Polymerization-Induced Self-Assembly”(DOI : 10.1039/d0py00698j). Il présente la préparation et la formation de nanoparticules à partir de copolymère à blocs entièrement constitué de poly(liquide ionique) avec différentes morphologies en fonction de plusieurs paramètres (taux de solide et la longueur du bloc hydrophobe).

1.1 Introduction

Merging positive assets of ionic liquids and polymers, e.g. liquid-like ionic conductivity, chemical and thermal stability on one hand, mechanical properties and processability on the other hand, poly(ionic liquid)s (PILs) have progressively arisen as a promising class of polymers with a multitude of applications in the domains of catalysis, energy storage and conversion, electrochemical devices, separation, and so on.^{38,39} Poly(ionic liquid) systems have now reached a high degree of complexity and sophistication in terms of composition, architecture and functionality. Access to this broad range of macromolecular materials has been achieved by exploiting step-growth polymerization processes,^{40–42} chain-growth polymerization processes such as conventional radical polymerization,⁴³ controlled/living polymerization techniques,^{22,44–48} or Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP),^{49,50} and/or post-polymerization modification strategies and by combining diverse polymer-bound cationic species, e.g. imidazolium,^{10,11,51} pyridinium,^{52,53} phosphonium,^{13–15,54} ammonium,¹⁶ triazolium,^{55,56} cyclopropenium⁵⁷ or pyrrolidinium⁵⁸ with halides, aromatic anions, inorganic fluorides or per-fluorinated sulfonimides as mobile anionic counterparts or more rarely, poly-anionic species with mobile cations.^{17,18} Efforts have been recently made to design precisely-defined poly(ionic liquid)-containing block copolymers capable to self-assemble in solution^{19,20,22,23,27,59–63} or in bulk.^{24–26,64,65}

In the latter case, the influence of the composition, the morphology, the orientation of the domains or the process have been investigated in details to conceive nanostructured materials with long-range order and enhanced ionic conductivity. The majority of these studies rely on block copolymers composed of one poly(ionic liquid) block and one neutral block. In spite of their great interest, reports on all-poly(ionic liquid) amphiphilic block copolymers remain rather rare. To our knowledge, the only examples of all-poly(ionic liquid) amphiphilic block copolymers have been developed by Detrembleur and Taton.^{32–34} These authors explored the sequential organometallic-mediated radical polymerization of N-vinyl-3-alkylimidazolium-based monomers (VRImX) with methyl, ethyl or butyl groups and bromide (Br^-) or bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide (Tf_2N^-) as counterions to confer a hydrophilic or organophilic character to the resulting blocks (and promote phase separation). Unfortunately, fast ionic exchanges resulted in the formation of PIL-b-PIL with a random distribution of Br^- and Tf_2N^- along the chain.³² To address this issue, the same authors further evolved the substitution pattern of the N-vinyl imidazolium-based ionic liquid monomers (introducing triethylene glycol, octyl or perfluorooctyl groups in the 3-position of the imidazolium ring) to generate all-poly(ionic liquid) amphiphilic block copolymer nanoparticles by Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) in water.^{33,34} However, no morphological transition from spheres to fibers or vesicles was observed for all-poly(ionic liquid) block copolymer systems (whatever the solids content and the composition) possibly due to the low incompatibility of the two blocks. In this communication, we report on the preparation of amphiphilic block copolymer nanoparticles from ionic liquid monomers. At the core of our strategy is the selection of a pair of water-soluble isomeric imidazolium-based monomers, 1-[2-acryloylethyl]-3-dodecylimidazolium bromide (AEDIBr) and 1-[2-acryloyldodecyl]-3-ethylimidazolium bromide (ADEIBr, see Figure IV.2) whose resulting homopolymers display disparate solution behaviour. Capitalizing on the opposite solubility for these two homopolymers, we demonstrate here that the couple of isomers can be easily combined to design precisely-defined poly(ionic liquid)-b-poly(ionic liquid) amphiphilic block copolymers using aqueous dispersion RAFT-mediated PISA. Using PADEIBr as a water soluble macro-chain transfer agent and tuning the length of the PAEDIBr block and the solids content, we show that poly(ionic liquid)-b-poly(ionic liquid) nanospheres, nanorods or vesicles, can be generated in high yields. To the best of our knowledge, the preparation of nanoparticles with diverse morphologies from all-poly(ionic liquid) diblock copolymers is unprecedented.

1.2 Experimental section

1.2.1 Materials

Anhydrous acryloyl chloride (97 %), Aliquat 336, 2-bromoethanol (95 %), 12-bromo-1-dodecanol (99 %), trimethylamine anhydrous (≥ 99 %), 1-ethylimidazole (≥ 95 %), 1-dodecylimidazole (98 %), sodium bicarbonate (NaHCO_3), magnesium sulfate (99 %), aluminium oxide (activated, neutral, Brockmann I, 50-300 mesh, 58 pore size), silica nanoparticles (60 Å, 70-230 mesh), 4,4'-Azobis (4-cyanovaleric acid) (ACPA, ≥ 98 %), N-isopropylacrylamide (97 %), DMSO (anhydrous, 99 %), bis(trifluoromethylsulfonyl) imide lithium salt (LiTFSI), ethanethiol (97 %), carbon disulfide (≥ 99 %), acetone, chloroform, hexane, cyclohexane, sodium hydroxide, dichloromethane, diethyl ether, hydrochloric acid, acetonitrile (anhydrous, 99.8 %), anhydrous N,N-dimethylformamide (DMF), anhydrous tetrahydrofuran (THF, ≥ 99 %), deuterium oxide (D_2O), dimethyl sulfoxide- d_6 (DMSO- d_6), chloroform- d , methanol- d_4 were purchased from Aldrich and used as received. Dialysis membranes (Mw cut-off 1000 Da) were purchased from Spectrum Laboratories. S-Ethyl-S'-(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithiocarbonate (EMP) was prepared as previously described.⁶⁶

1.2.2 Methods

1.2.2.1 ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded at ambient temperature on a Bruker Avance 400 operating at 400 MHz. Chemical shifts are reported in ppm relative to residual solvent peaks (DMSO- d_6 or D_2O). For proton NMR analyses, data are reported as follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, b = broad), coupling constants in Hz.

1.2.2.2 Size exclusion chromatography (SEC)

Molar masses and dispersities were determined by SEC in DMF/LiTFSI (10 mM) at 50 °C and a flow rate of 1 mL/min. The system was equipped with a Viscotek pump, a Rheodyne 7725i manual injector (100LL loop), two Viscotek I-MBHMW-3078 columns, one Viscotek I-MBLMW-3078 column, 300 $\times$ 7.5 mm (polystyrene/divinylbenzene), a pre-column viscotek I-GUARD-0478 and a combination of detectors (Viscotek VE3580 refractometer RI at 50 °C and Viscotek T60A viscometer at room temperature). TFSI-modified PILs (vide infra) were dissolved in DMF/LiTFSI and filtered through 0.20 μm pore size PTFE filters prior to injection. Molar masses were evaluated by using a refractive index calibration curve built from PS standards (265 g/mol – 2700000 g/mol). Omnisec software was used for the treatment of the results.

Note that, prior to SEC analyses, bromine counter-anions must be exchanged with bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide ones as follows. Typically, the polymer material (10 mg) was first dissolved in 1 mL deionized water and an excess of LiTFSI (≈ 40 mg) in 1 mL of water was added drop by drop. The solution was left under stirring for 1 h. Water was eliminated and the polymer deposited at the bottom of the flask was washed five times with water to remove the residual lithium bromide. The resulting TFSI⁻ containing polymers were finally dried at 60 °C for one night under vacuum before SEC analysis.

1.2.2.3 Dynamic Light Scattering (DLS)

Particle size measurements were carried out by dynamic light scattering (DLS) on a Malvern Instruments Zetasizer nano series instrument using the cumulant method. Aqueous solutions were prepared at 1 mg/mL, and at least five measurements were recorded at 25 °C for each sample. Equilibration times of 10 minutes were respected before each measurement.

1.2.2.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM images were obtained on a Philips CM120 electronic microscope at an accelerating voltage of 80 kV. Samples were prepared by placing a drop of dispersion (1 mg/mL) onto a Formvar-coated copper grid. The excess solution was carefully blotted off using filter paper and samples were dried for a few minutes before analysis.

1.2.2.5 X-ray scattering analysis

Small Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements were performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) on BM02-D2AM beamline. The SAXS analyses were performed on water dispersions. The samples were placed in glass tubes (external diameter 3 mm, wall thickness 0.2 mm 76 mm long from Deutero GmbH) with rubber caps to avoid water evaporation. The incident photon energy E was set to 10.5 keV ($\Delta E/E=10^{-4}$). The 2D XPad solid state detector was placed at a sample-to-detector distance of about 1.12 m and a Pb beam stop with a diameter of 3 mm was used, leading to a q -range from 7.0×10^{-3} to $2.3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. The two-dimensional data were corrected for camera distortion, dark image reading and flat field response of the detector; they were normalized by the incident flux and I-calibration was achieved with a glassy carbon standard. The position of the direct beam was determined simultaneously with the q -calibration performed using a silver behenate standard. The corrected two-dimensional data were averaged azimuthally to obtain intensity vs scattering vector q (corresponding to: $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$) where 2θ is the scattering angle and λ is the incident wavelength). Finally, the scattering data were corrected for the scattering from the empty silica tube and they were normalized by the thickness of the samples.

1.2.2.6 Preparation of Ionic Liquid Monomers (ILM)

Synthesis of 12-bromododecyl acrylate.

To a solution of 10 g (0.04 mol) of 12-bromo-1-dodecanol in 40 mL of anhydrous tetrahydrofuran (THF), a solution of 3.65 g (0.04 mol) of acryloyl chloride in 40 mL of anhydrous THF was added gradually for 30 min at 0 °C under argon atmosphere. After the addition, the reaction mixture was continuously stirred for 30 min. Then, 4.4 g (0.04 mol) of trimethylamine in 40 mL of anhydrous THF was added dropwise for 60 min at 0 °C. The solution became slurry after several minutes. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature and filtered. The filtrate was washed five times with 75 mL of 2 wt% NaHCO₃ and dried over anhydrous MgSO₄. The dried solution was filtered and the filtrate was passed through a short column (40 g) of neutral alumina (yield: 10.83 g; 84 %). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 6.29–6.34 (1H, dd, CH₂=CH), 6.18–6.12 (1H, dd, CH₂=CH), 5.93–5.90 (1H, m, CH₂=CH), 4.11–4.08 (2H, t, –OCOCH₂), 3.51–3.48 (2H, t, BrCH₂CH₂–), 1.77–1.88 (2H, t, –(CH₂)₁₀–CH₂), 1.59–1.62 (2H, t, –OCH₂–CH₂–(CH₂)₁₀), 1.26–1.37 (20H, s, OC₂H₄–(CH₂)₈–C₂H₄).

Synthesis of 1-[2-acryloyldodecyl]-3-ethylimidazolium bromide (ADEIBr).

Under argon atmosphere, a mixture of 12-bromododecylacrylate (0.8 g; 0.0044 mol), and ethylimidazole (1 g, 0.0044 mol) in anhydrous acetonitrile (75 mL) was refluxed at 40 °C for 48 h. Then acetonitrile was removed via rotary evaporation below 30 °C. After removal of the solvent, the viscous liquid was purified by precipitation in cold diethyl ether (–20 °C from the fridge). The viscous and slightly yellow liquid was dried at room temperature until a constant weight was attained. (yield: 0.6 g; 33 %). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 9.21 (1H, m, N–CH–N), 7.82–7.80 (2H, dd, N–CH=CH–N), 6.34–6.30 (1H, dd, CH₂=CH), 6.21–6.14 (1H, dd, CH₂=CH), 5.96–5.93 (1H, m, CH₂=CH), 4.21–4.10 (6H, m, –(CH₂)₁₁–CH₂O–& CH₂–N), 1.78–1.81 (2H, t, (CH₂)₁₀–CH₂), 1.59–1.61 (2H, t, OCH₂–CH₂), 1.45–1.41 (3H, t, CH₃–CH₂N), 1.25–1.29 (16H, s, –(CH₂)₈–); ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 166 (OCOCH₂), 136 (N–CH–N), 131 (CH₂=CH), 129 (CH₂=CH), 123 (N–CH=CH–N), 123.2 (N–CH=CH–N), 65 (CH₂O–), 49 (N–CH₂), 45 (N–CH₂), 29 (–(CH₂)₈–), 26 (O(CH₂)₉–CH₂), 16 (NCH₂–CH₃).

Synthesis of 2-bromoethyl acrylate.

To a solution of 56.0 g (0.44 mol) of 2-bromoethanol in 200 mL of anhydrous dichloromethane, a solution of 36.2 g (0.40 mol) of acryloyl chloride in 40 mL of anhydrous dichloromethane was added gradually for 30 min at 0 °C under N₂ atmosphere. The reaction mixture was then stirred for 30 min. Then, 44.0 g (0.4 mol) of triethylamine in 40 mL of anhydrous dichloromethane was incorporated dropwise for 60 min at 0 °C. The solution became rapidly slurry. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature and filtered. The filtrate was washed thoroughly with 250 mL of deionized water (five times) and dried with MgSO₄. The solvent was removed by a rotary evaporator at room temperature.

The dried solution was filtered and the filtrate was purified through a short column of neutral alumina, to obtain a light yellow liquid (yield: 49.4 g, 69 %). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 6.41–6.36 (1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.25–6.18 (1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.02–5.99 (1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.45–4.43 (2H, t, $-\text{OCOCH}_2$), 3.74–3.71 (2H, t, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2-$).

Synthesis of 1-[2-acryloylethyl]-3-dodecylimidazolium bromide (AEDIBr). Under argon atmosphere, a mixture of 2-bromoethylacrylate (5.94 g, 0.033 mol) and dodecylimidazole (7.82 g, 0.033 mol) in anhydrous acetonitrile (75 mL) was refluxed at 85 °C. Then, acetonitrile was removed via rotary evaporation below 30 °C. After removal of the solvent, the viscous liquid was purified by precipitation in cold diethyl ether (-20 °C from the freezer). The viscous liquid was dried at room temperature until a constant weight was attained. (yield: 1.2 g; 34 %). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 9.32 (1H, s, N-CH-N), 7.85–7.84 (2H, s, N-CH=CH-N), 6.37–6.32 (1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.2–6.13 (1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.00–5.97 (1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.54–4.49 (4H, m, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.21–4.18 (2H, t, N- $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{11}$), 1.80–1.76 (2H, s, NCH $_2$ -CH $_2$ -(CH_2) $_{10}$), 1.24–1.10 (18H, s, N-C $_2$ H $_4$ -(CH_2) $_9$), 0.88–0.84 (3H, t, NCH $_2$ -CH $_3$); ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 165. (OCOCH_2), 137 (N-CH-N), 132 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 128 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 122 (N-CH=CH-N), 123 (N-CH=CH-N), 62. (N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 48 (N- CH_2), 32 (NCH $_2$ -CH $_2$), 29 (NC $_2$ H $_4$ -(CH_2) $_8$), 22 (NC $_9$ H $_{18}$ -CH $_2$), 14 (NC $_{11}$ H $_{22}$ -CH $_3$).

1.2.3 Polymerization of ILMs

Aqueous RAFT polymerization of ADEIBr

In a typical experiment, 2.5 mg of trithiocarbonate (EMP, 1.1×10^{-5} mol) and 0.6 mg of 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACPA, 2.24×10^{-6} mol) were first dissolved in 465 mg of 1-[2-acryloyldodecyl]-3-ethylimidazolium bromide (ADEIBr, 1.12×10^{-3} mol) to overcome EMP solubility issues in water. Water was added so that the final monomer concentration was fixed at 40 wt%. After mixing, the yellow solution was deoxygenated by five consecutive freeze-pump-thaw cycles. After the last cycle, the Schlenk flask was filled with nitrogen, allowed to warm up to room temperature and placed in an oil bath at 70 °C. Aliquots of polymerization medium were withdrawn at regular time intervals to estimate the conversion via ^1H NMR, molar masses and dispersity via SEC in DMF/LiTFSI after ionic exchange. The reaction was quenched by plunging the tubes into liquid nitrogen. The polymer was purified by dialysis (Mw cut-off = 1000 Da) against water, and freeze-dried. Similar conditions were used to polymerize AEDIBr.

RAFT polymerization of AEDIBr in DMF

2.5 mg of EMP (1.1×10^{-5} mol), 0.6 mg of ACPA (2.24×10^{-6} mol), 465 mg of 1-[2-acryloylethyl]-3-dodecylimidazolium bromide (AEDIBr, 1.12×10^{-3} mol) were dissolved in DMF. The final monomer concentration was fixed at 40 wt%. After mixing, the yellow solution was deoxygenated by five consecutive freeze-pump-thaw cycles. After the last cycle, the Schlenk tube was filled with nitrogen, warmed up to room temperature and placed in an oil bath at 70 °C.

An initial sample ($t = 0$) was collected by syringe. The aliquots of polymerization medium were further withdrawn at regular time intervals to determine conversion via ^1H NMR, molar masses and dispersity via SEC in DMF/LiTFSI after ionic exchange. The reaction was quenched by plunging the tubes into liquid nitrogen. The samples were purified by dialysis (M_w cut-off = 1000 Da) against water, and dried by freeze-drying.

Synthesis of poly(ADEIBr)-b-poly(NIPAAm)

0.12 mg of ACPA (4.4×10^{-7} mol) and 0.9 mg of poly(ADEIBr)₉ macroRAFT (2.2×10^{-6} mol) were first dissolved in 500 μL of DMSO. Then, 100 mg of NIPAAm (8.8×10^{-4} mol) was added into the Schlenk tube. The tube was deoxygenated by five consecutive freeze-pump-thaw cycles. After the last cycle, the tube was filled with nitrogen and allowed to warm up to room temperature and placed in an oil bath at 70 °C. The conversion was determined by ^1H NMR in DMSO- d_6 . The polymer was purified by dialysis (M_w cut-off = 1000 Da) against water, and dried by freeze-drying. After anion exchange of bromide to bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, the polymers were analyzed by SEC in DMF/LiTFSI solution (10 mM).

Synthesis of poly(ADEIBr)-b-poly(AEDIBr)

In a typical experiment (D₉-E₂₀₀-15, see Table IV.1), 0.14 mg of ACPA (4.8×10^{-7} mol) and 1 mg poly(ADEIBr)₉ macroRAFT (2.4×10^{-6} mol) were firstly dissolved in 1132 μL of water. Then, AEDIBr (200 mg, 4.8×10^{-4} mol) was added into the sealed Schlenk tube. After deoxygenation by freeze-pump-thaw cycles (x5), the tube was filled with nitrogen, warmed up to room temperature and placed in an oil bath thermostated at 70 °C. The reaction medium was stirred during 3 h to ensure complete monomer conversion and quenched by immersion of the tube in liquid nitrogen. The conversion was determined by ^1H NMR in DMSO- d_6 . The dispersion was diluted with deionized water to be analyzed by DLS (at 1 mg/mL) or drop cast on grids for TEM analysis.

1.3 Results and discussion

In order to design precisely-defined amphiphilic all-poly(ionic liquid) block copolymers through aqueous dispersion RAFT polymerization, we first selected a couple of water-miscible imidazolium-based acrylate isomers, i.e. 1-[2-acryloyldodecyl]-3-ethylimidazolium bromide (ADEIBr) and 1-[2-acryloylethyl]-3-dodecylimidazolium bromide (AEDIBr) whose homopolymerizations in aqueous medium give rise to water-soluble and non water-soluble polymer chains respectively (see Figure IV.2). The contrasting solution behavior of the two isomeric PILs in water probably arises from the position of the C12 segments either inserted between the main chain and the imidazolium ring (PADEIBr) or at the extremity of the pendant group (PAEDIBr) leading to disparate accessibility, mobility and propensity to self-organize in aqueous solution.

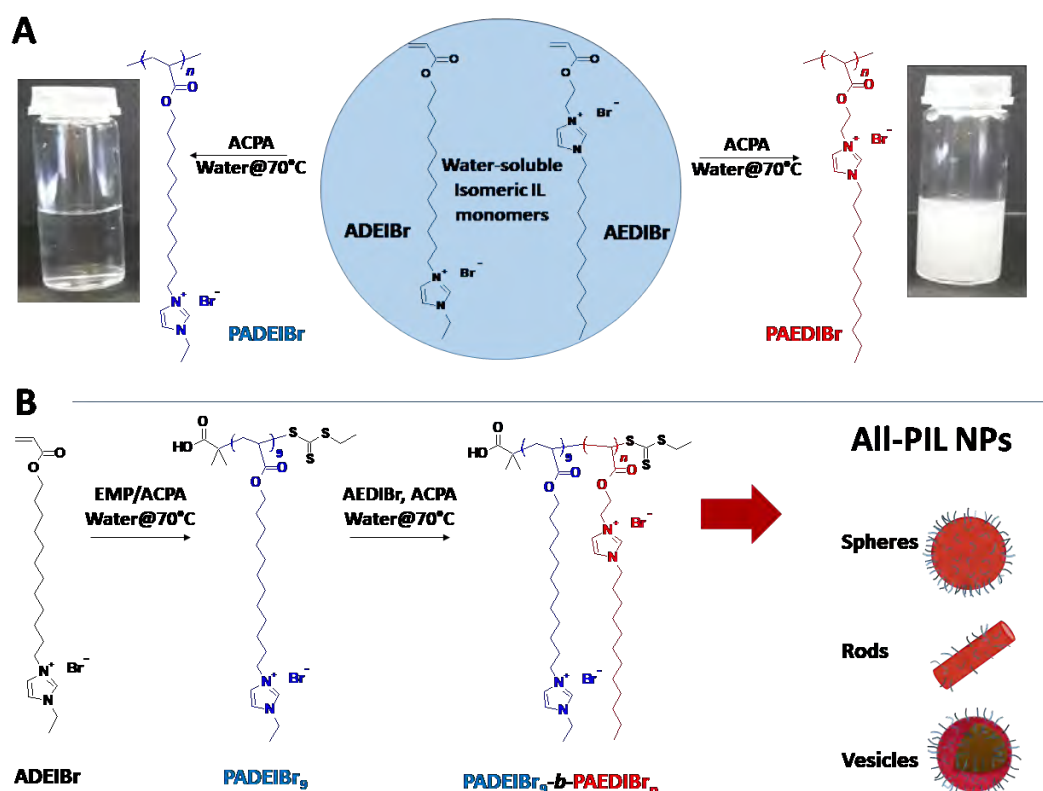


Figure IV.2 – Route to PIL block copolymer nanoparticles by PISA. A) Synthesis of isomeric PIL homopolymers with antagonist solution behavior in water (polymer solution at 40 % wt). B) Generation of all-PIL nanoparticles by RAFT dispersion polymerization of AEDIBr.

As a prerequisite to perform PISA with success, we first investigated in details the aqueous RAFT homopolymerization of ADEIBr to identify conditions ensuring the synthesis of water-soluble macroRAFT agents with a good control and high chain-end fidelity. With this aim, ADEIBr was polymerized at 70 °C in the presence of S-ethyl-S'-(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithiocarbonate (EMP), a chain transfer agent which has been previously shown to efficiently mediate the polymerization of imidazolium-based acrylates in water,⁶⁰ and 4,4'-azobis(4-cyano valeric acid) (ACPA) as initiator ($[ADEIBr]:[EMP]:[ACPA] = 100:1:0.2$, $[AEDIBr] = 3.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 40 % wt). Aliquots were withdrawn every 15 minutes and monomer conversion was analyzed by ^1H NMR from integration of vinylic peaks (at 5.93 and 6.30 ppm) and protons peaks from alkyl chains at 1.80 ppm (see Annexe C.36). Consistent with our previous study on aqueous RAFT polymerization of imidazolium-based acrylates,⁶⁶ high conversions (above 70 %) were obtained in 60 minutes (including a period of inhibition of 5-10 minutes). Linear pseudo-first order kinetics were observed in this lapse of time (see Figure IV.3A). As revealed by SEC analyses performed in DMF/bis(trifluoromethylsulfonyl)imide lithium salt after anion exchange of the bromide counterions with TFSI, the molar mass of PADEIBr chains gradually increased with conversion (Figure IV.3B). The SEC peaks were narrowly distributed with no trace of peak tailing and the dispersity was maintained around 1.20 up to high conversions.

A good agreement between experimental molar mass evaluated by ^1H NMR (from integration of EMP chain end and polymer backbone protons) and theoretical values (calculated from ADEIBr conversion) was observed (at 83 % of conversion, $M_n^{\text{th}} = 35 \text{ kg/mol}$, $M_n^{\text{RMN}} = 28 \text{ kg/mol}$).

To assess the chain-end fidelity of the resulting PILs, we next investigated the ability to chain-extend a PIL macroRAFT agent (PADEIBr₉, generated under the following polymerization conditions, i.e. [ADEIBr]: [EMP]: [ACPA] = 20: 1: 0.2, [ADEIBr] = 0.49 mol.L⁻¹, 15 % wt, $M_n^{\text{NMR}} = 3.9 \text{ kg/mol}$ and $M_n^{\text{SEC}} = 30.2 \text{ kg/mol}$ after anion exchange, $\bar{D} = 1.31$) with NIPAAm in DMSO at 70 °C (15 % wt. NIPAAm, ([NIPAAm]: [MacroCTA]: [ACPA] = 400: 1: 0.2, see Figure IV.3C and Annexe C.37). After 2 h of polymerization at 70 °C, the SEC trace (Figure IV.3D) clearly shifted towards high molecular weight (PADEIBr₉-b-PNIPAAm₁₈₀, $M_n^{\text{NMR}} = 25 \text{ kg/mol}$, $M_n^{\text{SEC}} = 62.5 \text{ kg/mol}$, $\bar{D} = 1.45$) and the peak corresponding to the PADEIBr precursor was no longer observed confirming that the macroRAFT agent efficiently participates to the chain-extension process. As a control experiment, AEDIBr was also successfully homopolymerized at 70 °C in DMF (instead of water) in the presence of EMP ([AEDIBr]: [EMP]: [ACPA] = 100: 1: 0.2 (conversion > 80 % in 2 h see ESI, Annexe C.38).

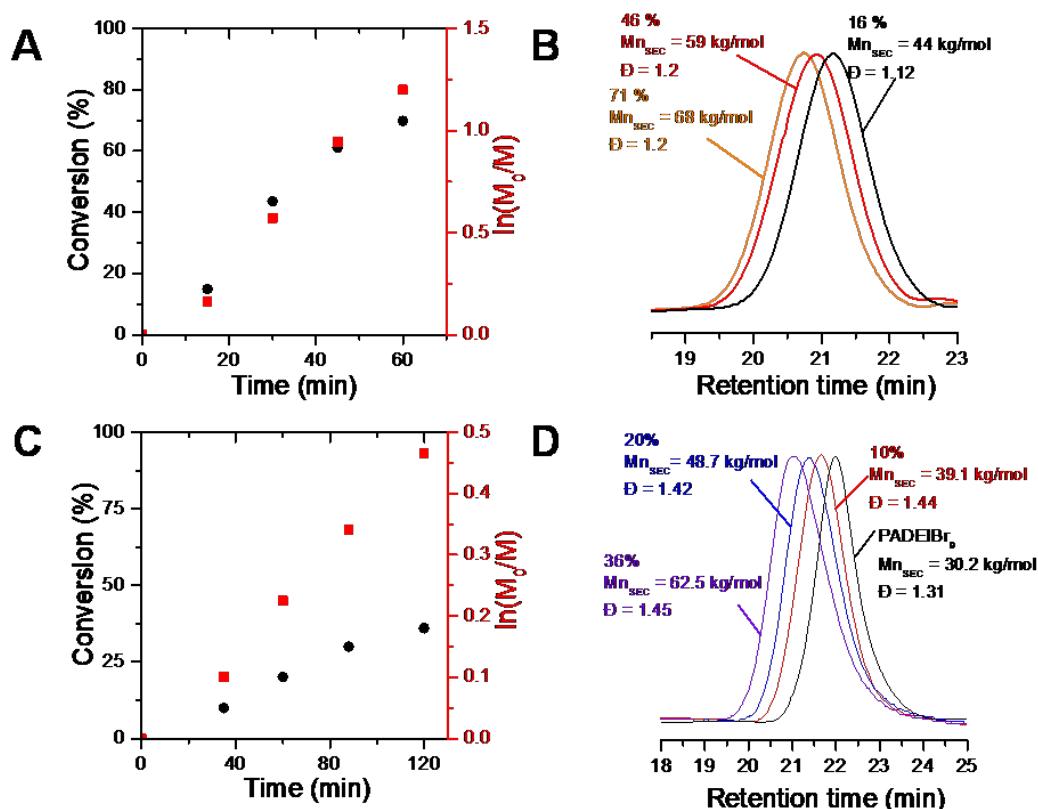


Figure IV.3 – A) Monomer conversion vs time curve (black circles) obtained for the aqueous RAFT polymerization of ADEIBr 40 % w/w at 70 °C using EMP as a CTA and ACPA as an initiator ([ADEIBr]: [EMP]: [ACPA] = 100: 1: 0.2) and corresponding semilogarithmic plots (red squares). B) SEC traces evolution for the aqueous RAFT polymerization of ADEIBr (analyses in DMF/LiTFSI as eluent after ionic exchange of bromide anions by TFSI). C) Monomer conversion vs time curve (black circles) obtained for the chain extension of PADEIBr₉ with NIPAAm 15 % w/w in DMSO at 70 °C ([NIPAAm]: [MacroCTA]: [ACPA] = 400: 1: 0.2) and corresponding semilogarithmic plots (red squares). D) SEC traces evolution for the chain extension of PADEIBr₉ with NIPAAm (analyses in DMF/LiTFSI as eluent after ionic exchange of bromide anions by TFSI).

Encouraged by the aptitude of RAFT-made PADEIBr to grow precisely-defined block copolymers through chain extension in homogeneous conditions, we further explored the aqueous RAFT dispersion polymerization of AEDIBr in the presence of PADEIBr₉ as macro-RAFT agent and stabilizing block. First, to prove beyond doubt that the (expected) formation of nanoparticles was due to the synthesis/self-assembly of PIL block copolymers and not to the precipitation polymerization of AEDIBr from water as described by Yuan et coll. with long alkyl (C14-18) vinylimidazoliums in water,⁴ polymerization of AEDIBr was performed in water in the presence of RAFT agent-free PADEIBr₉ (15 wt %). Contrary to macroRAFT-mediated polymerizations of AEDIBr vide infra, this resulted in rapid aggregation and formation of a coagulum at the bottom of the tube. Next, using PADEIBr₉ as macro-RAFT agent, hydrophobic core-forming PAEDIBr degrees of polymerization ranging from 200 to 800 were targeted at final solids contents ranging between 5 and 25 wt % and $[\text{macroCTA}]_0/[\text{ACPA}]_0 = 5$.

The polymerization temperature was fixed to 70 °C. The initially transparent polymerization medium rapidly turned milky consistent with the growth of a PAEDIBr block becoming insoluble in water and promoting micellization. Proton NMR analyses assessed that full conversion of AEDIBr was attained within 3 hours under such conditions of polymerization (see Table 1). Resulting latexes were stable for at least 10 days. DMF/LiTFSI SEC analyses of the resulting all-poly(ionic liquid) block copolymers (after ion exchange) revealed a progressive increase of the molar masses with the conversion and dispersities which comprised of values between 1.15 and 1.30 with the exception of D₉-E₈₀₀-5, D₉-E₆₀₀-15 and D₉-E₄₀₀-25 (SEC chromatograms given in Annexe C.39). The evolution of the nanoparticles morphology is summarized in the Table 1 and illustrated by Figure IV.4.

Table IV.1 – Features of PADEIBr₉-b-PAEDIBr_x block copolymers prepared by RAFT polymerization-induced self-assembly. ^a The notation D₉-E₂₀₀-5 refers to a PADEIBr₉-mediated polymerization of AEDIBr targeting a degree of polymerization equal to 200 and a solids content of 5 wt.%, respectively. All the polymerizations were performed in water for 3 h at 70 °C using PADEIBr₉ as macroCTA (1 mg; 2.4x10⁻⁶ mol.L⁻¹) and ACPA initiator ([macroCTA]₀/[ACPA]₀=5); ^b Determined by ¹H NMR; ^c Estimated from monomer conversion; ^d Determined by SEC (in DMF/LiTFSI after ionic exchange, PS Standards); ^e Morphologies observed by TEM; S, R and V refer to spherical nanoparticles, rods and vesicles, respectively.* : A minor population of spherical nanoparticles was also detected by TEM in these formulations.

Entry ^a	Conv (%) ^b	DP _{PAEDIBr} ^c	Mn ^{SEC} (kg/mol) ^d	Đ ^d	Morphology ^e
D ₉ -E ₂₀₀ -5	99	198	48,0	1,16	S
D ₉ -E ₄₀₀ -5	99	396	49,3	1,15	S
D ₉ -E ₆₀₀ -5	98	588	50,8	1,18	S
D ₉ -E ₈₀₀ -5	95	760	94,1	1,52	S
D ₉ -E ₂₀₀ -15	97	194	49,1	1,23	S
D ₉ -E ₄₀₀ -15	98	396	53,5	1,21	S
D ₉ -E ₆₀₀ -15	98	588	69,7	1,56	R
D ₉ -E ₈₀₀ -15	99	792	133,5	1,19	V
D ₉ -E ₂₀₀ -25	97	194	61,5	1,20	S
D ₉ -E ₄₀₀ -25	99	398	68,7	1,62	S
D ₉ -E ₆₀₀ -25	98	588	95,7	1,30	R
D ₉ -E ₈₀₀ -25	99	792	157,1	1,09	V

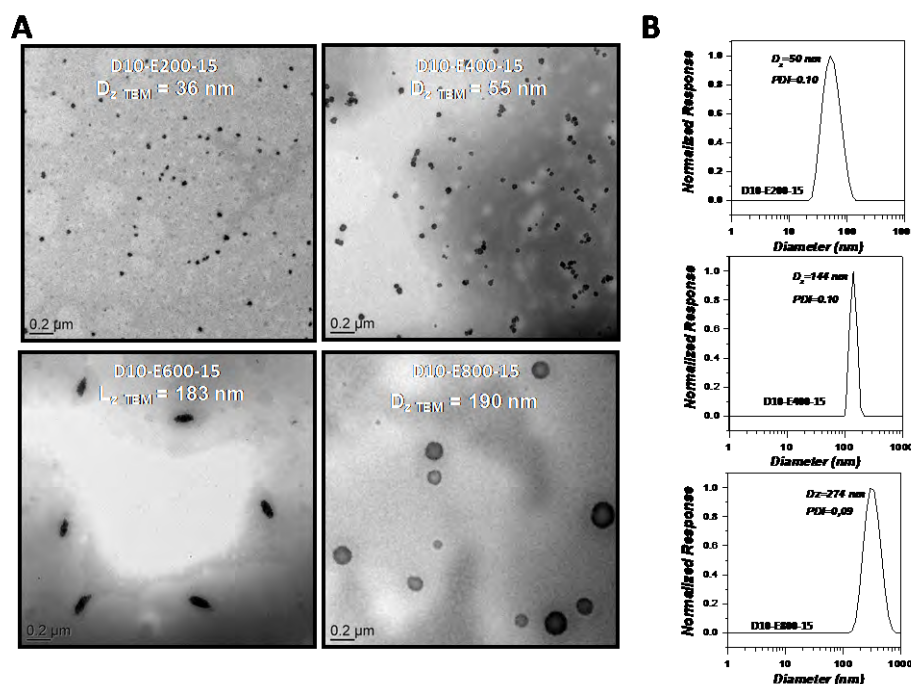


Figure IV.4 – TEM pictures of all-PIL block copolymer nanoparticles obtained by chain extension of PADEIBr₉ with AEDIBr at 15 wt % solid contents (targeted DPs = 200, 400, 600 and 800).

Chain-extension experiments employing PADEIBr₉ as stabilizing block and setting all-poly(ionic liquid) block copolymer concentration at 5 wt % exclusively resulted in the generation of spherical nanoparticles (see Annexe C.40) irrespective of PAEDIBr block DP (which ranged from 200 to 800). To gain further insight on the influence of the solids content on the morphology adopted by the block copolymers, the solids content was further increased to 15 and 25 wt %. Again, chain extension of PADEIBr₉ targeting PAEDIBr blocks with degrees of polymerization up to 400 gave rise to spherical nanoparticles with dimensions gradually increasing with DP. However, in contrast with PISA experiments performed at 5 wt %, growth of hydrophobic PAEDIBr blocks with higher DPs afforded the generation of all poly(ionic liquid) block copolymer nanoparticles with different morphologies. Targeting PAEDIBr DPs of 600 or 800 gave rise to peculiar 100-200 nm long rod-like PIL nanoparticles and vesicular self-assemblies (see TEM pictures of the nanoparticles at 15 wt % and 25 wt % solid contents in Figure IV.4 and Figure IV.5 respectively and DLS of spherical nanoparticles and vesicles in Annexe C.41). Interestingly, TEM analyses of D₉-E₈₀₀-25 dispersions revealed the formation of vesicles with non-spherical shapes (see Figure IV.5B).

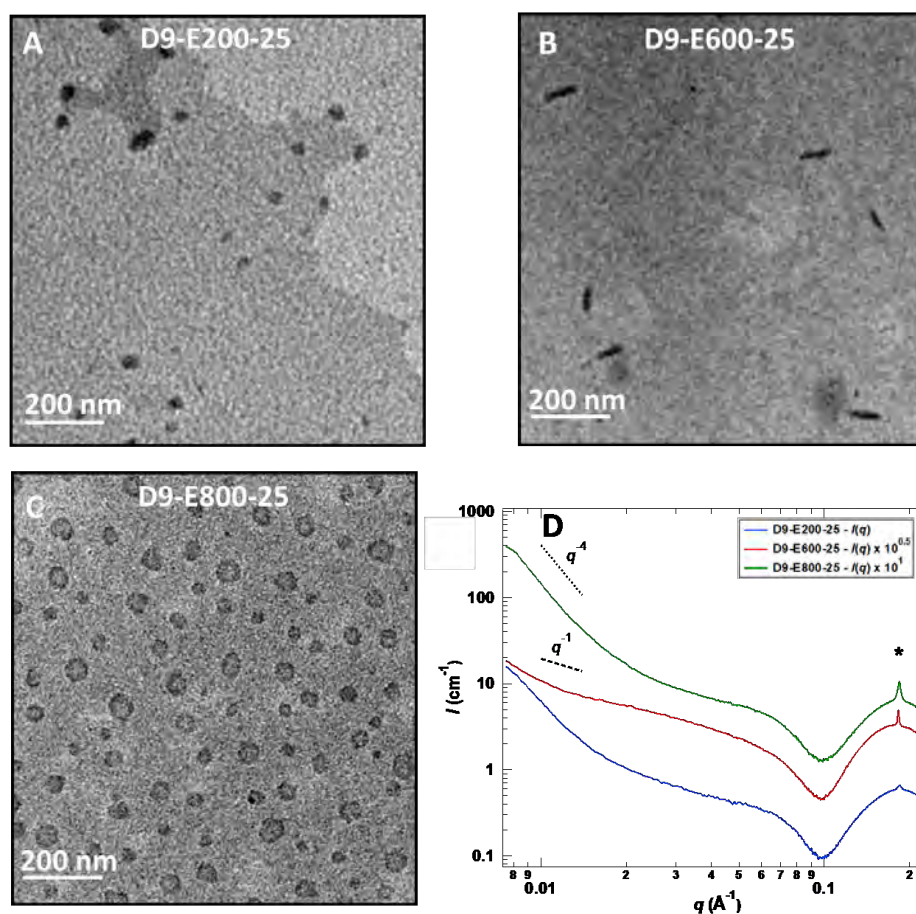


Figure IV.5 – TEM images of all-PIL block copolymer spherical nanoparticles (A, D₉-E₂₀₀-25), rod-like nanoparticles (B, D₉-E₆₀₀-25) and non-spherical vesicles (C, D₉-E₈₀₀-25) obtained by chain extension of PADEIBr₉ with AEDIBr at 25 wt % solid contents (DPs = 800). (D) SAXS patterns of the corresponding aqueous dispersions of PIL NPs at a concentration of 5 g/L, curves have been vertically shifted for clarity.

These observations are consistent with the study of Yuan and co-workers on the generation of anisotropic nanoparticles by precipitation polymerization of C14-18 alkyl vinylimidazolium bromide⁴ and the work of Zhu's research group on the preparation of rigid straight rods by PISA involving C12-vinylimidazolium bromide.^{14h} Accordingly, we made the assumption that the generation of these non-spherical vesicles (D₉-E₈₀₀-25) and stiff rod-like nanoparticles (D₉-E₆₀₀-15 and D₉-E₆₀₀-25) stems from the self-organization of the C12 alkyl pendant groups in the course of the PISA process. To shed light on the internal organization of PEADIBr-b-PAEDIBr NPs, the resulting dispersions were further analyzed by small-angle X-ray scattering (SAXS, see Figure IV.5D) at a concentration of 5 g/L. At low q values ($q < 2 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$), the intensity scattered by D₉-E₂₀₀-25 and D₉-E₈₀₀-25 varies as follows $I(q) \propto q^{-4}$, which is consistent with either spherical or vesicular objects. The intensity scattered by D₉-E₆₀₀-25 does not follow the same trend and seems closer to $I(q) \propto q^{-1}$, which confirms the formation of a majority of rod-like objects. For $10^{-1} \text{ Å}^{-1} < q < 2.5 \times 10^{-1} \text{ Å}^{-1}$, a strong oscillation accompanied by a sharp peak at its maximum are observed.

This sharp peak at a q value $1.8 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ is consistent with the ordering of the alkyl pendant groups within the NPs.⁶⁷ The intensity of this peak increases with increasing contents of PAEDIBr and the d -spacing ($34.4 \text{ \AA}$) roughly corresponds to a bilayer of AEDIBr motif. It has to be noted that the formation of exotic morphologies solely occurs when the intensity of the sharp peak at $q \approx 1.8 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ is rather high, which suggests that the auto-assembly of the AEDIBr units drives the formation of rods and/or vesicles. Finally, the region between $5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} < q < 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, the plateau followed by an oscillation can be explained by the presence of bilayered structures (core-shell micelles or rods, or vesicles) as already described by Manet et al.,⁶⁸ Yuan et al.⁴ or Rymaruk et al.⁶⁹

1.3.0.1 Conclusions

In summary, we selected here a pair of ionic liquid isomeric imidazolium-based acrylates, AEDIBr and ADEIBr, giving rise to macromolecular blocks with antagonist solution behavior in water, i.e. PADEIBr is a water-soluble homopolymer contrary to PAEDIBr. Exploiting this rather unique combination of isomeric building blocks, we showed that aqueous dispersion polymerization of AEDIBr mediated by a short PADEIBr block as macroCTA, affords the preparation of precisely-defined all-PIL amphiphilic block copolymers. By tuning the conditions of the PISA process, a range of original all-PIL block copolymer nanostructures including spherical nanoparticles or peculiar rod-like nanoparticles and vesicles were formed.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons sélectionné deux monomères isomères à base imidazolium, l'AEDIBr et l'ADEIBr, permettant la formation de polymères solubles en milieu aqueux et en milieu organique respectivement. Un suivi de polymérisation a été réalisé par RMN- ^1H , CES dans le DMF/LiTFSI et l'utilisation des deux monomères a permis d'obtenir différents copolymères à blocs bien définis entièrement constitués de poly(liquide ionique) grâce à la polymérisation RAFT d'AEDIBr en milieu aqueux en présence d'homopolymère poly(ADEIBr) en tant que macro-CTA. La formation de ces copolymères en milieu aqueux a permis la conception de diverses morphologies en condition PISA en modifiant les conditions de polymérisation (taux de solide et taille du bloc hydrophobe), des nanostructures telles que des nanoparticules, bâtonnets, vésicules ont pu être formées et caractérisées par DLS, SAXS ou TEM.

Bibliographie

- [1] Q. Zhang, S. Zhang, and Y. Deng, "Recent advances in ionic liquid catalysis," *Green Chemistry*, vol. 13, no. 10, pp. 2619–2637, 2011.
- [2] Y. Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y. T. Wu, and Z. B. Zhang, "SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 19, pp. 5058–5061, 2007.
- [3] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, and R. G. Compton, "Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry - A review," *ChemPhysChem*, vol. 5, no. 8, pp. 1106–1120, 2004.
- [4] J. Yuan, S. Soll, M. Drechsler, A. H. E. Müller, and M. Antonietti, "Self-Assembly of Poly(ionic liquid)s : Polymerization, Mesostructure Formation, and Directional Alignment in One Step," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 17556–17559, nov 2011.
- [5] W. Yang, X. J. He, J. Z. Gao, H. Guo, X. Y. He, F. Wan, X. L. Zhao, Y. Yu, and B. Pei, "Synthesis, characterization, and tunable wettability of poly(ionic liquid) brushes via nitroxide-mediated radical polymerization (NMP)," *Chinese Science Bulletin*, vol. 55, no. 31, pp. 3562–3568, 2010.
- [6] Y. Terayama, M. Kikuchi, M. Kobayashi, and A. Takahara, "Well-defined poly(sulfobetaine) brushes prepared by surface-initiated ATRP using a fluoroalcohol and ionic liquids as the solvents," *Macromolecules*, vol. 44, no. 1, pp. 104–111, 2011.
- [7] P. Coupillaud, M. Fèvre, A. L. Wirotius, K. Aissou, G. Fleury, A. Debuigne, C. Detrembleur, D. Mecerreyes, J. Vignolle, and D. Taton, "Precision synthesis of poly(ionic liquid)-based block copolymers by cobalt-mediated radical polymerization and preliminary study of their self-assembling properties," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 35, no. 4, pp. 422–430, 2014.
- [8] K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, and Y. Gnanou, "Synthesis by RAFT and ionic responsiveness of double hydrophilic block copolymers based on ionic liquid monomer units," *Macromolecules*, vol. 41, no. 17, pp. 6299–6308, 2008.
- [9] H. Mori, Y. Ebina, R. Kambara, and K. Nakabayashi, "Temperature-responsive self-assembly of star block copolymers with poly(ionic liquid) segments," *Polymer Journal*, vol. 44, no. 6, pp. 550–560, 2012.

- [10] J. C. Salamone, S. C. Israel, P. Taylor, and B. Snider, "Synthesis and homopolymerization studies of vinylimidazolium salts," *Polymer*, vol. 14, no. 12, pp. 639–644, 1973.
- [11] H. Ohno, "Design of ion conductive polymers based on ionic liquids," *Macromolecular Symposia*, vol. 249-250, pp. 551–556, 2007.
- [12] S. Matsumura, A. R. Hlil, C. Lepiller, J. Gaudet, D. Guay, Z. Shi, S. Holdcroft, and A. S. Hay, "Stability and Utility of Pyridyl Disulfide Functionality in RAFT and Conventional Radical Polymerizations," *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, vol. 46, pp. 7207–7224, 2008.
- [13] S. T. Hemp, M. Zhang, M. H. Allen, S. Cheng, R. B. Moore, and T. E. Long, "Comparing ammonium and phosphonium polymerized ionic liquids : Thermal analysis, conductivity, and morphology," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 214, no. 18, pp. 2099–2107, 2013.
- [14] S. Liang, M. V. O'Reilly, U. H. Choi, H. S. Shiao, J. Bartels, Q. Chen, J. Runt, K. I. Winey, and R. H. Colby, "High ion content siloxane phosphonium ionomers with very low T_g," *Macromolecules*, vol. 47, no. 13, pp. 4428–4437, 2014.
- [15] P. Cotanda, G. Sudre, M. A. Modestino, X. C. Chen, and N. P. Balsara, "High anion conductivity and low water uptake of phosphonium containing diblock copolymer membranes," *Macromolecules*, vol. 47, no. 21, pp. 7540–7547, 2014.
- [16] J. Tang, Y. Shen, M. Radosz, and W. Sun, "Isothermal carbon dioxide sorption in poly(ionic liquid)s," *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, no. 30 mL, pp. 9113–9118, 2009.
- [17] A. S. Shaplov, P. S. Vlasov, M. Armand, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malysheva, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey, I. A. Godovikov, and Y. S. Vygodskii, "Design and synthesis of new anionic "polymeric ionic liquids" with high charge delocalization," *Polymer Chemistry*, vol. 2, no. 11, pp. 2609–2618, 2011.
- [18] Y. Kohno and H. Ohno, "Key factors to prepare polyelectrolytes showing temperature-sensitive lower critical solution temperature-type phase transitions in water," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 65, no. 1, pp. 91–94, 2012.
- [19] S. Chen, A. Funtan, F. Gao, B. Cui, A. Meister, S. S. Parkin, and W. H. Binder, "Synthesis and Morphology of Semifluorinated Polymeric Ionic Liquids," *Macromolecules*, vol. 51, no. 21, pp. 8620–8628, 2018.

- [20] W. Zhang, Z. Kochovski, Y. Lu, B. V. Schmidt, M. Antonietti, and J. Yuan, "Internal Morphology-Controllable Self-Assembly in Poly(Ionic Liquid) Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 10, no. 8, pp. 7731–7737, 2016.
- [21] H. He, K. Rahimi, M. Zhong, A. Mourran, D. R. Luebke, H. B. Nulwala, M. Möller, and K. Matyjaszewski, "Cubosomes from hierarchical self-assembly of poly(ionic liquid) block copolymers," *Nature Communications*, vol. 8, 2017.
- [22] K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, and Y. Gnanou, "Synthesis by RAFT and ionic responsiveness of double hydrophilic block copolymers based on ionic liquid monomer units," *Macromolecules*, vol. 41, no. 17, pp. 6299–6308, 2008.
- [23] C. M. Stancik, A. R. Lavoie, P. A. Achurra, R. M. Waymouth, and A. P. Gast, "A neutron scattering study of the structure and water partitioning of selectively deuterated copolymer micelles," *Langmuir*, vol. 20, no. 21, pp. 8975–8987, 2004.
- [24] J. H. Choi, Y. Ye, Y. A. Elabd, and K. I. Winey, "Network structure and strong micro-phase separation for high ion conductivity in polymerized ionic liquid block copolymers," *Macromolecules*, vol. 46, no. 13, pp. 5290–5300, 2013.
- [25] V. F. Scalfani, E. F. Wiesenauer, J. R. Ekblad, J. P. Edwards, D. L. Gin, and T. S. Bailey, "Morphological phase behavior of poly(RTIL)-containing diblock copolymer melts," *Macromolecules*, vol. 45, no. 10, pp. 4262–4276, 2012.
- [26] R. L. Weber, Y. Ye, A. L. Schmitt, S. M. Banik, Y. A. Elabd, and M. K. Mahanthappa, "Effect of nanoscale morphology on the conductivity of polymerized ionic liquid block copolymers," *Macromolecules*, vol. 44, no. 14, pp. 5727–5735, 2011.
- [27] Z. Wang, H. Lai, and P. Wu, "Influence of PIL segment on solution properties of poly(N-isopropylacrylamide)-b-poly(ionic liquid) copolymer : Micelles, thermal phase behavior and microdynamics," *Soft Matter*, vol. 8, no. 46, pp. 11644–11653, 2012.
- [28] Y. Men, D. Kuzmich, and J. Yuan, "Poly(ionic liquid) colloidal particles," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 19, no. 2, pp. 76–83, 2014.
- [29] X. Sui, M. A. Hempenius, and G. J. Vancso, "Redox-Active Cross-Linkable Poly(ionic liquid)s," vol. 9, pp. 4023–4025, 2012.
- [30] K. Tauer, N. Weber, and J. Texter, "Core-shell particle interconversion with di-stimuli-responsive diblock copolymers," *Chemical Communications*, no. 40, pp. 6065–6067, 2009.

- [31] Y. Men, M. Drechsler, and J. Yuan, "Double-stimuli-responsive spherical polymer brushes with a poly(ionic liquid) core and a thermoresponsive shell," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 34, no. 21, pp. 1721–1727, 2013.
- [32] D. Cordella, A. Kermagoret, A. Debuigne, C. Jérôme, D. Mecerreyes, M. Isik, D. Taton, and C. Detrembleur, "All Poly(ionic liquid)-Based Block Copolymers by Sequential Controlled Radical Copolymerization of Vinylimidazolium Monomers," *Macromolecules*, vol. 48, no. 15, pp. 5230–5243, 2015.
- [33] D. Cordella, F. Ouhib, A. Aqil, T. Defize, C. Jérôme, A. Serghei, E. Drockenmuller, K. Aissou, D. Taton, and C. Detrembleur, "Fluorinated Poly(ionic liquid) Diblock Copolymers Obtained by Cobalt-Mediated Radical Polymerization-Induced Self-Assembly," *ACS Macro Letters*, vol. 6, no. 2, pp. 121–126, 2017.
- [34] D. Cordella, A. Debuigne, C. Jérôme, Z. Kochovski, D. Taton, and C. Detrembleur, "One-Pot Synthesis of Double Poly(Ionic Liquid) Block Copolymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization-Induced Self-Assembly (CMR-PISA) in Water," *Macromolecular rapid communications*, vol. 37, no. 14, pp. 1181–1187, 2016.
- [35] S. L. Canning, G. N. Smith, and S. P. Armes, "A Critical Appraisal of RAFT-Mediated Polymerization-Induced Self-Assembly," *Macromolecules*, vol. 49, no. 6, pp. 1985–2001, 2016.
- [36] Q. Xu, T. Huang, S. Li, K. Li, C. Li, Y. Liu, Y. Wang, C. Yu, and Y. Zhou, "Emulsion-Assisted Polymerization-Induced Hierarchical Self-Assembly of Giant Sea Urchin-like Aggregates on a Large Scale," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, no. 27, pp. 8043–8047, 2018.
- [37] A. B. Lowe, "RAFT alcoholic dispersion polymerization with polymerization-induced self-assembly," *Polymer*, vol. 106, pp. 161–181, 2016.
- [38] J. Yuan, D. Mecerreyes, and M. Antonietti, "Poly(ionic liquid)s : An update," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 7, pp. 1009–1036, 2013.
- [39] W. Qian, J. Texter, and F. Yan, "Frontiers in poly(ionic liquid)s : Syntheses and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 4, pp. 1124–1159, 2017.
- [40] I. Abdelhedi-Miladi, M. M. Obadia, I. Allaoua, A. Serghei, H. B. Romdhane, and E. Drockenmuller, "1,2,3-Triazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s Obtained Through Click Chemistry Polyaddition," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 215, no. 22, pp. 2229–2236, 2014.

- [41] J. Lee, V. M. Lau, Y. Ren, C. M. Evans, J. S. Moore, and N. R. Sottos, "Effect of Polymerized Ionic Liquid Structure and Morphology on Shockwave Energy Dissipation," *ACS Macro Letters*, pp. 535–539, 2019.
- [42] Q. Zhao, C. Shen, K. P. Halloran, and C. M. Evans, "Effect of Network Architecture and Linker Polarity on Ion Aggregation and Conductivity in Precise Polymerized Ionic Liquids," *ACS Macro Letters*, vol. 8, no. 6, pp. 658–663, 2019.
- [43] J. E. Bara, E. S. Hatakeyama, D. L. Gin, and R. D. Noble, "Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room-temperature ionic liquid," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, pp. 1415–1420, oct 2008.
- [44] H. Mori, M. Yanagi, and T. Endo, "RAFT polymerization of N-vinylimidazolium salts and synthesis of thermoresponsive ionic liquid block copolymers," *Macromolecules*, vol. 42, no. 21, pp. 8082–8092, 2009.
- [45] J. Texter, V. A. Vasantha, R. Crombez, R. Maniglia, L. Slater, and T. Mourey, "Triblock Copolymer Based on Poly (propylene methyl-imidazolium bromide)," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 33, no. 69-74, pp. 25–30, 2012.
- [46] H. He, D. Luebke, H. Nulwala, and K. Matyjaszewski, "Synthesis of Poly(ionic liquid)s by Atom Transfer Radical Polymerization with ppm of Cu Catalyst," *Macromolecules*, vol. 47, no. 19, pp. 6601–6609, 2014.
- [47] C. M. Stancik, A. R. Lavoie, J. Schütz, P. A. Achurra, P. Lindner, A. P. Gast, and R. M. Waymouth, "Micelles of imidazolium-functionalized polystyrene diblock copolymers investigated with neutron and light scattering," *Langmuir*, vol. 20, no. 3, pp. 596–605, 2004.
- [48] G. Sudre, S. Inceoglu, P. Cotanda, and N. P. Balsara, "Influence of bound ion on the morphology and conductivity of anion-conducting block copolymers," *Macromolecules*, vol. 46, no. 4, pp. 1519–1527, 2013.
- [49] E. F. Wiesenauer, J. P. Edwards, V. F. Scalfani, T. S. Bailey, and D. L. Gin, "Synthesis and ordered phase separation of imidazolium-based alkyl-ionic diblock copolymers made via ROMP," *Macromolecules*, vol. 44, no. 13, pp. 5075–5078, 2011.
- [50] T. Suga, M. Sakata, K. Aoki, and H. Nishide, "Synthesis of pendant radical- and ion-containing block copolymers via ring-opening metathesis polymerization for organic resistive memory," *ACS Macro Letters*, vol. 3, no. 8, pp. 703–707, 2014.
- [51] F. Yan and J. Texter, "Solvent-Reversible Poration in Ionic Liquid Copolymers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 2440–2443, mar 2007.

- [52] K.-I. Seno, S. Kanaoka, and S. Aoshima, "Synthesis and LCST-type phase separation behavior in organic solvents of poly(vinyl ethers) with pendant imidazolium or pyridinium salts," *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 46, pp. 5724–5733, sep 2008.
- [53] J. Yuan, A. G. Márquez, J. Reinacher, C. Giordano, J. Janek, and M. Antonietti, "Nitrogen-doped carbon fibers and membranes by carbonization of electrospun poly(ionic liquid)s," *Polymer Chemistry*, vol. 2, no. 8, pp. 1654–1657, 2011.
- [54] A. R. Schultz, P. M. Lambert, N. A. Chartrain, D. M. Ruohoniemi, Z. Zhang, C. Jangu, M. Zhang, C. B. Williams, and T. E. Long, "3D printing phosphonium ionic liquid networks with mask projection microstereolithography," *ACS Macro Letters*, vol. 3, no. 11, pp. 1205–1209, 2014.
- [55] R. Sood, B. Zhang, A. Serghei, J. Bernard, and E. Drockenmuller, "Triethylene glycol-based poly(1,2,3-triazolium acrylate)s with enhanced ionic conductivity," *Polymer Chemistry*, vol. 6, no. 18, pp. 3521–3528, 2015.
- [56] W. Zhang and J. Yuan, "Poly(1-Vinyl-1,2,4-triazolium) Poly(Ionic Liquid)s : Synthesis and the Unique Behavior in Loading Metal Ions," *Macromolecular rapid communications*, vol. 37, no. 14, pp. 1124–1129, 2016.
- [57] S. D. Brucks, J. L. Freyer, T. H. Lambert, and L. M. Campos, "Influence of substituent chain branching on the transfection efficacy of cyclopropenium-based polymers," *Polymers*, vol. 9, no. 3, 2017.
- [58] J. Qin, J. Guo, Q. Xu, Z. Zheng, H. Mao, and F. Yan, "Synthesis of Pyrrolidinium-Type Poly(ionic liquid) Membranes for Antibacterial Applications," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 12, pp. 10504–10511, 2017.
- [59] H. He, K. Rahimi, M. Zhong, A. Mourran, D. R. Luebke, H. B. Nulwala, M. Möller, and K. Matyjaszewski, "Cubosomes from hierarchical self-assembly of poly(ionic liquid) block copolymers," *Nature Communications*, vol. 8, 2017.
- [60] B. Zhang, X. Yan, P. Alcouffe, A. Charlot, E. Fleury, and J. Bernard, "Aqueous RAFT Polymerization of Imidazolium-Type Ionic Liquid Monomers : En Route to Poly(ionic liquid)-Based Nanoparticles through RAFT Polymerization-Induced Self-Assembly," *ACS Macro Letters*, vol. 4, no. 9, pp. 1008–1011, 2015.
- [61] C. Liu, S. Wang, H. Zhou, C. Gao, and W. Zhang, "Thermoresponsive poly(ionic liquid) : Controllable RAFT synthesis, thermoresponse, and application in dispersion RAFT polymerization," *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, vol. 54, no. 7, pp. 945–954, 2016.

- [62] Q. Zhang, M. Fu, C. Wang, J. Wang, and S. Zhu, "Preparation of poly(ionic liquid) nanoparticles through RAFT/MADIX polymerization-induced self-assembly," *Polymer Chemistry*, vol. 8, no. 36, pp. 5469–5473, 2017.
- [63] Y. Yang, J. Zheng, S. Man, X. Sun, and Z. An, "Synthesis of poly(ionic liquid)-based nano-objects with morphological transitions : Via RAFT polymerization-induced self-assembly in ethanol," *Polymer Chemistry*, vol. 9, no. 7, pp. 824–827, 2018.
- [64] K. M. Meek and Y. A. Elabd, "Polymerized ionic liquid block copolymers for electrochemical energy," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 48, pp. 24187–24194, 2015.
- [65] S. Hanif, B. Oschmann, D. Spetter, M. N. Tahir, W. Tremel, and R. Zentel, "Block copolymers from ionic liquids for the preparation of thin carbonaceous shells," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 13, pp. 1693–1701, 2017.
- [66] A. J. Convertine, B. S. Lokitz, Y. Vasileva, L. J. Myrick, C. W. Scales, A. B. Lowe, and C. L. McCormick, "Direct Synthesis of Thermally Responsive DMA/NIPAM Diblock and DMA/NIPAM/DMA Triblock Copolymers via Aqueous, Room Temperature RAFT Polymerization," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 1724–1730, mar 2006.
- [67] M. Summers, J. Eastoe, S. Davis, Z. Du, R. M. Richardson, R. K. Heenan, D. Steytler, and I. Grillo, "Polymerization of cationic surfactant phases," *Langmuir*, vol. 17, no. 17, pp. 5388–5397, 2001.
- [68] S. Manet, A. Lecchi, M. Impérator-Clerc, V. Zholobenko, D. Durand, C. L. Oliveira, J. S. Pedersen, I. Grillo, F. Meneau, and C. Rochas, "Structure of micelles of a nonionic block copolymer determined by SANS and SAXS," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 39, pp. 11318–11329, 2011.
- [69] M. J. Rymaruk, C. T. O'Brien, S. L. Brown, C. N. Williams, and S. P. Armes, "RAFT Dispersion Polymerization of Benzyl Methacrylate in Silicone Oil Using a Silicone-Based Methacrylic Stabilizer Provides Convenient Access to Spheres, Worms, and Vesicles," *Macromolecules*, vol. 53, no. 5, pp. 1785–1794, 2020.

Conclusion Générale

Ce projet de thèse, qui s'inscrit dans la directe continuité de travaux effectués au laboratoire sur la même thématique, a consisté à exploiter les avantages qu'offrent des catégories de solvants particuliers, que sont les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds. Plus particulièrement, cette étude, financée par une allocation ministérielle, donc à vocation fondamentale, a visé la génération de différentes catégories de matériaux : i) des mélanges biosourcés combinant un polysaccharide et des solvants eutectiques profonds d'origine naturelle, ii) des copolymères greffés biohybrides associant une chaîne principale polysaccharide et des greffons latéraux de poly(liquide ionique) (PIL), et iii) des particules entièrement constituées de poly(liquide ionique), générées par le procédé nommé PISA.

Pour les deux premières familles de matériaux, nous nous sommes focalisés sur l'utilisation de la gomme de guar, polysaccharide d'origine végétale étudiée au laboratoire depuis un certain nombre d'années. Ce polymère naturel, appartenant à la famille des galactomannanes, possède un grand nombre d'avantages dont un d'entre eux est son aptitude à développer des liaisons hydrogène avec des solvants judicieusement choisis. Nous nous sommes intéressés à la préparation de nouveaux mélanges, non décrits dans la littérature, basés sur l'association de guar avec différents DES. Le guar, constitué d'une chaîne principale de mannose sur laquelle sont distribuées des unités galactose, présente la particularité de pouvoir être modifié chimiquement. Nous avons donc exploité cet aspect dans l'objectif de synthétiser des copolymères greffés de type guar-g-PIL, copolymères possédant à la fois les attributs d'un polymère naturel et ceux liés aux PIL qui représentent une famille de polymère synthétique assez remarquable associant les avantages d'un polymère à ceux des molécules de liquide ionique. Pour finir, en s'appuyant sur des nouveaux monomères dérivés de liquide ionique, qui présentent une dualité en terme de solubilité dans l'eau, une fois polymérisés, nous avons généré par PISA des objets particuliers de tailles et de morphologies variées.

Dans ce contexte, et étant donné la diversité des matériaux visés dans ce projet de thèse, nous avons fait le choix de cibler l'étude bibliographique, objet du premier chapitre, sur les DES et leur association avec des polysaccharides. Ainsi, nous avons décrit, dans un premier temps, ce que sont les DES, leur mode de préparation, leur structuration, leur principales propriétés physiques en lien avec leur organisation interne, et leur propriétés de toxicité. Ainsi, il résulte de cette étude que ces propriétés sont largement dépendantes de la composition des DES, de leur structure ou d'autres paramètres tels que la quantité d'eau présente dans le DES. En effet, l'ajout d'eau dans le DES perturbe les interactions établies entre les molécules et conduit à une structure différente, voir à une plus grande cytotoxicité. La seconde partie de ce chapitre bibliographique a concerné l'utilisation de DES en association avec certains polysaccharides, notamment la cellulose, l'ami-don et d'autres comme le chitosane, la chitine, l'agarose ou le xylane. Tout d'abord, il en résulte que les DES peuvent être d'excellents solvants d'extraction de cellulose et d'hémicellulose à partir de la biomasse lignocellulosique. Notamment, les DES à base de chlorure de cholinium et

d'acide lactique se sont révélés être très efficaces en terme de capacité d'extraction de cellulose. Concernant la cellulose et l'amidon, les DES ont principalement été utilisés pour leur dissolution et leur plastification, ce qui a permis d'aboutir à des matériaux très intéressants présentant notamment de bonnes propriétés mécaniques. Ils ont été également exploités en tant que solvant réactif ou non pour effectuer des modifications de polysaccharides. Il résulte que les utilisations des DES décrites dans la littérature dépendent également des propriétés physico-chimiques des polysaccharides utilisés, et il est difficile de décrire avec précision les interactions développées entre les polysaccharides et les solvants eutectiques, car elles sont étroitement dépendantes des composés utilisés.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit de thèse, correspondant à un article publié en 2019 a porté sur des mélanges impliquant la gomme de guar et différents DES biosourcés. La première partie de ce chapitre a décrit la préparation d'un large panel de DES à base de chlorure de cholinium et différents donneurs de liaisons hydrogène (urée, monoacide, multiacide, polyol, sucre...), conçus à partir d'un procédé expérimental robuste, limitant la quantité d'eau présente. Les propriétés physico-chimiques et thermiques de ces DES ont ensuite été caractérisées, et il en ressort qu'elles peuvent être modulées à façon par le type de HBD engagé dans le DES. Par exemple, à travers le changement du HBD, il est possible de faire varier le pH, ou encore la viscosité du DES de plus de 3 décades.

La deuxième partie de ce chapitre a concerné la préparation des mélanges à base de DES et de guar à différentes concentrations. Ces mélanges ont été étudiés par WAXS, ce qui a permis de vérifier que les mélanges amorphes étaient formés jusqu'à une certaine concentration en guar. Les mélanges Guar/DES obtenus possèdent des propriétés physico-chimiques assez différentes en fonction des composés du DES utilisé ou de la quantité de guar insérée dans le mélange. En effet, des propriétés élastiques ou visqueuses ont été obtenues, dépendamment de ces paramètres. Le mélange Guar/ChCl-urée à concentration en guar assez élevée possède un comportement élastique sur la gamme de fréquence étudiée, lié aux multiples interactions hydrogène développées entre les fonctions hydroxyle de la gomme de guar et les fonctions du DES, telles que les -OH, la fonction urée, ou encore l'anion chlorure. De la même manière, les propriétés de transport ionique de ce mélange à une concentration en guar de 10 %_m de guar est très intéressante ($1,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 30 °C), ce qui laisse entrevoir de potentielles utilisations en tant qu'électrolyte solide dans le domaine de l'énergie.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de copolymères greffés constitués de segments de poly(liquide ionique) (PIL) introduits de façon covalente sur des chaînes de guar. Cette synthèse s'est appuyée sur une stratégie de type "grafting from", basé sur la technique de polymérisation contrôlée de type RAFT. Pour ce faire, un groupement trithiocarbonate, un agent de transfert efficace pour la polymérisation RAFT, a été activé par une fonction chlorure d'acide, et introduit

sur le squelette de guar par réaction d'estérification en milieu liquide ionique, permettant de conduire à un macroagent de transfert (guar-mCTA). Afin de déterminer les degrés de substitution (DS) de ces dérivés de guar estérifiés, il a été nécessaire de procéder à des réactions de post-acétylation permettant ainsi sa solubilisation dans des solvants classiques d'analyse. Nous avons montré que le DS est modifiable par les conditions expérimentales. L'étude s'est portée sur un monomère de type acrylate d'imidazolium (le 1-[2-Acryloyl Dodecyl]-3-Ethyl Imidazolium), que nous avons synthétisé au laboratoire.

Une étude préalable de la polymérisation RAFT de ce monomère liquide ionique en milieu liquide ionique (butylméthylimidazolium chloride) a été réalisée pour vérifier le caractère contrôlé de la polymérisation. La polymérisation RAFT du monomère liquide ionique dans le BMIMCl en présence de guar-mCTA a ensuite été réalisée et a conduit à la formation de différents copolymères de composition variée (DS et tailles de greffons différents). Les copolymères guar-g-PIL ont ensuite été entièrement analysés d'un point de vue structural (IR, RMN, DOSY), et leur propriétés (en milieu aqueux, thermiques, etc...) ont été examinées. Il en résulte que la composition structurale des copolymères impacte ses propriétés de solubilité en milieu aqueux ou organique.

Le quatrième chapitre a concerné la copolymérisation de deux monomères liquides ioniques isomères par le procédé de type PISA. Le contenu de ce chapitre, correspond à un article publié en 2020. Les deux monomères préparés au laboratoire sont solubles dans l'eau mais une fois polymérisés, les polymères présentent des solubilités en milieu aqueux antagonistes. En effet, l'homopolymère synthétisé par RAFT à partir du 1-[2-Acryloyl Dodecyl]-3-Ethyl Imidazolium est complètement hydrosoluble, tandis que le polymère synthétisé à partir du 1-[2-Acryloyl Ethyl]-3-Dodecyl Imidazolium est insoluble en solution aqueuse. L'étude de l'homopolymérisation par RAFT de ces deux monomères en milieu aqueux a été réalisée et son caractère contrôlé a été mis en évidence. Des copolymères à blocs composés de ces monomères isomères, de composition variée, ont été synthétisés par PISA en milieu dispersé. La copolymérisation a conduit à la formation d'objets auto-associés de morphologie variée (sphères, bâtonnets ou vésicules) et dépendante à la fois de la concentration en monomère et de la taille des différents blocs.

Il serait très intéressant de poursuivre et de compléter ce travail de thèse selon différentes directions. Par exemple, se concentrer à l'avenir sur d'autres domaines d'utilisation des DES pour le traitement du guar comme par exemple l'utilisation de DES pour assister la réaction du guar, étudier l'influence de l'eau sur la solubilisation du guar dans les DES ou encore étudier l'influence de l'ajout de guar dans la structure du mélange. Concernant la synthèse des copolymères guar-g-PIL, il aurait été intéressant de faire varier la masse molaire en guar et d'utiliser d'autres types de monomères liquides ioniques de polarité et de réactivité variée, permettant ainsi d'obtenir d'autres familles des dérivés guar-g-PIL.

Des analyses complémentaires de diffusion de rayonnement de ces copolymères auraient permis d'étudier plus en profondeur la morphologie et les propriétés d'auto-association en milieu aqueux. D'autre part, la méthode de formation de gels à partir de ces copolymères pourrait être étudiée. Pour ce qui est de la PISA de copolymères isomères, il serait intéressant d'étudier l'influence de la longueur de chaîne alkyle sur les morphologies obtenues. Des analyses complémentaires concernant l'auto-assemblage de cette chaîne alkyle par diffusion de rayonnement en fonction de cette longueur de chaîne pourrait être réalisé.

A. Formation de matériaux entièrement biosourcé formé de la combinaison entre les solvants eutectiques profonds à base chlorure de cholinium et de gomme de guar

A.1 Materials

Guar gums from seeds of *Cyamopsis tetragonolobus* ($M_w = 119$ kg/mol and 200 kg/mol) were provided by Solvay (France). The mannose/galactose (M/G) ratio of these samples was found to be equal to 1.4 as determined by ^1H NMR spectroscopy. Choline chloride (ChCl) (>98 %), urea (>99 %), citric acid (99 %), D-sorbitol (>98 %), D-fructose (>99 %), D-galactose (>99 %), oxalic acid (>99 %), and glycerol (>99 %) were purchased from Aldrich. Isosorbide (98 %) was obtained from Acros Organics. Maltitol (97 %) was purchased from ABCR, Germany. Every product was dried prior to use (80 °C under vacuum overnight).

A.2 Material Preparation.

A.2.1 DES Preparation.

After a drying step, appropriate amounts (as a function of the targeted molar ratio) of ChCl, constituting the HBA (hydrogen bond acceptor), and HBD (hydrogen bond donor) were mixed together. The powder mixture was placed under inert atmosphere (argon) and subjected to a magnetic stirring at 90 °C for 30 min to 4 h until a homogeneous liquid was formed. The resulting mixtures are referenced as ChCl/HBD.

A.2.2 Guar/DES Mixtures Preparation.

Guar was dried overnight at 80 °C under vacuum before its progressive introduction in DES (previously heated at 80 °C). The mixture was magnetically stirred under inert atmosphere, at 80 °C overnight (except for ChCl-Galactose and ChCl-Fructose prepared at 70 and 60 °C, respectively). The reproducibility of this experimental procedure was checked. This protocol prevents the presence of adsorbed water (verified by Karl Fisher titration and thermogravimetric analysis).

A.3 Characterizations.

A.3.1 pH Measurements.

The pH analyses were carried out on DES solutions prepared by mixing 5×10^{-5} mol of respective DES and 5 mL of distilled water. The diluted solution was stirred for 15 min before the pH measurement. Each measurement was performed in triplicates by using a hand-held pH-meter purchased from Carl Roth.

A.3.2 X-ray Scattering Analysis.

Small and Wide Angle X-ray Scattering (SAXS and WAXS) measurements were performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) on BM02-D2AM beamline. The samples were placed between 50 μm -thick Kapton foils stuck on 1.6 mm-thick washers. The samples were heated at 80 °C during 15 min, DES formation was verified at 80 °C then, the samples were cooled down to 25 °C, equilibrated during 15 min before measurement. The incident photon energy E was set to 17 keV ($\Delta E/E = 10^{-4}$). The sample-to-detector distance was 1.57 m, leading to a q -range from 1.10^{-2} to $2.3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ in the SAXS configuration and a distance of 13 cm was used in the WAXS configuration for a q -range from 0.5 to 32 nm^{-1} . The two-dimensional data were corrected for detector geometry, dark image reading and flat field response of the detector. The position of the direct beam was determined simultaneously with the q -calibration performed using silver behenate for SAXS and lanthanum hexaboride (LaB_6) for WAXS. The corrected two-dimensional data were averaged azimuthally to obtain intensity vs scattering vector q (corresponding to $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$, where 2θ is the scattering angle and λ is the incident wavelength). Finally, the scattering data were corrected for the scattering from the empty cell (Kapton windows) and normalized by the thickness of the samples. For SAXS data treatment, the contribution from the solvent was not subtracted.

A.3.3 Rheological Measurements.

The elastic (G') and loss (G'') modulus and the viscosity (η) were measured by using a controlled stress rheometer (DHR2, TA Instruments Inc., U.K.) with an aluminum plate-plate geometry (diameter 40 mm, gap 500 μm) measured at 25 °C (after a heating step at 80 °C). All dynamical rheological data were checked as a function of strain amplitude to ensure that the measurements were performed in the linear domain: the applied strain during the dynamical measurements was set at 1 % for all samples. The temperature was precisely controlled by a Peltier system.

A.3.4 Ionic Conductivity Measurements.

The ionic conductivity was measured using a high-resolution Alpha-Analyzer (Novocontrol GmbH) assisted by a Quatro temperature controller. The samples were prepared by placing the material under study between two freshly polished platinum electrodes. The thickness of the sample cell was controlled by using 1 mm thick Teflon spacer. Isothermal frequency sweeps were performed from 10 MHz to 0.1 Hz by applying a sinusoidal voltage of 0.1 V over a range of temperature from 100 °C to -80 °C in steps of 10 °C. The measurements were repeated after annealing the samples for 6 h at 140 °C, from 140 °C to -80 °C in steps of 10 °C. The measurements were carried out before and after a thermal pretreatment performed directly in the cryostat of the dielectric spectrometer under a flow of pure nitrogen. The optimal drying step consisted in a thermal treatment of 6 h at 140 °C under nitrogen flow, thus excluding the presence of oxygen and humidity in the measurement chamber. After completing the measurements, the conductivity values were remeasured to ensure stable and reproducible experimental results.

A.3.5 Thermogravimetric Analysis (TGA).

TGA measurements were performed under nitrogen using a TA Instruments TGA Q500 apparatus at a heating rate of 10 °C/min.

A.3.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC).

DSC thermal analyses were performed on a TA Instruments Q10 apparatus, in a temperature range from 80 to 180 °C at a heating rate of 10 °C/min under a helium flow (25 mL/min). The glass transition temperature (T_g) was determined from the second heating trace and the midpoint of the thermal transition was considered. The melting temperature (T_m) value was collected from the first heating run on samples stored for 2 weeks in a desiccator.

A.3.7 Infrared Analysis.

FTIR spectra were recorded using ATR measurement with a Magna-IR Nicolet 550 collecting 64 scans from 400 to 4000 cm^{-1} . Samples were dried before measurement at 80 °C under vacuum overnight.

A.4 DSC of various DES

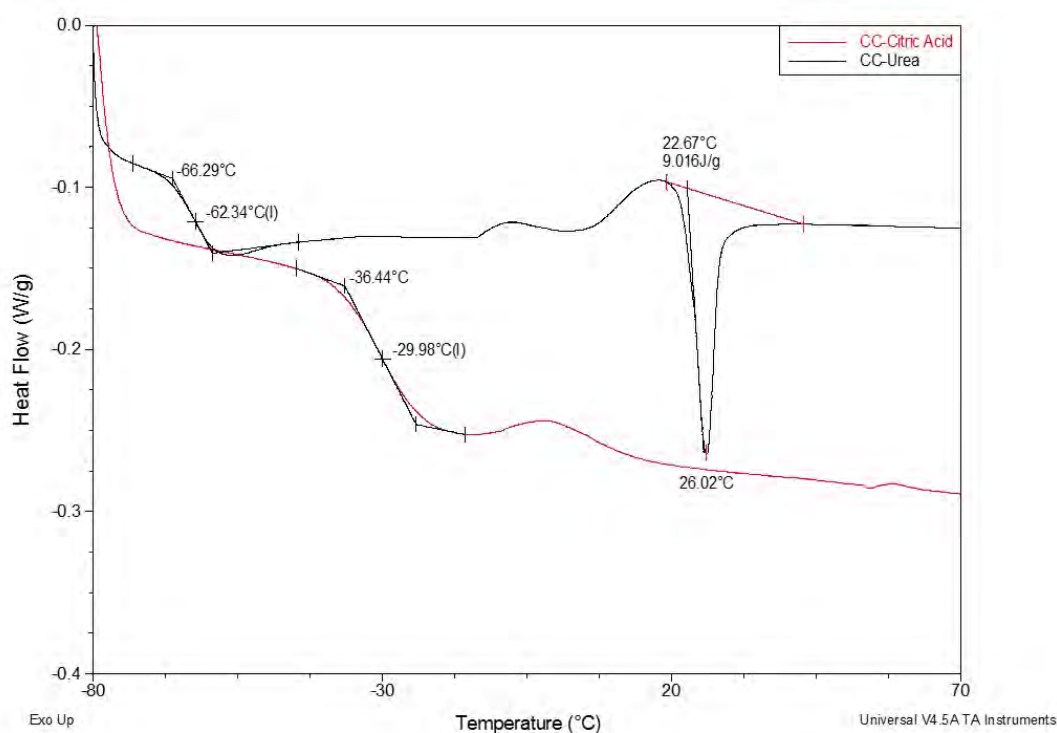


Figure A.1 – Differential Scanning Calorimetry (DSC) of ChCl-Urea and ChCl-Citric acid.

A.5 TGA of DES after preparation

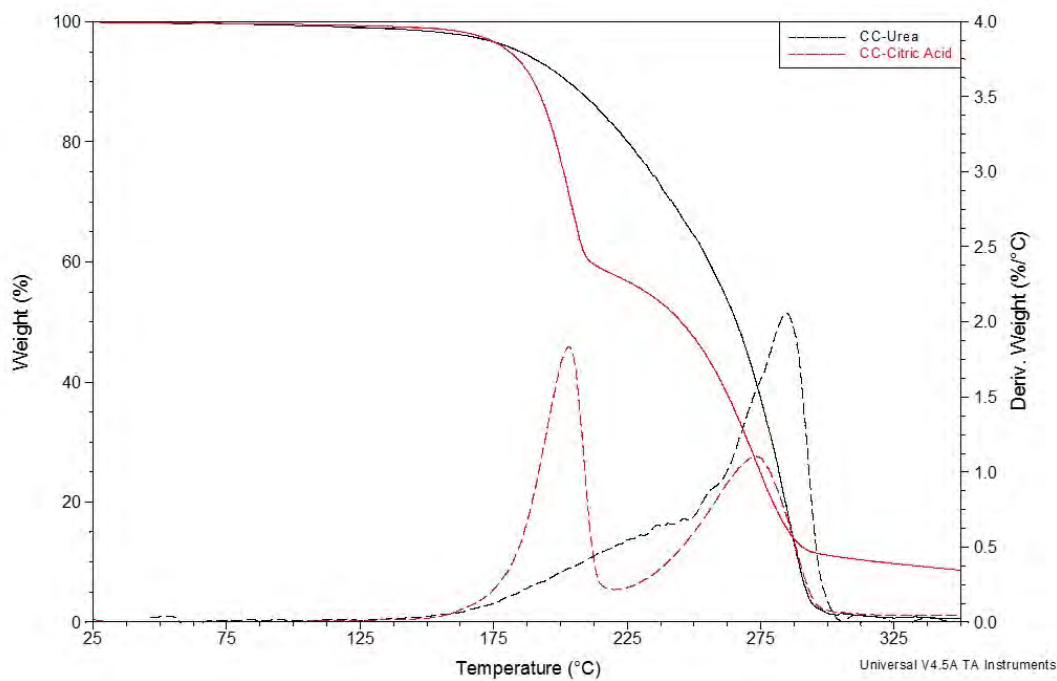


Figure A.2 – TGA of ChCl-Urea (a) and ChCl-Citric acid (b)

A.6 Rheology of different DES

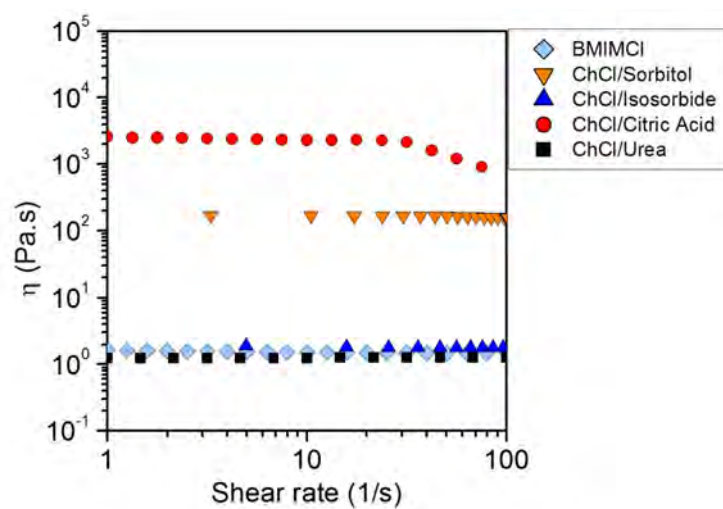


Figure A.3 – Shear rate-dependence of viscosity of various DES at 25 °C.

A.7 TGA of various DES after storage during 6 months

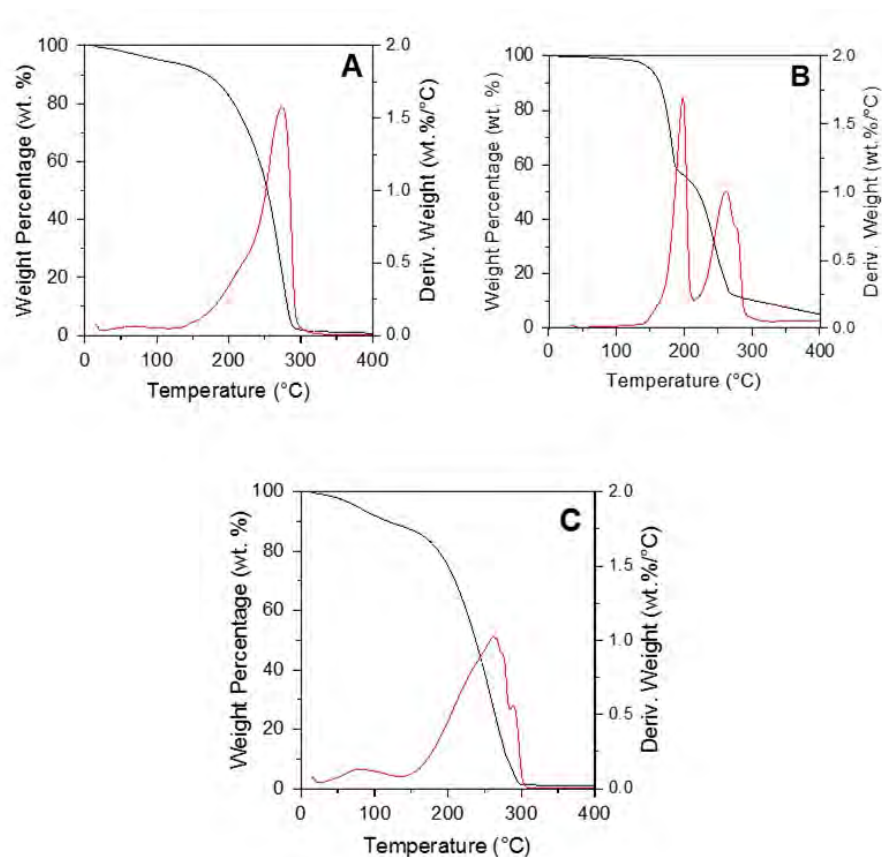


Figure A.4 – TGA of ChCl-Urea (Figure A), ChCl/Citric acid (Figure B), and ChCl/Isosorbide (Figure C), after storage during 6 months.

A.8 FT-IR spectra of regenerated guar

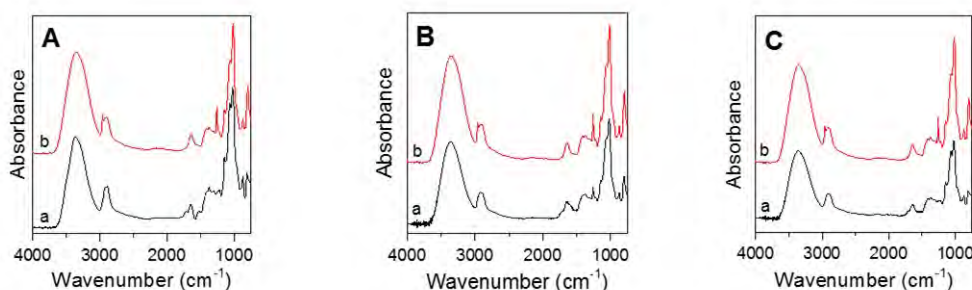


Figure A.5 – FT-IR spectra of guar regenerated from mixture with ChCl-Urea (Figure A b)), from mixture with ChCl-Citric acid (Figure B b)), and from mixture with ChCl-Isosorbide (Figure C c)), compared to native guar subjected to a hydration/freeze-drying step (spectra a).

A.9 ^1H -NMR of guar regenerated from DES

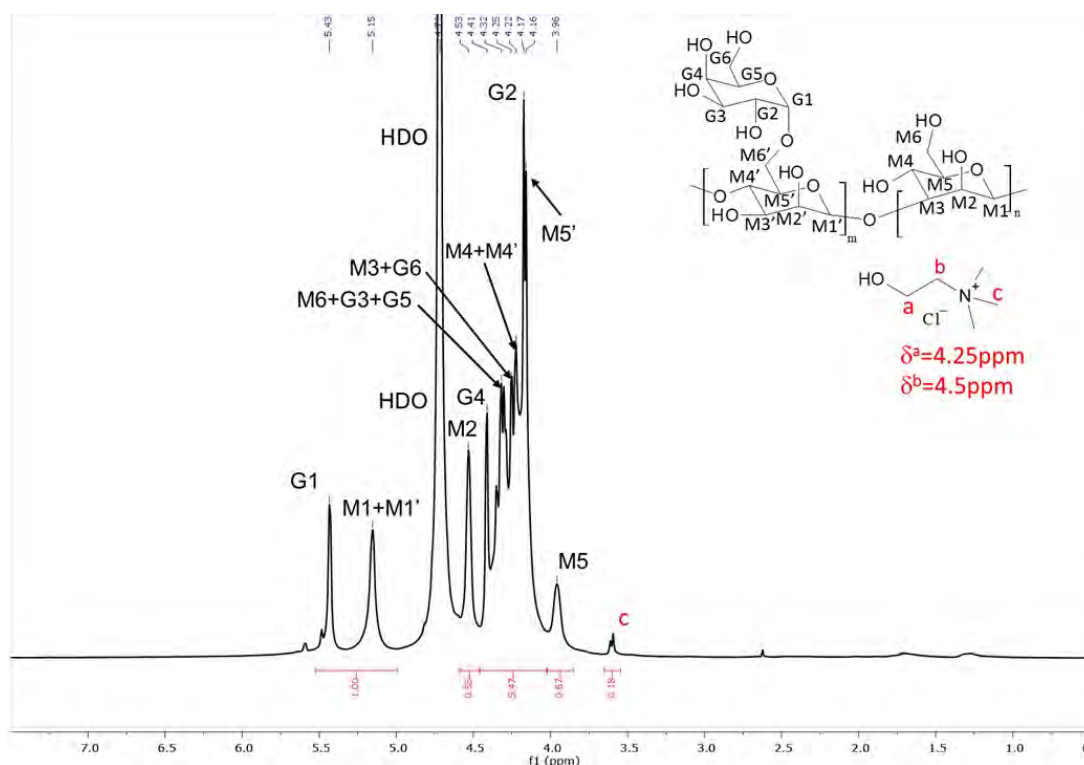


Figure A.6 – ^1H NMR spectrum of guar regenerated from mixture with ChCl-Urea ($C^{\text{guar}} = 10 \text{ wt.}\%$ in D_2O at 343K, 512 scans).

A.10 Rheology of Guar/ChCl-Urea mixture

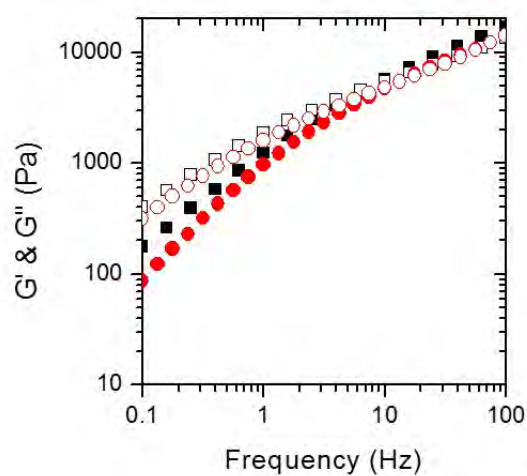


Figure A.7 – Frequency-dependence of G' (filled symbols) and G'' (open symbols) moduli at 25°C of Guar/ChCl-Urea $C_{\text{guar}} = 10$ wt. %, by using native guar (■) and regenerated guar from a mixture with ChCl-Urea (●).

A.11 FT-IR of various DES

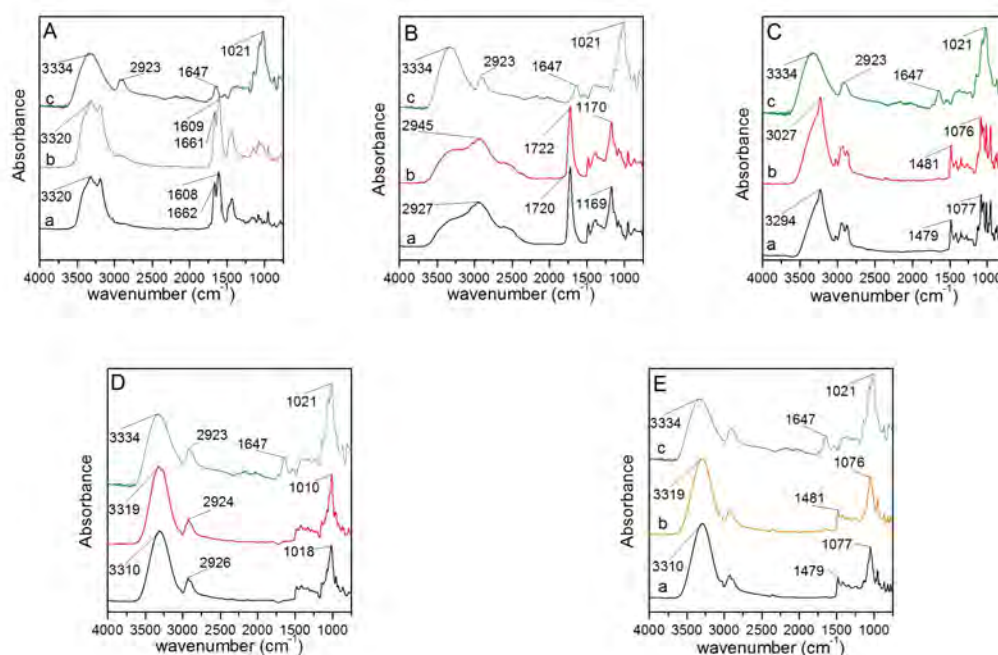


Figure A.8 – FT-IR spectra of ChCl-Urea (a), Guar/ChCl-Urea (C = 10 wt. %) (b) and guar (c) (Figure A)); ChCl-Citric acid (a), Guar/ChCl-Citric acid (C = 10 wt. %) (b) and guar (c) (Figure B)); ChCl-Isosorbide (a), Guar/ChCl-Isosorbide (C = 10 wt. %) (b) and guar (c) (Figure C)); ChCl-Sorbitol (a), Guar/Sorbitol (C = 10 wt. %) (b) and guar (c) (Figure D)); ChCl-Fructose (a), Guar/ChCl-Fructose (C = 5 wt. %) (b) and guar (c) (Figure E)).

A.12 WAXS of Guar/DES mixtures

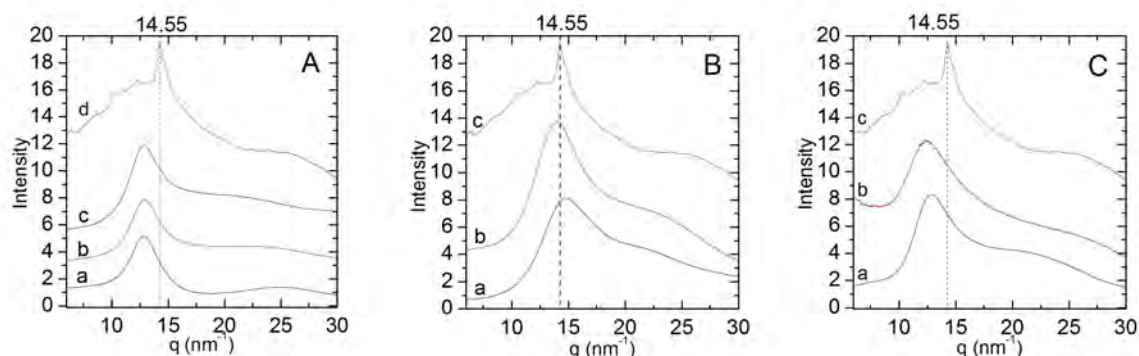


Figure A.9 – WAXS patterns at 25 °C of Guar/ChCl-Isosorbide (a), Guar/ChCl-Isosorbide at $C_{\text{guar}} = 10$ wt. % (b), 20 wt. % (c), and native guar (d) (Figure A); ChCl-Sorbitol (a), Guar/ChCl-Sorbitol at $C_{\text{guar}} = 10$ wt. % (b), and native guar (c) (Figure A); ChCl-Fructose (a), Guar/ChCl-Fructose at $C_{\text{guar}} = 10$ wt. % (b), and native guar (c) (Figure C).

A.13 SAXS of Guar/DES mixtures

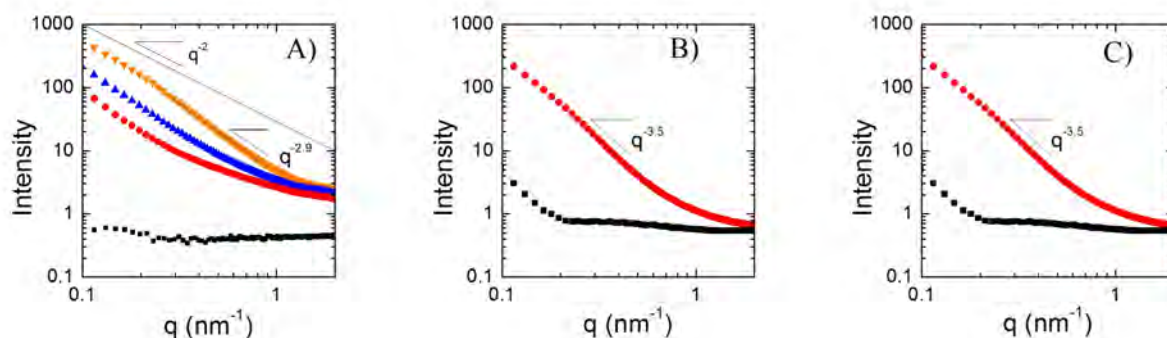


Figure A.10 – SAXS patterns of ChCl-Urea (■), Guar/ChCl-Urea at $C_{\text{guar}} = 20$ wt. % (●), 30 wt. % (△), and 40 wt. % (▼) (Figure A); ChCl-Citric acid (■) and Guar/ChCl-Citric acid at $C_{\text{guar}} = 20$ wt. % (●) (Figure B); C) ChCl-Isosorbide (■), and Guar/ChCl-Isosorbide at $C_{\text{guar}} = 20$ wt. % (●) (Figure C).

A.14 Influence of wt. % Guar in Guar/ChCl-Urea mixtures

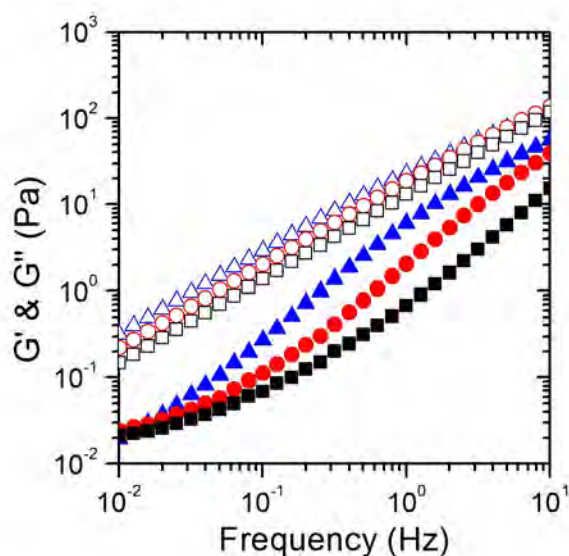


Figure A.11 – Frequency-dependence of G' (filled symbols) and G'' (open symbols) moduli at 25°C of Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 1$ wt. %) with a guar molecular weight of 119 000 g/mol (■), 200 000 g/mol (●) and 421 000 g/mol (△).

A.15 Rheological Comparison of Guar/DES and Guar/IL mixture

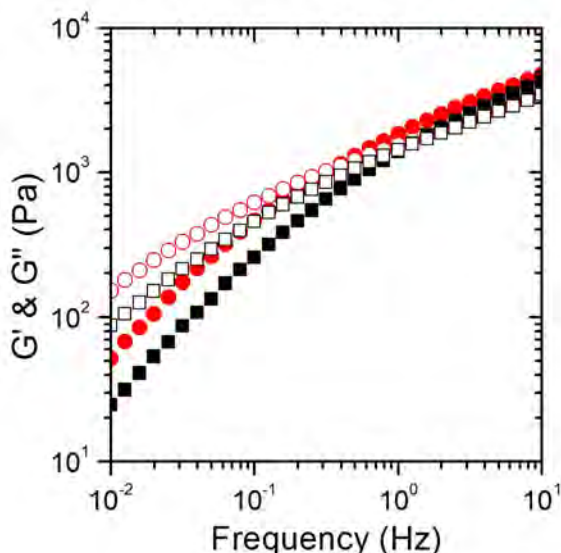


Figure A.12 – Frequency-dependence of G' (filled symbols) and G'' (open symbols) moduli at 25 °C of Guar/ChCl-Urea (■), and Guar/BMIMCl (●) for $C_{\text{guar}} = 7.5$ wt. %.

A.16 Rheological behaviour of Guar/ChCl-Citric Acid and Guar/Isosorbide

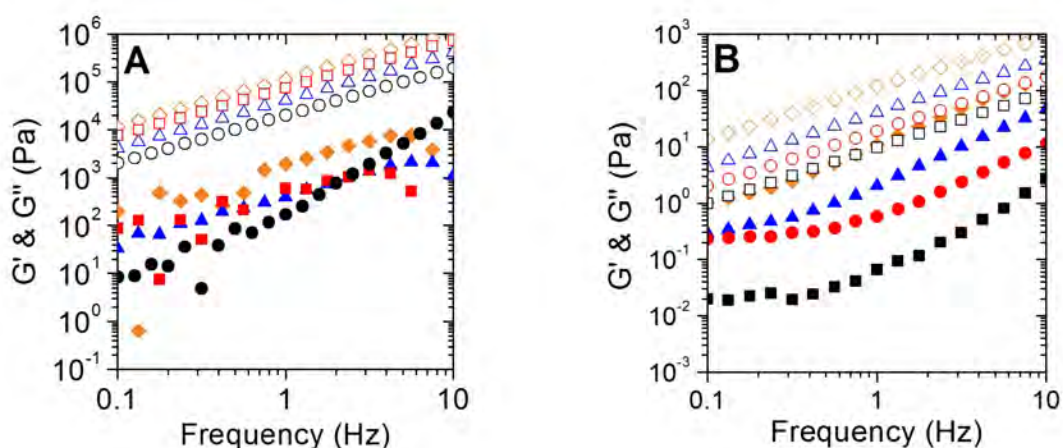


Figure A.13 – Frequency-dependence of G' (filled symbols) and G'' (open symbols) moduli of ChCl-Citric acid (■) and guar/ChCl-Citric acid at $C_{\text{guar}} = 5$ wt. % (●), 10 wt. % ($\triangle$) and 20 wt. % ($\diamond$) (Figure A), ChCl-Isosorbide (■) and Guar/ChCl-Isosorbide at $C_{\text{guar}} = 5$ wt. % (●), 10 wt. % ($\triangle$) and 20 wt. % ($\diamond$) (Figure B).

Table A.1 – VFT parameters of various samples

Samples	σ_0 (S/cm)	B (K)	T_0 (K)
BMIMCl	18.7	1575	170
ChCl-Urea	9.9	1413	173
Guar/BMIMCl ($C_{\text{guar}} = 10$ wt. %) (before thermal treatment)	8.6	1398	170
Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 10$ wt. %) (after thermal treatment)	12	1354	180
Guar/ChCl-Urea ($C_{\text{guar}} = 20$ wt. %)	10.0	1622	180

B. Génération de copolymères greffés guar-*g*-poly(liquide ionique) par méthode “grafting from” par polymérisation RAFT de monomères liquides ioniques

B.1 Caractérisations du monomère liquide ionique 1-[2-Acryloyl Dodecyl]-3-Ethyl imidazolium

B.1.1 ^1H -RMN d'Acrylate de bromododecyle

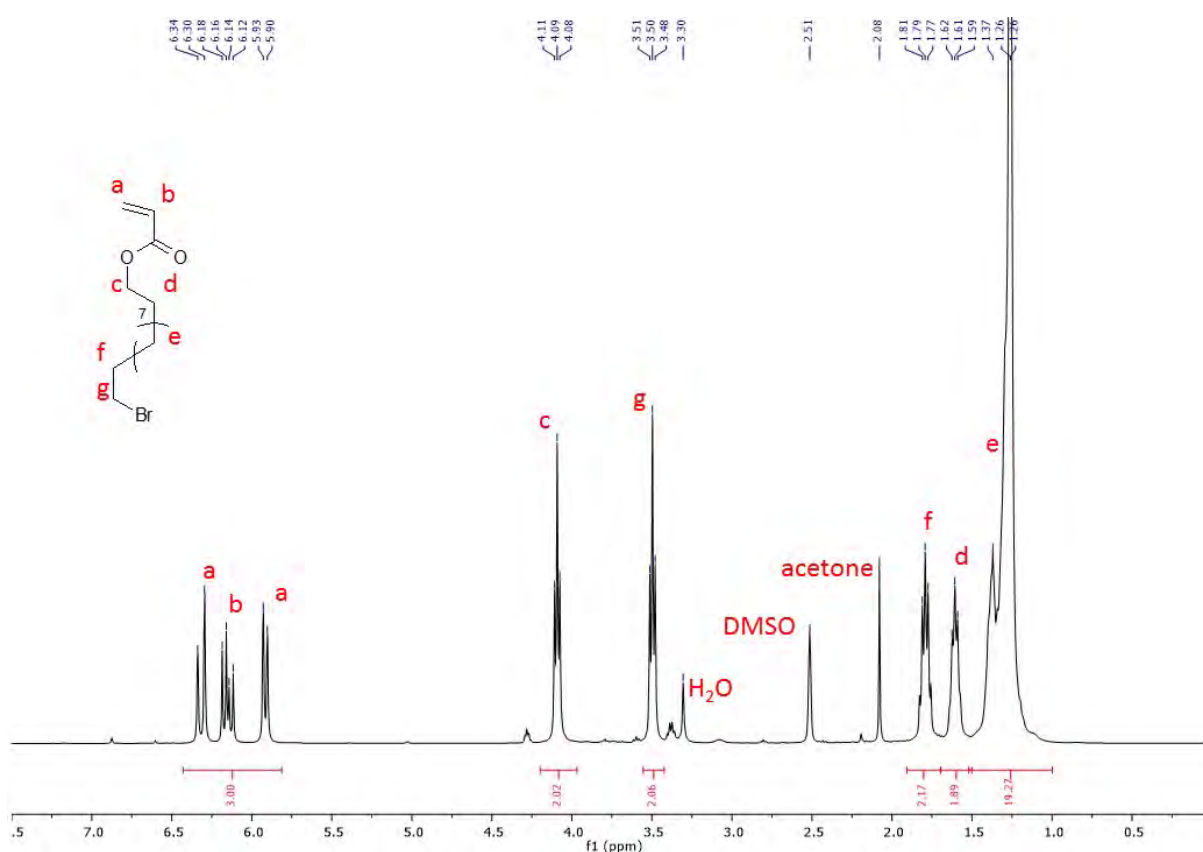


FIGURE B.14 – RMN- ^1H de l'Acrylate de bromododecyle à 25 °C dans le DMSO.

B.1.2 Spectroscopie de Masse (MS) du monomère liquide ionique 1-[2-Acryloyl Dodecyl]-3-Ethyl imidazolium

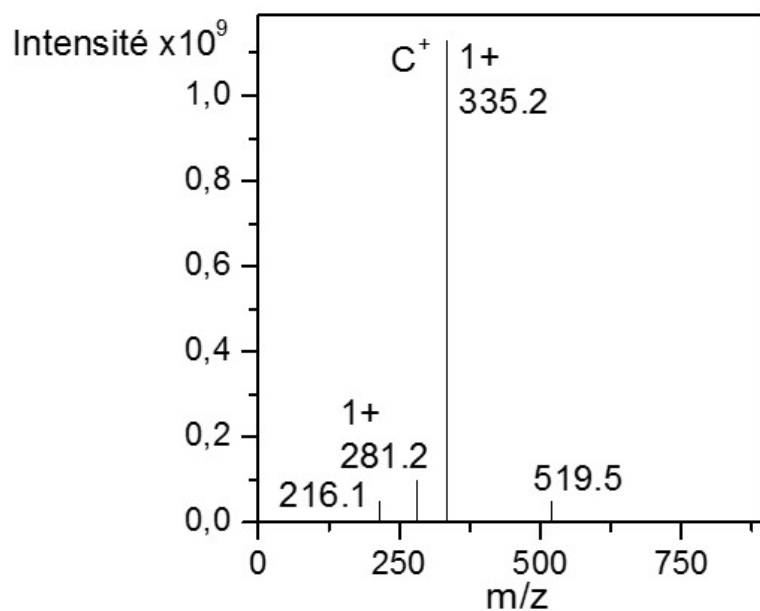


FIGURE B.15 – Spectroscopie de Masse ESI-MS du monomère liquide ionique 1-[2-Acryloyl Dodecyl]-3-Ethyl imidazolium à 5 g/L dans l'eau.

B.1.3 Photos de solubilisation de 1-[2-Acryloyl Dodecyl]-3-Ethyl imidazolium



FIGURE B.16 – Photographies de solutions de ADEIBr à 10g/L dans l’eau ou le BMIMCl.

B.1.4 Spectroscopie de Masse (MS) de l'agent RAFT S-ethyl-S''-(R,R''-dimethyl-R''-acetic acid) trithiocarbonate (EMP)

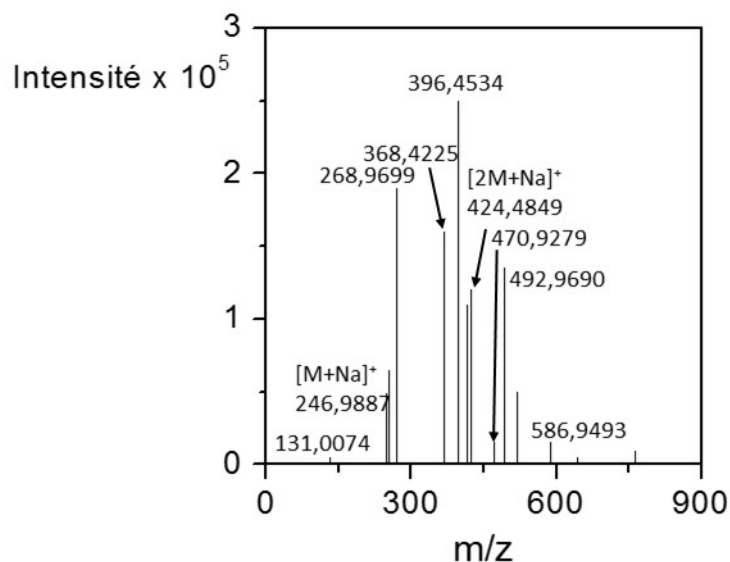


FIGURE B.17 – Spectroscopie de Masse ESI-MS de l'agent RAFT S-ethyl-S''-(R,R''-dimethyl-R''-acetic acid) trithiocarbonate (EMP) à 5 g/L dans le CDCl₃.

B.2 ^1H -RMN cinétique de polymérisation de ADEIBr dans le BMIMCl

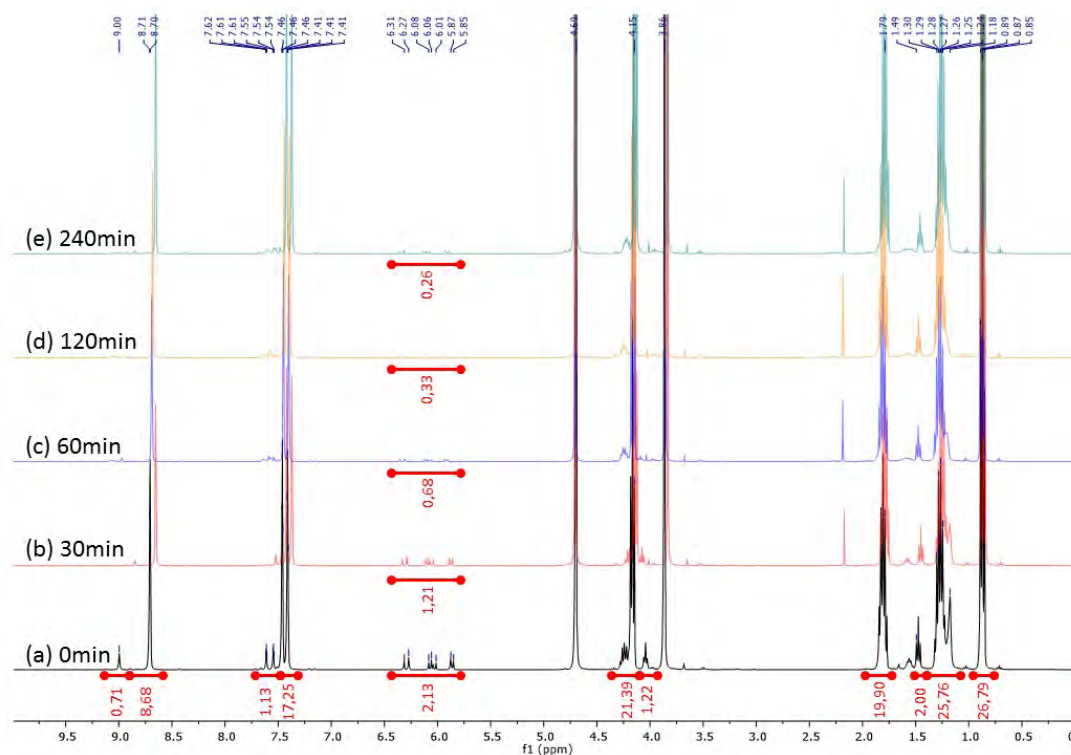


FIGURE B.18 – RMN- ^1H cinétique de polymérisation de ADEIBr dans le BMIMCl à 70 °C avec le pic CH_2 de la chaîne alkyle comme référence à 1.49 ppm.

B.3 RMN- ^1H du guar-mCTA (DS=0,15)

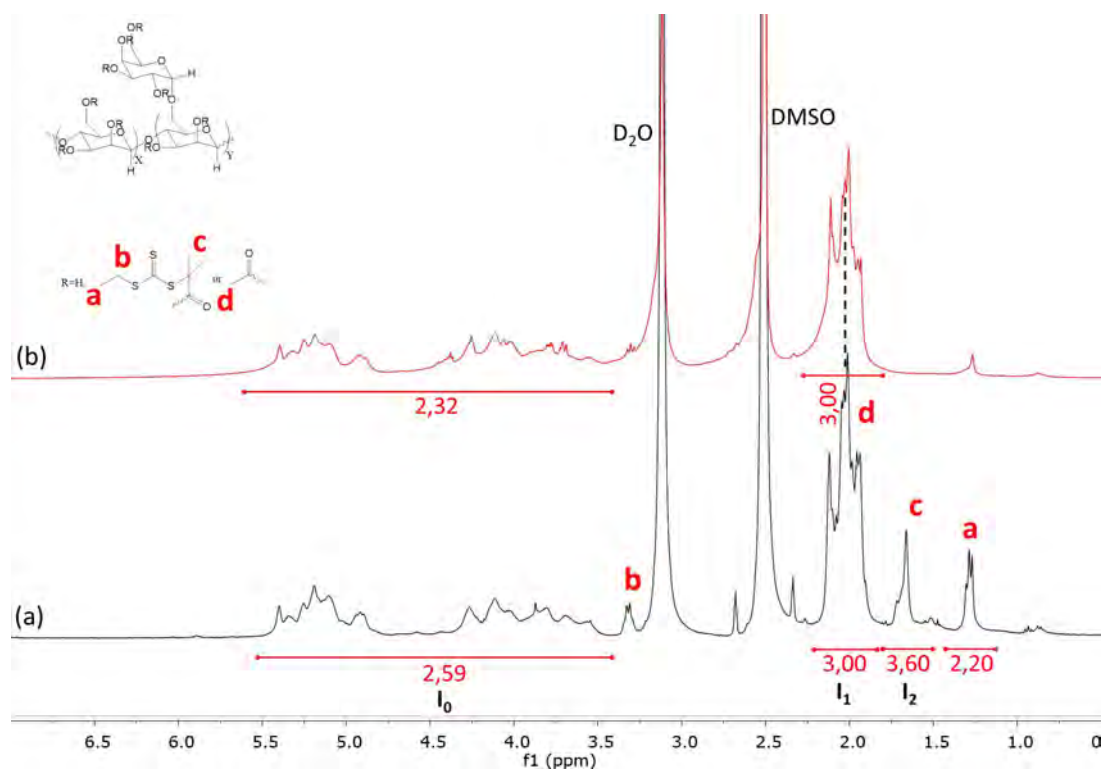


FIGURE B.19 – RMN- ^1H du guar-mCTA acétylé (a) ou guar acétylé issu de l'expérience témoin (b) dans le DMSO-d_6 à 70°C .

B.4 ATG des guar-g-poly(ADEIBr)

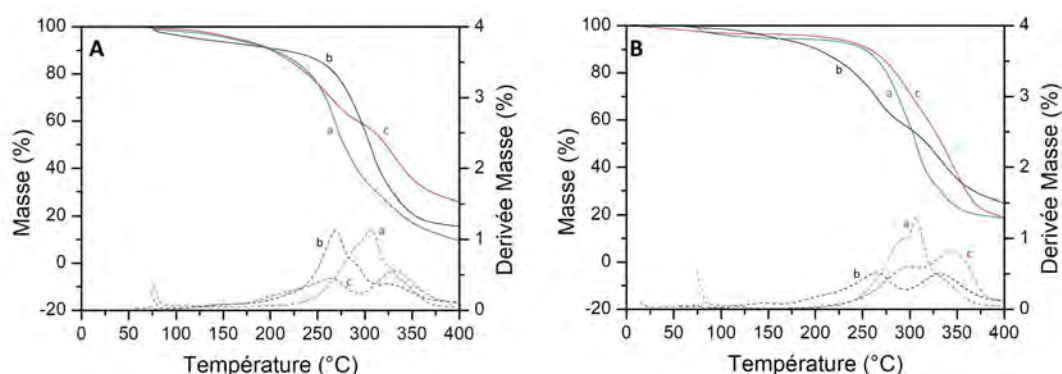


FIGURE B.20 – **A)** Analyse Thermogravimétrique du guar_{0,15}-g-pol(ADEIBr)₃ (a, vert), guar_{0,15}-g-pol(ADEIBr)₃₀ (b, noir) et du guar_{0,15}-g-pol(ADEIBr)₄₀ (c, rouge) à 10 °C/min. **B)** Analyse Thermogravimétrique du guar_{0,9}-g-pol(ADEIBr)₆ (a, vert), guar_{0,9}-g-pol(ADEIBr)₃₀ (b, noir) et du guar_{0,9}-g-pol(ADEIBr)₄₀ (c, rouge) à 10 °C/min.

B.5 IR des guar-g-poly(ADEIBr)

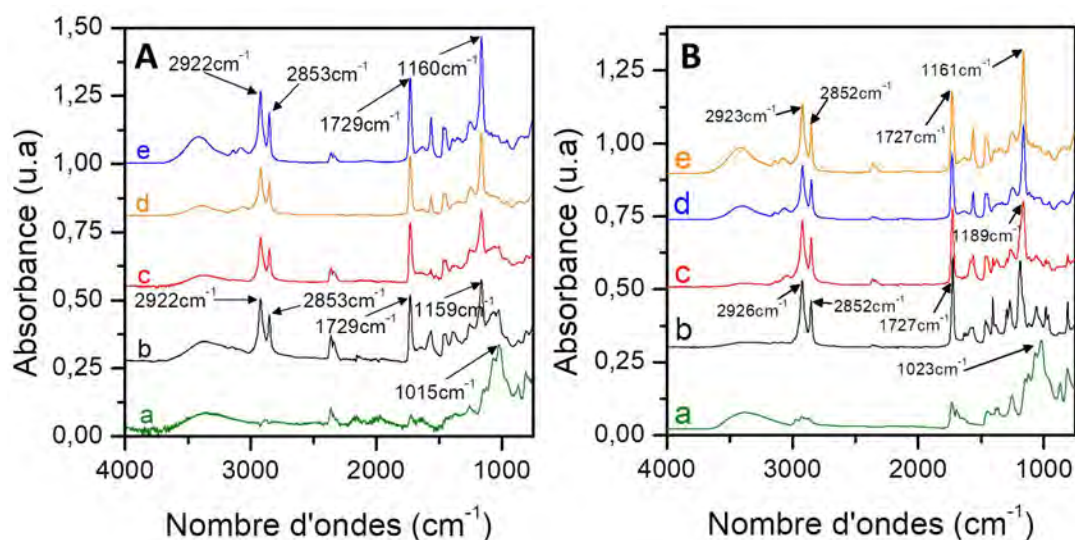


FIGURE B.21 – **A)** Analyse par spectrométrie IR du guar-mCTA (DS = 0,15) (a, vert), des guar greffés (DS = 0,15) avec des greffons de DP = 3 (b, noir), 30 (c, rouge) ou 40 (d, orange) et de l'homopolymère poly(ADEIBr)₄₀ (e, bleu). **B)** Analyse par spectrométrie IR du guar-mCTA (DS = 0,9) (a, vert), des guar greffés (DS = 0,9) avec des greffons de DP = 6 (b, noir), 30 (c, rouge) ou 40 (d, orange) et de l'homopolymère poly(ADEIBr)₄₀ (e, bleu).

B.6 RMN- ^1H des guar greffés

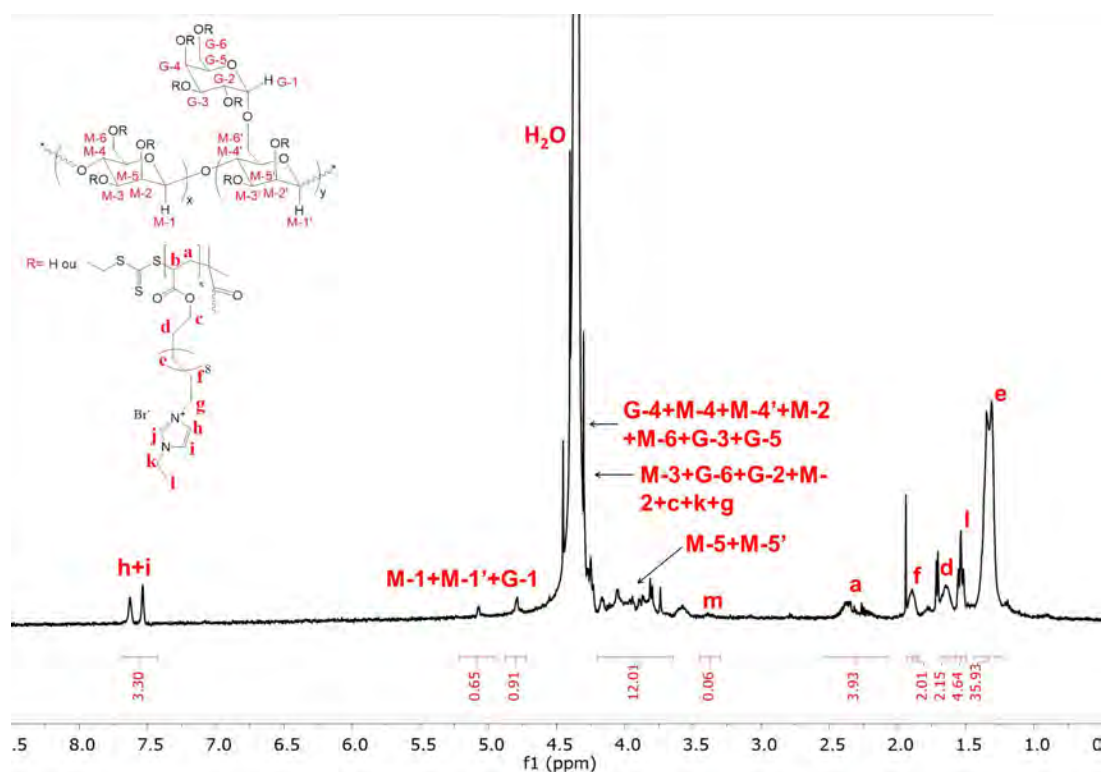


FIGURE B.22 – RMN- ^1H du guar_{0.15}-g-poly(ADEIBr)₃ dans le D₂O à 70 °C.

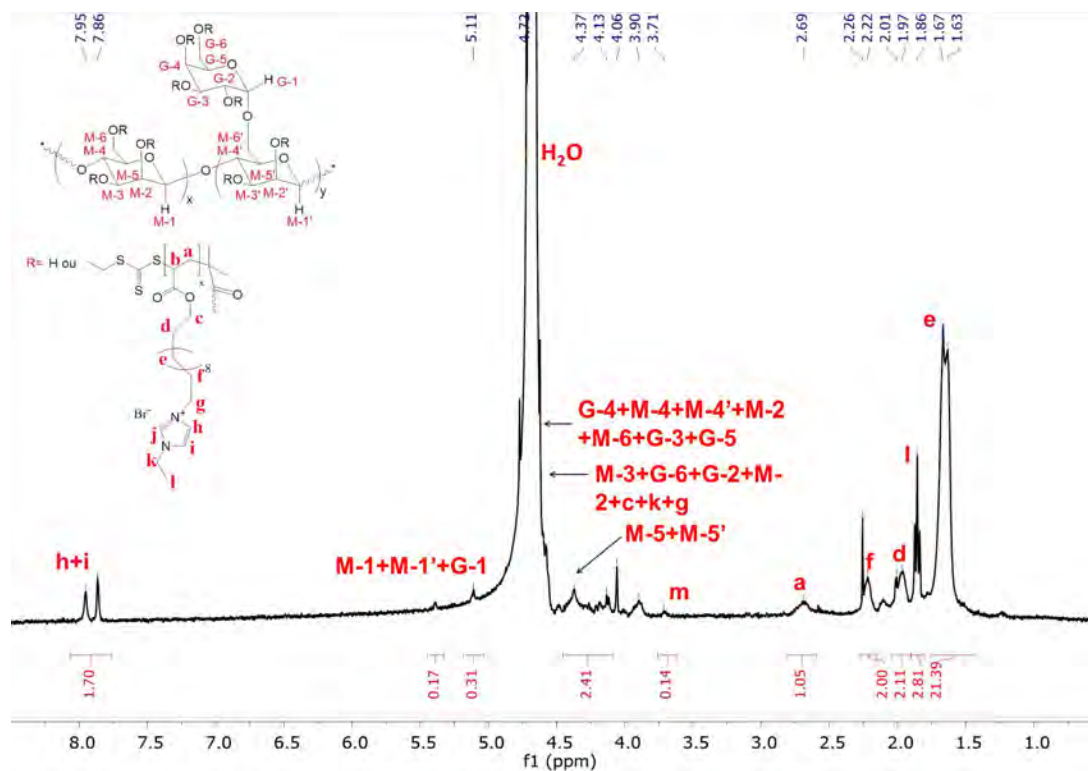


FIGURE B.23 – RMN- ^1H du $\text{guar}_{0.15}\text{-g-poly(ADEIBr)}_{30}$ dans le D_2O à 70°C .

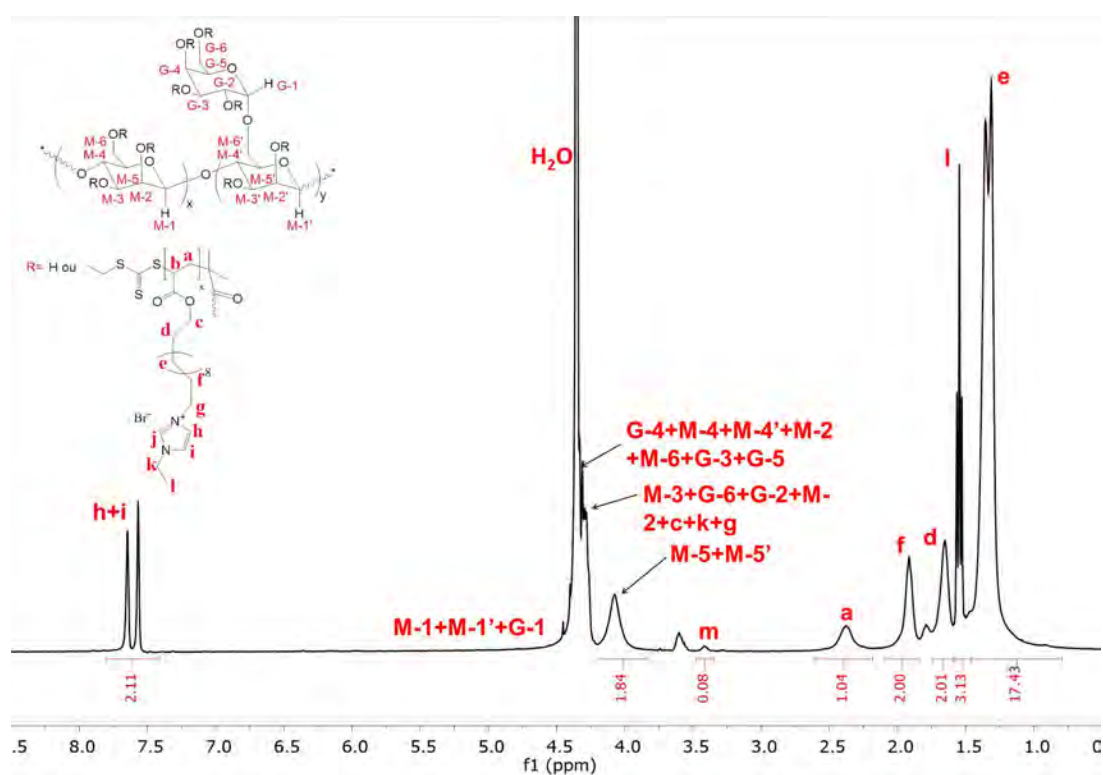


FIGURE B.24 – RMN- 1H du $guar_{0.15}$ -g-poly(ADEIBr) $_{40}$ dans le D_2O à 70 °C.

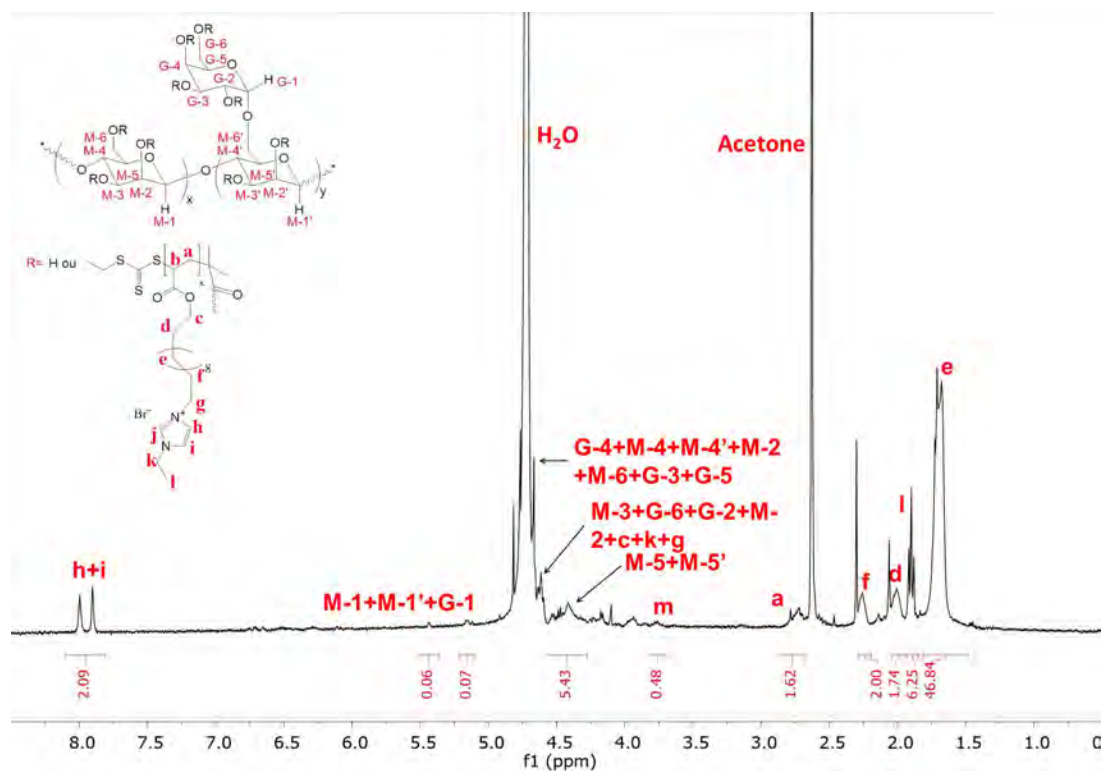


FIGURE B.25 – RMN-¹H du guar_{0.9}-g-poly(ADEIBr)₆ dans le D₂O à 70 °C.

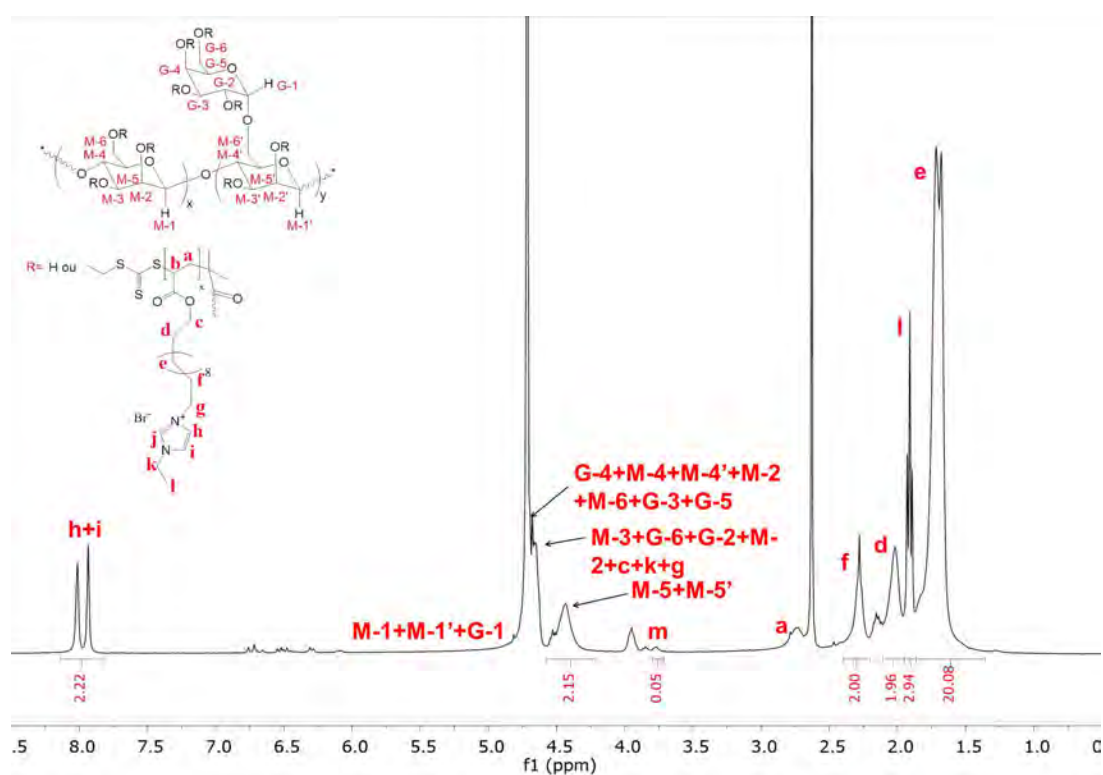


FIGURE B.26 – RMN-¹H du guar_{0.9}-g-poly(ADEIBr)₄₀ dans le D₂O à 70 °C.

B.7 Analyse DOSY à 70 °C

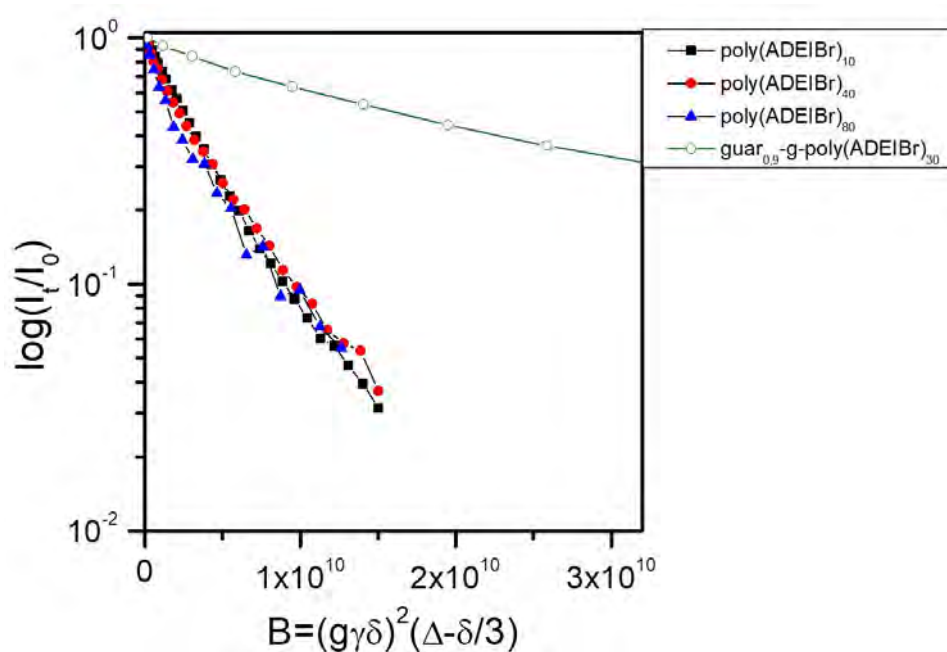


FIGURE B.27 – Décroissances exponentielles de l'analyse RMN DOSY en fonction de la diffusion des homopolymères $\text{poly}(\text{ADEIBr})_{10}$, $\text{poly}(\text{ADEIBr})_{40}$, $\text{poly}(\text{ADEIBr})_{80}$ et $\text{guar}_{0.9}\text{-g-poly}(\text{ADEIBr})_{30}$ à 70 °C dans le D_2O .

C. Polymérisation contrôlée par RAFT entraînant un auto-assemblage (PISA) de monomères liquides ioniques de la famille imidazolium isomères

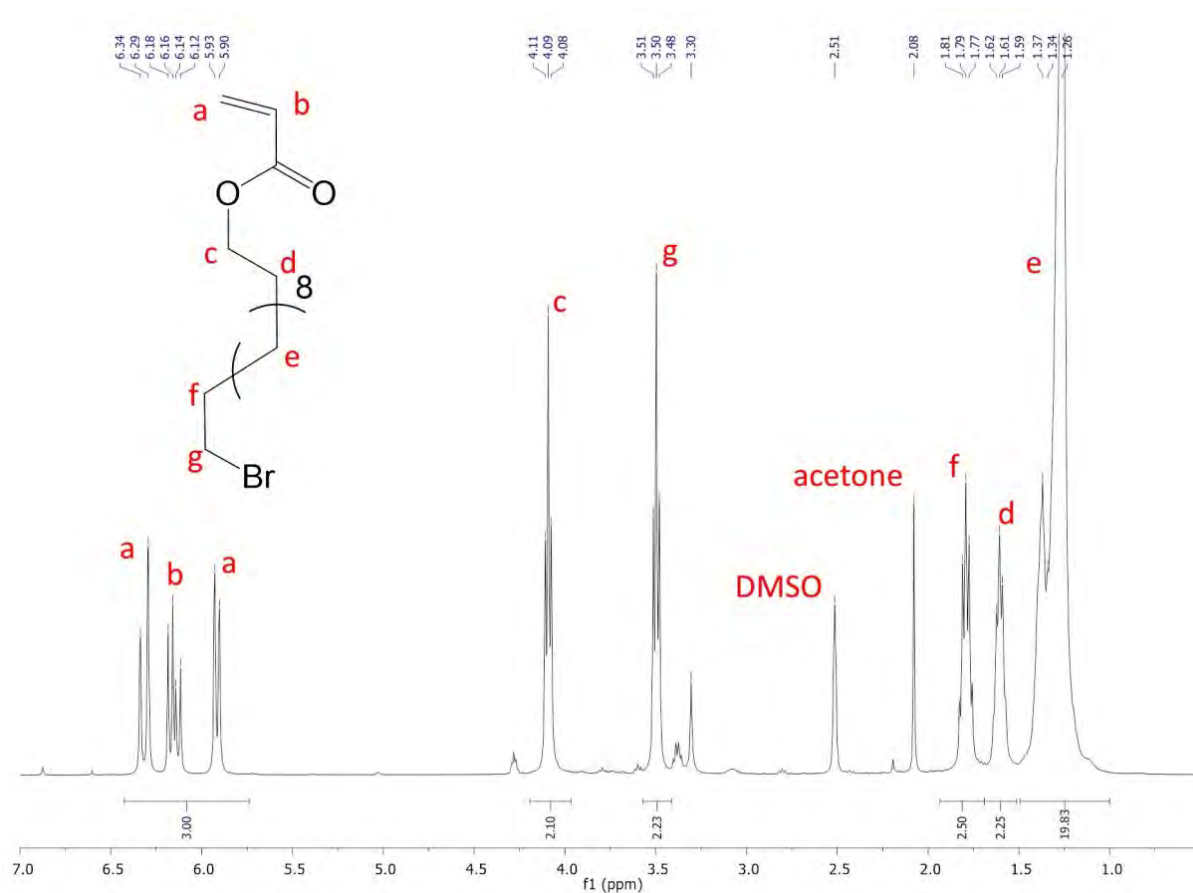


FIGURE C.28 – ¹H-NMR of 2-Bromododecyl acrylate in DMSO-d₆ at 298 K.

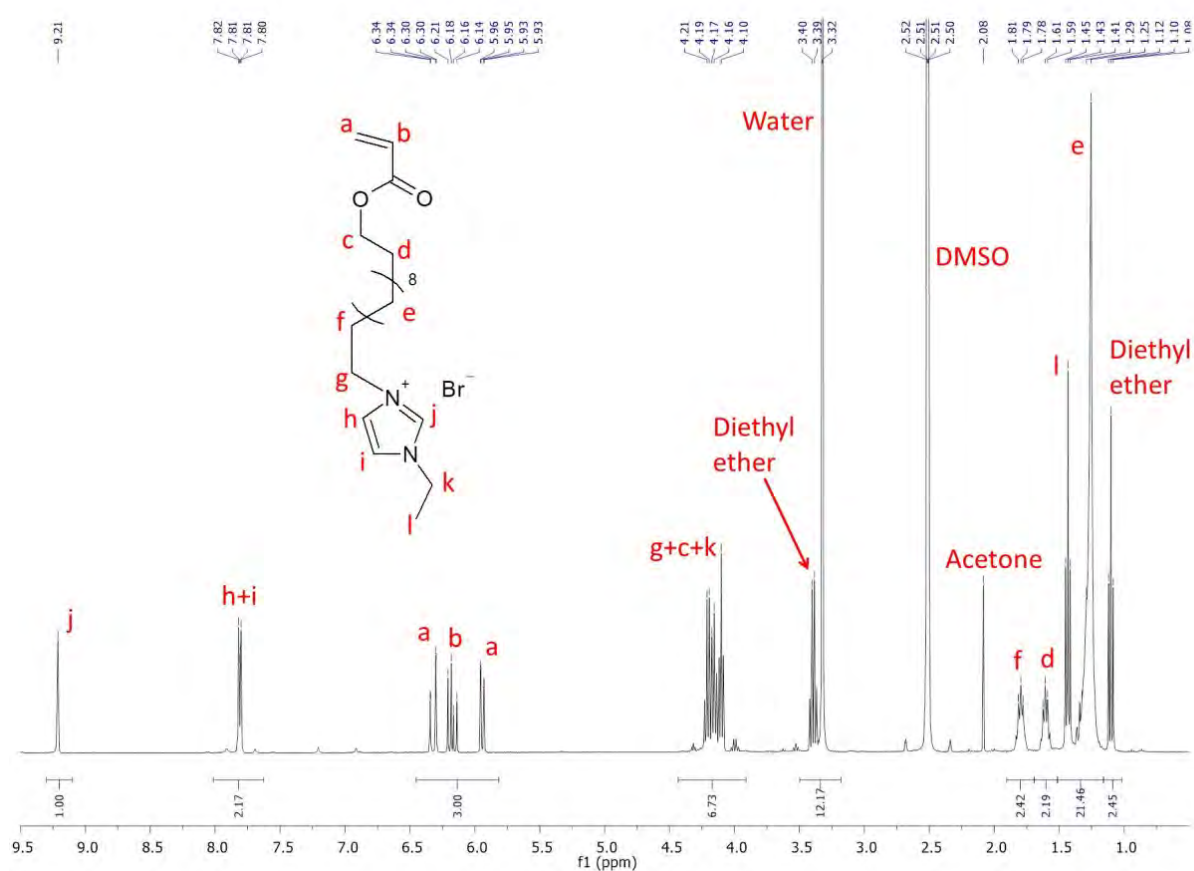


FIGURE C.29 – ^1H -NMR of ADEIBr in DMSO-d_6 at 298 K.



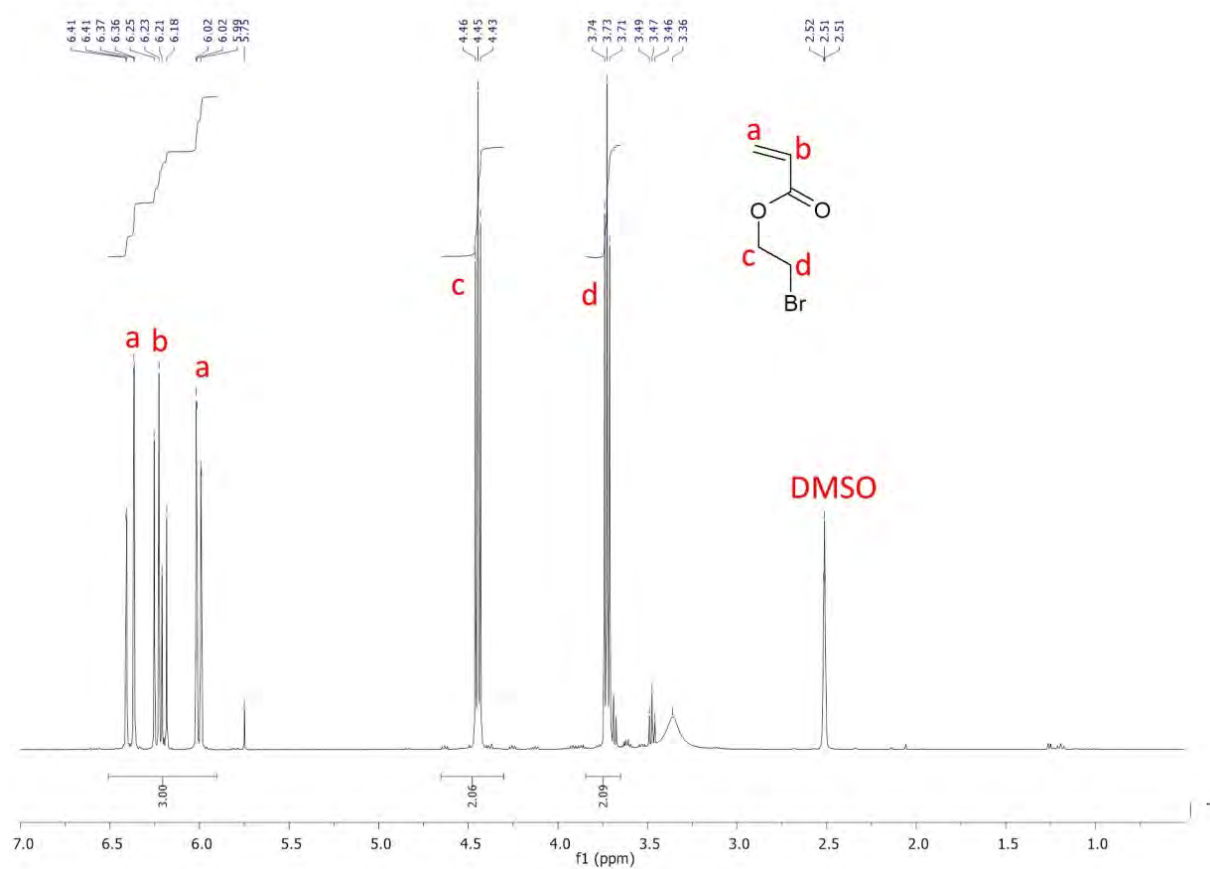


FIGURE C.31 – ^1H -NMR of 2-bromoethyl acrylate in DMSO-d_6 at 298 K.

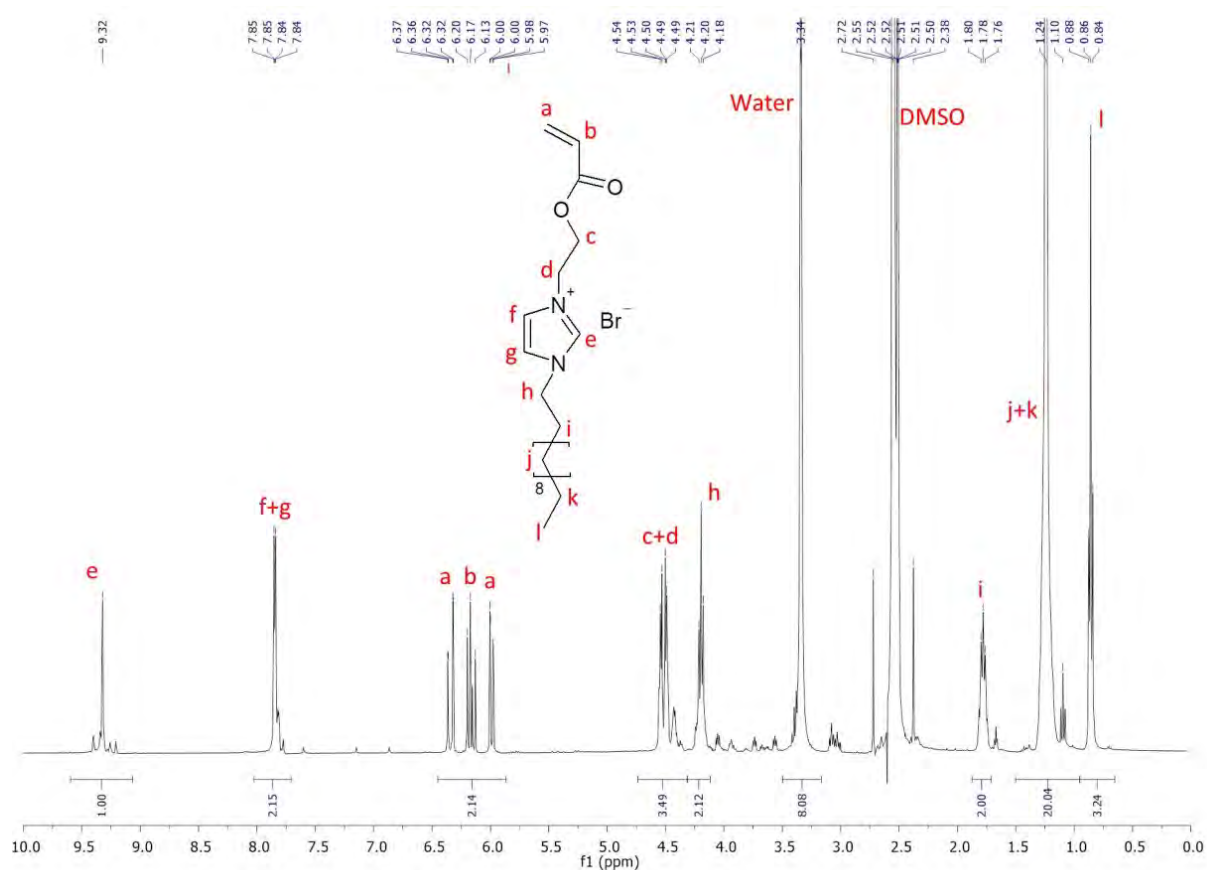


FIGURE C.32 – ^1H -NMR of AEDIBr in DMSO-d_6 at 298 K.

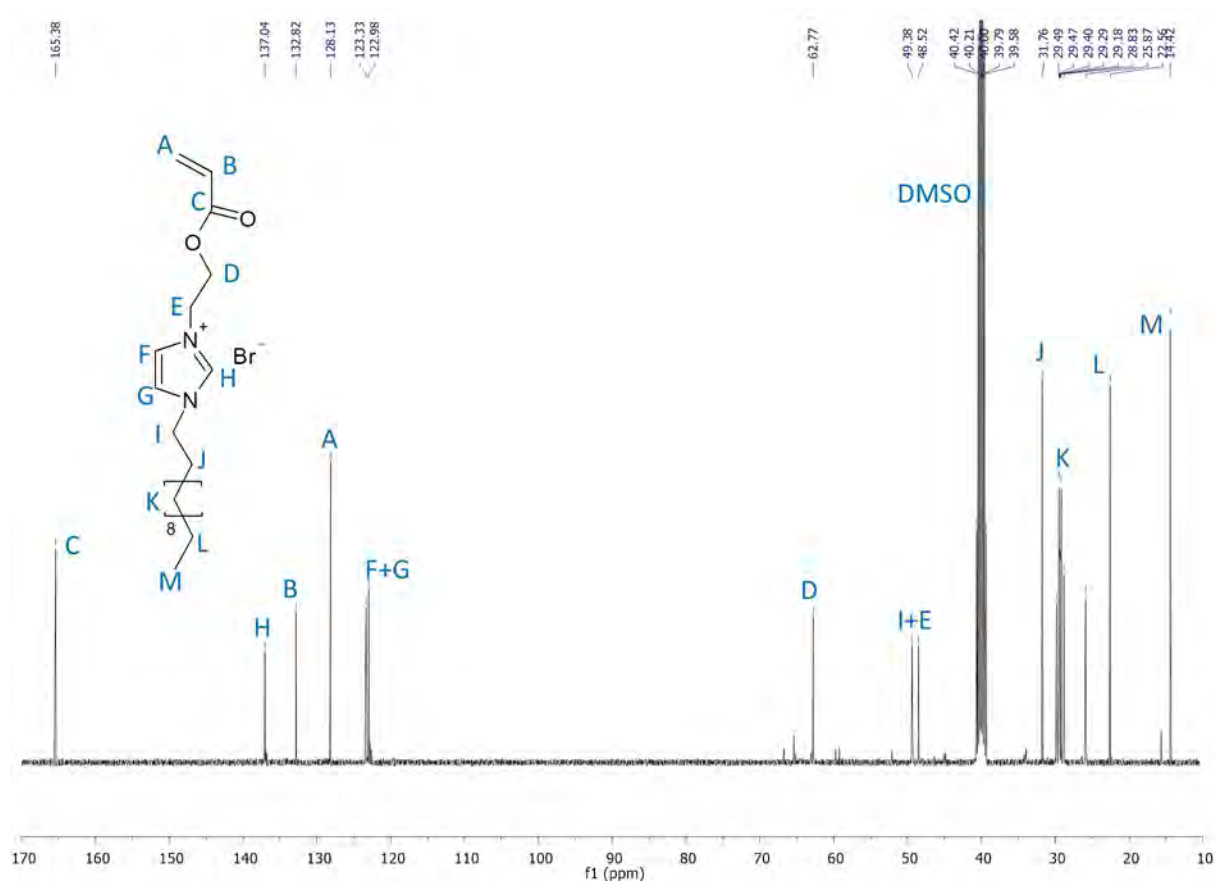


FIGURE C.33 – ^{13}C -NMR of AEDIBr in DMSO-d_6 at 298 K.

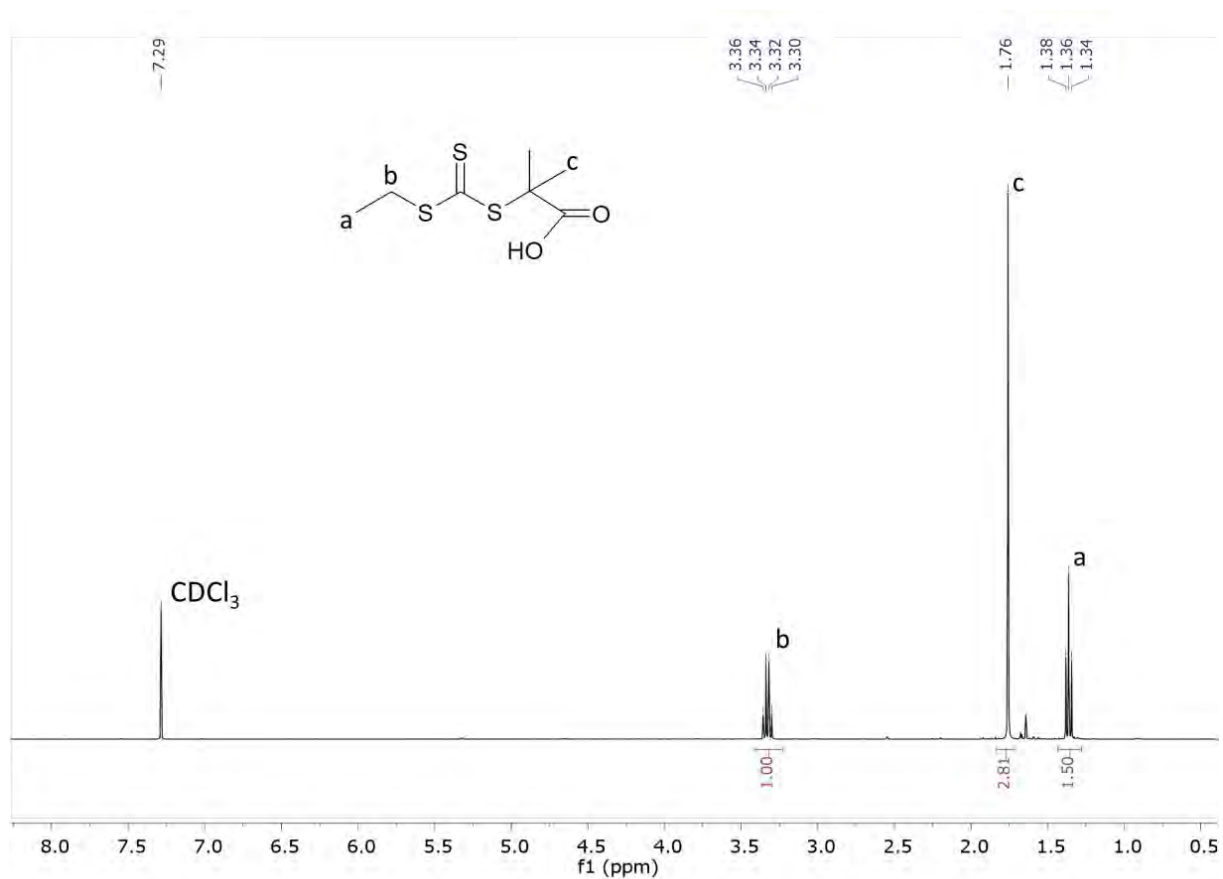


FIGURE C.34 – ^1H NMR of EMP in CDCl_3 at 298 K.

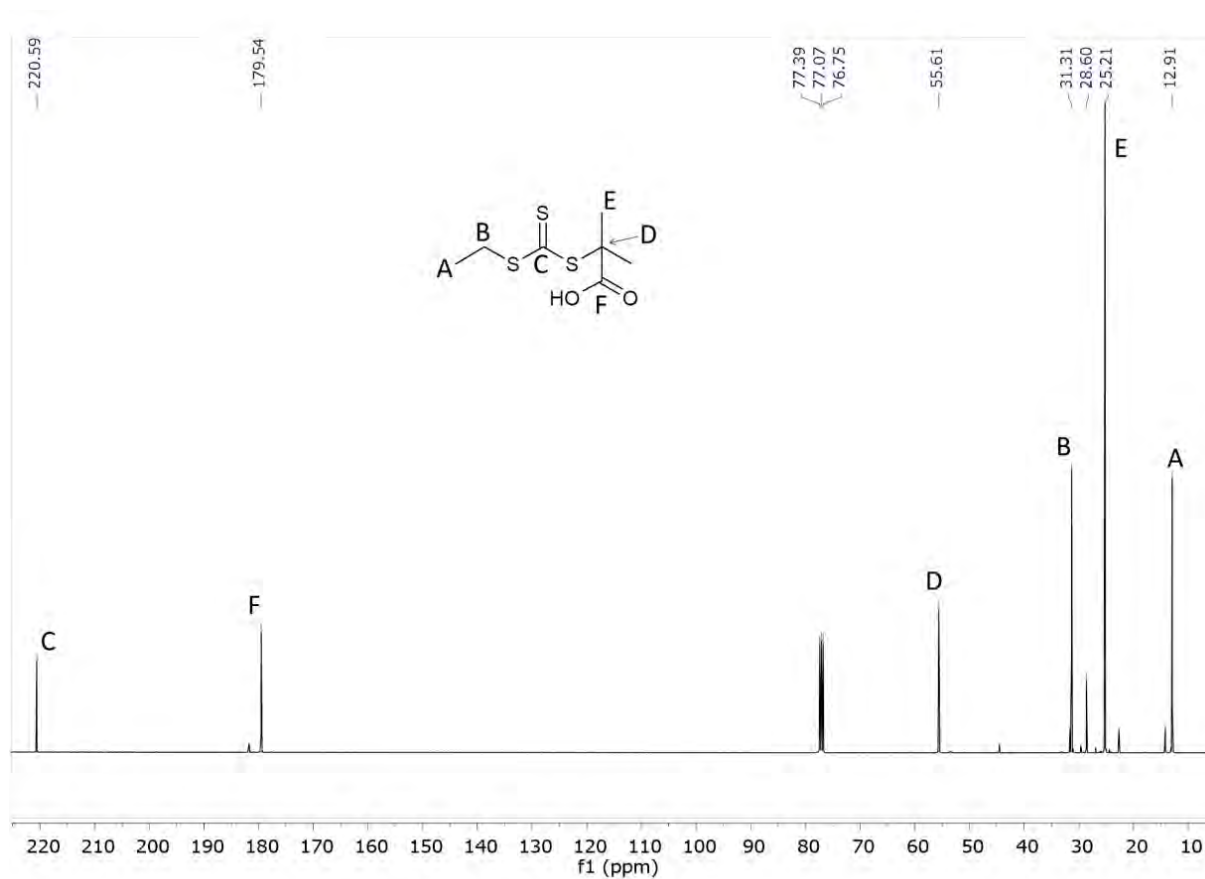


FIGURE C.35 – ^{13}C -NMR of EMP in CDCl_3 at 298 K.

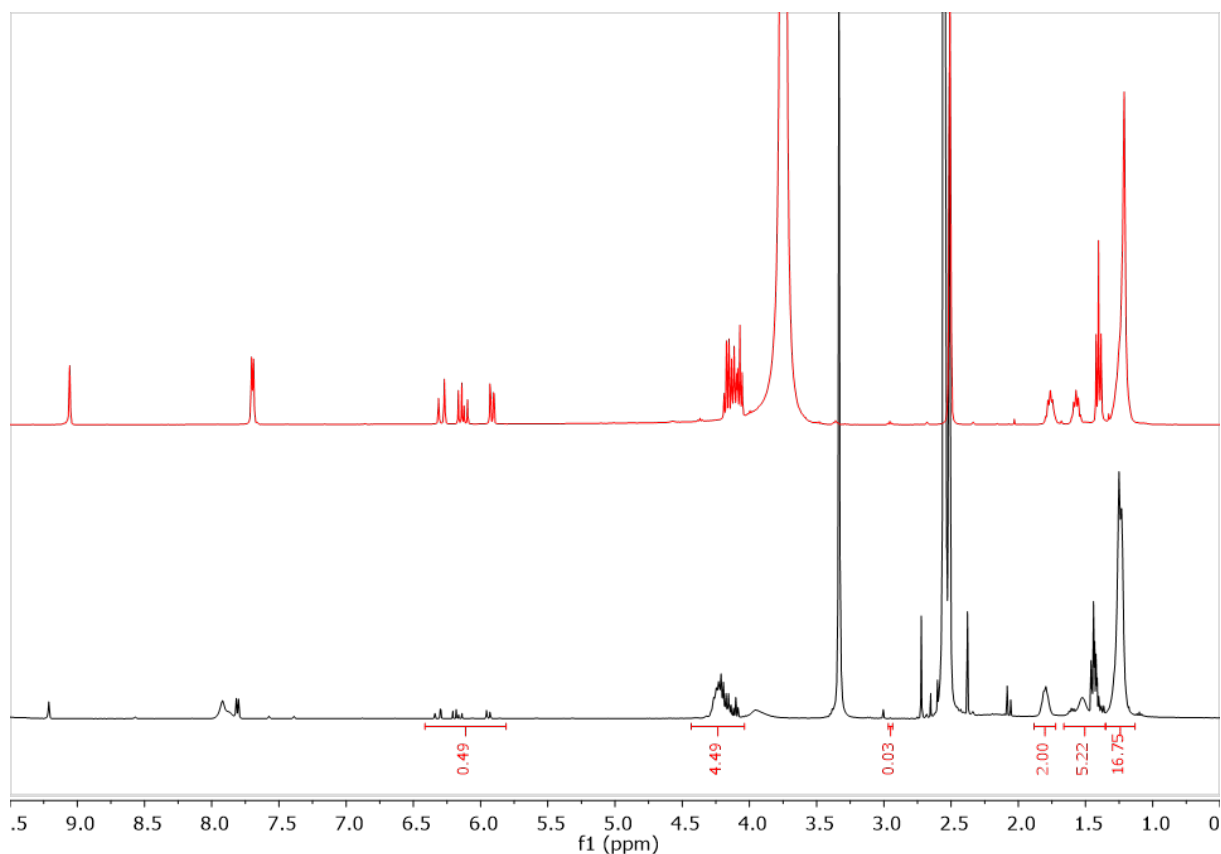


FIGURE C.36 – ^1H NMR of ADEIBr polymerization medium (in DMSO-d_6 at 298 K), using EMP as a CTA and ACPA as an initiator ($[\text{ADEIBr}] : [\text{EMP}] : [\text{ACPA}] = 100 : 1 : 0.2$) at t_0 (a) and t_f (83 % of conversion) (b).

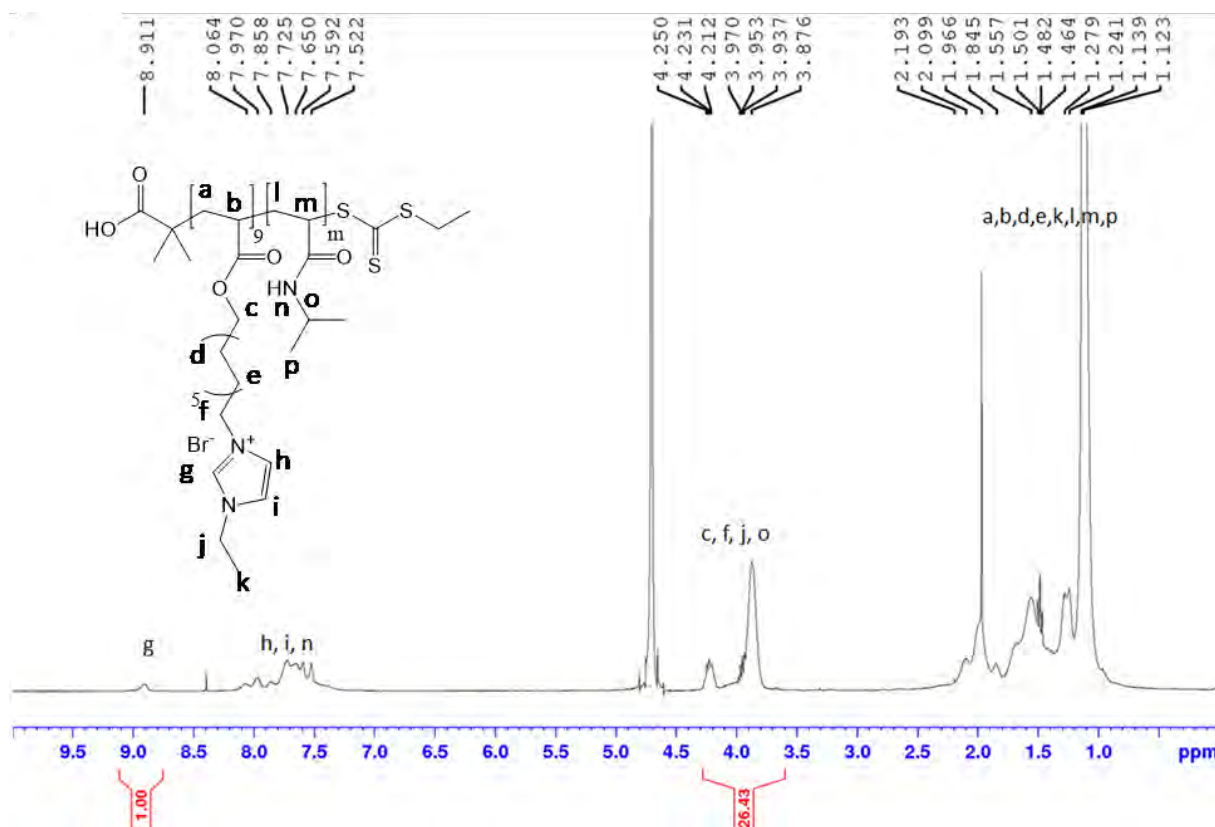


FIGURE C.37 – ^1H NMR of purified PADEIBr₉-b-PNIPAAm₁₈₀ in D_2O at 298 °K ([NI-PAAm] : [mCTA] : [ACPA] = 400 : 1 : 0.2 at 15 wt.%).

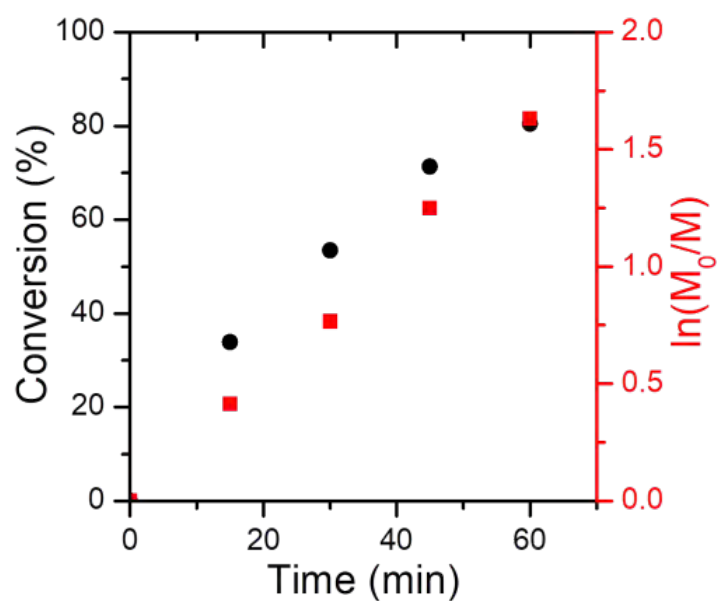


FIGURE C.38 – Monomer conversion vs time curve (black circles) obtained for the RAFT polymerization of AEDIBr 40 % w/w at 70 °C in DMF using EMP as a CTA and ACPA as an initiator ($[AEDIBr] : [EMP] : [ACPA] = 100 : 1 : 0.2$) and corresponding semilogarithmic plots (red squares).

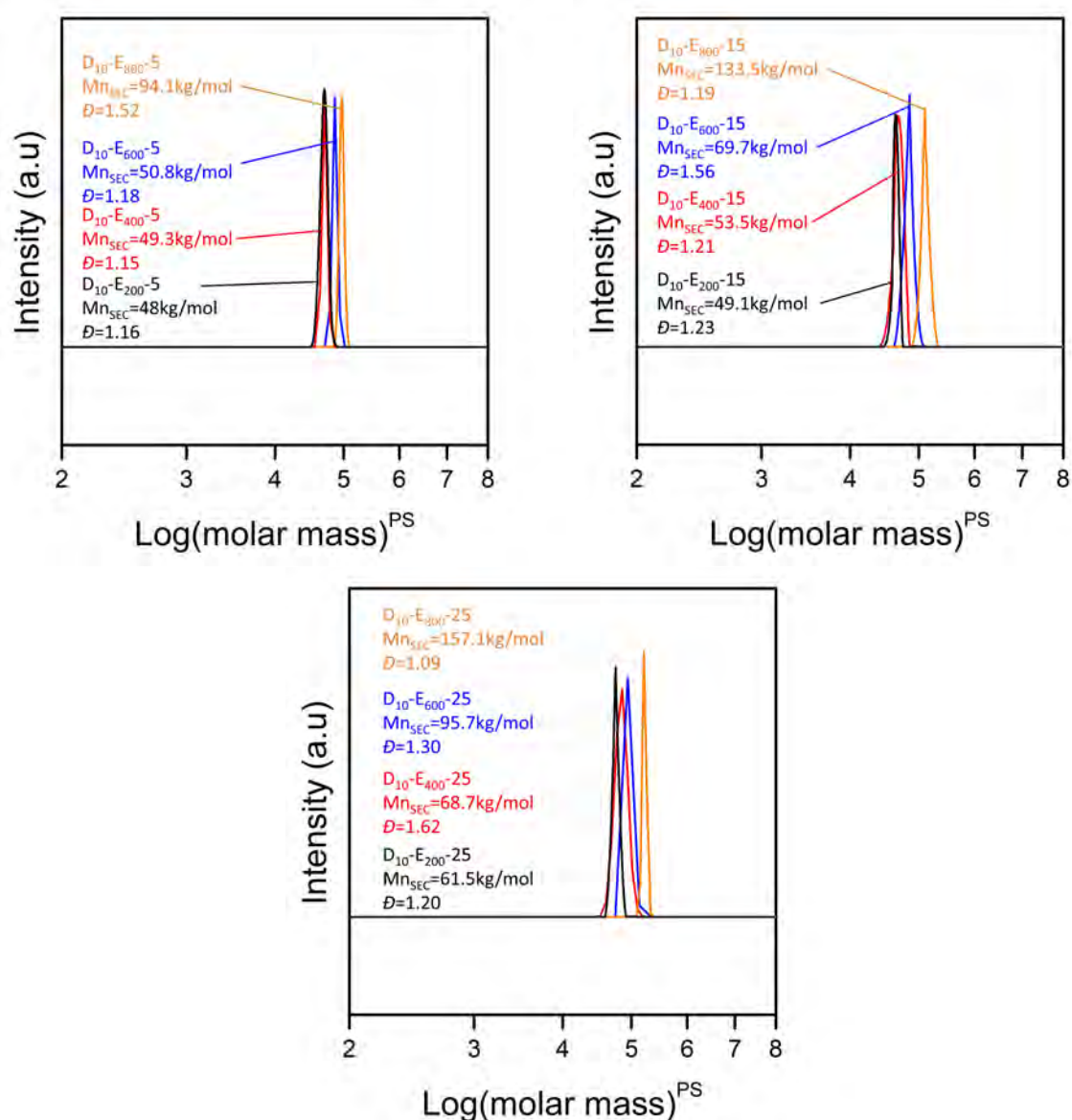


FIGURE C.39 – SEC traces evolution for $D_9-E_{200}-5$, $D_9-E_{400}-5$, $D_9-E_{600}-5$ and $D_9-E_{800}-5$ (first graph, up left), $D_9-E_{200}-15$, $D_9-E_{400}-15$, $D_9-E_{600}-15$ and $D_9-E_{800}-15$ (second graph, up right), $D_9-E_{200}-25$, $D_9-E_{400}-25$, $D_9-E_{600}-25$ and $D_9-E_{800}-25$ (last graph, middle). Analyses performed in DMF/LiTFSI as eluent after ionic exchange of bromide anions by TFSI).

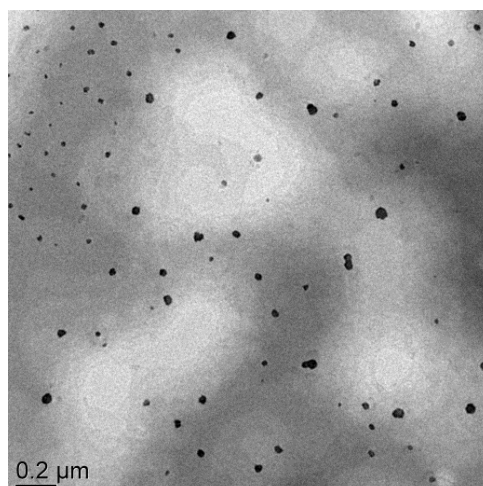


FIGURE C.40 – Representative TEM picture of PIL block copolymer spherical nanoparticles obtained at 5 wt% solid contents (D_9 -E₆₀₀-5).

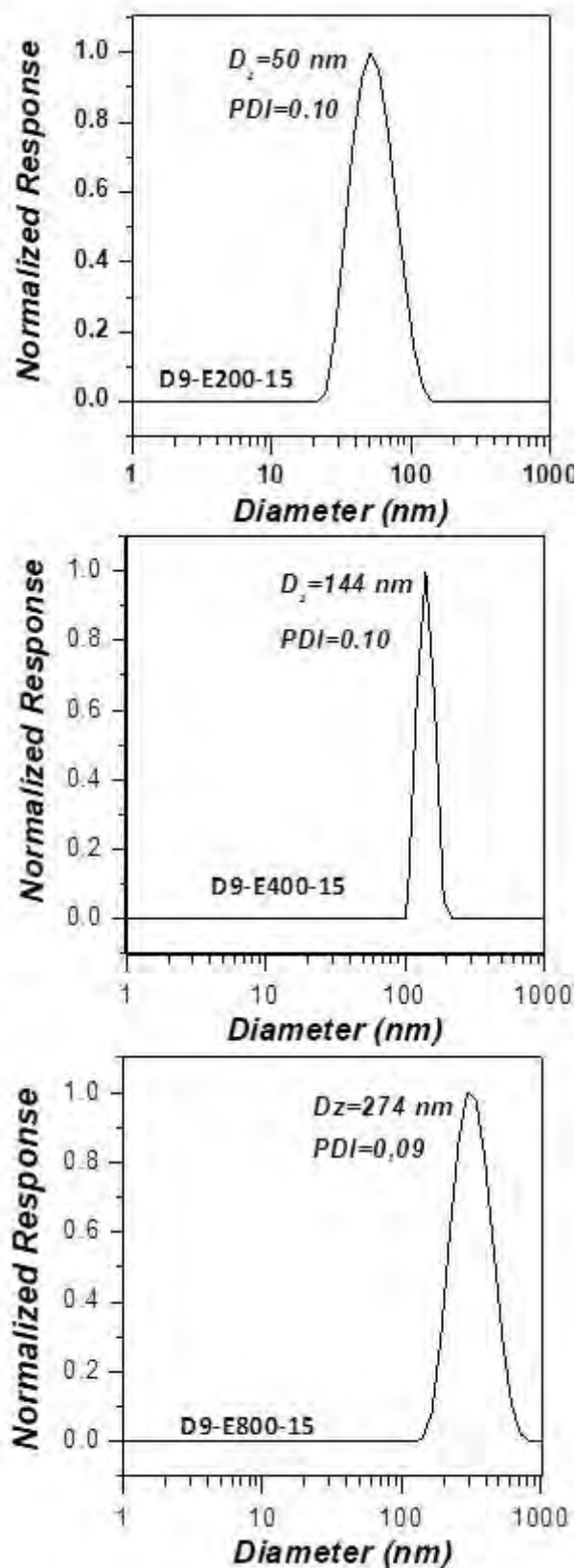


FIGURE C.41 – DLS in water of D₉-E₂₀₀-15, D₉-E₄₀₀-15 and D₉-E₈₀₀-15.

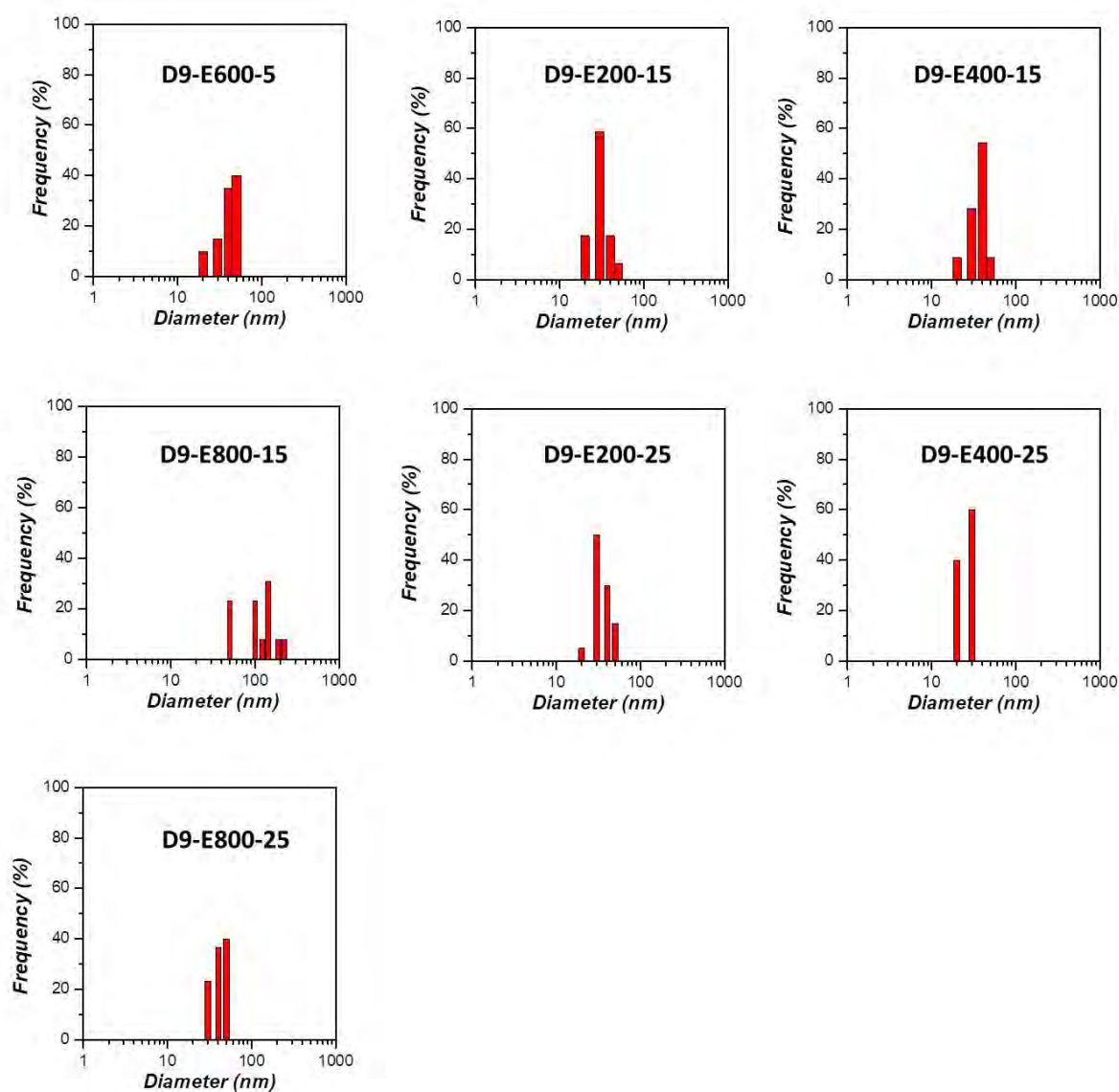


FIGURE C.42 – Histograms relative to TEM pictures of spherical particles.

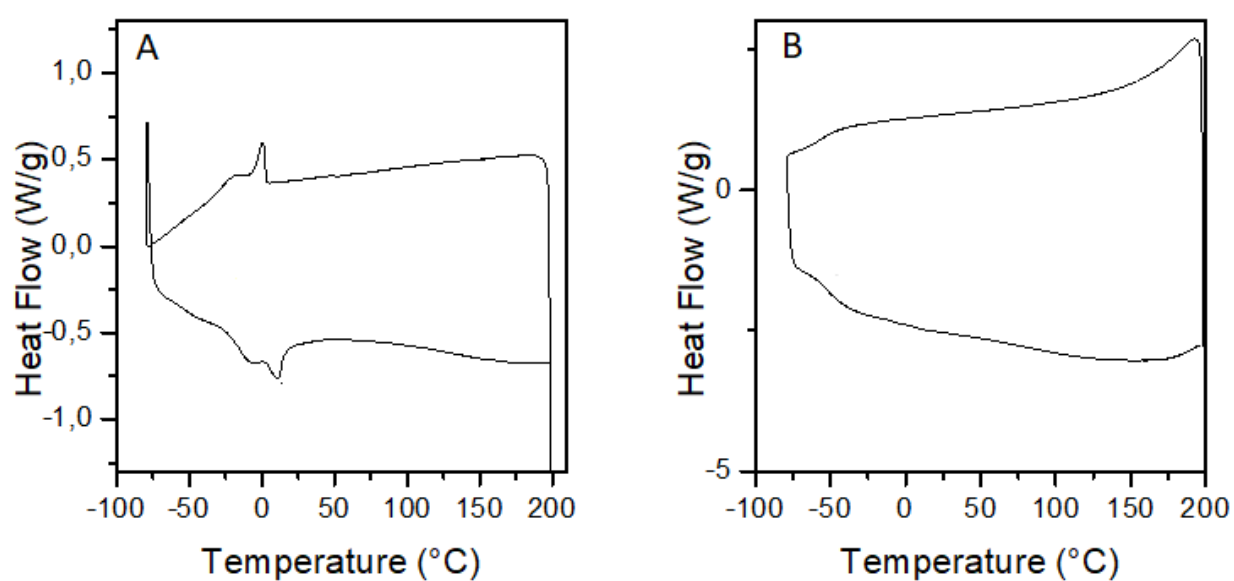


FIGURE C.43 – DSCs of PADEIBr and PAEDIBr (at 10°C/min).

C.1 Removal of the trithiocarbonate end-group from PADEIBr₉

50 mg of PADEIBr₉ (1.21×10^{-4} mol) were dissolved in 10 mL of DMSO. Then, addition of 70 mg of ethanolamine (1.21×10^{-3} mol, 10 molar eq.) in the solution provoked a change of the coloration. The solution was stirred for 30 min and 680 mg of NIPAAm (6.03×10^{-3} mol, 50 molar eq.) was subsequently added in the solution with the presence of 16.6 mg of dimethylphenylphosphine (1.21×10^{-4} mol, 1 molar eq.). The solution was reacted overnight at 25 °C and washed five times with a water/dichloromethane solution (5x25 mL) followed by dialysis ($M_{w\text{cut off}} = 1000$ Da) and freeze-drying. The obtained powder was analyzed by ¹H NMR in DMSO-d₆ (Yield : 42 mg ; 82 %).

D. Étude la réactivité de solvants eutectiques profonds halogénés vis-à-vis de la gomme de guar

D.1 Introduction

Cette partie d'annexe porte sur l'utilisation d'un autre DES composé de chlorochlorure de cholinium et d'urée (rapport molaire 1 : 2), associé à la gomme de guar. En effet, un article d'Abbott *et al.* datant de 2006 décrit la possibilité d'éthérifier la cellulose en utilisant directement ce DES chloré à la fois comme solvant et agent réactif réagissant chimiquement avec les groupements OH de la cellulose en milieu basique. Intrigués par ces résultats que nous pensions directement transposables à la gomme de guar, nous nous sommes proposés d'investiguer la possibilité d'une telle réaction chimique, pouvant potentiellement permettre la génération de dérivés de guar porteurs de fonctions ammonium quaternaire, ce qui laissait entrevoir la possibilité d'obtenir des dérivés complètement solubles dans l'eau avec un potentiel caractère anti-bactérien. Toutes ces raisons nous ont poussés vers l'étude de la réactivité de ce DES vis-à-vis de la gomme de guar, et cette annexe, bien que n'aboutissant pas à ce que nous avions escompté, décrit des essais de réactions d'éthérification dans des conditions expérimentales variées, et porte sur la stabilité du DES (chlorochlorure de cholinium : urée) dans le milieu réactionnel. De plus, nous nous sommes intéressés également à la réactivité potentielle d'un autre DES : le bromobromure de cholinium-urée (BrBrCh-Urée).

D.2 Données bibliographiques

D.2.1 Utilisation des DES en tant que solvant réactif pour la modification de polysaccharides

Comme décrit dans la partie bibliographique de ce manuscrit, la majorité des articles concernant la modification de polysaccharides par les DES utilisent ces derniers en tant que solvants réactifs ou non. Par exemple, l'utilisation de DES permet la réaction de cationisation de la cellulose selon plusieurs méthodes expérimentales.

Sirvio *et al.* se sont intéressés à la réaction de cationisation de nanofibrilles de cellulose dans un DES à base de Chlorochlorure de cholinium et d'imidazole en présence de bêtaïne et de p-Toluenesulfonyl.¹ Le mécanisme de cationisation est illustré Figure D.44 et montre l'implication de l'imidazole dans la réaction.

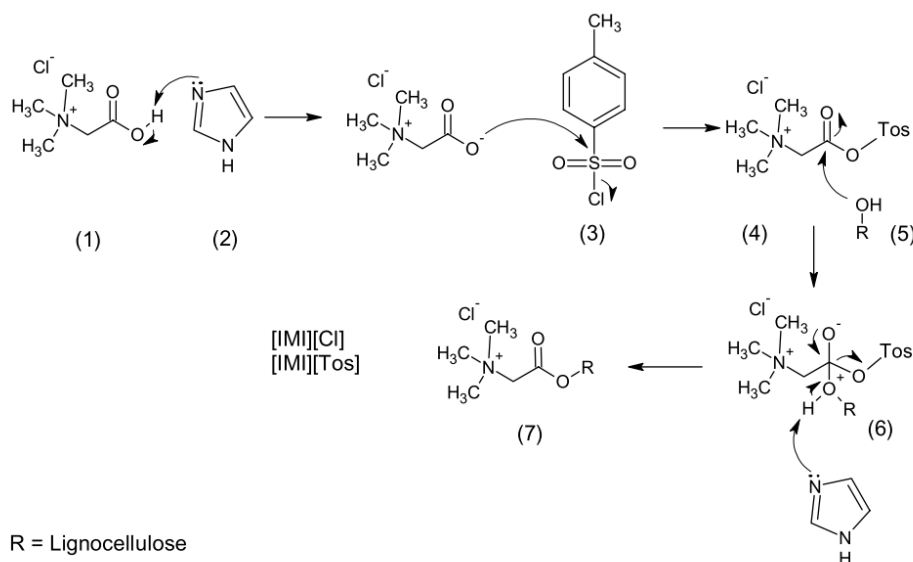


FIGURE D.44 – Mécanisme de cationisation de lignocellulose (5) par l'utilisation du DES Hydrochlorure de bêtaïne (1) - Imidazole (2) avec la participation de tosylate (3) décrite par Sirvio *et al.*¹

Abbott *et al.* ont aussi revendiqué la possibilité de modifier des microcristaux de cellulose pour obtenir des dérivés portant des fonctions cationiques, ce qui les rend solubles dans l'eau.² Les auteurs ont utilisé comme DES le chlorochlorure de choline-urée (rapport molaire de 1 : 2) qu'ils décrivent comme jouant le rôle à la fois de solvant et d'agent halogéné réactif. L'objectif des auteurs était alors de réaliser des réactions d'éthérification par réaction de substitution nucléophile par les DES chlorés sur les fonctions OH disponibles. Ils se placent en milieu basique (soude) pendant 15 heures à 90 °C.

Les alcools de la cellulose ont ainsi pu être substitués de 0,5 % maximum mais la substitution diminue en fonction du temps en milieu aqueux. L'effet de la température lors de la réaction a été mis en évidence avec une réaction optimale obtenue à 90 °C avec un pourcentage de substitution de 0,22 %.

Une telle réaction d'éthérification de la cellulose avec l'utilisation de chlorochlorure de cholinium (ClClCh) comme agent éthérifiant a été décrite dans le DMSO.³ Les auteurs ont d'ailleurs rapporté que l'article d'Abbott *et al.*² s'avère critiquable car il se base sur une consommation excessive de DES, ce qui rend la stratégie non industrialisable.

Nous nous sommes alors proposés d'appliquer les conditions d'éthérification décrites par Abbott *et al.* à la gomme de guar dans l'objectif initial de préparer en conditions "one-pot" des dérivés de guar cationisés présentant intrinsèquement un fort potentiel industriel. Pour ce faire, nous utiliserons le DES composé de ClClCh et d'urée (1 : 2) que nous avons préparé au laboratoire et dont nous avons caractérisé les propriétés thermiques et chimiques. L'aptitude de ces DES à solubiliser le guar a été évaluée et des tentatives de réaction d'éthérification ont été réalisées dans différentes conditions expérimentales.

D.3 Solvant Eutectique Profond (DES)

Chlorochlorure de cholinium-Urée (1 : 2)

D.3.1 Préparation du DES

Chlorochlorure de cholinium-Urée (1 : 2)

Le DES ClClCh-Urée (1 : 2) est obtenu par un mélange des deux composés : le ClClCh et l'urée. Plus précisément, ils sont préalablement séchés pendant 16 h à 80 °C sous vide puis pesés dans un flacon et mélangés dans les proportions adaptées pour obtenir un rapport molaire de 1 : 2. Le mélange est inerté pendant 15 minutes sous argon puis chauffé à 80 °C jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène, comme illustré Figure D.45. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante et se présente alors sous la forme d'un liquide incolore et transparent. Le DES est ensuite stocké à température ambiante sous atmosphère inerte.

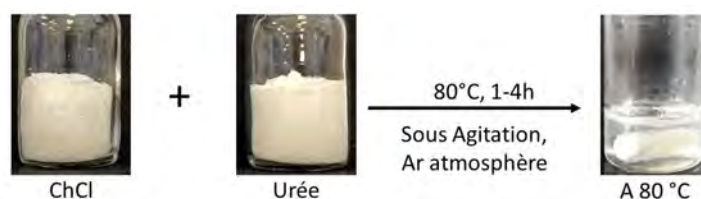


FIGURE D.45 – Représentation schématique de l'obtention du DES ClClCh-Urée (1 : 2).

D.3.2 Caractérisations physico-chimiques du DES ClClCh-Urée (1 : 2)

Les températures de transition thermique du DES ClClCh-Urée ont été analysées par DSC et son organisation interne a été étudiée par des techniques de diffusion de rayons X (SAXS et WAXS).

D.3.2.1 Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage du Chlorochlorure de cholinium - Urée (1 : 2)

Pour déterminer les températures de transitions, nous avons effectué une première montée en température de -80 °C à 125 °C, suivie d'une rampe descendante de 125 °C à -80 °C à 10 °C/min et d'une seconde montée de -80 °C à 125 °C à 10 °C/min (Figure D.46).

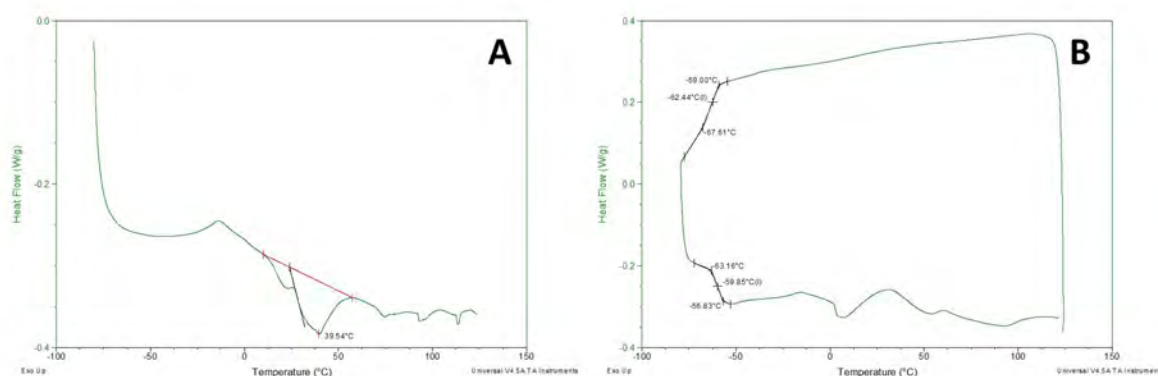


FIGURE D.46 – Mesure de Calorimétrie Différentielle à Balayage du DES Chlorochlorure de cholinium-Urée (1 : 2) avec **A.** une montée en température (a) de 10°C/min, **B.** une descente en température (b) de 10°C/min puis une nouvelle montée (c) à 10°C/min

Un pic endothermique peut être observé à 40 °C lors de la première montée en température présentée Figure D.46A, ce qui peut être attribué à sa température de fusion. À noter qu'aucun phénomène de cristallisation n'apparaît ni lors de la descente en température ni lors de la deuxième montée. Cela peut s'expliquer par la cinétique de cristallisation qui peut être plus lente que l'échelle d'observation en DSC. Les thermogrammes indiquent une température de transition vitreuse autour de -60 °C.

D.3.2.2 Analyse de la stabilité thermique du DES

Le DES ClClCh-Urée a été analysé par analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure D.47) après un séchage à 80 °C sous vide pendant 15 heures.

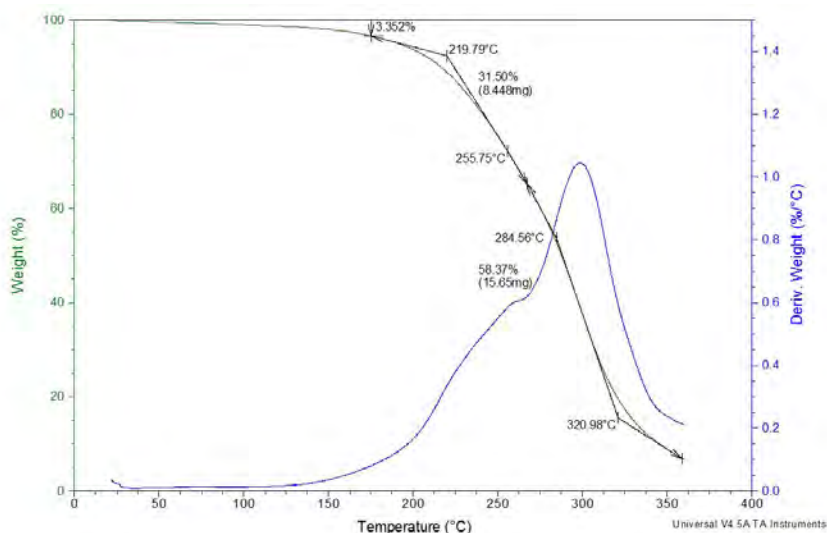


FIGURE D.47 – Thermogramme du ClClCh-Urée (1 : 2) de 25 °C à 360 °C à 10 °C/min.

Une première perte de masse de 3 %_m entre 0 °C et 150 °C est mesurée. Ceci révèle que le DES est hydraté avec une quantité d'eau de 3 %_m après sa formation. Une première dégradation survient à 256 °C, correspondant à la dégradation de l'urée en acide isocyanique.⁴ Une seconde dégradation est observée à 320 °C, correspondant à celle du ClClCh. Ce thermogramme montre que le DES est stable thermiquement jusqu'à environ 210 °C.

Pour résumer, le DES ClClCh-Urée (1 : 2) a pu être obtenu à partir d'un protocole similaire à celui employé pour la préparation des DES décrits dans le chapitre II. Les analyses montrent que le DES, sous la forme d'un liquide incolore transparent, est formé à 80 °C, il cristallise à 25 °C et il a une température de fusion de 40 °C. Le DES est sous la forme d'un solide blanc opaque à température ambiante après 30 minutes. Enfin, la température de dégradation du DES est relativement élevée.

D.3.2.3 Analyse de l'organisation du solvant eutectique profond

Directement après sa préparation à 80 °C, ce DES a été analysé par diffusion des rayons X à grands angles (WAXS) à 25 °C dans le but d'étudier son organisation interne (Figure D.48).

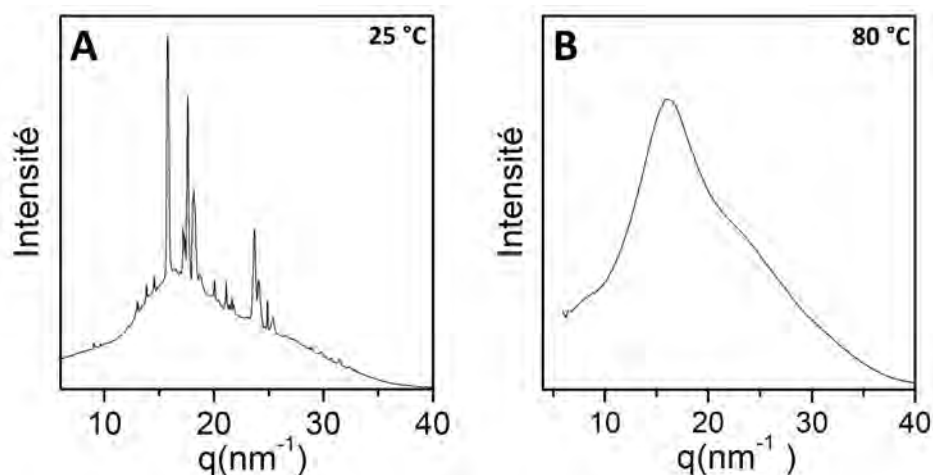


FIGURE D.48 – **A)** Diffractogramme de Rayons X à grands angles (WAXS) du ClClCh-Urée (1 : 2) fait à 25 °C, après chauffage à 80 °C et refroidissement pendant 30 minutes à 25 °C. **B)** Diffractogramme de Rayons X à grands angles (WAXS) du ClClCh-Urée (1 : 2) fait à 80 °C.

Le diffractogramme de la Figure D.48A reflète la présence de régions amorphes (courbes gaussiennes) et de zones cristallines (pics de diffraction) observées à 16, 18 et 24 nm⁻¹. Les pics fins observés sont la signature de l'urée et du ClClCh.⁵ Cette figure de diffraction montre donc qu'à 25 °C, une partie du DES a cristallisé et même si les cristaux ne sont pas visibles macroscopiquement, ils sont présents à l'échelle moléculaire. Ce même DES a été analysé par WAXS mais cette fois à 80 °C (Figure D.48B).

Le diffractogramme ne montre plus aucun pic de diffraction mais seulement une phase amorphe, ce qui indique qu'à 80 °C, le DES, au dessus de sa température de fusion (mesurée à 40 °C, Figure D.46), se trouve donc totalement à l'état de liquide amorphe.

D.4 Solubilisation du guar dans le solvant eutectique profond Chlorochlorure de cholinium-Urée (1 : 2)

D.4.1 Observation macroscopique des mélanges Guar/ClClCh-Urée (1 : 2)

Cette partie traite l'aptitude du DES ClClCh-Urée (1 : 2) à solubiliser le guar. Pour rappel, la concentration de la cellulose solubilisée dans ce DES selon Abbott *et al.* était de 2 %_m.⁶ Ici, en relation avec les concentrations employées dans les chapitres de ce manuscrit, les concentrations testées sont de 1, 5 et 10 %_m.

Les mélanges sont réalisés en utilisant du guar séché pendant une nuit à 80 °C sous vide et le DES préalablement chauffé à 80 °C puis refroidi à température ambiante. La mise en contact à lieu pendant 15 heures à 80 °C puis le mélange refroidit jusqu'à température ambiante (Figure D.49).

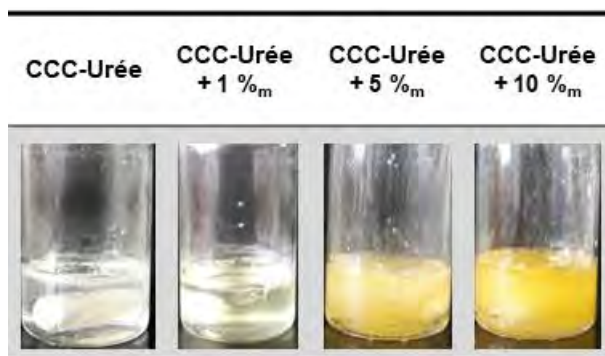


FIGURE D.49 – Observations macroscopiques à 25 °C de ClClCh-Urée et des mélanges Guar/ClClCh-Urée avec 1, 5 et 10%_m de guar, à température ambiante (pour le DES, après 1 heure de chauffe ; pour les mélanges, après 15 h à 80 °C).

La Figure D.49 montre que les solutions de guar dans le ClClCh-Urée (1 : 2) sont macroscopiquement homogènes avec toutefois un changement de couleur pour les plus hautes concentrations.

D.4.2 Analyse des mélanges Guar/Chlorochlorure de cholinium-Urée (1 : 2) par WAXS

Les spectres WAXS du DES, du guar et des mélanges analysés à 25 et 80 °C sont illustrés Figure D.50A et B respectivement. Les spectres des mélanges affichent un halo amorphe avec un épaulement entre 20 et 25 nm⁻¹ similaires au spectre du DES. Ces halos sont dus à des distances entre des molécules voisines et la présence d'un épaulement indique que deux distances moyennes peuvent être observées entre les molécules voisines dans l'échantillon.

Le DES ClClCh-Urée et le mélange Guar/ClClCh-Urée à une concentration en guar de 5 %_m, analysés à 25 °C, sont caractérisés par un halo amorphe. Le mélange à une concentration en guar de 10 %_m, analysé à 25 °C, présente à la fois un halo amorphe et des pics de diffraction, signature du DES qui a recristallisé.

Tous les spectres des mélanges à 80 °C sont caractérisés par un halo amorphe.

En revanche, pour tous les spectres, la signature du guar à $q = 14,28 \text{ nm}^{-1}$ n'est pas observée. Cela suggère que les interactions guar/DES semblent insuffisantes pour déstabiliser les zones organisées du guar mais ne sont pas suffisamment intenses pour inhiber totalement la recristallisation du DES, même à 25 °C.

Ceci peut être aussi expliqué par la faible proportion de polysaccharide qui induirait des zones sans guar où le DES est libre de recristalliser plus facilement.

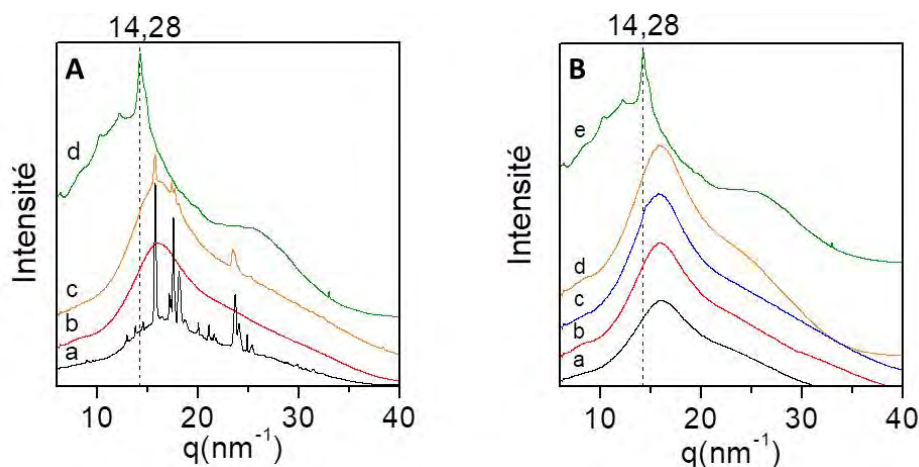


FIGURE D.50 – A) Analyse de diffusion des rayons X à grands angles (WAXS) du DES ClClCh-Urée (1 : 2) (a), des mélanges Guar/ClClCh-Urée (1 : 2) avec des concentrations en guar de 5%_m (b), 10%_m (c) et de gomme de guar (d) à 25 °C 30 minutes après mélange. **B)** Analyse de diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) du DES ClClCh-Urée (1 : 2) (a), du mélange Guar/ClClCh-Urée (1 : 2) à une concentration massique en guar de 1 (b), 5 (c), 10 %_m (d) et du guar (e) à 80 °C.

D.4.3 Analyse par spectroscopie infrarouge du mélange Guar/ClClCh-Urée à 25 °C

Une analyse FTIR du mélange à 10 %_m en guar a été effectuée afin de mettre en évidence de potentielles interactions hydrogène entre les deux composés et a été comparée à celle du DES seul et à celle du guar (Figure D.51). Cette analyse de spectroscopie infrarouge a été réalisée juste après avoir chauffé le mélange à 80 °C pendant 1 heure et après avoir laissé refroidir le mélange à température ambiante.

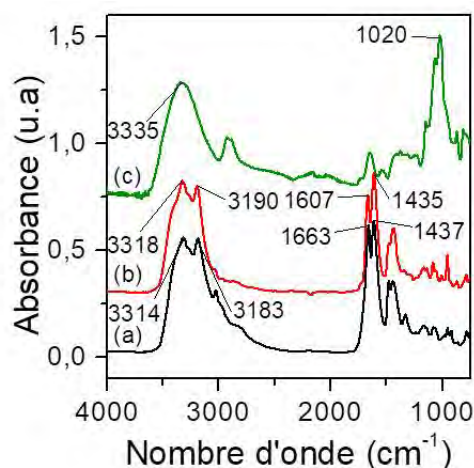


FIGURE D.51 – Spectre IR en mode ATR du DES ClClCh-Urée (1 : 2) (a), du mélange Guar/ClClCh-Urée à 10 %_m en guar (b) et du guar (c) à 25 °C.

Les liaisons du ClClCh ($\nu(\text{CH}_2)=3183 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{N}^+-\text{CH}_3)=1437 \text{ cm}^{-1}$) et de l'urée (liaisons $\nu(\text{N}-\text{H})=3314 \text{ cm}^{-1}$, $\delta((\text{NH}_3^+))=1663 \text{ cm}^{-1}$)^{7,8} sont identifiées sur le spectre (a).

Le spectre (b) montre que la réponse est celle du DES, ce qui n'est pas étonnant au vu de la teneur majoritaire en DES dans le mélange. Nous pouvons cependant observer des modifications de valeurs de nombre d'onde, comme celles des liaisons N-H (shift de 1663 à 1607 cm^{-1}), et CH_2 (shift de 3183 à 3190 cm^{-1}).

Ceci peut s'expliquer par la présence d'interactions entre les chaînes de guar et le DES (principalement par interactions hydrogène) qui vont modifier l'environnement chimique des liaisons concernées, et de ce fait, modifier leur fréquences d'absorption.

Il apparaît donc que des interactions favorables se forment entre le guar et le ClClCh-Urée (1 : 2), à 25 et 80 °C. Toutefois, les analyses montrent que la solubilisation du guar est bien plus efficace à 80 °C, puisqu'à cette température le DES se trouve au dessus de sa température de fusion. Étant donné que les tentatives de modifications chimiques sont réalisées à haute température, cette limitation n'est pas problématique dans notre cas.

D.5 Tentative d'éthérification du guar en milieu chlorocholure de cholinium-Urée (1 : 2)

La modification cationique de la gomme de guar via une réaction d'éthérification par et dans le ClClCh-Urée permettrait de moduler les propriétés physico-chimiques du polysaccharide, par exemple, d'améliorer sa solubilité dans l'eau puisque les groupements introduits seraient des fonctions ammonium (ie. cationiques). Nous avons choisi de nous inspirer des conditions expérimentales décrites dans l'article de Abbott *et al.*⁶ pour réaliser des tentatives d'éthérification.

D.5.1 Réaction dans le chlorochlorure de cholinium-urée (1 : 2) en présence de soude

Un mélange guar/DES, à une concentration en guar de 2 %_m, a été préparé, 5 équivalents molaires par rapport aux unités sucres de soude ont été ajoutés et le milieu réactionnel a été laissé pendant 15 heures à 90 °C. Le guar a ensuite été purifié par dialyse et a été récupéré par lyophilisation. Une expérience “témoin” a été réalisée en parallèle : la gomme de guar a été solubilisée dans le chlorure de cholinium-urée (1 : 2) (non chloré et censé ne pas être un agent éthérifiant) puis chauffée en présence de 5 équivalents molaires de soude par rapport aux unités sucres pendant 15 heures à 90 °C. La gomme de guar a été purifiée avec la même méthode que celle décrite précédemment. Pour vérifier si la réaction a bien eu lieu, une analyse RMN-¹H à 70 °C a été réalisée sur les DES ClCh-urée et ClClCh-urée, présentée dans la Figure D.52.

Le triplet **a** à 4,21 ppm correspond aux protons en position α du chlore, le triplet **b** à 4,48 ppm et le singulet **c** à 3,67 ppm correspondent aux groupements méthyle de l'ammonium quaternaire. Il faut préciser que les protons de l'urée ne sont pas visibles sur le spectre car ils sont labiles et très facilement échangeables. Les signaux notés **c** et **c'** dans la suite de ce chapitre sont les méthyles du ChCl et du ClClCh (Figure D.52A et Figure D.52B respectivement), les plus visibles et n'étant pas dans la gamme de déplacements chimiques du guar située entre 3,9 et 5,5 ppm.

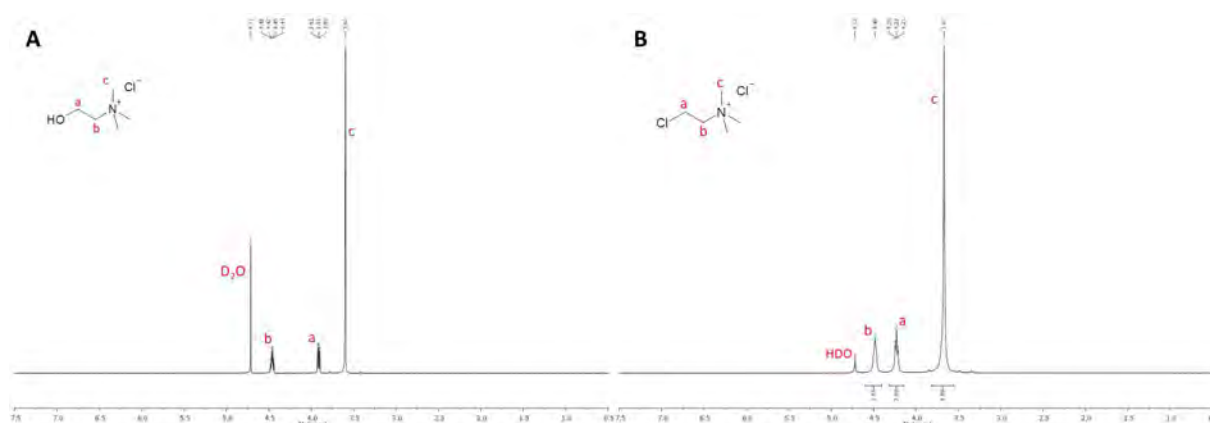


FIGURE D.52 – A) RMN- ^1H du ClCh-urée à 70 °C dans D_2O . B) RMN- ^1H du ClClCh-urée à 70 °C dans D_2O .

Le spectre de RMN- ^1H du produit récupéré après mélange avec le ClClCh-Urée en présence de soude est présentée Figure D.53 (a) et celle du produit issu du mélange avec le ClCh-urée en présence de soude présentée Figure D.53 (b).

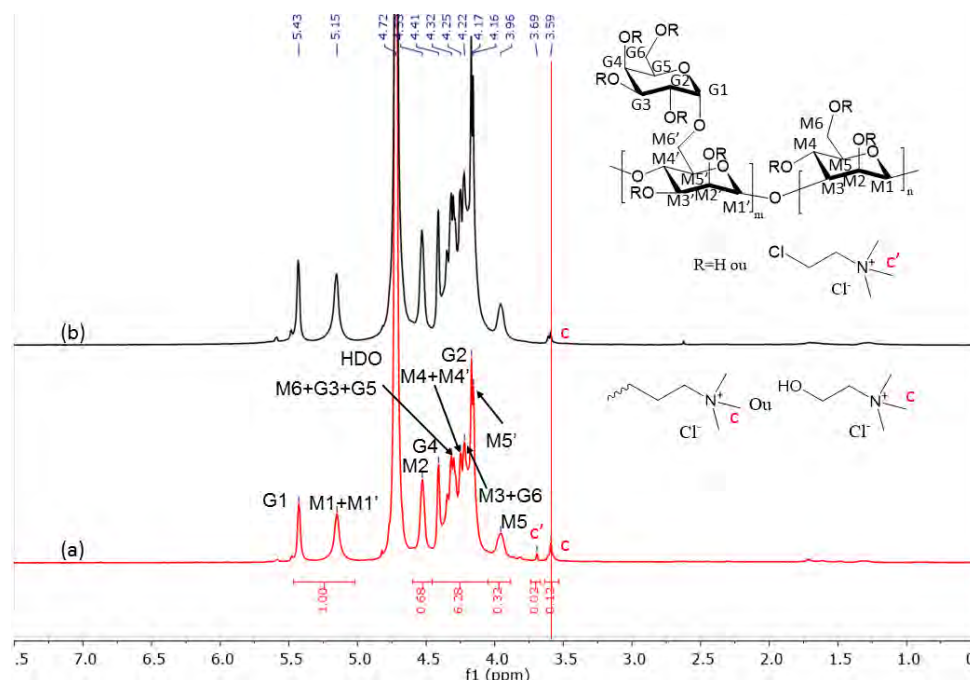


FIGURE D.53 – Spectre RMN- ^1H du guar récupéré après mélange avec le ClClCh-Urée (1 : 2) (a) Spectre RMN- ^1H du guar récupéré après mélange dans le DES ClCh-Urée (1 : 2) (expérience témoin) (b).

L'analyse RMN- ^1H du guar récupéré après mélange avec le ClClCh-urée et du guar récupéré après mélange avec le ClCh-urée présente des signaux similaires. La signature du guar entre 3,7 et 5,6 ppm est retrouvée avec la présence de protons des unités mannoses et galactoses et des unités anomères. Dans le cas du guar après mélange avec le ClClCh-urée, deux pics correspondant au pic c et c' à 3,6 et 3,7 ppm respectivement sont présents avec une intensité faible sur le spectre (a). Le pic c apparaît sur le spectre (b) ce qui n'est pas le cas pour le pic c' comme attendu.

Ainsi, il est possible de conclure que le proton c' corresponde à du DES ClClCh-urée adsorbé et non éliminé après réaction. Pour ce qui est du proton c observé sur le spectre (a), il est possible que ce soit du ClCh-urée au vu du déplacement chimique mais il est impossible de conclure quand à sa présence.

D.5.1.1 Analyse chimique et thermique du guar récupéré après mélange dans le ClClCh-urée (1 : 2) en présence de soude

Une analyse IR a été réalisée et est présentée en Figure D.54.

Le spectre FTIR du guar isolé après introduction dans le ClClCh-urée est globalement similaire au guar issu de l'expérience "témoin" et au guar natif. Toutefois, de légères différences de nombre d'onde sont à noter et peuvent aussi s'expliquer par l'hydratation des différents guar qui peut être variable et ainsi influencer les énergies de liaisons observées.

Les liaisons OH du guar sont détectables à 3361 et 3354 cm^{-1} , les pics correspondants aux liaisons $\nu(\text{C-H})$ sont présents à 2908 et 2951 cm^{-1} et les liaisons $\nu(\text{C-O})$ sont observées à 1020 et 1021 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 1644 cm^{-1} correspondent à la déformation dans le plan des liaisons $\delta(\text{O-H})$.

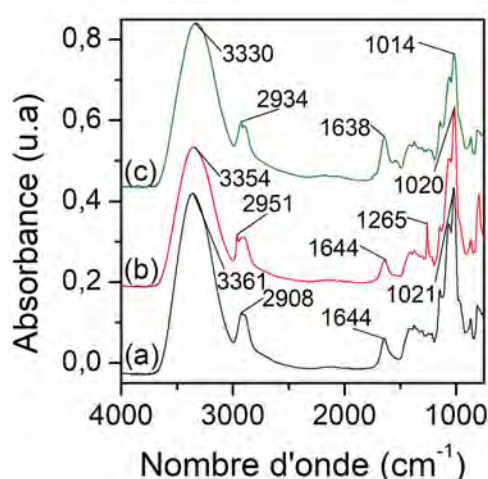


FIGURE D.54 – Spectre IR du guar isolé après contact avec le ClClCh-Urée (1 : 2) (a), du guar "témoin" (b) et du guar natif (c).

Cette analyse IR ne nous permet donc pas de conclure sur le succès d'une modification chimique de la gomme de guar par le DES.

Ces différents échantillons ont également été analysés par ATG Figure D.55.

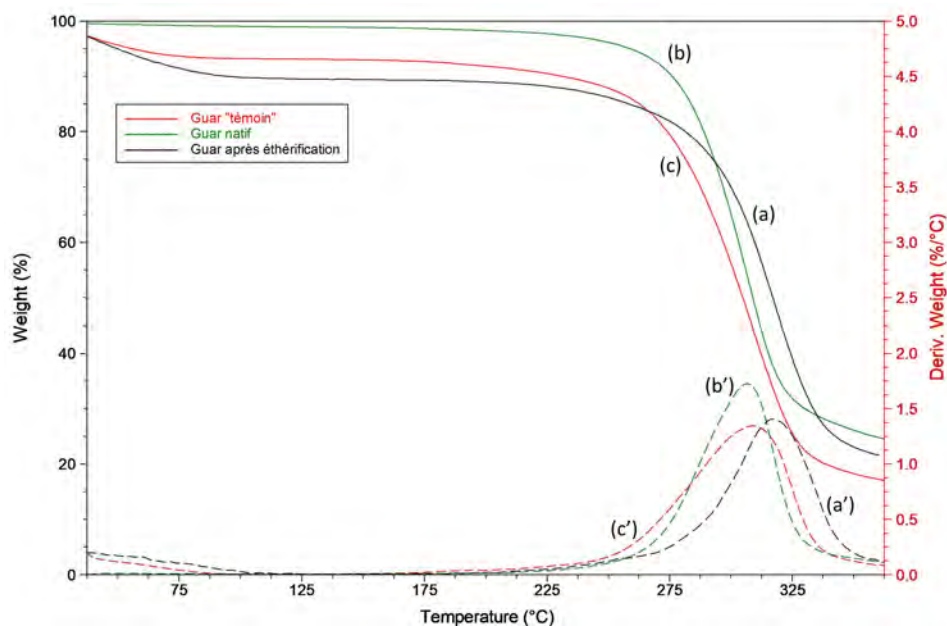


FIGURE D.55 – Thermogramme du guar isolé après mélange avec ClClCh-Urée (a), du guar natif (b) et du guar “témoin” après purification (c). Les dérivées sont notées respectivement (a’), (b’) et (c’).

Nous pouvons observer une plus grande teneur en eau dans les échantillons de guar issus de la mise en contact avec le ClClCh-urée et de la réaction “témoin” (courbes (a) et (c)) par rapport au guar natif. En effet, ces deux échantillons ont été lyophilisés après dialyse en milieu aqueux, ce qui n’a très probablement pas permis une élimination totale de l’eau physiosorbée.

Les comportements des trois échantillons sont sensiblement identiques, caractérisés par une température au maximum de la dérivée autour de 300 °C. L’analyse ATG démontre que la mise en contact avec le DES n’a pas affecté la stabilité thermique des chaînes de polymères, mais cette analyse ne nous permet pas, à l’instar des analyses IR et RMN, de prouver le succès de la réaction d’éthérification.

Afin de comprendre pourquoi la réaction d’éthérification n’a pas fonctionné, nous nous sommes intéressés à la stabilité du DES en milieu basique afin de mettre en exergue une éventuelle réaction secondaire qui empêche la réaction d’éthérification de se faire.

D.5.1.2 Mise en contact du DES ClClCh-Urée (1 : 2) en milieu basique

Après la formation du DES, la soude (quantité équivalente aux 5 équivalents molaires introduits en présence de guar) a été introduite dans ce dernier sous la forme d'une solution saturée préparée préalablement et le mélange a été chauffé pendant 15 heures à 90 °C.

Le mélange obtenu a été prélevé et analysé par RMN- ^1H à 298 K dans D_2O . Le spectre RMN- ^1H résultant de l'analyse est illustré en Figure D.56 et comparé à celui du ClClCh-urée (1 : 2). Les pics a' et b' du ClClCh disparaissent dans le spectre (a), indiquant que la majorité du ClClCh réagit. L'apparition des pics A, B, C et C' observés respectivement à 3,7, 6,9, 6,0 et 6,2 ppm indiquent une modification du chlorure de cholinium avec la formation de neurine. La neurine est un produit issu de l'élimination de HCl comme décrit par Parnak *et al.*⁹

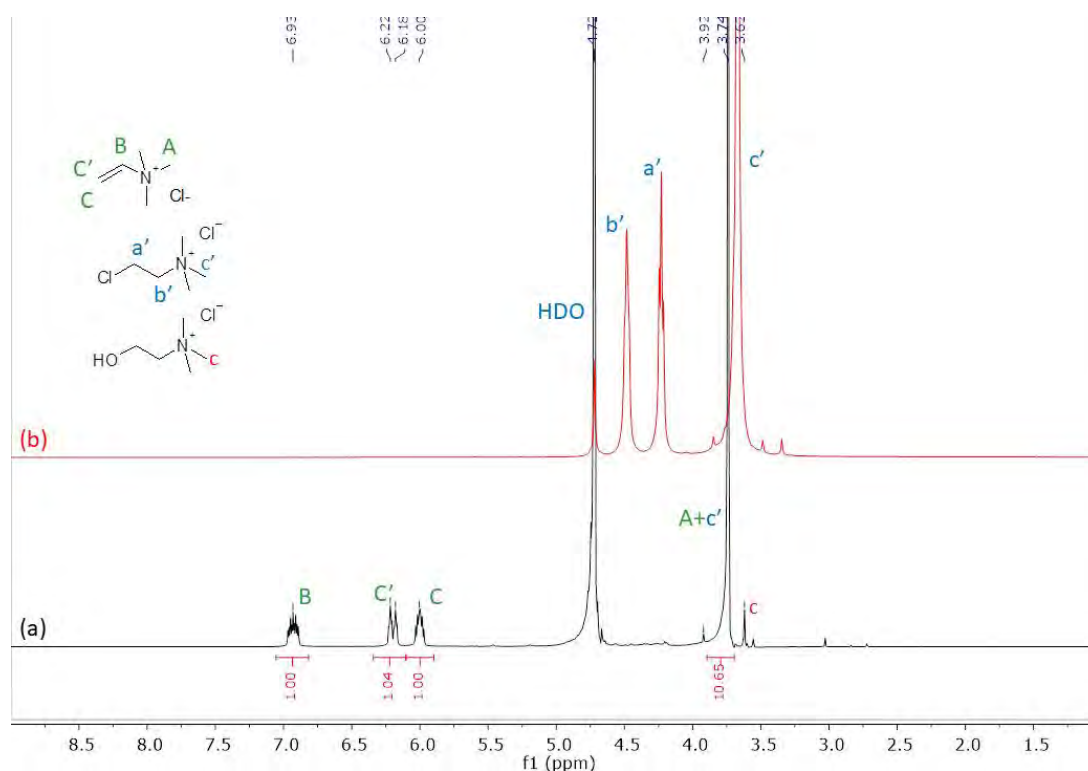


FIGURE D.56 – Spectre RMN- ^1H à 25 °C dans le D_2O du DES ClClCh-Urée (1 : 2) en présence de NaOH (5 équivalents molaires) après 15 heures à 90 °C (a) Spectre RMN- ^1H à 70 °C dans le D_2O du DES ClClCh-Urée (1 : 2) (b).

La neurine est un liquide toxique ayant une odeur de poisson.¹⁰ Le mécanisme proposé Figure D.57 permet d'expliquer le rôle de la base dans la formation de la neurine et explique donc pourquoi la réaction d'éthérification n'a pas lieu.

Afin de limiter voire empêcher la transformation du DES en neurine, nous avons modifié les conditions expérimentales, notamment en changeant la base ou l'accepteur de liaison hydrogène utilisé.

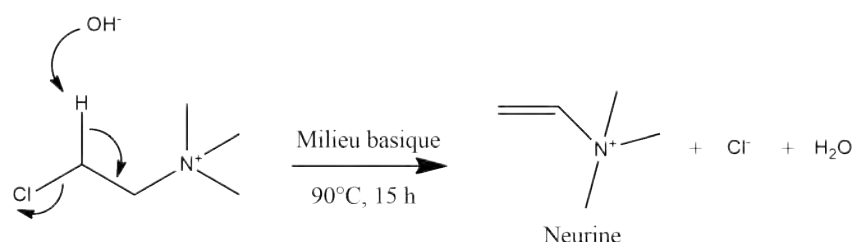


FIGURE D.57 – Mécanisme de formation de la neurine à partir de ClClCh en milieu basique.

Plusieurs bases, de pKa différents¹¹, ont été ajoutées dans le DES ClClCh-Urée (1 : 2), comme illustré dans le Tableau D.2. Les photos ont été prises après 1 heure de mélange à température ambiante.

Tableau D.2 – Tableau résumant les bases testées : hydroxyde de tétrabutylammonium, 1,6-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) et pyridine avec les pKa associés¹¹ et les photos des mélanges base/ClClCh-Urée (1 : 2) avec 5 équivalents molaire de base.

Base	Hydroxyde de tétrabutylammonium (TBN ⁺ , OH ⁻)	1,6-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene	Pyridine
pKa	32 (Dans le DMSO)	12,8	5,29
CCC-Urea + Base (5eq)			

Les photos des mélanges DBU/ClClCh-Urée et pyridine/ClClCh-Urée présentent deux phases, montrant que la base associée n'est pas miscible avec le DES. Par conséquent, il n'a pas été possible d'utiliser ces bases pour la réaction. Cependant, le mélange hydroxyde de tétrabutyl ammonium/ClClCh-Urée est une solution homogène. Une tentative d'éthérification du guar par le DES en présence d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBN⁺ ; OH⁻) en tant que base a donc été réalisée.

D.5.2 Tentative d'éthérification du guar dans un DES à base de chlorure de cholinium-Urée (1 : 2) en présence d'hydroxyde de tétrabutylammonium

La réaction d'éthérification du guar, en présence de ClClCh-Urée (1 : 2) avec 5 équivalents molaires d'hydroxyde de tétrabutylammonium ($\text{TBN}^+; \text{OH}^-$) en tant que base, a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment (15 heures à 90 °C). Le guar a ensuite été isolé par dialyse et lyophilisation. Le produit obtenu a été caractérisé par RMN- ^1H , IR et ATG.

Le spectre RMN- ^1H (présenté Figure D.58) montre que des pics sont présents à 1,32, 1,78, 2,07 et à 3,35 ppm. Ces pics correspondent aux protons provenant de l'hydroxyde de tétrabutyl ammonium résiduel. Cela montre donc que la purification du guar n'a pas été réalisée convenablement, mais cela n'empêche pas d'observer des pics caractéristiques de la structure du guar entre 3,95 et 5,43 ppm. Ces pics montrent que la structure du guar n'a pas été dégradée lors de la réaction. Des pics fins présents à 3,61 et 3,69 ppm correspondent aux pics c et c' des méthyles des fonctions cholinium respectivement du chlorure de cholinium et du ClClCh adsorbés. L'analyse par RMN- ^1H ne permet donc pas de conclure sur le succès de la réaction d'éthérification.

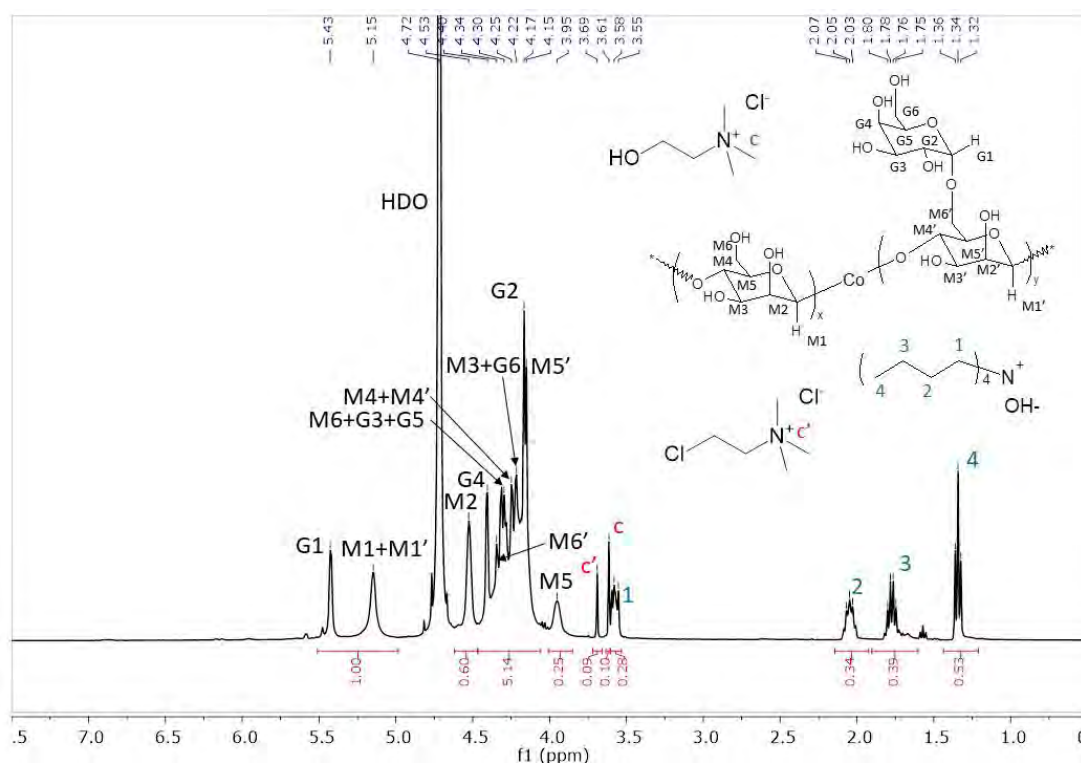


FIGURE D.58 – Spectre RMN- ^1H à 70 °C dans le D_2O du guar dans le DES ClClCh-Urée (1 : 2) en présence de $\text{TBN}^+; \text{OH}^-$ (5 équivalents molaires) après 15 heures à 90 °C.

Le guar isolé a également été analysé par IR et ATG (Figure D.59 et Figure D.60).

Le spectre correspondant a été comparé à celui du guar “témoin”. Les deux spectres sont relativement similaires, avec toutefois quelques déplacements de nombre d’onde, pouvant s’expliquer par des quantités d’eau différentes dans les deux échantillons.

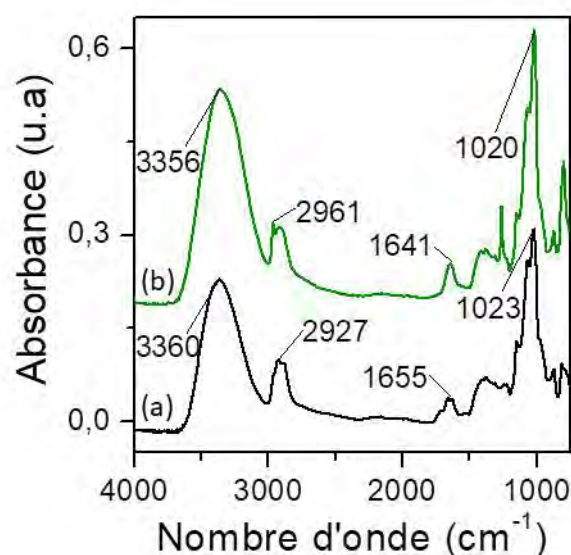


FIGURE D.59 – Spectre IR du guar isolé après contact avec le ClClCh-Urée (1 : 2) en présence de TBN^+ ; OH^- (a) ou en présence de NaOH (b)

L’analyse thermogravimétrique du guar isolé, comparée à celle du guar issu de l’expérience, montre que les comportements de stabilité thermique sont sensiblement les mêmes, ce qui ne permet pas de prouver le succès de la réaction d’éthérification (Figure D.60).

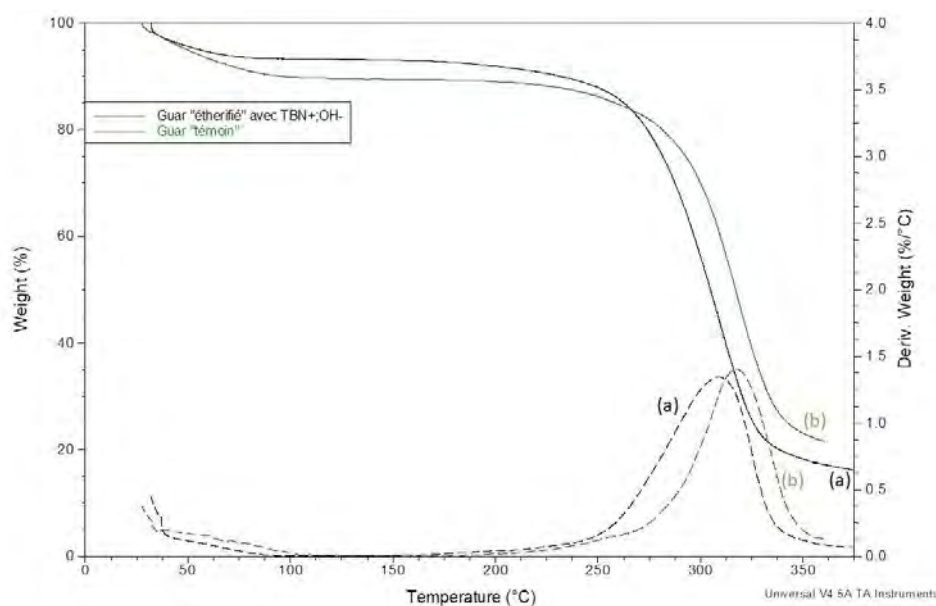


FIGURE D.60 – Thermogramme du guar isolé après mélange avec ClClCh-Urée en présence de $\text{TBN}^+ ; \text{OH}^-$ (a) ou en présence de NaOH (b).

À ce stade, nous avons décidé de nous tourner vers un autre DES halogéné potentiellement plus réactif, le bromobromure de cholinium-urée (1 : 2),¹² en suivant le protocole décrit précédemment : 15 heures à 90 °C en présence d'hydroxyde de tétrabutylammonium (5 équivalents molaires par rapport aux unités sucres).

D.5.3 Tentative d'éthérification du guar dans un DES à base de bromobromure de cholinium-Urée (1 : 2) en présence de NaOH

Le spectre RMN- ^1H du DES BrBrCh-urée (1 : 2) dans le D_2O est présentée Figure D.61.

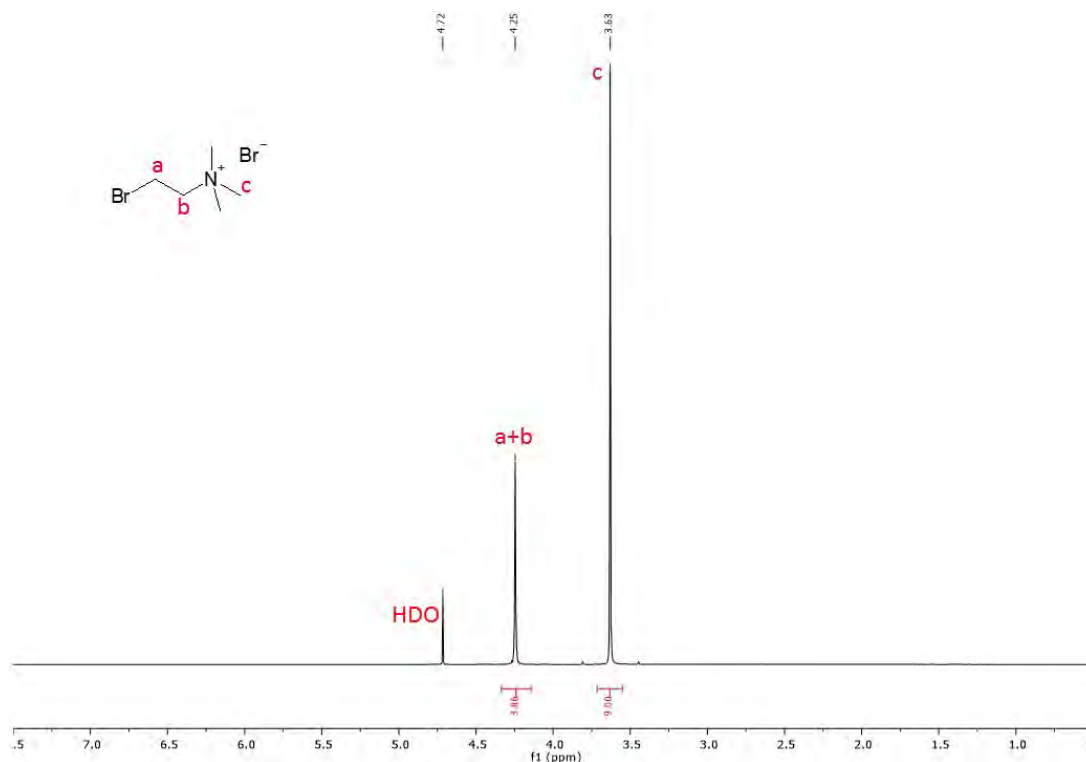


FIGURE D.61 – Spectre RMN- ^1H à 70 °C dans le D_2O du BrBrCh-Urée (1 : 2).

Les signaux caractéristiques du BrBrCh-urée (1 : 2) sont observés à 3,63 et 4,25 ppm. Le guar isolé après mise en contact dans le BrBrCh-urée (1 : 2) en présence de NaOH (5 équivalents molaires), pendant 15 heures à 90 °C a été analysé par RMN- ^1H (Figure D.62).

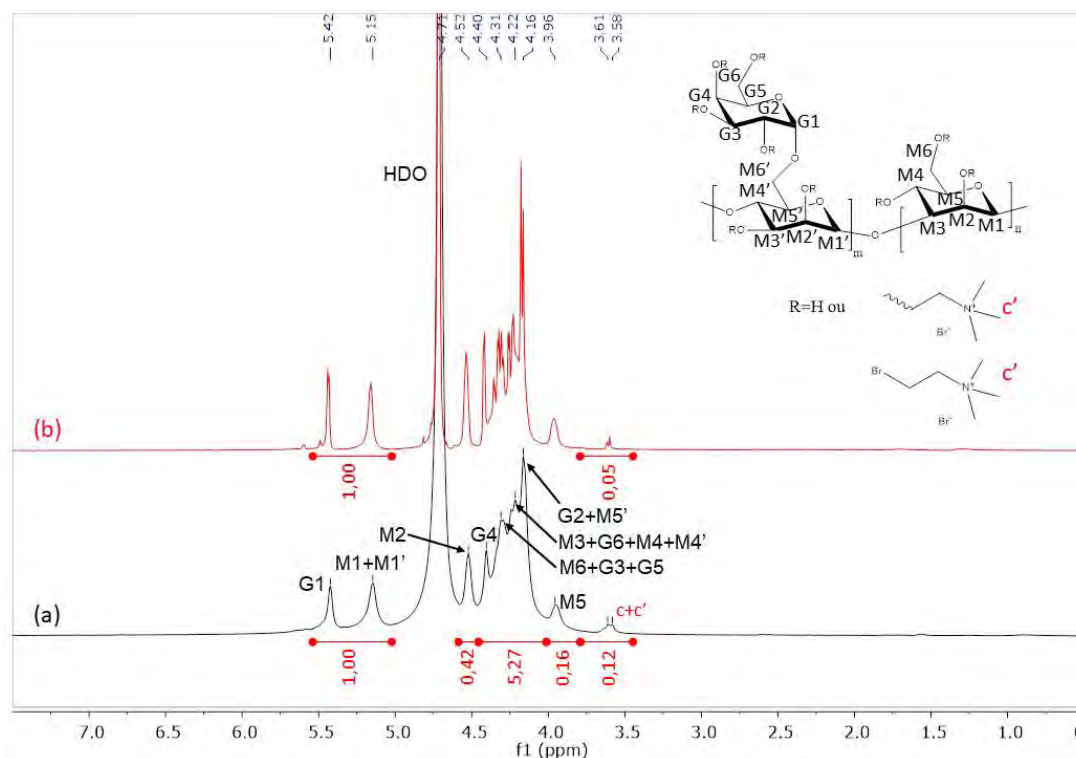


FIGURE D.62 – Spectre RMN- ^1H à 70 °C dans le D_2O du guar isolé après introduction dans le ClClCh-Urée (1 : 2) en présence de NaOH (5 équivalents molaires) après 15 heures à 90 °C (a) Spectre RMN- ^1H du guar récupéré après mélange dans le DES ClCh-urée (1 : 2) (expérience témoin) (b).

La structure du guar est observée sur le spectre RMN- ^1H (spectre (a)). Les protons caractéristiques du méthyle de la fonction cholinium sur le BrBrCh sont présents, mais cela ne nous permet pas de savoir si le DES a été couplé de façon covalente aux chaînes de guar ou s'il a été adsorbé. Nous pouvons penser que, de la même manière que pour le DES ClClCh-urée (1 : 2), il y a une réaction secondaire, une β -élimination du BrBrCh-urée par la soude présente dans le milieu. Nous avons donc réalisé la même expérience mais sans le guar dans le milieu.

D.5.3.1 Réaction entre le NaOH et le DES BrBrCh-Urée (1 : 2)

Après la formation du DES BrBrCh-Urée (1 : 2), le NaOH (5 équivalents molaires) a été introduit dans ce dernier et le mélange a été chauffé à 90 °C pendant 15 heures. Le mélange obtenu a été prélevé et analysé par RMN dans D_2O (Figure D.63).

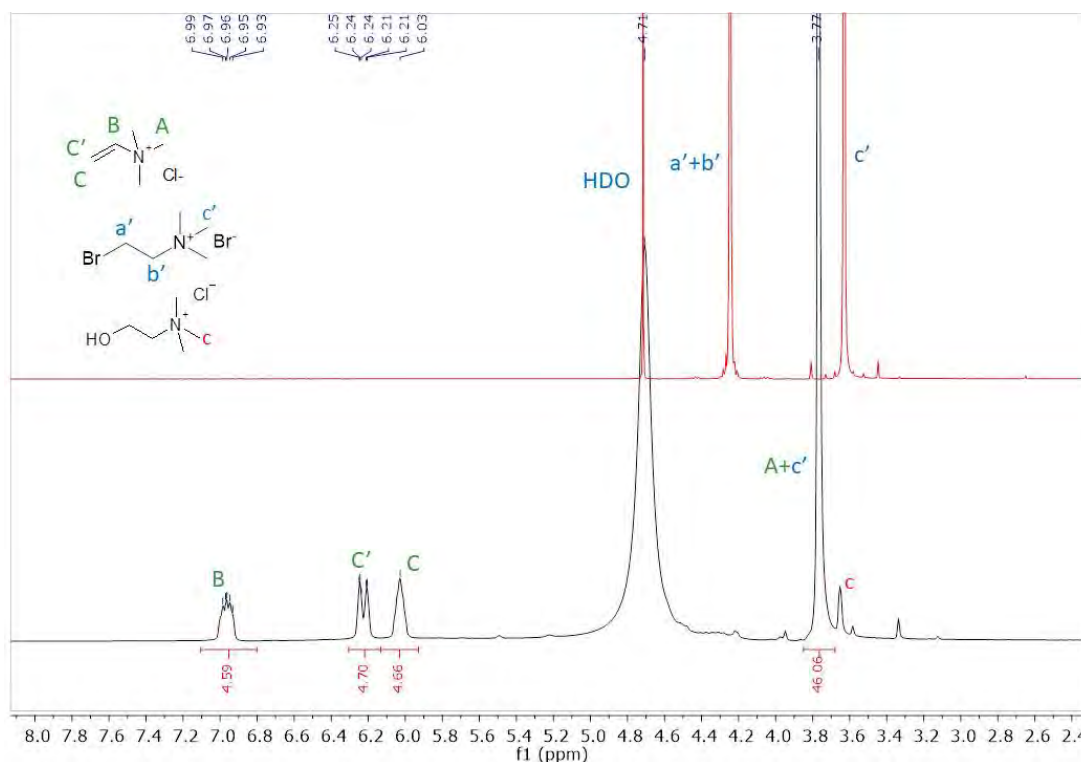


FIGURE D.63 – Spectre RMN- ^1H à 25 °C dans le D_2O du guar étherifié dans le DES BrBrCh-Urée (1 : 2) en présence de NaOH (5 équivalents molaires) après 15 heures à 90 °C.

Les pics à 6,03, 6,24 et 6,99 ppm indiquent la présence d'une double liaison. Ces indications corrélées à un pic à 3,77 ppm permettent d'en déduire la formation de neurine en grande quantité. L'analyse RMN- ^1H démontre donc clairement que la réaction secondaire est prédominante, au détriment de l'éthérification du guar.

Conclusion

Il a été rapporté dans la littérature que le DES ClClCh-urée (1 : 2) peut être utilisé en tant que solvant et réactif, notamment en tant qu'agent éthérifiant permettant de générer des dérivés de cellulose cationisée. En nous appuyant sur ces résultats qui nous semblaient particulièrement intéressants, nous avons réalisé différentes expériences, en jouant notamment sur la nature de la base ajoutée (soude et hydroxyde de tétrabutylammonium) et les différentes tentatives se sont avérées infructueuses, comme prouvé par ATG et analyses spectroscopiques (IR et RMN). Nous nous sommes donc intéressés à la stabilité du DES en milieu basique et les différentes analyses que nous avons réalisées ont clairement démontré que le DES n'est pas stable en milieu basique puisqu'il est transformé en une molécule insaturée, la neurine obtenue par une réaction de β -élimination. De ce fait, la grande majorité du DES devient non réactive et la réaction d'éthé- rification du guar ne peut pas avoir lieu. Nous avons également étudié un DES bromé. La même réaction de transformation en neurine en milieu basique a été observée, ce qui ne nous a pas permis de générer de dérivés éthérifiés du guar.

E. Matériels et Méthodes

E.1 Matériels

Le chlorochlorure de cholinium (ClClCh) (>99 %), urée (>99 %), hydroxyde de sodium, pyridine, hydroxyde de tétrabutylammonium et 1,6 diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), oxide de deuterium, DMSO-d₆ ont été fourni par Aldrich. bromobromure de cholinium (BrBrCh) (>99 %) a été fourni par TCI Chemicals. Chaque produit a été séché à 80 °C à l'étuve sous vide pendant une nuit avant son utilisation. Les gommes de guar provenant des graines de Cyamopsis tetragonolobus (Mw=119 kg/mol and 200 kg/mol) ont été fournies par Solvay (France). Le rapport de mannose/galactose (M/G) de ces guar a été mesuré par spectroscopie ¹H-RMN et est égal à 1,4.

E.2 Méthodes

E.2.1 Analyse par diffusion des Rayons-X

Les mesures de diffusion des rayons X aux grands (WAXS) et petits angles (SAXS) ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) sur la ligne BM02-D2AM. Les échantillons ont été préparés entre deux films de Kapton de 50 µm d'épaisseur, fixés par des rondelles de 1.6 µm d'épaisseur. Les échantillons ont été chauffés à 80 °C pendant 15 min, la formation du DES a été vérifiée à 80 °C puis les échantillons ont été refroidis à 25 °C et équilibrés pendant 15 min avant la mesure. L'énergie incidente E a été fixée à 17 keV ($\Delta E/E = 10^{-4}$). La distance entre l'échantillon et le détecteur SAXS est réglée à 1,579 m, permettant d'obtenir une échelle de vecteur d'onde q allant de 1.10^{-2} et $2,3.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Pour le détecteur WAXS, celui-ci est placé à 13 cm de l'échantillon afin d'obtenir une échelle de q de 0,5 à 32 nm^{-1} . Les données à deux dimensions ont été corrigées à partir de la géométrie du détecteur. La position du faisceau incident a été déterminée grâce à une calibration de q en utilisant du behenate d'argent pour le SAXS et de l'hexaborure de lanthane ((LaB₆)) pour l'analyse WAXS. Les données à deux dimensions ont été moyennées par regroupement azimutal pour obtenir une intensité en fonction du vecteur de diffusion q (correspondant à $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$, où 2θ correspond à l'angle de diffusion et λ est la longueur d'onde incidente). Les données de diffusion pour une cellule vide ont finalement été soustraites à celle de l'échantillon puis normalisées par l'épaisseur de l'échantillon. Pour les analyses SAXS, la contribution du solvant n'a pas été soustraite.

E.2.2 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Les mesures ATG ont été réalisées sous azote en utilisant un instrument TA Q500 avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

E.2.3 Analyse de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR ont été analysés grâce à un appareil Magna-IR Nicolet 550 avec 32 scans de 500 à 4000 cm^{-1} selon une méthode par ATR. Les échantillons ont été séchés à 80 °C dans une étuve sous vide toute une nuit, avant analyse.

E.3 Synthèses

E.3.1 Élaboration du DES

Avant chaque préparation du DES, le donneur de liaison hydrogène (HBD) et l'accepteur de liaison hydrogène (HBA) ont été préalablement séchés à 80 °C à l'étuve sous vide pendant une nuit. Les deux produits ont ensuite été mélangés dans des proportions appropriées, inertés sous atmosphère d'argon et chauffés sous agitation magnétique à 90 °C pendant une durée allant de 30 min à 4 h jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène.

E.3.2 Mélange Guar/DES

Le guar est préalablement séché toute une nuit à 80 °C sous vide avant de l'ajouter progressivement dans le DES (déjà chauffé à 80 °C). Le mélange est ensuite mélangé sous argon à 80 °C, toute une nuit sous agitation magnétique. Cette méthode est reproductible et prévient la présence d'eau adsorbée (vérification par Titration Karl Fisher et ATG).

E.3.3 Ajout de base dans le mélange Guar/DES

Le mélange Guar/DES a été chauffé préalablement à 80 °C pendant 1 h avant ajout de base (5 équivalents molaires par unité sucre) au goutte à goutte (dans le cas de la soude, celle-ci est préalablement solubilisée dans l'eau sous la forme d'une solution saturée) dans le mélange sous agitation. Le mélange est ensuite placé sous atmosphère d'argon pendant 15 min puis laissé à 90 °C sous agitation pendant 15 h.

E.3.4 Purification par dialyse du guar

Le guar peut être purifié par dialyse avec un seuil de rétention de 10 kDa dans l'eau pendant au minimum 3 jours en renouvelant l'eau de dialyse toutes les deux heures. La solution dialysée est ensuite lyophilisée pendant au moins 2 jours et le guar purifié est récupéré.

Bibliographie

- [1] J. A. Sirviö, "Cationization of lignocellulosic fibers with betaine in deep eutectic solvent : Facile route to charge stabilized cellulose and wood nanofibers," *Carbohydrate Polymers*, vol. 198, pp. 34–40, 2018.
- [2] A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa, and B. Stoddart, "Cationic functionalisation of cellulose using a choline based ionic liquid analogue," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 9, pp. 784–786, 2006.
- [3] T. T. Ho, T. Zimmermann, R. Hauert, and W. Caseri, "Preparation and characterization of cationic nanofibrillated cellulose from etherification and high-shear disintegration processes," *Cellulose*, vol. 18, no. 6, pp. 1391–1406, 2011.
- [4] P. Willberg-Keyriläinen, J. Hiltunen, and J. Ropponen, "Production of cellulose carbamate using urea-based deep eutectic solvents," *Cellulose*, vol. 25, no. 1, pp. 195–204, 2018.
- [5] B. D. Park and H. W. Jeong, "Hydrolytic stability and crystallinity of cured ureaformaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 31, no. 6, pp. 524–529, 2011.
- [6] A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa, and B. Stoddart, "Cationic functionalisation of cellulose using a choline based ionic liquid analogue," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 9, pp. 784–786, 2006.
- [7] D. Z. Troter, "Preparation and FTIR characterization of choline chloride-based deep eutectic solvents with thiourea and dimethylurea," no. September 2016, 2016.
- [8] E. Loubaki, M. Ourevitch, S. Sicsic, and R. H. Dunant, "Chemical Modification of Chitosan By Glycidyl Trimethylammonium chloride," *European Polymer Journal*, vol. 27, no. 3, pp. 311–317, 1991.
- [9] J. Pernak, M. Niemczak, K. Zakrocka, and T. Praczyk, "Herbicidal ionic liquid with dual-function," *Tetrahedron*, vol. 69, no. 38, pp. 8132–8136, 2013.
- [10] D. Tweedie, A. Brossi, D. M. Chen, Y. W. Ge, J. Bailey, Q. S. Yu, M. A. Kamal, K. Sambamurti, D. K. Lahiri, and N. H. Greig, "Neurine, an acetylcholine autolysis product, elevates secreted amyloid- β protein precursor and amyloid- β peptide levels, and lowers neuronal cell viability in culture : A role in Alzheimer's disease?," *Journal of Alzheimer's Disease*, vol. 10, no. 1, pp. 9–16, 2006.

- [11] S. Baykov, T. Sharonova, A. Osipyan, S. Rozhkov, A. Shetnev, and A. Smirnov, “A convenient and mild method for 1,2,4-oxadiazole preparation : Cyclodehydration of O-acylamidoximes in the superbase system MOH/DMSO,” *Tetrahedron Letters*, vol. 57, no. 26, pp. 2898–2900, 2016.
- [12] Y. S. Gal, S. H. Jin, K. T. Lim, and J. W. Park, “Synthesis and properties of an ionic conjugated polymer via the uncatalyzed polymerization of 2-ethynylpyridine using bromocholine bromide,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 15, no. 2, pp. 1842–1845, 2015.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : DEPOORTER
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : 21 Mai 2021

Prénoms : Jérémy, Jean-Pierre, Marcel

TITRE : Utilisation de solvants eutectiques profonds et de dérivés liquides ioniques pour la conception de nouveaux matériaux

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI031

Ecole doctorale : ED34 Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RESUME : Depuis plusieurs années, le développement de nouveaux solvants, comme les liquides ioniques (ILs) et les solvants eutectiques profonds (DES), suscite un intérêt grandissant. Les ILs sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100°C. Les DES sont des solvants issus du mélange de molécules interagissant fortement entre elles par liaisons hydrogène, conduisant à une forte diminution de la température de fusion, devenue bien inférieure à celles des composés de départ. Les ILs et les DES sont des solvants intéressants qui possèdent une pression de vapeur saturante négligeable, sont non inflammables et présentent, généralement, une bonne stabilité thermique et chimique. Les DES peuvent être biodégradables, biocompatibles, d'origine naturelle, ce qui est discutable pour les ILs. Ce projet de thèse rassemble différentes parties visant le développement de matériaux intégrant i) des DES, utilisés en tant que solvants et agents structurants, ii) des ILs utilisés en tant que monomères. Cette thèse décrit la préparation de trois catégories de matériaux : 1) des matériaux biosourcés à base de guar, un polysaccharide d'origine végétale, mélangé avec un panel de DES d'origine naturelle pour obtenir des mélanges entièrement biosourcés. Leurs propriétés thermiques, rhéologiques, et de transport ionique ont été caractérisées et l'organisation interne a été étudiée par des techniques de diffusion de rayonnement, 2) des copolymères greffés constitués de guar en tant que chaîne principale et possédant des greffons latéraux de poly(liquide ionique) (PIL) ; ces copolymères ont été obtenus par l'approche de "grafting from" en utilisant la polymérisation RAFT. 3) des particules entièrement constituées de PIL et issues d'un auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA). De nouveaux ILs monomères isomères présentant une dualité de solubilité dans l'eau une fois polymérisés, ont été synthétisés et utilisés en PISA, permettant de générer des objets de morphologie et de taille variées.

MOTS-CLÉS : Solvant eutectique profonds, liquide ionique, polymère, RAFT, polysaccharide, guar, matériaux, mélange

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP – INSA Lyon)

Directeur de thèse: FLEURY Etienne

Président de jury : Vigier Karine

Composition du jury : Chassenieux Christophe (Rapporteur), Lecerf Didier (Rapporteur), Fleury Etienne (Directeur de thèse), Charlot Aurélia (Co-encadrante de thèse), Bernard Julien (Co-encadrant de thèse), Sudre Guillaume (Invité).