



**HAL**  
open science

# Utilisation de composés biosourcés pour la conception de papiers à haute résistance à l'eau et à propriétés antifongiques

Erwan Le Goué

► **To cite this version:**

Erwan Le Goué. Utilisation de composés biosourcés pour la conception de papiers à haute résistance à l'eau et à propriétés antifongiques. Polymères. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0156 . tel-03362689

**HAL Id: tel-03362689**

**<https://theses.hal.science/tel-03362689v1>**

Submitted on 2 Oct 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité : Polymères

Par **Erwan LE GOUÉ**

Utilisation de composés biosourcés pour la conception  
de papiers à haute résistance à l'eau et à propriétés antifongiques

Sous la co-direction de : Dr, HDR Véronique COMA, Pr Stéphane GRELIER  
et Dr Frédérique HAM-PICHAVENT

Soutenue le 1<sup>er</sup> Octobre 2019

Membres du jury :

M. Bernard CATHALA	Directeur de recherche, INRA, Nantes	Rapporteur
M. Patrick NAVARD	Directeur de recherche, CEMEF, Mines Paris Tech	Rapporteur
M. Henri CRAMAIL	Pr, LCPO, Univ. de Bordeaux	Président
M. Jordan REMY	Responsable R&D, Papeterie Zuber Rieder	Examineur
M <sup>me</sup> Véronique COMA	Dr, HDR, LCPO, Univ. de Bordeaux	Co-directrice
M. Stéphane GRELIER	Pr, LCPO, Univ. de Bordeaux	Co-directeur
M <sup>me</sup> Frédérique HAM-PICHAVENT	Dr, LCPO, Univ. de Bordeaux	Invitée
M. Alain MARTZ	Directeur Général, Papeterie Zuber Rieder	Invité

---

---

# Utilisation de composés biosourcés pour la conception de papiers à haute résistance à l'eau et à propriétés antifongiques

## Résumé :

Ce travail de thèse a été conduit dans le but d'élaborer des papiers résistants à l'eau liquide et ayant des propriétés antifongiques, ce par utilisation de composés biosourcés. Deux approches ont été proposées : soit une modification en surface par enduction, soit une modification des fibres de cellulose. Dans le cas de la modification en surface, deux formulations d'enductions ont été étudiées. La première, composée de chitosane et de carbonate de calcium précipité (PCC) modifié, a été utilisée pour limiter le développement de moisissures et améliorer la résistance des papiers à l'eau. La formulation incorporant 20 % de PCC modifié a montré un retard de croissance significatif de la souche fongique sélectionnée en tant que souche cible. La seconde formulation, destinée à améliorer la résistance à l'eau des papiers, par enduction d'un latex prévulcanisé d'hévéa, a montré de très bons résultats, conduisant à une réduction de près de 95 % de l'absorption d'eau liquide. Toutefois, une perte d'opacité des papiers a été observée après pénétration de l'eau dans le matériau. Par conséquent, une seconde approche a été proposée, basée sur la modification physico-chimique des fibres de cellulose. Un procédé d'hybridation a été utilisé, permettant l'adsorption d'acide stéarique sur le PCC synthétisé in situ à la surface des fibres de cellulose. Un compromis entre la rétention des charges, la résistance à l'eau et les propriétés mécaniques a pu être proposé. Après détermination des conditions optimales de mise à l'échelle industrielle du procédé d'hybridation, un essai industriel a pu être réalisé et a conduit à des résultats prometteurs.

Mots clés : Papier, cellulose, enductions, modification physico-chimique, résistance à l'eau, antifongique, chitosane, latex, acide stéarique, carbonate de calcium, AKD, *Chaetomium globosum*.

---

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques

– LCPO, UMR 5629, 16 Avenue Pey Berland, 33 607 Pessac –

---

---

---

# Utilization of biobased compounds to design water resistant and antifungal papers

## Abstract:

The present work investigates the creation of water-resistant and antifungal papers by using biobased compounds. Two approaches were developed: a surface modification by coating or a cellulose fibre modification. For the coating approach, two formulations were studied. The first one, consisting in chitosan and modified precipitated calcium carbonate (PCC) was mainly used to limit the development of molds while improving paper water resistance. The formulation incorporating 20 % of modified PCC showed a significant increase of the lag phase of the target fungal strain. The second coating formulation, especially designed to improve papers water resistance by a coating layer of prevulcanized natural rubber latex, showed very positive results, leading to 95 % reduction of liquid water absorption but with a negative impact on the material opacity after water penetration. As a consequence, physico-chemical modification of cellulose fibre was investigated in a second approach. An hybridization process was used, leading to stearic acid adsorption on *in situ* PCC synthesized at the surface of cellulosic fibres. A compromise between fillers retention, water resistance and mechanical properties was found. After determination of optimal conditions carried out to an industrial scale up, an industrial pilot was performed and gave promising results.

**Keywords:** Paper, cellulose, coatings, physico-chemical modification, water resistance, antifungal, chitosan, latex, stearic acid, calcium carbonate, AKD, *Chaetomium globosum*.

---

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques

– LCPO, UMR 5629, 16 Avenue Pey Berland, 33 607 Pessac –

---

---

---

«Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées. Nous ne devrions pas laisser croire que tout progrès scientifique peut être réduit à des mécanismes, des machines, des rouages, quand bien même de tels mécanismes ont eux aussi leur beauté. Je ne crois pas non plus que l'esprit d'aventure risque de disparaître dans notre monde. Si je vois quelque chose de vital autour de moi, c'est précisément cet esprit d'aventure, qui semble qui me paraît indéracinable et s'apparente à la curiosité. Sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous ? Telle est bien la beauté et la noblesse de la science : désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles.»

Marie CURIE, 1933, Madrid



---

---

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE entre la papeterie Zuber Rieder et le Laboratoire de Chimie de Polymères Organiques (LCPO). Dans ce contexte, je souhaite tout d'abord remercier le Pr Sébastien LECOMMANDOUX, directeur du LCPO, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime ma gratitude au Pr Henri CRAMAIL pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à remercier Bernard CATHALA et Patrick NAVARD pour avoir acceptés de juger mon travail en qualité de rapporteurs.

Mes remerciements s'adressent également à mes encadrants du LCPO : Véronique COMA, Stéphane GRELIER et Frédérique HAM-PICHAVENT.

Je souhaite chaleureusement remercier Alain MARTZ et Luc GAILLET, directeur général et président de la papeterie Zuber Rieder pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse et m'avoir fait découvrir le secteur de la papeterie et du haut de gamme.

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes que j'ai rencontré et qui m'ont accueilli à la papeterie Zuber Rieder au cours de ces trois années. Avant de commencer cette thèse, je ne connaissais rien au secteur papetier. Ce fut un plaisir d'avoir été rapidement intégré et d'avoir découvert ce secteur en compagnie de personnes passionnées et passionnantes. Je voudrais remercier Alice REJSEK et Jordan REMY pour m'avoir encadré tout au long de ces trois années. Ce fut un réel plaisir de pouvoir échanger avec vous sur ce projet et de nombreux sujets. J'ai également une pensée pour toutes les personnes qui ont été impliquées de près ou de loin dans ce projet et que j'ai pu rencontrer à la papeterie. Merci également à ceux qui ont participé aux deux essais effectués pendant cette thèse, me permettant notamment de valoriser ce travail de thèse.

Cette thèse s'étant principalement déroulée au LCPO, mes remerciements vont également à tous les membres du LCPO et plus particulièrement de l'équipe 2 dans laquelle j'ai été intégré.

Je souhaiterai également remercier toutes les personnes qui m'ont apportées leur expertise technique tout au long de cette thèse : Éric VIROL pour les analyses papetières au LCPO, Gérard DIMIER et Cédric LE Coz pour les analyses thermomécaniques et la spectroscopie infrarouge, Anne-Laure WIROTIUS pour la RMN, Amélie VAX-WEBER pour les analyses GC-FID, Éric LEBRAUD pour les analyses de diffraction des rayons X, Ahmed BENTALEB pour les analyses SAXS, l'équipe du BIC (Bordeaux Imaging Center) pour m'avoir formé et apporté leur expertise pour la microscopie à balayage électronique et Olivier SANDRE pour m'avoir formé à la relaxométrie RMN.

---

Je remercie également tout le personnel administratif du LCPO et de la papeterie pour la simplification de toutes les démarches administratives.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien inconditionnel de toute ma famille. Merci en particulier à mes parents, mon frère, ma sœur et ma belle-sœur.

Enfin, je finis ces remerciements par toutes les personnes qui m'ont accompagné, encouragé et remonté le moral au cours de ces années d'étude : Sylvain, Matthias, Élise, Baptiste, Pierre, Benjamin, Étienne, Chanel, Coralie & Oslo...

---

## Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS .....	3
LISTE DES FIGURES.....	4
LISTE DES TABLEUX .....	8
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>17</b>
I.    LES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES .....	19
II.   STRATEGIES D'HYDROPHOBISATION DU PAPIER.....	37
III.  CONTAMINATION FONGIQUE DES PAPIERS.....	56
IV.  CONCLUSION.....	63
<b>CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES – PARTIE EXPÉRIMENTALE .....</b>	<b>65</b>
I.    MATERIELS .....	68
II.   METHODES DE CARACTERISATIONS GENERALES DES PAPIERS .....	68
III.  ÉLABORATIONS DES ENDUCTIONS .....	82
IV.  MODIFICATION DES FIBRES DE CELLULOSE .....	89
<b>CHAPITRE III : PAPIERS INDUSTRIELS .....</b>	<b>99</b>
I.    INTRODUCTION.....	101
II.   COMPOSITION DES PAPIERS INDUSTRIELS .....	101
III.  CARACTERISATIONS DES PAPIERS INDUSTRIELS.....	104
IV.  CONCLUSION.....	118
<b>MODIFICATION EN SURFACE .....</b>	<b>119</b>
<b>CHAPITRE IV : ENDUCTIONS À CARACTÈRE HYDROPHOBE À BASE DE BIOLATEX .....</b>	<b>121</b>
I.    INTRODUCTION.....	123
II.   COMPLEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES .....	124
III.  ÉTUDE DE LA PREVULCANISATION DU LATEX.....	128
IV.  ÉLABORATION DES ENDUCTIONS ET CARACTERISATIONS .....	131
V.    CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	147
<b>CHAPITRE V : ENDUCTIONS À PROPRIÉTÉ ANTIFONGIQUE À BASE DE CHITOSANE .....</b>	<b>149</b>
I.    INTRODUCTION.....	151
II.   MODIFICATION ET CARACTERISATION DU PCC .....	151
III.  ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES ENDUCTIONS CHITOSANE/PCC .....	156
IV.  CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	172
<b>MODIFICATION DANS LA MASSE .....</b>	<b>175</b>
<b>CHAPITRE VI : MODIFICATION PHYSICO-CHIMIQUE DES FIBRES DE CELLULOSE .....</b>	<b>177</b>
I.    INTRODUCTION.....	179
II.   FABRICATION D'UN PAPIER DE REFERENCE A L'ECHELLE LABORATOIRE .....	179
III.  ÉTUDE PRELIMINAIRE SUR LA PRECIPITATION DE PCC <i>IN SITU</i> .....	186
IV.  INFLUENCE DU POURCENTAGE DE STEARATE DE SODIUM .....	193
V.    ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU STEARATE DE SODIUM .....	202
VI.  CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	210
<b>CHAPITRE VII : ÉTUDE POUR UNE MISE À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE.....</b>	<b>211</b>
I.    INTRODUCTION.....	213
II.   ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS POUR UNE MISE A L'ECHELLE INDUSTRIELLE.....	213

---

III. ESSAI INDUSTRIEL.....	241
IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	251
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>253</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>259</b>

---

## Liste des abréviations

### Technique d'analyses

**ADP** : Analyse dynamique de pénétration  
**ATG** : Analyse thermogravimétrique  
**ATR** : Attenuated totale reflectance  
**BET** : Brunauer, Emmett et Teller  
**CPMG** : Carr-Purcell-Meiboom-Gill  
**DSC** : Differential scanning calorimetry  
**GC-FID** : Gas chromatography with flame ionization detector  
**HPLC** : High pressure liquid chromatography  
**IR-TF** : Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier  
**MEB** : Microscopie électronique à balayage  
**RMN** : Résonance magnétique nucléaire  
**SEC** : Size exclusion chromatography  
**XPS** : X-Ray photoelectron spectroscopy

### Grandeurs physico-chimiques et autres caractéristiques

**a<sub>w</sub>** : Activité de l'eau  
**CTVE** : Coefficient de transmission à la vapeur d'eau  
**DDA** : Degré de déacétylation  
 **$\overline{DP}_n$**  : Degré de polymérisation en nombre  
**EV** : Efficient vulcanization  
**FF** : Face feutre  
**FT** : Face toile  
**HLB** : Hydrophilic lipophilic balance  
**HR** : Humidité relative  
**NS** : Non sizé  
**phr** : Parts per hundred of rubber  
**REH** : Résistance à l'état humide  
**Semi-EV** : Semi-efficient vulcanization  
**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse  
**UAG** : Unité anhydroglucose

### Produits chimiques et matériaux

**AKD** : Alkyl ketene dimer  
**ASA** : Alkenyl succinic anhydride  
**BSTFA** : N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide  
**c.m.c** : Concentration micellaire critique  
**CH** : Chitosane  
**CMC** : Carboxyméthylcellulose  
**DCC** : dicyclohexylcarbodiimide  
**DMAP** : 4-diméthylaminopyridine  
**DMF** : Diméthylformamide  
**DMSO** : Diméthylsulfoxyde  
**GCC** : Ground Calcium Carbonate  
**HPMC** : Hydroxypropylméthylcellulose  
**HSt** : Acide stéarique  
**KSt** : Stéarate de potassium  
**NaSt** : Stéarate de sodium  
**PAC** : Polyhydroxychlorure d'aluminium  
**PAE** : Polyamidoamine épichlorhydrine  
**PCC** : Precipitated calcium carbonate  
**PDA** : Potatoe dextrose agar  
**PDADMAC** : Polydiallyldiméthylammonium chloride  
**PES-Na** : Sodium polyethylenesulfonate  
**TMCS** : N-méthyl-N-triméthylsilyl-trifluoroacétamide  
**ZDBC** : Zinc dibutyldithiocarbamate

## Liste des figures

FIGURE 1 : A. STRUCTURE DES FIBRES DU BOIS (REPRISE DE KLEMM [16]), B. COMPOSITION CHIMIQUE (%) DES DIFFERENTES COUCHES DE LA PAROI CELLULAIRE DES FIBRES DU BOIS (D'APRES MARULIER [17]). ML : LAMELLE MOYENNE, P : PAROI PRIMAIRE, S <sub>1</sub> : PAROI SECONDAIRE 1, S <sub>2</sub> : PAROI SECONDAIRE 2, S <sub>3</sub> : PAROI SECONDAIRE 3, W : PAROI VERRUQUEUSE (W POUR « WART » EN ANGLAIS). .....	20
FIGURE 2 : STRUCTURE DE L'ORGANISATION DE LA CELLULOSE A DIFFERENTES ECHELLES [20]. .....	21
FIGURE 3 : STRUCTURE DES UNITES MONOLIGNOLS COMPOSANTS LA LIGNINE. A. ALCOOL P-COUMARYLIQUE, B. ALCOOL CONIFERYLIQUE, C. ALCOOL SINAPYLIQUE. ....	23
FIGURE 4 : SCHEMA DE LA STRUCTURE DE LA CELLULOSE. ....	24
FIGURE 5 : LIAISONS HYDROGENE INTRA ET INTERMOLECULAIRES AU SEIN DE LA CELLULOSE IB. ....	24
FIGURE 6 : STRUCTURES POLYMORPHES DE LA CELLULOSE. ....	25
FIGURE 7 : STRUCTURE CRISTALLINE DE LA CELLULOSE Ib [28]. ....	26
FIGURE 8 : EAU ADSORBEE DANS LES FIBRES DE CELLULOSE [35]. ....	28
FIGURE 9 : ÉVOLUTION DE LA PRODUCTION DES PATES A PAPIER DANS LE MONDE SELON DIVERS PROCÉDES [5]. ....	29
FIGURE 10 : SCHEMA SIMPLIFIE DE LA PREPARATION DES PATES A PAPIER. ....	32
FIGURE 11 : SCHEMA SIMPLIFIE D'UNE MACHINE A PAPIER DE TYPE FOURDRINIER. ....	34
FIGURE 12 : PHOTOGRAPHIE DE L'APPAREIL PERMETTANT LA MESURE DU COBB. ....	36
FIGURE 13 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE GOUTTE DANS TROIS REGIMES DE MOUILLABILITE DIFFERENTS. ....	37
FIGURE 14 : DEVELOPPEMENT D'UN TRAITEMENT DE SURFACE, EN DEUX ETAPES, POUR APPORTER DE L'HYDROPHOBIE A UN PAPIER [87]. ....	42
FIGURE 15 : MODELE D'ADSORPTION DES ACIDES GRAS [114]. ....	44
FIGURE 16 : REORGANISATION DES COUCHES DE STEARATE DE CALCIUM SOUS L'EFFET DU SECHAGE [117]. ....	45
FIGURE 17 : AGENTS DE COLLAGE COURAMMENT UTILISES EN MILIEU NEUTRE. A. ACIDE ABIETIQUE, B. ALKENYL SUCCINIC ANHYDRIDE (ASA), C. ALKYL KETENE DIMER (AKD). ....	46
FIGURE 18 : PRINCIPALES REACTIONS DURANT LE COLLAGE AVEC L'ASA, ADAPTE DE LA REFERENCE [118]. ....	48
FIGURE 19 : PRINCIPALES REACTIONS DURANT LE COLLAGE AVEC L'AKD, ADAPTE DE LA REFERENCE [118]. ....	48
FIGURE 20 : TRIGLYCERIDE MALEATE (TRIOLEATE) D'APRES [128]. ....	50
FIGURE 21 : PRINCIPALES REACTIONS DE FONCTIONNALISATION EN UNE ETAPE POUVANT AVOIR LIEU SUR LES GROUPES HYDROXYLES DE LA CELLULOSE. ....	50
FIGURE 22 : DIFFERENTES STRATEGIES D'ADSORPTION DE POLYMERES SUR LES FIBRES DE CELLULOSE. A. COLLAGE INTERNE PAR INTERACTION ELECTROSTATIQUE AVEC UN COPOLYMERE CATIONIQUE [152], B. STRUCTURE COMPOSITE OBTENUE PAR DEPOSE COUCHE PAR COUCHE DE POLYMERES ET MINERAUX CHARGES [153]. CS : CHITOSANE, CR : $\lambda$ -CARRAGENANE, MMT : MONTMORILLONITE. ....	54
FIGURE 23 : MODIFICATION DES FIBRES DE CELLULOSE PAR ASSOCIATION AVEC DES MINERAUX. A. EN PRESENCE DE TALC MODIFIE [155], B. EN PRESENCE DE PARTICULES DE SILICE ET D'UN SEL DE STEARATE [156]. DTMGP : DOPAMINE-SILICA TRIMETHYLSILYL MODIFIED GEL POWDER, STA-MH : STEARIC ACID MODIFIED Mg(OH) <sub>2</sub> . ....	54
FIGURE 24 : STRUCTURE COMPOSITE DE FIBRES HYBRIDEES AVEC DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES ET DE L'ACIDE ABIETIQUE [157]. ....	55
FIGURE 25 : MORPHOLOGIE DES PCC IN SITU POUVANT ETRE PRODUITS SUR LES FIBRES. A. STRUCTURE RHOMBOEDRIQUE [165], B. STRUCTURE TYPE SCALENOEDRE [162]. ....	56
FIGURE 26 : EXEMPLE DE TACHES DE FOXING SUR UN PAPIER [170]. ....	57
FIGURE 27 : STRUCTURE CHIMIQUE DU CHITOSANE. ....	59
FIGURE 28 : ÉVOLUTION CUMULEE DU NOMBRE DE PUBLICATIONS ET DE BREVETS SUR LA PERIODE 1979-JUN 2019 REPERTORIES PAR SCIFINDER SUR LES PROPRIETES BIOACTIVES DU CHITOSANE EN FONCTION DES MOTS CLES UTILISES. ....	61
FIGURE 29 : SCHEMA DU PRINCIPE DE MESURE DE LA RUGOSITE BENDTSEN. A. CAS D'UNE RUGOSITE ELEVEE, B. CAS D'UNE RUGOSITE FAIBLE. ....	70
FIGURE 30 : COORDONNEES CHROMATIQUES L*, A*, B* (REPRIS DU SITE DE LA COMPAGNIE IGGESUND A L'ADRESSE : <a href="https://u4w.co/LMJT">HTTPS://U4W.CO/LMJT</a> ). ....	71
FIGURE 31 : PRINCIPE DE MESURE DES REFLECTANCES DIFFUSES DES PAPIERS R <sub>0</sub> ET R <sub>∞</sub> [218]. ....	72
FIGURE 32 : SCHEMAS PRESENTANT LA MESURE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE SELON DEUX METHODES : EN TRANSMISSION (A.) ET EN REFLEXION (B.). ....	74

FIGURE 33 : DIFFRACTOGRAMME DU STEARATE DE CALCIUM ENTRE 2 ET 35°.	76
FIGURE 34 : SCHEMA DE LA MESURE D'ABSORPTION D'EAU PAR LA METHODE DU COBB.	76
FIGURE 35 : COURBE DE PENETRATION DYNAMIQUE DE L'EAU DANS UN PAPIER NON COUCHE.	78
FIGURE 36 : SCHEMATISATION DE LA PENETRATION DE L'EAU LIQUIDE DANS LE PAPIER.	78
FIGURE 37 : SCHEMA D'UNE COUPELLE DE MESURE DU CTVE.	79
FIGURE 38 : PRINCIPE DE LA SEQUENCE CPMG.	80
FIGURE 39 : COURBES DE DECROISSANCE DE L'AIMANTATION DU SYSTEME LORS DE LA SEQUENCE CPMG.	81
FIGURE 40 : VUE EN COUPE DU PAPIER ETUDIE DANS LE CHAPITRE 4.	82
FIGURE 41 : SPECTRE <sup>1</sup> H RMN DE L'ISOPRENE DANS LE TOLUENE DEUTERE. LES SIGNAUX DU TOLUENE (SOLVANT) SONT REPRESENTES PAR L'ASTERISQUE.	84
FIGURE 42 : SPECTRE <sup>13</sup> C RMN DE L'ISOPRENE DANS LE TOLUENE DEUTERE. LES SIGNAUX DU TOLUENE (SOLVANT) SONT REPRESENTES PAR L'ASTERISQUE.	84
FIGURE 43 : SCHEMA DE PREPARATION DES FORMETTES AU LCPO.	90
FIGURE 44 : APPAREIL UTILISE POUR PREPARER DES FORMETTES AU LABORATOIRE.	91
FIGURE 45 : SCHEMA DE PREPARATION DES FORMETTES PAR HYBRIDATION. LES ENCADRES EN VERTS CORRESPONDENT AUX MODIFICATIONS APORTEES AU PROTOCOLE INITIAL DE PREPARATION DES FORMETTES.	92
FIGURE 46 : SCHEMA DE L'APPAREIL DE MESURE DU DEGRE SCHOPPER-RIEGLER [16].	94
FIGURE 47 : SPECTRE INFRAROUGE EN TRANSMISSION DE L'AKD, DE L'AKD HYDROLYSE AVANT ET APRES PURIFICATION. LES SPECTRES ONT ETE NORMALISES SUR LA BANDE A 2918 CM <sup>-1</sup> .	95
FIGURE 48 : CHROMATOGRAMME DU STANDARD D'AKD. LE PIC A 2 MIN CORRESPOND A L'HEXADECANE (ETALON INTERNE). 1 : C <sub>16</sub> COC <sub>16</sub> , 2 : C <sub>16</sub> COC <sub>18</sub> , 3 : C <sub>18</sub> COC <sub>18</sub> .	96
FIGURE 49 : DROITE DE CALIBRATION DE L'ETALON INTERNE POUR L'AKD.	97
FIGURE 50 : DROITE DE CALIBRATION DE L'ETALON INTERNE POUR L'ACIDE STEARIQUE.	97
FIGURE 51 : STRUCTURE CHIMIQUE DE LA CARBOXYMETHYLCELLULOSE.	102
FIGURE 52 : STRUCTURE CHIMIQUE DE LA POLYAMIDOAMINE EPICHLORHYDRINE.	103
FIGURE 53 : VUE EN COUPE DU PAPIER INDUSTRIEL ENDUIT (MASTER).	104
FIGURE 54 : COURBES DE DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES PORES DES PAPIERS INDUSTRIELS PAR MESURE DE POROSITE AU MERCURE.	105
FIGURE 55 : IMAGES MEB DE LA SURFACE DES PAPIERS INDUSTRIELS.	107
FIGURE 56 : VUES MEB DE LA SECTION DES PAPIERS INDUSTRIELS AU GROSSISSEMENT X1200. LE COTE TOILE EST PLACE EN BAS DES IMAGES MEB.	108
FIGURE 57 : SPECTRES INFRAROUGES (ATR) DU PAPIER SUPPORT ET DU PAPIER ENDUIT. LES SPECTRES DU SERAC ONT ETE NORMALISES SUR LA BANDE A 895 CM <sup>-1</sup> . LES SPECTRES DU MASTER ONT ETE NORMALISES SUR LA BANDE A 2918 CM <sup>-1</sup> .	109
FIGURE 58 : COURBES DE PENETRATION DYNAMIQUE DE L'EAU DANS LE PAPIER SUPPORT ET LES ENDUCTIONS.	113
FIGURE 59 : EXEMPLE DE COURBES DE TRACTION DU SERAC ET DU MASTER (SENS MACHINE).	117
FIGURE 60 : COMPARAISON ENTRE LE MASTER (A.) ET LE PAPIER ETUDIE DANS CE CHAPITRE (B.).	123
FIGURE 61 : REPRESENTATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU POLYISOPRENE.	124
FIGURE 62 : STRUCTURE CHIMIQUE DU DIBUTYLDITHIOCARBAMATE DE ZINC.	126
FIGURE 63 : SCHEMA DE FORMATION DU RESEAU DE RETICULATION, ADAPTE DE [258].	126
FIGURE 64 : MECANISMES PROPOSES PAR HO ET AL. (1999) EXPLIQUANT LA PREVULCANISATION DU LATEX ET LA FORMATION DES FILMS [260]. ZDEC : ZINC DIETHYLDICARBAMATE, NR : NATURAL RUBBER.	127
FIGURE 65 : ÉVOLUTION DU TAUX DE GONFLEMENT DURANT L'ETAPE DE PREVULCANISATION. L'INDICATION « CUIT » SIGNIFIE QUE LE CAOUTCHOUC SOLIDE A ETE CHAUFFE 5 MIN A 120 °C AVANT LA MESURE.	128
FIGURE 66 : ÉVOLUTION DE LA MASSE MOLAIRE ENTRE LES NŒUDS DE RETICULATION (A.) ET DE LA DENSITE DE RETICULATION DURANT L'ETAPE DE PREVULCANISATION (B.). L'INDICATION « CUIT » SIGNIFIE QUE LE CAOUTCHOUC SOLIDE A ETE CHAUFFE 5 MIN A 120 °C.	130
FIGURE 67 : IMAGES MEB DE LA SURFACE DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS. GROSSISSEMENT X300.	132
FIGURE 68 : IMAGES MEB DE LA SURFACE DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS. GROSSISSEMENT X1200. LES FLECHES NOIRES INDIQUENT DES FRACTURES A LA SURFACE DES ENDUCTIONS. LES FLECHES BLEUES INDIQUENT DES AGREGATS DE PARTICULES.	133
FIGURE 69 : IMAGES MEB DE LA TRANCHE DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS. GROSSISSEMENT X1200. LES ENDUCTIONS, COTE FACE FEUTRE, SONT PRESENTES SUR LA FACE INFERIEURE DES PAPIERS.	133



FIGURE 70 : SPECTRES FTIR-ATR DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS. LES BANDES DONT L'INTENSITE EST LA PLUS AFFECTEE APRES ENDUCTION SONT REPEREES PAR DES POINTILLES. LES SPECTRES DES ENDUCTIONS D'HEVEA ONT ETE NORMALISEES SUR LA BANDE A 2925 $\text{cm}^{-1}$ .	135
FIGURE 71 : VALEURS DE $L^*A^*B^*$ DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS. LES VALEURS DE $L^*$ SONT DONNEES PAR LES NUMEROS A COTE DE CHAQUE POINT.	136
FIGURE 72 : COURBES DE PENETRATION DYNAMIQUE DE L'EAU DANS LE PAPIER SUPPORT ET LES ENDUCTIONS.	139
FIGURE 73 : DEVELOPPEMENT FONGIQUE APRES INOCULATION DU PAPIER TEMOIN ET LA PRE-COUCHE APRES 3 JOURS D'INCUBATION A 23°C ET 70 % HR SUR PDA. LES CERCLES DELIMITENT LA ZONE DE CROISSANCE DU MYCELIUM.	144
FIGURE 74 : ÉVOLUTION DE LA CROISSANCE RADIALE DE C. GLOBOSUM SUR LES PAPIERS ENDUITS. MILIEU DE CULTURE : PDA (20 SPORES DEPOSEES).	145
FIGURE 75 : IMAGES MEB DU PCC NON MODIFIE (A GAUCHE) ET MODIFIE (A DROITE). GROSSISSEMENT X5000.	151
FIGURE 76 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE EN NOMBRE DU PCC AVANT (A.) ET APRES MODIFICATION (B.).	152
FIGURE 77 : SPECTRES INFRAROUGE PAR TRANSMISSION DE L'ACIDE STEARIQUE, DU PCC AVEC ET SANS MODIFICATION. LE SPECTRE DU PCC MODIFIE SOUSTRAIT AU SPECTRE DU PCC A EGALEMENT ETE TRACE. LES SPECTRES DU PCC AVEC ET SANS MODIFICATION ONT ETE NORMALISES SUR LA BANDE A 873 $\text{cm}^{-1}$ . POUR DES RAISONS DE LISIBILITE, LA BANDE ENTRE 1400 ET 1500 $\text{cm}^{-1}$ A ETE TRONQUEE.	153
FIGURE 78 : THERMOGRAMMES SOUS AIR DU PCC AVEC ET SANS MODIFICATION : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.), DERIVEE DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (AGRANDISSEMENT ENTRE 100 ET 500°C) (B.).	154
FIGURE 79 : PHOTOGRAPHIE D'UNE GOUTTE D'EAU (5 $\mu\text{L}$ ) DEPOSEE EN SURFACE DU PCC MODIFIE.	155
FIGURE 80 : FILMS COMPOSITES DE CHITOSANE PREPARES AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS MASSIQUES EN PCC MODIFIE. LE CHITOSANE EST SOLUBILISE A 1,0 M/V % DANS UNE SOLUTION D'ACIDE LACTIQUE A 0,5 V/V %.	155
FIGURE 81 : SPECTRES INFRAROUGES (ATR) DES PAPIERS SUR LA FACE ENDUITE (A.) ET LA FACE NON ENDUITE (B.). LES SPECTRES SONT NORMALISES SUR LA BANDE DE LA LIAISON GLYCOSIDIQUE A 895 $\text{cm}^{-1}$ .	158
FIGURE 82 : VUES MEB DE LA SURFACE DES PAPIERS. GROSSISSEMENT X300.	159
FIGURE 83 : VUES MEB DE LA SURFACE DES PAPIERS. GROSSISSEMENT X1200. LES FLECHES ORANGE INDIQUENT DES FRACTURES A LA SURFACE DES ENDUCTIONS.	159
FIGURE 84 : VUES MEB DE LA SECTION DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS. GROSSISSEMENT X1200. LES ENDUCTIONS SONT PRESENTES SUR LA FACE SUPERIEURE DES PAPIERS.	160
FIGURE 85 : COURBES DE PENETRATION DYNAMIQUE DE L'EAU DANS LES PAPIERS.	163
FIGURE 86 : ÉVOLUTION DE LA CROISSANCE RADIALE DE C. GLOBOSUM POUR LES FORMULATIONS CONTENANT LE PCC MODIFIE. MILIEU DE CULTURE : PDA (20 SPORES DEPOSEES).	168
FIGURE 87 : ÉVOLUTION DE LA CROISSANCE RADIALE FONGIQUE SUR LES PAPIERS. MILIEU DE CULTURE : PDA (20 SPORES DEPOSEES).	170
FIGURE 88 : IMAGES MEB DE LA SURFACE DES PAPIERS DE REFERENCE.	182
FIGURE 89 : COURBES DE PENETRATION DYNAMIQUE DE L'EAU DANS LES PAPIERS DE REFERENCE.	183
FIGURE 90 : SCHEMA DE SYNTHESE DU PCC IN SITU ET DE SA MODIFICATION PAR DU STEARATE DE SODIUM (NaSt).	186
FIGURE 91 : SUIVI PH-METRIQUE DE LA REACTION DE PRECIPITATION DU $\text{CaCO}_3$ POUR DIFFERENTS SELS DE CARBONATE.	188
FIGURE 92 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DE PARTICULES DE $\text{CaCO}_3$ EN FONCTION DES SELS DE CARBONATE UTILISES.	189
FIGURE 93 : SCHEMA DE PREPARATION DES FORMETTES PAR HYBRIDATION. LES ENCADRES VERTS CORRESPONDENT AUX MODIFICATIONS APPORTEES AU PROTOCOLE INITIAL DE PREPARATION DES FORMETTES.	189
FIGURE 94 : ÉVOLUTION DU PH LORS DE LA REACTION DE PRECIPITATION POUR DIFFERENTES QUANTITES DE PCC ET GCC.	190
FIGURE 95 : OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE DES FIBRES DISPERSEES DANS L'EAU APRES AJOUT DE DIFFERENTS COMPOSES. GROSSISSEMENT X40. LA BARRE NOIRE REPRESENTE 20 $\mu\text{m}$ .	191
FIGURE 96 : DIFFRACTOGRAMMES DE FORMETTES DE FIBRES ET DE FIBRES AVEC PCC IN SITU. LES SPECTRES SONT NORMALISES SUR LE PIC DE LA CELLULOSE A 22,7°. EN NOIR SONT REPRESENTES LES PLANS CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA CELLULOSE ET EN BLEU CEUX DE LA CALCITE [78,111,160,238].	192
FIGURE 97 : IMAGE MEB D'UNE FIBRE AVEC DU PCC IN SITU. GROSSISSEMENT X5000.	192
FIGURE 98 : IMAGES MEB DES FACES FEUTRES DU SERAC LCPO ET DE LA FORMETTE A 2,8 % NaSt.	195
FIGURE 99 : INFLUENCE DU POURCENTAGE DE STEARATE DE SODIUM SUR L'ABSORPTION D'EAU. LA LIGNE EN POINTILLE REPRESENTE LA VALEUR DU $\text{COBB}_{60}$ OBTENUE POUR LE SERAC LCPO.	196
FIGURE 100 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN STEARATE DE SODIUM SUR LA PENTE DES COURBES DE PENETRATION DYNAMIQUE DE L'EAU. EN POINTILLE EST REPRESENTEE LA VALEUR DE LA PENTE DU SERAC. LA VALEUR DES PENTES A ETE DETERMINEE AVEC UNE ERREUR DE 0,6 %.	197

FIGURE 101 : ÉVOLUTION DES TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN $T_{2A}$ ET $T_{2B}$ DES FORMETTES POUR DIFFERENTS POURCENTAGES EN STEARATE DE SODIUM. LES FORMETTES ONT PREALABLEMENT ETE CONDITIONNEES A 23°C ET 50 % HR. ....	200
FIGURE 102 : DIFFRACTOGRAMMES DES FORMETTES A DIFFERENTS POURCENTAGES DE STEARATE. LES POINTILLES INDIQUENT LES PICS CARACTERISTIQUES DU $TiO_2$ (ANATASE). LES DIFFRACTOGRAMMES SONT NORMALISES SUR LE PIC DE LA CELLULOSE A 22,5°. ....	203
FIGURE 103 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN STEARATE DE SODIUM SUR LE RAPPORT DES INTENSITES DES PICS DE LA CALCITE A 29,5° (1 0 4) ET A 36° (1 1 0). ....	204
FIGURE 104 : SPECTRES INFRAROUGES (ATR) DES FORMETTES (FACE FEUTRE) AGRANDIS ENTRE 2700 ET 3500 $cm^{-1}$ (A.) ET ENTRE 1500 ET 1900 $cm^{-1}$ (B.). LES SPECTRES DES FORMETTES SONT NORMALISES SUR LA BANDE DE LA LIAISON GLYCOSIDIQUE A 895 $cm^{-1}$ . ....	205
FIGURE 105 : DIFFRACTOGRAMMES DES FORMETTES AUX PETITS ANGLES. LES POINTILLES INDIQUENT LES PICS CARACTERISTIQUES DU STEARATE DE CALCIUM. LES DIFFRACTOGRAMMES SONT NORMALISES SUR LE PIC DE LA CELLULOSE A 22,5°. ....	207
FIGURE 106 : SCHEMA PROPOSE DE L'ADSORPTION DE STEARATE DE SODIUM A LA SURFACE DE CARBONATE DE CALCIUM. LA FIGURE 103 EST EGALEMENT REPRESENTEE AVEC UNE DIFFERENCIATION DES DOMAINES DECRITS. ....	209
FIGURE 107 : SPECTRES INFRAROUGES (ATR) DES FORMETTES (FACE FEUTRE) AGRANDIS ENTRE 2700 ET 3500 $cm^{-1}$ (A.) ET ENTRE 1500 ET 1900 $cm^{-1}$ (B.). LES SPECTRES DES FORMETTES SONT NORMALISES SUR LA BANDE DE LA LIAISON GLYCOSIDIQUE A 895 $cm^{-1}$ . ....	217
FIGURE 108 : DIFFRACTOGRAMMES DES FORMETTES AUX PETITS ANGLES. LES POINTILLES INDIQUENT LES PICS CARACTERISTIQUES DU STEARATE DE CALCIUM. LES DIFFRACTOGRAMMES SONT NORMALISES SUR LE PIC DE LA CELLULOSE A 22,5°. ....	218
FIGURE 109 : IMAGES MEB DES FORMETTES (FACE FEUTRE) PREPAREES AVEC LE PCC IN SITU OU LE PCC CONVENTIONNEL EN PRESENCE DE 2,8 % DE STEARATE DE SODIUM. ....	220
FIGURE 110 : SPECTRES INFRAROUGES (ATR) DES FORMETTES (FACE FEUTRE) AGRANDIS ENTRE 2700 ET 3500 $cm^{-1}$ (A.) ET ENTRE 1500 ET 1900 $cm^{-1}$ (B.). LES SPECTRES DES FORMETTES SONT NORMALISES SUR LA BANDE DE LA LIAISON GLYCOSIDIQUE A 895 $cm^{-1}$ . ....	225
FIGURE 111 : DIFFRACTOGRAMMES DES FORMETTES AUX PETITS ANGLES. LES POINTILLES INDIQUENT LES PICS CARACTERISTIQUES DU STEARATE DE CALCIUM. LES DIFFRACTOGRAMMES SONT NORMALISES SUR LE PIC DE LA CELLULOSE A 22,5°. ....	225
FIGURE 112 : IMAGES MEB DES FACES FEUTRES DES FORMETTES PREPAREES AVEC DU CARBONATE DE SODIUM DILUE A 19,3 $g.L^{-1}$ ET SOUS FORME SOLIDE. ....	228
FIGURE 113 : SPECTRES INFRAROUGES (ATR) DES FORMETTES (FACE FEUTRE) AGRANDIS ENTRE 2700 ET 3500 $cm^{-1}$ (A.) ET ENTRE 1500 ET 1850 $cm^{-1}$ (B.). LES SPECTRES DES FORMETTES SONT NORMALISES SUR LA BANDE DE LA LIAISON GLYCOSIDIQUE A 895 $cm^{-1}$ . LA FORMETTE SANS MODIFICATIONS EST PREPAREE AVEC 19,3 $g.L^{-1}$ DE $Na_2CO_3$ ET 1,08 $g.L^{-1}$ DE $NaSt$ . ....	233
FIGURE 114 : DIFFRACTOGRAMMES DES FORMETTES AUX PETITS ANGLES. LES POINTILLES INDIQUENT LES PICS CARACTERISTIQUES DU STEARATE DE CALCIUM. LES DIFFRACTOGRAMMES SONT NORMALISES SUR LE PIC DE LA CELLULOSE A 22,5°. LA FORMETTE SANS MODIFICATIONS EST PREPAREE AVEC 19,3 $g.L^{-1}$ DE $Na_2CO_3$ ET 1,08 $g.L^{-1}$ DE $NaSt$ . ....	234
FIGURE 115 : ÉVOLUTION DES TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN $T_{2A}$ ET $T_{2B}$ DES FORMETTES POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN STEARATE DE POTASSIUM. LES FORMETTES ONT ETE PREALABLEMENT CONDITIONNEES A 23°C ET 50 % HR. ....	237
FIGURE 116 : SPECTRES INFRAROUGES (ATR) DES FORMETTES (FACE FEUTRE) AGRANDIS ENTRE 2700 ET 3500 $cm^{-1}$ (A.) ET ENTRE 1500 ET 1900 $cm^{-1}$ (B.). LES SPECTRES DES FORMETTES SONT NORMALISES SUR LA BANDE DE LA LIAISON GLYCOSIDIQUE A 895 $cm^{-1}$ . ....	239
FIGURE 117 : DIFFRACTOGRAMMES DES FORMETTES AUX PETITS ANGLES. LES POINTILLES INDIQUENT LES PICS CARACTERISTIQUES DU STEARATE DE CALCIUM. LES DIFFRACTOGRAMMES SONT NORMALISES SUR LE PIC DE LA CELLULOSE A 22,5°. ....	239
FIGURE 118 : OBSERVATIONS MEB DE LA SURFACE DES PAPIERS INDUSTRIELS A DIFFERENTS GROSSISSEMENTS. ....	242
FIGURE 119 : COURBES DE PENETRATION DYNAMIQUE DE L'EAU POUR LES PAPIERS INDUSTRIELS NON SIZES. ....	244
FIGURE 120 : COURBES D'OPACITE ET D'ABSORPTION D'EAU POUR LES DIFFERENTS PAPIERS. ....	246
FIGURE 121 : SPECTRES INFRAROUGE (ATR) DES PAPIERS INDUSTRIELS, FACE FEUTRE (FF) ET FACE TOILE (FT). LES SPECTRES DES PAPIERS SONT NORMALISES SUR LA BANDE DE LA LIAISON GLYCOSIDIQUE A 895 $cm^{-1}$ . LES LIGNES EN POINTILLES CORRESPONDENT A DIFFERENTES BANDES DU STEARATE DE CALCIUM. ....	249
FIGURE 122 : DIFFRACTOGRAMMES DES PAPIERS INDUSTRIELS AUX PETITS ANGLES. LES LIGNES EN POINTILLEES INDIQUENT LES TROIS PREMIERS ORDRES DE DIFFRACTION DU STEARATE DE CALCIUM (1,8°, 3,7° ET 5,5°). LES DIFFRACTOGRAMMES SONT NORMALISES SUR LE PIC DE LA CELLULOSE A 22,5°. ....	250

---

## Liste des tableaux

TABEAU 1 : COMPOSITION CHIMIQUE ET CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES FIBRES DE FEUILLUS ET DE RESINEUX [16,23].	22
TABEAU 2 : ÉNERGIES D'INTERACTION DE L'EAU AVEC DES MATERIAUX FIBREUX ET TEMPS DE RELAXATION DES MOLECULES D'EAU DANS DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS [45].	29
TABEAU 3 : COMPOSITION DE LA PRE-COUCHE.	83
TABEAU 4 : COMPOSITION DU SYSTEME DE PREVULCANISATION POUR UNE CONCENTRATION FINALE EN LATEX DE 30 %. PHR : PARTS PER HUNDRED OF RUBBER	86
TABEAU 5 : COMPOSITION DES FORMETTES DE REFERENCE.	90
TABEAU 6 : ADDITIFS UTILISES POUR REALISER LES FORMETTES.	90
TABEAU 7 : COMPOSANTS ET ADDITIFS UTILISES POUR LA FABRICATION DU PAPIER SUPPORT.	102
TABEAU 8 : GRAMMAGE, EPAISSEUR ET PERMEABILITE DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS. NM : NON MESURABLE, LES VALEURS MEASUREES PAR L'APPAREIL SONT INFERIEURES AUX LIMITES DE LA NORME ISO 5636-3 (0,35 cm <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ).	105
TABEAU 9 : DENSITE ET POROSITE DES PAPIERS INDUSTRIELS. *MESURE PAR POROSITE AU MERCURE. **MESURE PAR PYCNOMETRIE A L'HELIUM.	106
TABEAU 10 : PRINCIPALES BANDES INFRAROUGES DE LA CELLULOSE [220,235–237].	108
TABEAU 11 : VALEURS DE L*A*B*, DE SATURATION ET D'OPACITE SECHE ET HUMIDE DU SERAC ET DU MASTER. LES MESURES D'OPACITE ONT ETE REALISEES FACE FEUTRE POUR LES DEUX PAPIERS.	110
TABEAU 12 : VALEURS D'ABSORPTION D'EAU LIQUIDE ET TEMPS DE MOUILLAGE DU PAPIER ET DES ENDUCTIONS. LE TEMPS DE MOUILLAGE EST CALCULE D'APRES LE MAXIMUM DES COURBES DE LA FIGURE 58.	112
TABEAU 13 : RUGOSITE BENDTSEN ET ANGLE DE CONTACT A L'EAU DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS.	112
TABEAU 14 : COEFFICIENT DE TRANSFERT A LA VAPEUR D'EAU DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS (23°C, 50 % HR).	114
TABEAU 15 : TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN ET HUMIDITE DES PAPIERS INDUSTRIELS DANS DIFFERENTES CONDITIONS D'HUMIDITE. W <sub>A</sub> ET W <sub>B</sub> REPRESENTENT LES POURCENTAGES DES DIFFERENTES POPULATIONS D'EAU A T <sub>A</sub> ET T <sub>B</sub> .	115
TABEAU 16 : PROPRIETES MECANIQUES DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS.	117
TABEAU 17 : COMPOSITION DU SYSTEME DE PREVULCANISATION UTILISE. PHR : PARTS PER HUNDRED OF RUBBER.	125
TABEAU 18 : GRAMMAGE, EPAISSEUR, POROSITE ET PERMEABILITE DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS. NM : NON MESURE CAR INFERIEUR AUX LIMITES DE LA NORME ISO 5636-3 (0,35 cm <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ).	131
TABEAU 19 : ATTRIBUTION DES PRINCIPALES BANDES INFRAROUGES DE L'ISOPRENE [262].	135
TABEAU 20 : ASPECT OPTIQUE DES PAPIERS. ΔE <sub>1</sub> EST CALCULE PAR RAPPORT AU SERAC ET ΔE <sub>2</sub> ET C* PAR RAPPORT A LA PRE-COUCHE.	137
TABEAU 21 : RESISTANCE A L'EAU DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS. LE TEMPS DE MOUILLAGE EST CALCULE D'APRES LE MAXIMUM DES COURBES DE LA FIGURE 72.	138
TABEAU 22 : COEFFICIENT DE PERMEABILITE A LA VAPEUR D'EAU DES PAPIERS INDUSTRIELS ET ENDUITS (23°C, 50 % HR).	141
TABEAU 23 : TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN ET HUMIDITE DES MATERIAUX A DIFFERENTS HR. W <sub>A</sub> ET W <sub>B</sub> REPRESENTENT LES POURCENTAGES DES DIFFERENTES POPULATIONS D'EAU A T <sub>2A</sub> ET T <sub>2B</sub> .	142
TABEAU 24 : PROPRIETES MECANIQUES DU PAPIER SUPPORT ET DES ENDUCTIONS.	143
TABEAU 25 : TEMPS DE LATENCE, TAUX DE CROISSANCE ET D'INHIBITION DE C. GLOBOSUM PAR LES ENDUCTIONS (20 SPORES DEPOSEES).	146
TABEAU 26 : PERTE DE MASSE, DETERMINEE PAR ATG, DU PCC AVANT ET APRES MODIFICATION (3 % M/M D'ACIDE STEARIQUE/G PCC).	154
TABEAU 27 : VALEURS D'ANGLES DE CONTACT A L'EAU DES FILMS COMPOSITES DE CHITOSANE.	156
TABEAU 28 : GRAMMAGE DES ENDUCTIONS, EPAISSEUR DES PAPIERS ET PERMEABILITE BENDTSEN.	157
TABEAU 29 : VALEURS DE L*A*B*, DE C* ET D'OPACITES SECHE ET HUMIDE POUR LES DIFFERENTS PAPIERS.	161
TABEAU 30 : PROPRIETES DE RESISTANCE A L'EAU LIQUIDE DES MATERIAUX. LE TEMPS DE MOUILLAGE EST CALCULE D'APRES LE MAXIMUM DES COURBES DE LA FIGURE 85.	162
TABEAU 31 : COEFFICIENT DE TRANSFERT A LA VAPEUR D'EAU DES PAPIERS (23°C, 50 % HR).	164
TABEAU 32 : TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN ET HUMIDITE DES MATERIAUX A 50 % HR. W <sub>A</sub> ET W <sub>B</sub> REPRESENTENT LES POURCENTAGES DES DIFFERENTES POPULATIONS D'EAU A T <sub>2A</sub> ET T <sub>2B</sub> .	166
TABEAU 33 : PROPRIETES DE RESISTANCE MECANIQUE DES PAPIERS SUPPORT ET ENDUITS.	167
TABEAU 34 : ACTIVITE ANTIFONGIQUE DES SOLUTIONS FILMOGENES SUR C. GLOBOSUM (20 SPORES DEPOSEES). LES POURCENTAGES D'INHIBITION SONT DONNES PAR RAPPORT AU TEMOIN.	169

TABLEAU 35 : ACTIVITE ANTIFONGIQUE DES PAPIERS SUR C. GLOBOSUM (20 SPORES DEPOSEES). LES POURCENTAGES D'INHIBITION SONT DONNES PAR RAPPORT AU SERAC. ....	171
TABLEAU 36 : COMPOSITION DU PAPIER UTILISE COMME REFERENCE (SERAC).....	180
TABLEAU 37 : GRAMMAGE, EPAISSEUR, POROSITE, RETENTION ET CHARGES PRESENTS DANS LES PAPIERS DE REFERENCE. ....	181
TABLEAU 38 : PERMEABILITE, ANGLE DE CONTACT, ABSORPTION D'EAU ET OPACITE DES PAPIERS DE REFERENCE.....	183
TABLEAU 39 : TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN ET HUMIDITE DES PAPIERS A 23°C ET 50 % HR. W <sub>A</sub> ET W <sub>B</sub> REPRESENTENT LES POURCENTAGES DES DIFFERENTES POPULATIONS D'EAU A T <sub>2A</sub> ET T <sub>2B</sub> . ....	185
TABLEAU 40 : PROPRIETES MECANIQUES DES PAPIERS DE REFERENCE. ....	185
TABLEAU 41 : RENDEMENT DES REACTIONS DE PRECIPITATION EN FONCTION DES SELS DE CARBONATE UTILISES. LES SOLUTIONS ONT ETE FILTRES APRES 10 MIN SUR FILTRES EN FIBRES DE VERRE. ....	188
TABLEAU 42 : INFLUENCE DU POURCENTAGE DE STEARATE SUR DIFFERENTES PROPRIETES DES FORMETTES. FF : FACE FEUTRE, FT : FACE TOILE. ....	194
TABLEAU 43 : RENDEMENTS D'EXTRACTION DU STEARATE DE SODIUM ET DE L'AKD POUR LES FORMETTES. « EST » SIGNIFIE « EAUX SOUS-TOILE ». * REPRESENTE LES VALEURS N'AYANT PU ETRE REPETEES PAR MANQUE DE TEMPS.....	199
TABLEAU 44 : INFLUENCE DU POURCENTAGE EN STEARATE DE SODIUM SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES FORMETTES. ....	201
TABLEAU 45 : INFLUENCE DU TEMPS D'AGITATION SUR LE GRAMMAGE, L'ÉPAISSEUR, LA POROSITE, LA RETENTION ET LA QUANTITE DE CHARGES. ....	214
TABLEAU 46 : INFLUENCE DE L'AGITATION SUR LA PERMEABILITE, L'ABSORPTION D'EAU, LA VITESSE DE PENETRATION DE L'EAU ET L'OPACITE. ....	215
TABLEAU 47 : INFLUENCE DU TEMPS D'AGITATION SUR LE TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN ET L'HUMIDITE DES FORMETTES A 23°C ET 50 % HR. W <sub>A</sub> ET W <sub>B</sub> REPRESENTENT LES POURCENTAGES DES DIFFERENTES POPULATIONS D'EAU A T <sub>2A</sub> ET T <sub>2B</sub> . ....	216
TABLEAU 48 : INFLUENCE DU TEMPS D'AGITATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES FORMETTES.....	217
TABLEAU 49 : INFLUENCE DE LA NATURE DU PCC ET DE SA MODIFICATION SUR LES PROPRIETES MORPHOLOGIQUES, LA COMPOSITION EN CHARGES DES FORMETTES ET LA RETENTION DE LA MATIERE SECHE. ....	220
TABLEAU 50 : INFLUENCE DE LA NATURE DU PCC SUR LA PERMEABILITE ET LES PROPRIETES DE RESISTANCE A L'EAU.....	221
TABLEAU 51 : TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN ET HUMIDITE DES FORMETTES A 23°C ET 50 % HR. W <sub>A</sub> ET W <sub>B</sub> REPRESENTENT LES POURCENTAGES DES DIFFERENTES POPULATIONS D'EAU A T <sub>2A</sub> ET T <sub>2B</sub> . ....	222
TABLEAU 52 : INFLUENCE DE LA NATURE DU PCC SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES FORMETTES.....	224
TABLEAU 53 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES ADDITIFS SUR LES PROPRIETES MORPHOLOGIQUES, LA COMPOSITION EN CHARGES DES FORMETTES ET LA RETENTION DE LA MATIERE SECHE. *FORMETTE PREPAREE AVEC 19,3 G.L <sup>-1</sup> DE Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ET 1,08 G.L <sup>-1</sup> DE NAST. ....	227
TABLEAU 54 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES ADDITIFS SUR LA PERMEABILITE ET LES PROPRIETES DE RESISTANCE A L'EAU. *FORMETTE PREPAREE AVEC 19,3 G.L <sup>-1</sup> DE Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ET 1,08 G.L <sup>-1</sup> DE NAST. ....	230
TABLEAU 55 : TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN ET HUMIDITE DES FORMETTES A 23°C ET 50 % HR. W <sub>A</sub> ET W <sub>B</sub> REPRESENTENT LES POURCENTAGES DES DIFFERENTES POPULATIONS D'EAU A T <sub>2A</sub> ET T <sub>2B</sub> . *FORMETTE PREPAREE AVEC 19,3 G.L <sup>-1</sup> DE Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ET 1,08 G.L <sup>-1</sup> DE NAST. ....	231
TABLEAU 56 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES ADDITIFS SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES FORMETTES. *FORMETTE PREPAREE AVEC 19,3 G.L <sup>-1</sup> DE Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ET 1,08 G.L <sup>-1</sup> DE NAST. ....	232
TABLEAU 57 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE STEARIQUE ET DE SES SELS DE SODIUM ET POTASSIUM. *NON TROUVE DANS LA LITTERATURE.....	235
TABLEAU 58 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN STEARATE DE POTASSIUM SUR LES PROPRIETES MORPHOLOGIQUES, LA COMPOSITION EN CHARGES DES FORMETTES ET LA RETENTION DE LA MATIERE SECHE.....	236
TABLEAU 59 : INFLUENCE DU STEARATE DE POTASSIUM SUR LA PERMEABILITE ET RESISTANCE A L'EAU.....	237
TABLEAU 60 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN STEARATE DE POTASSIUM SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES FORMETTES.....	238
TABLEAU 61 : PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET COMPOSITION EN CHARGES POUR LES PAPIERS INDUSTRIELS NON SIZES. ....	241
TABLEAU 62 : ANGLES DE CONTACT, ABSORPTION D'EAU ET TEMPS DE MOUILLAGE DES PAPIERS INDUSTRIELS.....	243
TABLEAU 63 : VALEURS MESUREES POUR L'EXTRACTION DE L'AKD ET DU STEARATE DE POTASSIUM DANS LES PAPIERS NON SIZES... ..	244
TABLEAU 64 : EFFET D'UNE IMMERSION EN PRESENCE D'EAU OSMOSEE OU DE HCL (0,1M) SUR L'ABSORPTION D'EAU. ....	245
TABLEAU 65 : TEMPS DE RELAXATION SPIN-SPIN ET HUMIDITE DES PAPIERS INDUSTRIELS A 23°C ET 50 % HR. W <sub>A</sub> ET W <sub>B</sub> REPRESENTENT LES POURCENTAGES DES DIFFERENTES POPULATIONS D'EAU A T <sub>2A</sub> ET T <sub>2B</sub> . ....	246
TABLEAU 66 : PROPRIETES MECANIQUES SECHE ET HUMIDE DES PAPIERS NON SIZES. ....	248
TABLEAU 67 : BILAN DES PRINCIPALES CARACTERISATIONS OBTENUES SUR LE PAPIER DE L'ESSAI INDUSTRIEL. ....	252

---

---



# INTRODUCTION GÉNÉRALE



Le papier est un matériau dont l'histoire technologique est très ancienne. Les premiers papiers d'écriture furent fabriqués au début du II<sup>ème</sup> siècle en Asie. Il faudra attendre l'invention de la première machine à papier en 1798 par Louis Robert [1] et le développement d'un procédé de fabrication en continu, pour voir son utilisation investir la vie courante, plus particulièrement en tant que support d'écriture et de communication. Depuis, le papier est devenu un matériau de plus en plus technique, notamment dû à une optimisation du procédé de fabrication : utilisation de technologies et d'additifs favorisant par exemple, l'égouttage, le drainage et la rétention des fibres et des charges. Ses propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, facilité de modifications...) en font un candidat idéal pour de nombreuses applications : support pour l'électronique, détection de molécules, membrane pour la séparation de liquides, emballage pour l'alimentaire [2,3]...

En parallèle à ces multiples innovations, le papier est à l'heure actuelle un matériau très prisé du fait de son coût modéré, sa recyclabilité et sa biodégradabilité. Entre 2004 et 2013, la production mondiale de papiers et cartons est passée de 300 à plus de 400 millions de tonnes et croît de 3 % par an [1,4,5]. Son utilisation s'inscrit dans une préoccupation environnementale notamment justifiée par une empreinte carbone moindre que pour les produits pétrosourcés et par une augmentation de la pollution des mers et océans due aux microplastiques. Il est estimé que cette pollution augmente chaque année de 4 à 12 millions de tonnes. Une partie de ces microplastiques se retrouve par la suite dans l'eau du robinet principalement sous forme de fibres de 0,1 à 5 mm [6].

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une convention CIFRE avec la papeterie Zuber Rieder, installée à Boussières (Doubs, France). La majorité des travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). La papeterie Zuber Rieder est une PMI employant une centaine de personnes. Elle produit en majorité des papiers non couchés pour étiquettes de vins et spiritueux dans le secteur du haut de gamme et du luxe. Le papier non couché de la papeterie permet de mettre à la fois en valeur le papier et le produit : l'esthétique et la qualité des produits doivent converger. Ce secteur étant un marché de niche, il est nécessaire de toujours pouvoir proposer des produits innovants aux clients et autres acteurs du marché afin de se démarquer.

Dans ce contexte, la papeterie Zuber Rieder propose depuis 2007 la gamme « Master Process ». Cette gamme de papier pour étiquettes de bouteilles conserve son aspect lors d'une immersion dans l'eau à froid, dans un seau à glace. Le papier « Master White » est le produit phare de cette gamme, il allie à la fois l'esthétique d'un papier non couché, une blancheur importante, une très grande résistance à l'eau liquide et une faible perte d'opacité à l'état humide. La vente de ce papier a fortement progressé sur les dernières années pour atteindre près de 1 600 t en 2017.



Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont pour objectif d'élargir la gamme « Master Process », par le développement de papiers présentant les caractéristiques énoncées précédemment, en utilisant des composés à faible impact environnemental. Pour ce faire, un des premiers objectifs a été de substituer une des couches du Master White par un biolatex d'hévéa. Par ailleurs, chacun sait que le stockage de bouteilles de vin dans une cave pendant de longues années peut conduire au développement de microorganismes en surface des étiquettes, dégradant leur apparence. Ces microorganismes sont généralement des souches fongiques de la famille des *Aspergillus*, *Penicillium*, *Chaetomium* et *Cladosporium* [7,8]. Le second objectif de ce travail a donc ainsi été de rendre le papier résistant aux moisissures, et notamment par l'utilisation d'un biopolymère aux propriétés antifongiques intrinsèques : le chitosane.

Généralement, pour apporter différentes propriétés au papier, des modifications de sa surface sont effectuées. On peut citer à titre d'exemple des enductions par des composés à propriété filmogène possédant les caractéristiques recherchées. Une autre approche est de procéder à des modifications directes des fibres de cellulose composant le papier et ce, avant leur intégration dans le procédé de fabrication (modification dans la masse). Ce manuscrit de thèse a ainsi été structuré autour de ces deux approches.

Dans une première partie, un état de l'art présente la cellulose, le papier et ses interactions à l'eau et aux microorganismes (Chapitre I). Ce chapitre se focalise notamment sur les principales techniques d'hydrophobisation et d'amélioration de la résistance fongique à l'aide de composés biosourcés. Ensuite, sont présentés les papiers industriels ayant été utilisés dans le cadre de la thèse (Chapitre III). Cette partie a également pour but de familiariser le lecteur avec certaines caractérisations peu courantes telle que la relaxométrie RMN à bas champ.

Par la suite, les deux approches mentionnées plus haut sont présentées.

La première approche concernait la modification de surface par enduction. Il s'agissait ainsi d'étudier deux formulations d'enductions : une première à base d'un latex prévulcanisé d'hévéa pour apporter de la résistance à l'eau (Chapitre IV) ; la seconde, utilisant du chitosane et des particules de carbonate de calcium modifiées permettant l'obtention d'un papier aux propriétés antifongiques (Chapitre V).

La seconde approche concernait la modification physico-chimique des fibres de cellulose pour pouvoir améliorer les propriétés de résistance à l'eau liquide des papiers. Les principales propriétés recherchées ont été la réduction de l'absorption d'eau et de la perte d'opacité du papier à l'état humide. Plus particulièrement, la modification des fibres a été étudiée directement en milieu aqueux, à température ambiante (Chapitre VI). Cette modification a été réalisée par hybridation en synthétisant *in situ* des particules de carbonate de calcium précipité (PCC) en surface des fibres de

cellulose. Par la suite, du stéarate de sodium a été introduit pour apporter de l'hydrophobie au PCC formé.

La finalité de cette seconde approche était de réaliser les modifications dans la masse à l'échelle industrielle. Pour ce faire, il a été nécessaire d'étudier les conditions optimales pour adapter le procédé d'hybridation aux installations du partenaire industriel (Chapitre VII). Un essai industriel sur 2 tonnes de pâte à papier a alors pu être réalisé et les résultats obtenus sont présentés en fin de thèse.



---



# CHAPITRE I

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

## Table des matières

<b>I.</b>	<b>LES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES.....</b>	<b>19</b>
I.1	COMPOSITION ET STRUCTURE DU BOIS.....	19
I.1.1	<i>Structure de la paroi cellulaire des fibres de bois.....</i>	19
I.1.2	<i>Structuration de la cellulose dans les fibres.....</i>	21
I.1.3	<i>Composition chimique du bois.....</i>	22
I.1.3.1	Hémicelluloses.....	22
I.1.3.2	Lignine.....	23
I.1.3.3	Cellulose.....	24
I.1.4	<i>Cristallinité de la cellulose.....</i>	25
I.2	INTERACTIONS EAU-CELLULOSE.....	26
I.2.1	<i>Échelle macroscopique : Pénétration dans le papier.....</i>	27
I.2.2	<i>Échelle moléculaire : Interaction avec la cellulose.....</i>	27
I.3	LE PAPIER : UN MATERIAU COMPLEXE.....	29
I.3.1	<i>Fabrication des pâtes à papier.....</i>	29
I.3.2	<i>Procédé de fabrication du papier.....</i>	32
I.3.2.1	Préparation des pâtes à papier.....	32
I.3.2.2	Machine à papier.....	34
I.3.3	<i>Caractérisations du caractère hydrophile/hydrophobe des papiers.....</i>	35
<b>II.</b>	<b>STRATEGIES D'HYDROPHOBISATION DU PAPIER.....</b>	<b>37</b>
II.1	MODIFICATION DE LA SURFACE DU PAPIER PAR ENDUCTION.....	37
II.1.1	<i>Régimes de mouillabilité.....</i>	37
II.1.2	<i>Différents types d'enductions : Travail sur la chimie de surface.....</i>	39
II.1.3	<i>Modification de la rugosité de surface : Travail sur la rugosité et la chimie de surface.....</i>	41
II.1.3.1	Utilisation de particules en enduction.....	41
II.1.3.2	Modification de particules de carbonate de calcium.....	42
II.2	MODIFICATION DANS LA MASSE DES FIBRES DE CELLULOSE.....	45
II.2.1	<i>Modification chimique des fibres de cellulose.....</i>	47
II.2.1.1	Stratégie d'hydrophobisation des fibres par des agents de collage.....	47
(1)	Collage traditionnel par l'ASA.....	47
(2)	Collage traditionnel par l'AKD.....	48
(3)	Développement d'autres agents de collage.....	49
II.2.1.2	Hydrophobisation des fibres de cellulose par fonctionnalisation chimique.....	50
II.2.2	<i>Modification physico-chimique des fibres de cellulose.....</i>	52
II.2.2.1	Collage traditionnel par l'acide abiétique.....	52
II.2.2.2	Autres stratégies utilisées pour réduire l'hydrophilie des fibres de cellulose.....	53
<b>III.</b>	<b>CONTAMINATION FONGIQUE DES PAPIERS.....</b>	<b>56</b>
III.1	LA CONTAMINATION FONGIQUE DES PAPIERS.....	56
III.2	LE CHITOSANE : UN AGENT ANTIFONGIQUE.....	59
III.2.1	<i>Structure du chitosane.....</i>	59
III.2.2	<i>Propriétés physico-chimiques.....</i>	59
III.2.3	<i>Propriétés antimicrobiennes.....</i>	60
III.2.4	<i>Utilisation du chitosane sur des papiers pour induire des propriétés antifongiques.....</i>	61
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>63</b>

## I. Les fibres lignocellulosiques

Chaque année, les organismes utilisant la photosynthèse (plantes, algues, bactéries...) captent et transforment le dioxyde de carbone en près de 180 milliards de tonnes de matière organique. La moitié de cette biomasse produite est composée de cellulose faisant de ce biopolymère, le plus abondant sur Terre [9]. La cellulose est le principal constituant structural des membranes cellulaires des végétaux. Son identification fut rendue possible après une série d'extractions à l'aide de solutions acides et d'ammoniaque par le chimiste français Anselme Payen en 1838. Son nom définitif ne lui fut donné qu'un an plus tard par l'Académie française. Bien avant l'isolement de la cellulose, les matériaux lignocellulosiques furent exploités très tôt comme source d'énergie, matériau de construction ou encore sous forme de fibres pour des vêtements. Les Égyptiens utilisèrent les fibres des papyrus pour fabriquer les premiers papiers, se servant de l'amidon pour lier les fibres. En Asie, les premiers papiers d'écriture à base d'une pâte de fibres de coton furent fabriqués en l'an 105 par Ts'ai Lun [1,10]. Depuis, les procédés d'extraction et de purification des fibres lignocellulosiques se sont beaucoup développés et ont permis d'utiliser la biomasse forestière pour produire la grande majorité du papier actuellement utilisé dans le monde [5,9,11].

La quantité de cellulose dans les plantes est dépendante de l'espèce considérée. Les arbres des climats tempérés en contiennent 40 à 50 %, alors que pour les plantes annuelles, la variation est plus importante : le coton en contient près de 90 %, le lin 80 %, la jute 60 à 70 % et la bagasse 30 %. Les plantes annuelles sont tout de même considérées comme des sources de cellulose très intéressantes. Les arbres constituent la source majeure de cellulose terrestre, estimée à plus de  $10^{11}$  tonnes [5]. La production de la cellulose n'est pas uniquement le fait d'espèces végétales : la synthèse de cellulose extrêmement cristalline est réalisée par certaines espèces non photoautotrophes comme l'algue *Valonia macrophysa* ou par des bactéries telle *Acetobacter xylinum*. Un animal marin, le Tunicier, synthétise également de la cellulose [5,9,12–15].

### I.1 Composition et structure du bois

#### I.1.1 Structure de la paroi cellulaire des fibres de bois

Les cellules végétales se différencient des cellules animales par la présence autour de leur membrane plasmique d'une séparation dans laquelle des phénomènes physico-chimiques et enzymatiques ont lieu. Les dimensions de cette paroi, la paroi pectocellulosique, sont dépendantes des macromolécules la composant. Elle se divise en plusieurs couches, détaillées sur la Figure 1, a.. Ces couches apparaissent tout au long de la différenciation cellulaire avec des compositions chimiques différentes

(Figure 1, **b.**). Au centre de la fibre se trouve le lumen, qui est une cavité creuse permettant le passage de la sève.

La première couche à apparaître est la lamelle moyenne qui est contiguë aux autres cellules, d'une épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ . Elle est principalement composée de pectine et va contenir en majorité de la lignine après sa différenciation.

La couche au contact de la lamelle moyenne est la paroi primaire d'environ 0,1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, constituée de pectine, de microfibrilles de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et de protéines. Cette paroi est extensible et permet la croissance cellulaire par élancement. Les microfibrilles de cellulose s'organisent de manière perpendiculaire à l'axe de la fibre sur la partie interne et de manière parallèle sur la partie externe.

Au cours de l'évolution de la fibre de bois, quand la cellule atteint sa taille finale, les cellules se différencient et la paroi secondaire se forme. Elle constitue la partie de la cellule la plus résistante d'un point de vue mécanique. Contrairement à la paroi primaire, elle n'est pas flexible. La nature de ses constituants est dépendante du type de cellule et du tissu auquel appartient la cellule.

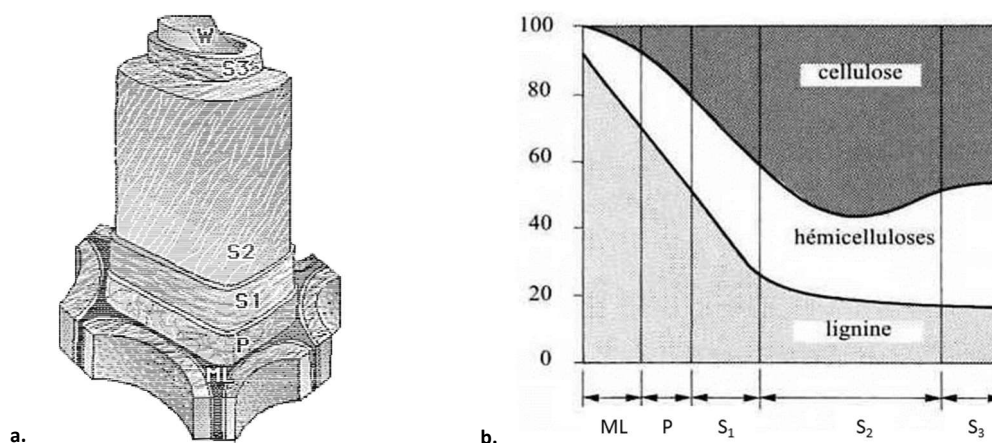


Figure 1 : a. Structure des fibres du bois (Reprise de Klemm [16]), b. Composition chimique (%) des différentes couches de la paroi cellulaire des fibres du bois après différenciation (d'après Marulier [17]).

ML : Lamelle moyenne, P : Paroi primaire, S<sub>1</sub> : Paroi secondaire 1, S<sub>2</sub> : Paroi secondaire 2, S<sub>3</sub> : Paroi secondaire 3, W : Paroi verruqueuse (W pour « wart » en anglais).

La sous-couche S<sub>1</sub> est la plus fine (0,1 à 0,35  $\mu\text{m}$ ). Les microfibrilles la constituant présentent un angle d'inclinaison entre 60 et 80° par rapport à l'axe de la cellule.

La sous-couche S<sub>2</sub> est la plus épaisse de la paroi secondaire (1 à 8  $\mu\text{m}$ ) et représente près de 80 % de l'épaisseur totale d'une fibre. Les microfibrilles qui la constituent sont agencées en hélice, dont l'angle d'enroulement (angle microfibrillaire) varie de 10 à 50° par rapport à l'axe de la cellule. Cette paroi apporte l'essentiel des propriétés mécaniques des fibres.

Enfin, la paroi  $S_3$  possède une épaisseur assez fine (environ  $0,1 \mu\text{m}$ ), ses caractéristiques physiques et sa composition chimique sont très proches de celles de la paroi  $S_1$ . Son angle microfibrillaire est d'environ  $80^\circ$  [17,18].

Sur la paroi secondaire  $S_3$ , une couche supplémentaire, la paroi verruqueuse, peut apparaître sur certaines espèces quand les cellules ne sont pas totalement différenciées. Cette couche est constituée de restes du cytoplasme de la cellule et agit sur la diffusion de liquides [19].

Lors de l'extraction de la cellulose, les procédés utilisés préservent plus ou moins les parois des fibres de bois. La lamelle moyenne disparaît (totalement pour les procédés chimiques) et la géométrie et composition des fibres change fortement. Dans le bois, les fibres sont plutôt droites, dans le papier, elles peuvent être complètement tordues, incurvées et présenter une surface plissée [17].

### 1.1.2 Structuration de la cellulose dans les fibres

La cellulose est un polymère linéaire dont les chaînes s'associent par groupes de 12 à 36, pour former les fibrilles élémentaires (Figure 2). L'organisation de la cellulose en fibrilles est considérée comme élémentaire car cette organisation provient de la structure en rosette qui produit la cellulose à la surface de la membrane plasmique. Cette organisation est également présente dans de nombreuses structures biologiques (coton, jute, ramie, bactéries...). Les fibrilles de cellulose comportent des zones cristallines qui ont un diamètre compris entre 2,2 et 3,6 nm et une longueur de 20 à 30 nm. Entre les zones cristallines, s'intercalent les zones amorphes ; elles sont facilement accessibles aux gaz et aux liquides et permettent aux fibres de s'hydrater et de gonfler. La cristallinité des chaînes de cellulose issues du bois est comprise entre 40 et 60 % [17].

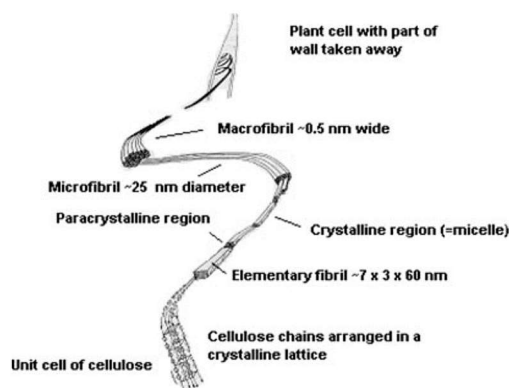


Figure 2 : Structure de l'organisation de la cellulose à différentes échelles [20].

À une échelle supérieure, les fibrilles élémentaires s'assemblent en microfibrilles possédant des diamètres de 10 à 25 nm et une longueur pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns [5]. Les microfibrilles de cellulose sont composées de 30 à 200 chaînes de cellulose [21].



### 1.1.3 Composition chimique du bois

Les fibres de cellulose présentes dans les papiers sont majoritairement issues du bois de feuillus (angiospermes dicotylédones) ou de résineux (gymnospermes). Les fibres issues des feuillus et des résineux diffèrent par leur morphologie, leur longueur et largeur, mais aussi par leur composition chimique (Tableau 1). Les polymères présents dans le bois sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

Parmi les autres constituants, les extractibles représentent des molécules qui sont extraites du bois à l'aide d'un solvant organique et sont synonymes de « résine du bois ». La résine du bois est composée d'un mélange de terpènes, terpénoïdes, d'acides résiniques, d'acides gras ainsi que de nombreux autres composés. Les solvants habituellement utilisés pour les extractions sont l'acétone, le dichlorométhane, l'hexane et le méthyl tert-butyléther [22].

Tableau 1 : Composition chimique et caractéristiques physiques des fibres de feuillus et de résineux [16,23].

		Feuillus	Résineux
Composition chimique	Cellulose (%)	43-47	40-44
	Hémicellulose (%)	25-35	25-29
	Lignine (%)	16-24	25-31
	Extractibles (%)	2-8	1-5
Dimensions caractéristiques des fibres	Longueur moyenne (mm)	1,0	3,3
	Plage de longueur (mm)	0,3-2,5	1,0-9,0
	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	20	33
	Plage de diamètre ( $\mu\text{m}$ )	10-45	15-60

#### 1.1.3.1 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont après la cellulose la principale source de polysaccharides dans les végétaux (de 5 à 50 % en fonction de l'espèce considérée). Au sein des végétaux, les hémicelluloses ont comme rôle d'assurer une bonne compatibilité entre la cellulose et la lignine et d'apporter de l'élasticité aux fibres végétales. Les hémicelluloses sont liées par des liaisons covalentes à la lignine et par des liaisons hydrogène et de van der Waals à la cellulose [5,24].

Le terme « hémicellulose » fut proposé dès 1891 par Schulze pour désigner les polysaccharides extractibles des plantes supérieures (possédant des vaisseaux) par une solution alcaline. Ce terme englobe donc tous les polysaccharides contenus dans les végétaux, hormis la cellulose et la pectine. Cette dernière est extraite avec de l'eau chaude, des solutions d'acides faibles ou en présence

d'espèces chélatantes [24,25]. Quatre grandes familles d'hémicelluloses peuvent être observées dans les parois des fibres : les glucanes, les xylanes, les mannanes et les galactanes.

Les différentes recherches menées sur les hémicelluloses montrent une grande diversité dans leur structure en fonction de leur origine (nature de l'unité monomère, longueur de chaînes, groupements attachés à la chaîne principale...). Ces polysaccharides sont de nature amorphe, de faibles masses molaires ( $3\ 000\text{--}40\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), de faibles degrés de polymérisation ( $\overline{DP}$  entre 50 et 200) et constitués de différents sucres liés par des liaisons glycosidiques. Les principaux oses qui les composent sont des pentoses (xylose, arabinose), des hexoses (galactose, glucose), des désoxyhexoses (fucose, rhamnose) et des acides uroniques (acides glucuronique et méthylglucuronique).

Des différences sont observées entre les résineux et les feuillus. Chez les résineux, les galactoglucomannanes prédominent (15 à 20 %) alors que chez les feuillus, les glucuronoxylanes sont majoritaires (15 à 30 %) [26].

#### 1.1.3.2 Lignine

Près de 30 % du carbone présent dans la matière végétale mondiale est intégré dans la structure de la lignine, cela en fait le second biopolymère le plus abondant sur Terre après la cellulose [5]. Les parois cellulaires des végétaux peuvent être comparées à une structure composite dans laquelle la lignine agit comme une matrice emprisonnant les fibres de cellulose. La lignine assure aussi un rôle de protection des fibres de cellulose contre les agressions extérieures : attaques fongiques ou l'irradiation UV du soleil [5].

La lignine est un polymère tridimensionnel constitué d'un enchaînement aléatoire de trois monomères : l'alcool p-coumarylique (unité p-hydroxyphényle ou unité H), l'alcool coniférylique (unité guaiacyle, ou unité G) et l'alcool sinapylique (unité syringyle ou unité S) (Figure 3). Les monomères, appelés « monolignols », sont présents en quantité variable suivant l'origine de la lignine. Les bois de résineux sont essentiellement constitués d'unités G et les bois de feuillus, d'un mélange d'unités G et S. Des subtilités existent au sein des espèces : le bois de compression des résineux contient beaucoup plus de lignine et d'unités H (plus de 70 %) que le bois normal. Chez les feuillus, le ratio G/S est beaucoup plus faible dans le duramen que dans l'aubier [5,16].

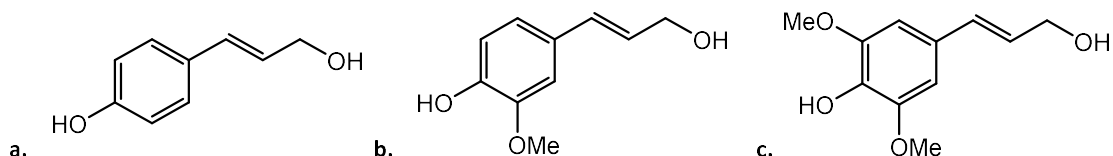


Figure 3 : Structure des unités monolignols composant la lignine.  
a. Alcool p-coumarylique, b. Alcool coniférylique, c. Alcool sinapylique.

### 1.1.3.3 Cellulose

D'un point de vue chimique, la cellulose est un homopolysaccharide constitué d'une répétition d'unités  $\beta$ -D-glucopyranose (UAG) en conformation chaise. La condensation de deux unités anhydroglucose conduit à la formation d'une liaison acétal  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) entre le carbone C<sub>1</sub> et C<sub>4</sub> (Figure 4). L'unité cellobiose qui se forme présente une longueur de 1,03 nm et est considérée comme l'unité structurale répétitive de la cellulose. Elle est encadrée d'un côté par une extrémité réductrice, et de l'autre côté, d'une extrémité non réductrice [11,16]. Le degré de polymérisation de la cellulose issue du bois est d'environ 10 000 UAG ; cela représente une chaîne linéaire d'un peu plus de 5  $\mu$ m de longueur. La cellulose dans la paroi cellulaire S<sub>1</sub> possède un degré de polymérisation plus faible et une polydispersité plus élevée que la paroi cellulaire S<sub>2</sub> [21,27]. Les techniques de purification et d'isolement de la cellulose réduisent le  $\overline{DP}$  de la cellulose à une valeur comprise entre 800 et 3 000 [11].

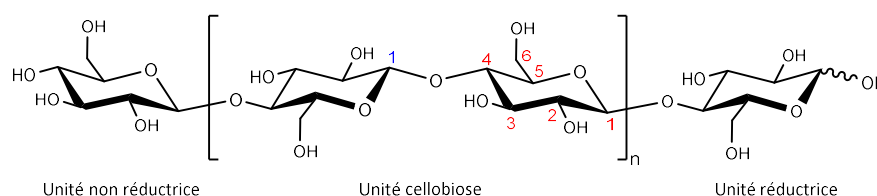


Figure 4 : Schéma de la structure de la cellulose.

La cellulose est très stable grâce à ses liaisons  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Sa structure est renforcée par des liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'atome d'oxygène du cycle pyranose et l'hydrogène du groupe hydroxyle en C<sub>3</sub> sur le cycle adjacent (Figure 5). Ces liaisons hydrogène conditionnent l'arrangement des chaînes dans une structure tridimensionnelle. Les interactions entre chaînes : liaisons hydrogène, liaisons hydrophobes, interactions faibles C-H-O sont responsables de l'assemblage lamellaire de la cellulose en fibrilles. Les différentes interactions contrôlent la solubilité de la cellulose dans différents solvants et mettent en évidence un comportement à tendance amphiphile. L'observation par microscopie à force atomique permet d'évaluer l'espace entre les chaînes de cellulose dans la partie cristalline à environ 6 Å [28].

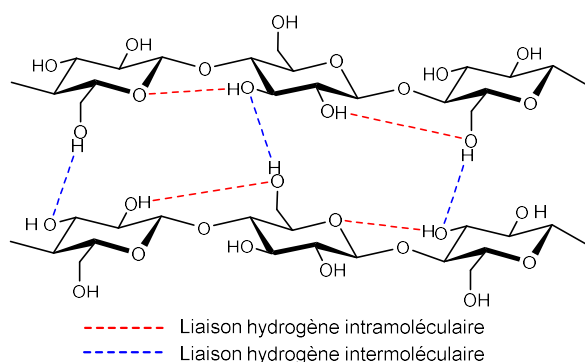


Figure 5 : Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires au sein de la cellulose  $\beta$ .

### 1.1.4 Cristallinité de la cellulose

La cellulose étant semi-cristalline, la réactivité de la phase amorphe diffère de celle de la phase cristalline. Dans les parties cristallines de la cellulose, les fonctions hydroxyles sont impliquées dans de nombreuses liaisons intra et intermoléculaires. Les fonctions hydroxyles ne peuvent donc pas interagir avec les molécules d'eau, ni être facilement réactives envers d'autres espèces chimiques. La cellulose bactérienne, très cristalline, illustre parfaitement cette différence de réactivité : sa réactivité sera moins bonne que la cellulose issue du coton, qui est moins cristalline [20].

La cellulose est présente selon quatre grands groupes polymorphes présentés en Figure 6. Cependant, la cellulose I cristallise en deux phases, dans des proportions différentes en fonction de son origine. Ces phases sont nommées cellulose I $\alpha$  et cellulose I $\beta$ . La cellulose présente dans le bois et le coton cristallise majoritairement sous la forme thermodynamiquement la plus stable, I $\beta$  ; un traitement hydrothermique permet de la transformer en cellulose I $\alpha$ , présente en grande quantité chez les algues et bactéries. Des études suggèrent qu'il puisse exister un mélange des phases I $\alpha$  et I $\beta$  dans une même microfibrille chez les algues de l'espèce *Valonia* [9]. La cellulose I $\alpha$  possède une structure triclinique avec un groupe d'espace P2<sub>1</sub> (a = 6,72 Å, b = 5,96 Å, c = 10,40 Å,  $\alpha$  = 118,1°,  $\beta$  = 114,8° et  $\gamma$  = 80,3°). La cellulose I $\beta$  possède une symétrie monoclinique dans un groupe d'espace P<sub>1</sub> (a = 7,78 Å, b = 8,20 Å, c = 10,38 Å et  $\gamma$  = 96,5°) [5].

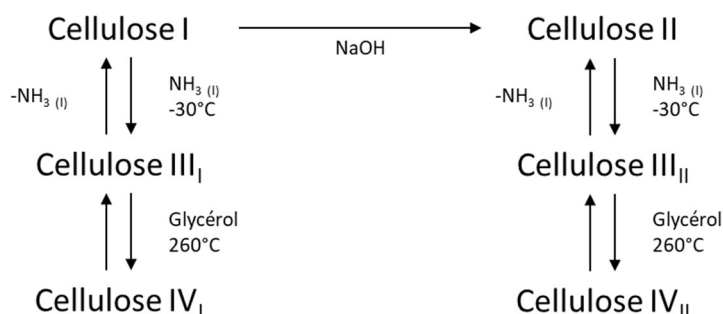


Figure 6 : Structures polymorphes de la cellulose.

Pour les microfibrilles de la cellulose I $\beta$ , trois plans cristallins sont observés (Figure 7). Ils possèdent la même superficie, mais leur disposition traduit une réactivité différente. Les modélisations moléculaires permettent de prédire le comportement de chaque face : la face (2 0 0) possède un comportement hydrophobe et avec de nombreux sites d'interactions, les molécules adsorbées s'organisent sans arrangement particulier. À l'inverse, les faces (1 1 0) et (1  $\bar{1}$  0) possèdent des faces plus hydrophiles, de nombreux sites d'adsorption mais l'orientation des molécules adsorbées est contrainte [28].

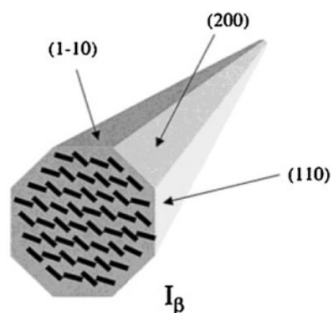


Figure 7 : Structure cristalline de la cellulose I $\beta$  [28].

La cellulose I est présente sous une forme métastable, elle est convertie en cellulose II, thermodynamiquement plus stable, par un traitement alcalin (mercerisation) ou par un procédé de régénération. La cellulose II se distingue de la cellulose I par un arrangement antiparallèle des chaînes, permettant la formation d'une liaison hydrogène supplémentaire. Cet arrangement conduit à l'obtention d'une structure cristalline monoclinique dans le groupe d'espace  $P2_1$  ( $a = 8,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,36 \text{ \AA}$  et  $\gamma = 117,1^\circ$ ). Des analyses de diffraction neutronique montrent la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires à trois centres entre les oxygènes  $O_3$  (donneur),  $O_5$  (accepteur) et  $O_6$  (accepteur). Des liaisons intermoléculaires sont également présentes entre  $O_2$  et  $O_6$  [5,16,27,29].

La cellulose III est obtenue par traitement à l'ammoniaque de la cellulose I ou II et possède une structure cristalline dans le groupe d'espace  $P2_1$ . Enfin, un traitement thermique de la cellulose III à  $260^\circ\text{C}$  dans le glycérol, la transforme en cellulose IV, plus stable thermodynamiquement. Toutefois la transformation n'est pas quantitative et complique l'analyse cristalline de la structure obtenue. Cette cellulose est considérée comme appartenant au groupe d'espace  $P1$  [11].

## 1.2 Interactions eau-cellulose

La cellulose extraite dans l'industrie présente des écarts de structure par rapport à la représentation du polymère idéal schématisé en Figure 4. Ces écarts sont principalement causés par les techniques d'extraction et de blanchiment des fibres. Durant ces procédés, les fibres sont légèrement modifiées et différentes fonctions chimiques sont créées : carboxyliques, carbonyles, sulfoniques... Les fonctions carboxyliques restent les plus courantes, les fonctions sulfoniques sont uniquement présentes dans les pâtes chimicothermomécaniques car obtenues par sulfonation. Ces nouveaux groupements contribuent à augmenter l'hydrophilie des fibres de cellulose. Ils sont généralement quantifiés par absorption au bleu de méthylène [16,30].

Les effets d'une absorption d'eau peuvent être observés à deux échelles : macroscopique, au niveau du matériau (papier) ou supramoléculaire à moléculaire, du point de vue des fibres de cellulose.

### **1.2.1 Échelle macroscopique : Pénétration dans le papier**

Lors d'un contact avec un liquide, une pellicule d'air se trouve piégée à la surface du papier pendant quelques millisecondes du fait d'une certaine rugosité et d'une énergie de surface pouvant être faible. Cette couche d'air est par la suite évacuée, provoquant le mouillage du papier. À plus petite échelle, la pénétration du liquide se poursuit par diffusion suivant plusieurs mécanismes : (i) pénétration par les capillaires de la feuille, (ii) diffusion en surface des parois cellulaires, (iii) diffusion au travers des fibres ou (iv) transport de vapeur au travers des fibres [20,31]. Pour un mouillage par une solution aqueuse, il a été montré que le mécanisme prédominant était la pénétration capillaire. Les autres mécanismes interviennent également mais avec des vitesses de diffusion moindres. Dans le cas particulier d'un papier hydrophobe présentant un angle de contact apparent entre les fibres et l'eau supérieur à 90°, le transport d'eau par pénétration capillaire est stoppé, l'eau ne peut que diffuser au travers des parois des fibres [32].

### **1.2.2 Échelle moléculaire : Interaction avec la cellulose**

Quand les fibres de cellulose entrent en contact avec de l'eau ou un solvant, les molécules s'adsorbent rapidement à la surface avant de commencer à pénétrer plus en profondeur. Cela conduit à la formation d'une couche gélifiée qui affecte les interactions ultérieures avec le solvant et qui sont contrôlées par la vitesse de diffusion du solvant et les interactions thermodynamiques [20].

L'eau pénètre dans les fibres puis interagit avec la surface des fibrilles de cellulose [33]. En s'adsorbant sur les fibrilles, l'eau s'organise de manière hiérarchique, en plusieurs couches, principalement par interactions avec des liaisons hydrogène (Figure 8). En se basant sur la mobilité des molécules d'eau, l'eau est catégorisée en « eau liée » et « eau libre » (ou « eau non liée »). L'eau liée est sous-catégorisée en « eau gelée » (présente dans les pores des parois cellulaires) et « eau non gelée » (chimiquement liée à des groupes hydroxyles et carboxyles). L'eau non gelée ne peut être détectée par calorimétrie différentielle à balayage car elle ne cristallise pas [34].

Physiquement, l'eau liée est fixée par des forces intermoléculaires agissant à l'interface liquide-solide par un mécanisme de sorption. La sorption comprend l'adsorption physique (les molécules sont fixées à la surface du solide par les forces électrostatiques) et l'adsorption chimique (fixation des molécules par des liaisons hydrogène) [35]. Les molécules d'eau gelée s'agrègent en clusters à mesure que le taux d'humidité augmente dont les plus petits comprennent 3 à 4 molécules d'eau. L'eau gelée cristallise à des températures inférieures à 0°C [34].

L'eau libre quant à elle, n'est pas structurée et est présente dans les capillaires, elle gèle à partir de 0°C [34]. Comme les populations de molécules d'eau ne possèdent pas la même mobilité en fonction de leur localisation, cela a des conséquences sur l'activité de l'eau au sein du papier. L'activité de l'eau,  $a_w$ , est définie comme le rapport entre la pression de vapeur d'eau divisée par la pression de vapeur saturante à la même température. L'eau liée non gelée possède une valeur de  $a_w$  plus faible que 0,2 ; l'eau plus faiblement liée, localisée dans les capillaires de diamètre inférieur à 30  $\mu\text{m}$ , possède une valeur de  $a_w$  toujours inférieure à 0,65-0,70 ; l'eau libre, située dans les capillaires plus grands que 30  $\mu\text{m}$ , a une activité supérieure à 0,65-0,70 [36].

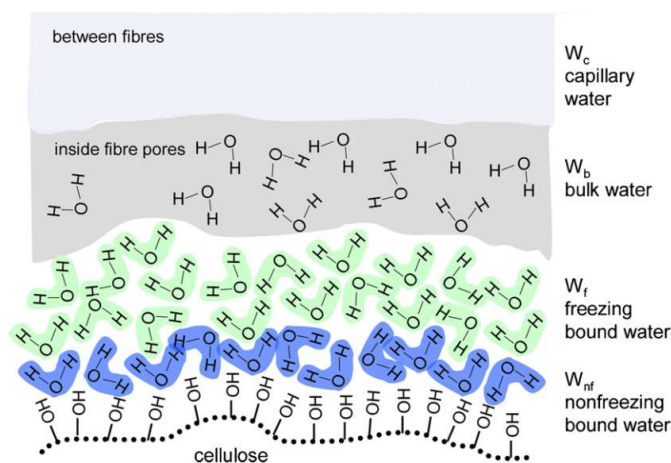


Figure 8 : Eau adsorbée dans les fibres de cellulose [35].

Une « eau de constitution » est parfois évoquée et est définie comme de l'eau qui interagit fortement avec les fibres et y reste même dans une atmosphère d'humidité relative proche de 0 % [20]. Cependant, certains auteurs suggèrent que cette eau n'est pas vraiment présente dans le bois mais se forme suite à une dégradation thermique. Cette eau serait produite au cours de réactions chimiques et modifierait la structure des différents constituants du bois [18,37,38].

Les régions cristallines ne peuvent que très difficilement interagir avec les molécules d'eau au contraire des régions amorphes, plus désorganisées et accessibles. L'adsorption d'eau est dépendante de l'activité de l'eau dans l'environnement où se trouve placé le matériau. Une unité glycosidique peut interagir, *via* ses groupes hydroxyles, par deux liaisons hydrogène avec une molécule d'eau quand  $a_w < 0,4$ . Les hydroxyles présents en C<sub>6</sub> et C<sub>2</sub> interagissent majoritairement. Quand l'activité de l'eau est comprise entre 0,4 et 0,85, une seconde molécule d'eau vient se lier par une autre liaison hydrogène. À mesure que le taux d'humidité augmente, les molécules d'eau interagissent avec le groupement hydroxyle en C<sub>3</sub> puis avec les oxygènes de la fonction acétal. Le point de saturation des fibres de cellulose correspond à 25-30 % d'eau présente dans les fibres [5]. La mobilité des molécules d'eau est affectée par l'humidité de la cellulose : elle diminue quand l'humidité augmente. En

s'associant en clusters, les agrégats de molécules d'eau se comportent comme des particules seules [34,39].

Les interactions de l'eau avec les fibres peuvent être suivies par thermoporosimétrie [40], analyse calorimétrique différentielle [41] ou relaxométrie RMN [42–44]. Les études par relaxométrie RMN à bas champ se sont beaucoup développées ces dernières années car il s'agit d'une méthode très sensible, non destructive et pouvant être utilisée sur de nombreux matériaux. La mesure des temps de relaxation spin-spin permet par exemple d'associer une gamme de temps de relaxation des molécules d'eau à une gamme d'énergies d'interaction et ainsi de retrouver la nature des interactions avec le matériau (Tableau 2).

Tableau 2 : Énergies d'interaction de l'eau avec des matériaux fibreux et temps de relaxation des molécules d'eau dans différents environnements [45].

	Énergie d'interaction (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Temps de relaxation spin-spin (ms)
Groupement chimique	12,6-29,3	1-50
Structure microporeuse	4,2-8,4	100-500
Eau de cœur	< 2	500-1 500

### 1.3 Le papier : un matériau complexe

#### 1.3.1 Fabrication des pâtes à papier

Le papier est fabriqué à partir de fibres de cellulose qui sont issues à près de 90 % du bois, les autres fibres sont issues de plantes annuelles (bambou, bagasse, lin...) [16]. Chaque année, plusieurs centaines de millions de tonnes de pâtes à papier issues du bois sont produites dans le monde (Figure 9).

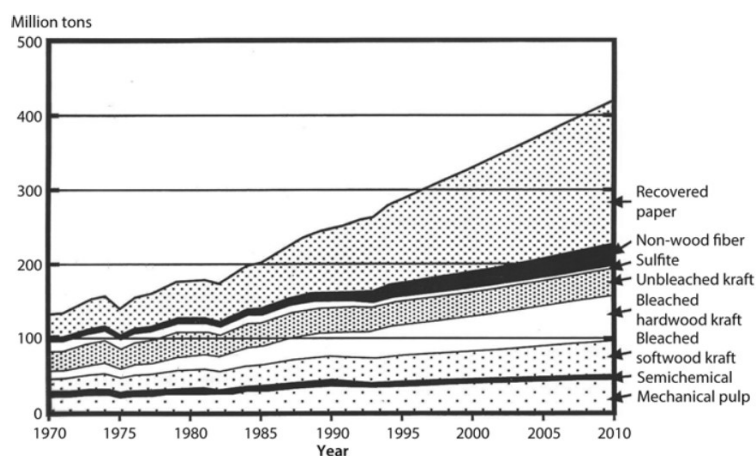


Figure 9 : Évolution de la production des pâtes à papier dans le monde selon divers procédés [5].



La fabrication des pâtes à papier repose sur la séparation des fibres du bois. En fonction de l'utilisation finale du produit, les pâtes sont produites selon un procédé mécanique (pâtes mécaniques), chimique (pâte chimiques) ou par combinaison des deux procédés (pâtes mi-chimiques). Selon les procédés, la perte de matière sera plus ou moins importante, les pâtes peuvent être classées en fonction du rendement :

- Supérieur à 90 % : pâtes mécaniques de défibreurs ou de raffineurs et pâtes thermomécaniques
- Entre 80 et 90 % : pâtes chimiothermomécaniques (CTMP) et pâtes chimicomécaniques (CMP)
- Entre 70 et 80 % : pâtes mi-chimiques
- Entre 45 et 55 % : pâtes chimiques

#### ▪ Pâtes mécaniques

Dans le cas de pâtes mécaniques, le bois est utilisé sous forme de rondins ou de copeaux. Les fibres du bois sont séparées par action mécanique seule ou couplée à un chauffage à haute température et haute pression (pâtes thermomécaniques). L'action mécanique casse les parois primaires et secondaires des fibres du bois, les propriétés de résistance mécanique s'en trouvent réduites. Ces pâtes ne peuvent donc pas être utilisées seules et sont mélangées à des pâtes chimiques pour former du papier. La pâte contenant encore de la lignine et des hémicelluloses ; les produits papetiers formés (cartons, journaux, magazines...) résistent mal au vieillissement, jaunissent et deviennent cassants. Les pâtes mécaniques sont majoritairement produites selon le procédé thermomécanique [46].

#### ▪ Pâtes mi-chimiques

Les procédés mi-chimiques font intervenir une combinaison des procédés chimiques et mécaniques. Les pâtes chimicomécaniques et chimiothermomécaniques sont obtenues après un léger traitement chimique de copeaux de bois, en présence de soude et de sulfite de sodium. Ceux-ci sont ensuite défibrés par action mécanique avec ou sans chauffage sous pression. Ce traitement chimique élimine une partie de la lignine et des extractibles [16,17]. Les fibres produites par ces procédés possèdent des caractéristiques intermédiaires entre les pâtes chimiques et mécaniques. Ces pâtes à papier sont principalement utilisées pour la fabrication du carton ondulé [46].

#### ▪ Pâtes chimiques

La production des pâtes chimiques dépasse celle des pâtes mécaniques. Elles sont majoritairement produites par le procédé Kraft (plus de 90 % des pâtes chimiques) et le procédé sulfite (moins de 6 %

des pâtes chimiques). Un troisième procédé existe également mais concerne principalement les pâtes issues de fibres de plantes annuelles : le procédé à la soude. Ici, ne seront présentés que les principaux procédés utilisés pour l'obtention des pâtes à papier issues du bois [5].

Le procédé Kraft fait réagir un mélange de soude et de sulfure de sodium avec la lignine à haute température (150-170°C). Sous ces conditions, la lignine est partiellement dépolymérisée en fragments phénoliques solubles dans l'eau. La délignification clive les liaisons  $\alpha$ -aryle et  $\beta$ -aryle éthers et près de 90 % de la lignine est ainsi solubilisée. Le procédé Kraft dégrade une partie de la cellulose et des hémicelluloses, ce qui explique un rendement plus faible qu'attendu. Après la cuisson Kraft, le bois a perdu 50 à 60 % de sa masse, ce qui est très important car la lignine ne représente que 20 à 25 % de la masse totale. Le degré de polymérisation de la cellulose est inférieur à 2 000 alors qu'il est proche de 10 000 dans le bois [5,16]. Ce procédé a pour avantage d'être utilisable en présence d'une grande variété d'espèces et conduit à l'obtention de fibres lignocellulosiques très résistantes [46].

Le procédé sulfite représente moins de 10 % des pâtes à papier produites en 2016. Ce procédé utilise des ions sulfites ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) ou bisulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ) en milieu acide. La délignification se produit par sulfonation puis hydrolyse de la lignine. La réaction de sulfonation permet de greffer un groupe hydrophile sulfonate. L'hydrolyse, quant à elle, clive les liaisons éthers entre les unités phénylpropane de la lignine et entre les unités phénylpropane et les polysaccharides. Les pâtes présentent une blancheur élevée après blanchiment, mais sont peu résistantes. Ce procédé n'est pas adaptable à toutes les essences de bois. Il est avant tout utilisé pour l'obtention de cellulose à usage chimique (dérivés de cellulose) [46].

- Blanchiment des pâtes à papier

Le blanchiment des pâtes à papier est utilisé dans l'industrie papetière pour augmenter la blancheur des pâtes. La lignine est le principal composé présent qui leur donne un aspect marron. Le procédé de blanchiment se fait au moyen de composés chimiques et a pour objectif de modifier la lignine.

Les pâtes mécaniques contiennent près de 30 % de lignine avant blanchiment. Les procédés mécaniques sont à haut rendement car ils cherchent à conserver l'essentiel des constituants du bois. L'essentiel de la lignine restera donc dans les pâtes mécaniques après blanchiment. Le blanchiment des pâtes mécaniques se fait par oxydation ou réduction des groupements chromophores. Dans l'industrie papetière, l'oxydant utilisé est le peroxyde d'hydrogène, et le réducteur est l'hydrosulfite de sodium. Les séquences de blanchiment sont réalisées en utilisant un de ces composés en une ou plusieurs étapes successives en intercalant des étapes d'extraction et de lavage [46].

Le blanchiment des pâtes chimiques cherche à éliminer la lignine par oxydation. Traditionnellement, l'oxydation était réalisée avec du chlore moléculaire gazeux. Toutefois, malgré l'efficacité du procédé,

plusieurs composés chlorés toxiques étaient produits, nécessitant un retraitement important des effluents et ayant des conséquences néfastes sur l'environnement. Les séquences actuelles de blanchiment utilisent d'autres oxydants : dioxyde de chlore, ozone ou peroxyde d'hydrogène [46].

### 1.3.2 Procédé de fabrication du papier

#### 1.3.2.1 Préparation des pâtes à papier

Après obtention des pâtes à papier, celles-ci sont utilisées dans la fabrication du papier. La préparation des pâtes à papier joue un rôle important sur les propriétés finales des papiers et sur la suite du procédé (influence sur la rétention des charges et des additifs, influence sur la résistance mécanique, la porosité...). La préparation de la pâte à papier avant utilisation sur la machine à papier s'effectue en plusieurs étapes dont les principales sont schématisées en Figure 10.

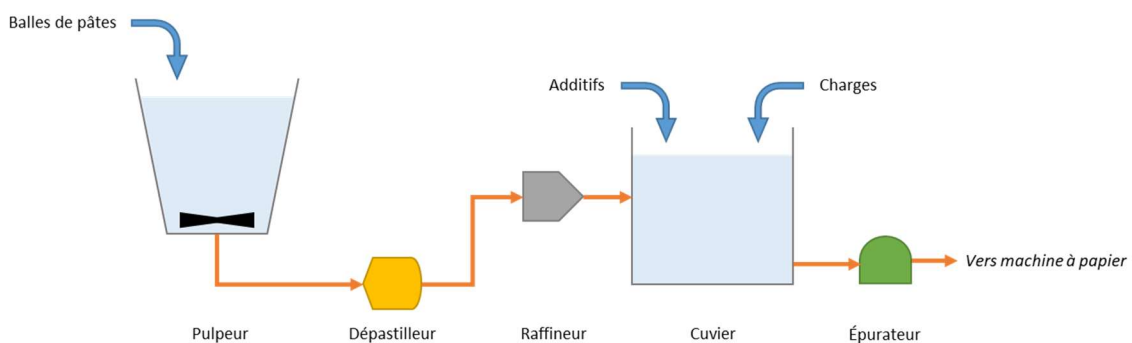


Figure 10 : Schéma simplifié de la préparation des pâtes à papier.

- Désintégration

La désintégration a pour rôle de séparer les fibres de cellulose les unes des autres et de les réhydrater pour obtenir une suspension homogène. Cette étape n'est pas présente sur les sites des papeteries intégrées où les pâtes à papier sont produites et utilisées directement pour la production de papier. La désintégration est réalisée dans les pulpeurs : il s'agit de grandes cuves équipées de rotors qui permettent une agitation vigoureuse. La concentration en matière sèche est comprise entre 3 et 15 % [47].

- Dépastillage

Malgré une apparente bonne homogénéité de la suspension fibreuse après désintégration, il reste encore un certain nombre d'agrégats (pastilles). Les dépastilleurs vont séparer ces agrégats. Les dépastilleurs sont composés de deux disques l'un en face de l'autre (un rotor et un stator) entre

lesquels la pâte circule. Les disques sont équipés de lames qui tournent à grande vitesse (1 000 à 3 000 tr.min<sup>-1</sup>), ce qui crée un cisaillement important [47]. L'utilisation de dépastilleurs permet également l'utilisation de papiers recyclés.

- Raffinage

Le raffinage est une étape très importante dans la préparation des pâtes à papier car elle permet de contrôler la longueur des fibres, leur gonflement dans l'eau, leur flexibilité, la qualité des liaisons qu'elles pourront former entre elles... Le raffinage consiste en un traitement mécanique des fibres de cellulose afin de modifier leur structure. Par action de forces de compression et de contraintes mécaniques, plusieurs modifications ont lieu : fibrillation interne et externe, formation de fines (fractionnement des fibres en éléments plus petits) et raccourcissement des fibres. La fibrillation interne consiste en la délamination des parois P et S<sub>1</sub>, rendant la fibre plus flexible. La délamination externe est associée à la mise à nu de la paroi S<sub>2</sub>, augmentant la surface spécifique des fibrilles. La délamination permet aussi de relâcher des composés hydrophiles de la paroi, ces derniers peuvent augmenter les liaisons interfibrilles en formant un film après séchage. Enfin, la formation de fines contribue à une meilleure rétention des différents éléments par interaction avec les fibres et les charges et une augmentation de l'opacité et des propriétés mécaniques. Cette augmentation de l'opacité ne se constate uniquement que pour les pâtes mécaniques car les fines générées interagissent moins avec les fibres (à cause de la présence de lignine) et se comportent plus comme des charges pouvant plus diffracter la lumière [48]. Les fibres longues et courtes sont raffinées ensemble ou séparément en fonction des propriétés finales recherchées pour le papier [10,22,23,49].

- Ajout des additifs

Après raffinage des fibres, la pâte est envoyée dans un cuvier de mélange dans lequel sont ajoutés des colorants, des charges et des additifs. Les colorants et les charges améliorent l'aspect final du papier. Les additifs sont utilisés pour améliorer le procédé papetier (rétention des fibres et des charges, drainage de l'eau...) ou pour apporter des propriétés particulières au papier (résistance à l'eau, amélioration des propriétés mécaniques...) [47,50].

- Épuration

L'épuration est la dernière étape de la préparation de la pâte avant son utilisation sur la machine à papier. Cette étape permet d'éliminer les dernières impuretés non fibreuses et les pastilles de fibres qui pourraient subsister [47].

### 1.3.2.2 Machine à papier

La première machine à papier fut brevetée en 1798 par Louis Robert puis commercialisée par les frères Fourdrinier en 1803. Depuis, d'autres technologies se sont développées mais le principe reste le même. La machine à papier est constituée de plusieurs parties (Figure 11). La zone humide comprend la caisse de tête, la table de formation et la section des presses. La zone sèche commence à la pré-sècherie puis se termine à la fin de la machine à papier par l'enrouleuse.

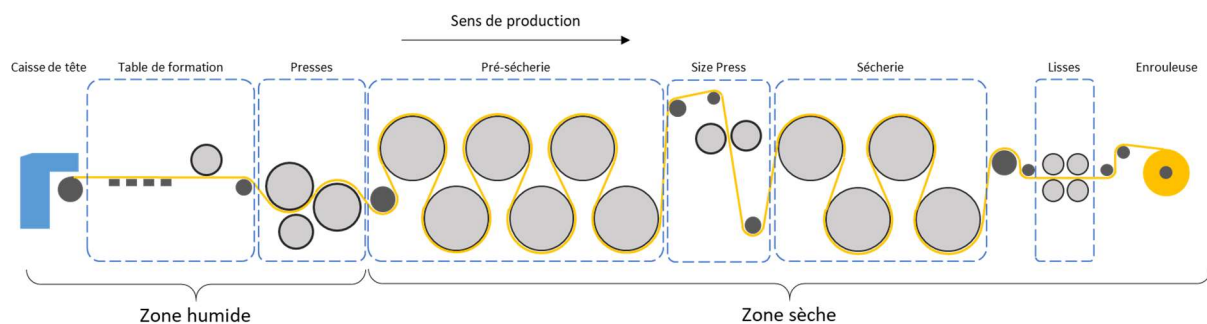


Figure 11 : Schéma simplifié d'une machine à papier de type Fourdrinier.

- Zone humide

La suspension de fibres, de charges et d'additifs préparée auparavant est introduite par des buses sur la toile de formation par la caisse de tête, à une concentration proche de 1 % de matière sèche. Les buses contrôlent le débit de pâte le long de la section de la table de formation. Elles déterminent donc l'homogénéité de la répartition de la pâte sur la toile de formation et le grammage final du papier. La toile de formation est constituée de fibres synthétiques tissées, elle défile en continu sur la table de formation à une vitesse proche de celle du jet de pâte.

Le matelas fibreux se forme petit à petit sur la toile de formation pendant l'égouttage de l'eau. L'eau passe d'abord au travers de la toile par gravité, puis son évacuation est assistée par des éléments d'égouttage passifs (marbres, pontusseaux, racles, foils) ou actifs (caisses aspirantes, cylindre aspirant). À la sortie de la table de formation, le matelas fibreux contient encore près de 75 à 85 % d'eau. La feuille de papier est emmenée vers la section des presses portée sur un feutre de coton. De l'eau est encore éliminée du papier par migration dans le feutre au cours du passage entre des cylindres métalliques. La section des presses densifie le matelas fibreux permettant de consolider la

structure du papier par un contact plus étroit des fibres entre elles. À la fin de la partie humide, la siccité du papier est de 60 à 50 %. L'essentiel de l'eau restante est enfin éliminé par passage dans la pré-sécherie [17,48].

- Zone sèche

La pré-sécherie est constituée de cylindres métalliques creux de 1 à 1,5 m de diamètre dans lesquels circulent de la vapeur d'eau. À mesure que le papier avance dans la pré-sécherie, il rencontre des cylindres de plus en plus chauds afin d'éviter un choc thermique trop brutal. Ce passage dans la pré-sécherie est essentiel car il permet la création de nombreuses liaisons entre les fibres, conditionnant fortement les propriétés de résistance mécanique des papiers. De plus, plusieurs additifs réagissent dans la pré-sécherie avec les fibres de cellulose par activation thermique. La siccité du papier est d'environ 5 à 10 % avant son passage en size press. La size press est un élément de la machine constitué de deux rouleaux entre lesquels circule une solution (sauce) souvent à base d'amidon, qui est déposée à la surface du papier. La sauce permet d'améliorer les propriétés d'imprimabilité, de contrôler la mouillabilité, les propriétés optiques... Le passage en size press permet aussi de réhumidifier le papier et ainsi de relâcher un certain nombre de tensions mécaniques que les fibres ont pu avoir lors de leur séchage dans la pré-sécherie. La size press est suivie par une sécherie moins grande que la pré-sécherie pour obtenir une siccité dans le papier proche des 95 %. Enfin, pour améliorer l'état de surface du papier, celui-ci peut passer au travers des lisses. Les lisses sont constituées de rouleaux qui pressent le papier et réduisent son épaisseur et sa rugosité. Le papier est finalement enroulé autour d'un mandrin pour former la bobine mère [17,48].

### **1.3.3 Caractérisations du caractère hydrophile/hydrophobe des papiers**

La caractérisation de la résistance à l'eau liquide (appelée « collage ») d'un papier se mesure principalement par quatre méthodes : Cobb, Hercules, Stöckigt et angle de contact.

La méthode du Cobb est très employée à l'échelle industrielle. Par rapport aux tests Hercules et Stöckigt, la mesure du Cobb est considérée comme moins sensible à l'expérimentateur. De plus, la répétabilité est meilleure, et la mesure peut plus facilement être généralisée à l'ensemble des papiers. En effet, les facteurs suivants n'ont pas d'incidence sur la mesure : aspect, opacité ou charges composant le papier. De plus, le matériel utilisé est très simple et facile d'accès (une balance, un rouleau métallique normé, un anneau normé, du papier buvard). Pour effectuer la mesure, un volume d'eau suffisant est déposé dans un anneau placé au contact de la face du papier à tester (Figure 12).

Après un temps défini, l'eau est évacuée et le papier est rapidement pressé entre deux feuilles de papier buvard. Le gain en masse du papier après le test définit la quantité d'eau absorbée. Plus l'absorption d'eau est faible, plus le collage est important.



Figure 12 : Photographie de l'appareil permettant la mesure du Cobb.

Le test du collage Hercules mesure la vitesse de pénétration d'un liquide déposé sur le côté recto d'un papier. Une solution d'acide formique est déposée sur la face testée, la face opposée est éclairée et un détecteur mesure la perte de réflectance pendant la pénétration du liquide. Le temps nécessaire à l'obtention d'une différence de réflectivité suffisante détermine le degré de collage. Plus le temps donné sera important, plus le degré de collage sera important. Le résultat du test est sensible à plusieurs paramètres : présence de carbonate de calcium, couleur et opacité du papier [51].

Le test de collage de Stöckigt mesure la vitesse de pénétration d'un liquide placé au verso d'un papier vers le côté recto. Pour effectuer ce test, il faut déposer une goutte d'une solution de chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$  (II)) sur la face supérieure ; l'autre face est placée au contact d'une solution de thiocyanate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ). Quand les deux liquides entrent au contact, une tâche rouge apparaît, due à la formation du complexe  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ . Plus le temps nécessaire à l'apparition de la tâche est important, plus le papier est considéré comme collé. Une automatisation de ce test a été proposée en 2015 par Lee pour minimiser les erreurs de mesure [51].

La mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée à la surface du papier permet d'accéder à l'hydrophobie de surface d'un papier (voir la partie « Régimes de mouillabilité » en p 37). Quand l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ , la surface du papier est considérée comme hydrophobe. Cette méthode peut donner des indications sur la manière dont une encre d'impression se dépose et mouille le papier. De plus, en utilisant au moins trois liquides différents (couramment le diiodométhane, l'eau et l'éthylène glycol), il est possible d'obtenir une mesure de l'énergie de surface [52]. Toutefois, pour réaliser ce test, il est nécessaire d'utiliser un goniomètre relié à un ordinateur capable d'analyser le contour de la goutte par contraste et qui le corrèle à la valeur de l'angle de contact. D'autre part, cette méthode ne permet pas d'évaluer correctement l'angle de contact d'un matériau qui se déforme au

contact de l'eau, ou qui possède une surface très irrégulière à l'échelle du micron. Il y a une difficulté pour le logiciel d'appréhender le contour réel de la goutte.

## II. Stratégies d'hydrophobisation du papier

De manière générale, le caractère hydrophobe d'un matériau est dépendant à la fois de sa chimie de surface et sa rugosité [52–55]. La combinaison de ces deux approches s'est fortement développée aux cours des dernières années grâce aux nanotechnologies, et a permis de développer des matériaux hydrophobes voire superhydrophobes.

Les modifications peuvent avoir lieu en ligne, à deux endroits de la machine à papier : lors de la préparation de la pâte ou en size press. Dans le premier cas, la modification a lieu à la surface des fibres de cellulose. Dans le second cas, la modification peut agir sur la surface des fibres ou alors à la surface du papier. La synthèse bibliographique détaille ces deux approches.

Des modifications ultérieures sont aussi envisageables hors ligne avec des équipements pouvant être très spécifiques (traitements corona, plasma, enductions multiples...). Cette stratégie n'ayant pas été retenue, elle ne sera pas présentée dans le manuscrit.

### II.1 Modification de la surface du papier par enduction

#### II.1.1 Régimes de mouillabilité

Pour caractériser la mouillabilité d'une surface idéale, totalement plane, de surface chimiquement homogène, il est possible d'y associer une énergie de surface qui décrit la cohésion du matériau. Plus cette énergie de surface sera faible, plus la surface sera apolaire et n'aura que peu d'interactions avec l'eau (énergie de surface de  $72,8 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Quand une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide, une ligne d'équilibre à l'interface entre les trois phases (solide, liquide, gaz) apparaît et est appelée ligne triple. Sur la ligne triple, différentes forces de tension superficielle agissent de manière à réduire la surface de l'interface. Ces forces sont représentées sur la Figure 13.

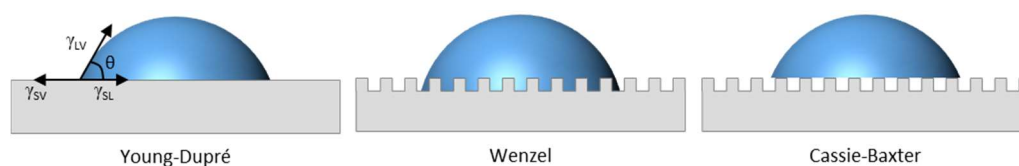


Figure 13 : Représentation schématique d'une goutte dans trois régimes de mouillabilité différents.



La loi de Young-Dupré (1805) permet de calculer l'angle de contact  $\theta$  comme fonction des tensions superficielles entre les différentes interfaces :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

Avec  $\gamma_{SV}$  la tension superficielle de l'interface solide/vapeur ( $\text{mN.m}^{-1}$ ),  $\gamma_{SL}$  la tension superficielle de l'interface solide/liquide ( $\text{mN.m}^{-1}$ ) et  $\gamma_{LV}$  tension superficielle de l'interface liquide/vapeur ( $\text{mN.m}^{-1}$ ). Quand l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ , la surface est considérée comme hydrophile. Quand l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ , la surface est considérée comme hydrophobe.

D'après la loi de Young, l'angle de contact le plus grand est obtenu quand  $\gamma_{SV}$  est le plus faible possible. L'énergie de surface est la plus basse pour les molécules contenant des atomes de fluor car le fluor est fortement électronégatif ; il peut former des liaisons très stables avec le carbone, la liaison C-F sera fortement polarisée. L'énergie de surface décroît avec la présence des groupes suivants :  $-\text{CH}_2- > -\text{CH}_3 > -\text{CF}_2- > -\text{CF}_2\text{H} > -\text{CF}_3$ . D'après ce classement, en ayant un arrangement hexagonal de groupement  $-\text{CF}_3$  sur une surface, l'énergie de surface obtenue est la plus faible possible. Cette énergie évaluée à  $6,7 \text{ mJ.m}^{-2}$  est associée à un angle d'environ  $120^\circ$  [56]. Un angle de  $120^\circ$  est donc considéré comme la limite possible par contrôle uniquement de la chimie de surface [53].

Cependant, la mesure d'angle de contact sur des surfaces naturelles très hydrophobes, comme les feuilles de lotus donnent des angles supérieurs à  $120^\circ$ . Pour expliquer ce phénomène, il faut revenir sur l'hypothèse considérant la surface du solide, totalement plane (Figure 13). Wenzel, en 1936, a proposé de rajouter un terme correctif,  $r$ , à l'équation (1) de Young-Dupré, représentant la rugosité de surface :

$$\cos \theta' = r \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta \quad (2)$$

Le paramètre  $r$  est défini comme le ratio entre la surface réelle sur la surface apparente. Comme il est toujours supérieur à 1, la rugosité augmente le comportement hydrophile pour les surfaces hydrophiles et hydrophobe pour les surfaces hydrophobes.

Dans le cas où la surface présente des hétérogénéités dans sa composition chimique et que la goutte ne mouille pas totalement le solide à cause de poches d'air emprisonnées à sa surface, le régime de mouillabilité change vers un régime de Cassie-Baxter (Figure 13). La mouillabilité de la surface s'exprime d'après l'équation (3) :

$$\cos \theta_C = f \cos \theta - (1 - f) \quad (3)$$

Avec  $\theta_C$  l'angle de contact de Cassie-Baxter sur une surface rugueuse ( $^\circ$ ),  $f$  est le rapport entre la surface mouillée sur la surface apparente de la goutte. Cette équation reste générale pour une

disposition coplanaire des interfaces liquide/vapeur et solide/liquide. Dans les cas de dispositions plus complexes d'interfaces, il faut modifier le facteur  $f$  [20,54,57–59]. En arrivant à contrôler la rugosité à l'échelle nanométrique et à développer une rugosité fractale, les angles de contact ont été mesurés à 174° [56,60,61]. Une surface est généralement considérée comme superhydrophobe si l'angle de contact mesuré est supérieur à 150° et superhydrophile s'il est inférieur à 10° [53].

### II.1.2 Différents types d'enductions : Travail sur la chimie de surface

L'une des manières les plus simples de diminuer le caractère hydrophile d'un papier, consiste à déposer à sa surface un composé filmogène hydrophobe. Plusieurs composés ont été décrits pour cette utilisation.

- Enductions à base de polyuréthane

Les polyuréthanes font partie des composés pouvant être utilisés pour apporter de l'hydrophobie. Ces polymères sont déjà utilisés dans les formulations de peintures, de vernis ou d'encres. En 2005, Trombetta *et al.* ont décrit la synthèse et l'utilisation d'une émulsion de polyuréthane pour enduire des papiers et augmenter leur angle de contact à 120° et réduire de 25 % l'absorption d'eau par rapport à un papier non enduit [62]. Par la suite, d'autres études ont été menées sur d'autres enductions hydrophobes à base de polyuréthane [63–66].

- Enductions à base d'huiles végétales

Les huiles végétales sont utilisées à l'échelle industrielle dans la formulation de peintures, de résines ou encore dans les revêtements de parquets. Leurs propriétés intrinsèques restent dans certains cas très bonnes en comparaison de celles des polymères synthétiques. Par conséquent, elles sont vues comme une alternative biosourcée idéale pour concurrencer les polymères synthétiques. Cependant, pour être utilisées, les huiles végétales nécessitent des modifications chimiques afin de faciliter leur réticulation et la formation de films [67–69].

Plusieurs articles mettent en avant des modifications en une étape et les propriétés hydrophobes apportées en enduction. Par exemple, la modification d'huile de soja *via* une ène réaction avec le vinyltriméthoxysilane se fait en une étape, sous atmosphère d'azote à 250°C. L'huile modifiée est enduite sur le papier et réticule par hydrolyse et condensation des fonctions silanes. L'absorption d'eau

est réduite de 35 à 45 % et les angles de contact sont compris entre 105 et 124°. Le coefficient de transmission à la vapeur d'eau est aussi évalué et est réduit de moitié [70].

Cependant, plusieurs problèmes sont rapportés sur l'utilisation d'huiles végétales pour les enductions : utilisation de catalyseurs toxiques (plomb, cobalt) pour la réticulation, résistance limitée au vieillissement (jaunissement, enduits devenant cassants), les huiles modifiées sont très visqueuses et nécessitent d'être émulsifiées ou diluées dans des solvants organiques ; la modification par époxydation prend du temps et nécessite plusieurs étapes, de hautes températures... [67–69]

- Enductions à base d'amidon modifié

L'utilisation d'amidon est également décrite pour réduire l'absorption d'eau des papiers. L'amidon peut avoir de fortes interactions avec la cellulose car il a une structure très proche. D'autre part, il possède de bonnes propriétés filmogènes. Les travaux de Ni *et al.* (2018) ont montré qu'une réduction d'absorption d'eau de près de 40 % a été obtenue pour une enduction à base d'amidon modifié avec des silanes. La modification par les silanes permettent de créer des liaisons covalentes avec les fibres de cellulose [71].

Récemment, des enductions à base d'amylose ont aussi été utilisées par Fanta en 2017. Dans un premier temps, une solution de complexes d'inclusion d'amidon a été obtenue en présence d'une amine grasse protonée. La solution est ensuite enduite sur papier, traitée à la soude et lavée à l'eau pour précipiter le complexe. Les papiers séchés présentent une absorption d'eau réduite à environ 30 g.m<sup>-2</sup> [72].

- Enductions à base de chitosane

Le chitosane est un autre polysaccharide qui possède de bonnes propriétés filmogènes. Il est principalement utilisé pour l'enduction de papiers en vue d'induire une activité antimicrobienne. Toutefois, certaines enductions à base de chitosane ont apporté une meilleure résistance à l'eau. Différentes études montrent que le chitosane participe à boucher les pores du papier, ce qui permet de réduire le Cobb. L'association avec des acides gras ou une modification chimique du chitosane participe également à améliorer les propriétés de résistance à l'eau des papiers en augmentant notamment l'hydrophobie de surface [73–77].

### II.1.3 Modification de la rugosité de surface : Travail sur la rugosité et la chimie de surface

L'obtention de surfaces très hydrophobes à superhydrophobes peut être réalisée grâce à l'association d'un matériau possédant une faible énergie de surface et à un contrôle de la rugosité à faible échelle (micro ou nano). En utilisant cette stratégie, plusieurs articles présentent des matériaux possédant une forte hydrophobie par contrôle de la cristallisation d'un composé hydrophobe en surface du matériau [60,61,78]. Toutefois, les cas les plus courants de contrôle de la rugosité de surface s'intéressent à l'utilisation de micro et/ou nanoparticules.

#### II.1.3.1 Utilisation de particules en enduction

Les particules utilisées peuvent être organiques (chitosane [79], cellulose nanocristalline [80], dérivé d'huile végétale [81], cire végétale/animale [82]) ou minérales (cas le plus courant). Dans le cas des particules minérales, celles rencontrées le plus souvent dans la littérature sont la silice [83,84], l'oxyde de zinc [85,86] et le carbonate de calcium [87–89].

La dépose des particules est variée : trempage, pulvérisation, enduction après mélange avec un composé filmogène, dépose couche par couche avec un polymère chargé... [90] Les particules sont ajoutées dans les formulations avec ou sans modification préalable. La modification des particules peut permettre de les rendre moins hydrophile et ce traitement améliore d'autant plus l'hydrophobicité des papiers en surface.

Un procédé en deux étapes a été développé par Hu *et al.* (2010) pour produire un papier superhydrophobe à base de particules de carbonate de calcium précipité (PCC) modifiées et d'un latex de styrène-acrylate (Figure 14). La première étape du procédé consiste à enduire le papier d'un mélange de PCC modifié associé au latex. Dans un second temps, les papiers sont trempés dans une solution de stéarate de potassium puis l'excès de stéarate est enlevé par rinçage à l'eau. Les particules de PCC permettent de réduire l'absorption d'eau jusqu'à 20 % quand elles sont modifiées contre 10 % sans modification préalable. Un traitement de surface, par dépose de stéarate de potassium, apporte une réduction d'absorption d'eau supplémentaire de près de 30 %. L'angle de contact obtenu varie entre 100 et 150° et dépend de la quantité d'acide stéarique et de polymère déposé [87].

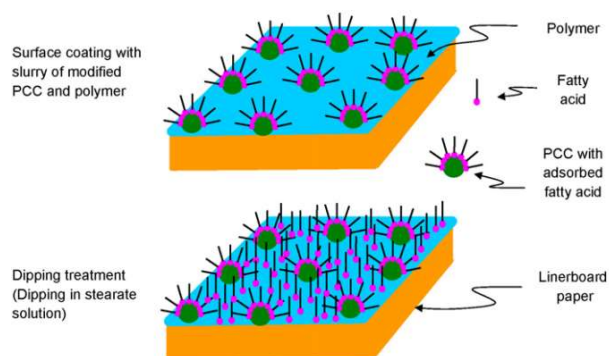


Figure 14 : Développement d'un traitement de surface, en deux étapes, pour apporter de l'hydrophobie à un papier [87].

D'autres polymères pétrosourcés sont aussi utilisés dans des formulations d'enduction de papiers : copolymère styrène-butadiène [91,92], polyacrylate [93], poly(vinylpyrrolidone) [94], polydiméthylsiloxane [95]. Dans un souci de réduire l'empreinte environnementale des enductions, l'utilisation de composés d'origine renouvelable s'est beaucoup accrue ces dernières années [90,96,97]. Les cires d'origine végétale ou animale sont également utilisées [82,98–100]. D'autre part, de récents développements dans le domaine des nanotechnologies permet la dépose d'enductions à base de nanocellulose [80,88,101,102]. Par exemple, une étude de 2018 a comparé une enduction à base d'un copolymère de styrène-butadiène avec une enduction de nanofibrilles de cellulose modifiées. Les propriétés de résistance à l'eau obtenues avec l'enduction de nanofibrilles de cellulose se sont révélées supérieures [102].

#### II.1.3.2 Modification de particules de carbonate de calcium

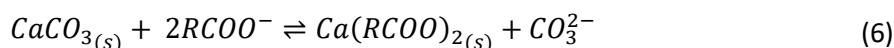
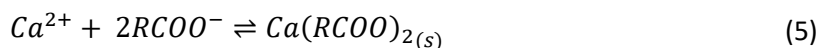
Parmi les nombreuses charges utilisées en papeterie, le carbonate de calcium est de loin la plus employée. À ce titre, la modification de carbonate de calcium est très utilisée et très documentée dans la littérature scientifique.

La modification se réalise à l'aide d'acides gras ou de dérivés d'acides gras [103,104]. Elle s'effectue dans l'eau, dans des solvants organiques (toluène [105], hexane [106], chloroforme [107]...) ou sans solvant [108]. L'hydrophobisation peut aussi s'effectuer en amont de la synthèse des particules de carbonate de calcium [109–111].

L'incidence de plusieurs facteurs sur la modification des particules est décrite dans la suite. Les modifications présentées ici sont effectuées en milieu aqueux car il s'agit de la stratégie utilisée dans ces travaux.

- Effet de la concentration en stéarate

Dans le cas d'une modification en milieu aqueux avec par exemple du stéarate de sodium ( $\text{RCOO}^-$ ), les réactions suivantes se produisent dans le milieu [112] :



Les réactions (4) et (5) ont pour constantes d'équilibre :

$$K_4 = [\text{Ca}^{2+}]_{eq}[\text{CO}_3^{2-}]_{eq} = 2,8 \times 10^{-9} \text{ et } K_5 = [\text{Ca}^{2+}]_{eq}[\text{RCOO}^-]_{eq}^2 = 1,36 \times 10^{-9}$$

La supersaturation,  $S$ , est définie par la formule :

$$S = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eq}[\text{RCOO}^-]^2}{[\text{Ca}^{2+}]_{eq}[\text{RCOO}^-]_{eq}^2} = \frac{[\text{RCOO}^-]^2}{[\text{RCOO}^-]_{eq}^2} \quad (7)$$

Si  $S$  est plus petite que 1, le stéarate réagit avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , il se forme les espèces  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)(\text{RCOO})$  et  $>\text{Ca}(\text{RCOO})$  avec  $>\text{Ca}^1$ , l'ion calcium à la surface des particules. Si  $S$  est égal à 1, les réactions (5) et (6) se produisent à l'interface solide/liquide. Si  $S$  est supérieur à 1, l'espèce  $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$  se forme dans l'eau puis précipite à la surface des particules car elle est insoluble [112].

L'adsorption peut être décrite par un équilibre thermodynamique, l'énergie libre de la réaction d'adsorption,  $\Delta G_{ads}^0$ , est dépendante de trois facteurs :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{chem}^0 + \Delta G_{hyd}^0 - \Delta G_{solv}^0 \quad (8)$$

Avec  $\Delta G_{ads}^0$  l'énergie totale d'adsorption ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta G_{chem}^0$  l'énergie de chemisorption ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta G_{hyd}^0$  l'énergie de liaison hydrophobe ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $\Delta G_{solv}^0$  l'énergie de solvatation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Trois régions sont observées dans les courbes d'adsorption en fonction des concentrations d'acides gras en solution (Figure 15) :

- Région 1 (faibles concentrations) : l'adsorption est principalement contrôlée par les interactions entre les sites cationiques et les acides gras. Les chaînes s'organisent de manière aléatoire à la surface [113].
- Région 2 : il y a des interactions hydrophobes entre les chaînes conduisant à la formation d'hémimicelles à la concentration hémimicellaire critique. Petit à petit, les chaînes s'arrangent de manière perpendiculaire à la surface.

<sup>1</sup> Le symbole « > » représente le site d'adsorption en surface de la particule.

– Région 3 (hautes concentrations) : la surface devient saturée par les acides gras, une monocouche s'est formée avec une molécule d'acide gras pour un ion calcium. L'excès d'acide gras s'organise en multicouches [114].

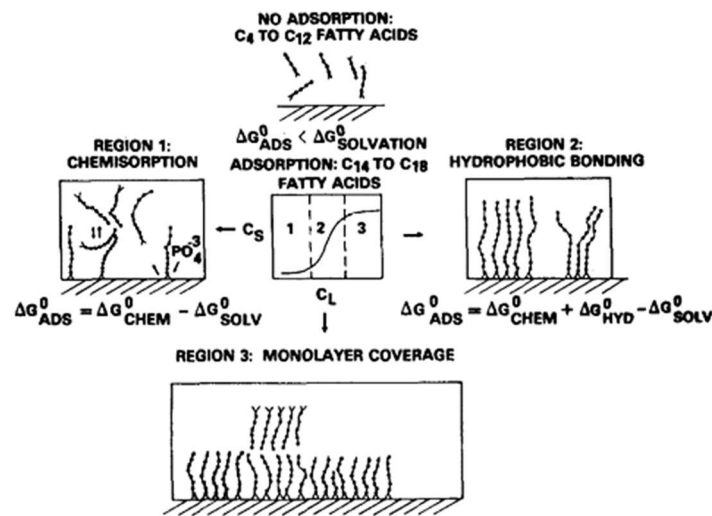


FIG. 13. Fatty acid adsorption model.

Figure 15 : Modèle d'adsorption des acides gras [114].

La quantité d'acide gras nécessaire pour former une monocouche est dépendante de la surface spécifique des particules qui est mesurée par adsorption d'azote selon le modèle BET. En tenant compte de la densité d'ions Ca<sup>2+</sup> à la surface de la calcite, calculée à environ  $5,05 \pm 0,35$  ions/nm<sup>2</sup>, les estimations varient en général entre 0,5 et 4 % pour l'acide stéarique [112,115]. La mise en évidence d'une monocouche peut se faire par mesure calorimétrie différentielle à balayage, XPS, diffraction des rayons X aux petits angles ( $2\theta < 10^\circ$ ), mesure d'énergie de surface par chromatographie en phase inverse [113]...

- Effet de la longueur de chaîne

L'adsorption d'acides gras est dépendante de la longueur des chaînes carbonées. L'adsorption de chaînes courtes (inférieures à 12 carbones) est très faible contrairement aux chaînes supérieures à 12 carbones. L'adsorption devient forte et irréversible en accord avec la règle de Traube qui stipule que les interactions deviennent plus fortes à chaque carbone supplémentaire présent dans la chaîne aliphatique [114,116].

- Effet du pH

Le pH influence aussi l'adsorption des acides gras. L'adsorption d'acide stéarique sur la calcite a été étudiée pour des pH entre 3 et 10. À haut pH, une couche épaisse est observée. L'hypothèse retenue

par Gomari *et al.* (2006) est que l'acide stéarique est sous forme carboxylate et peut plus facilement s'associer avec le calcium présent dans la couche de Stern ; il adhère donc moins à la surface de la calcite. À bas pH, une fine couche se forme, très difficile à enlever à l'aide de solvants organiques. Cet effet est associé à une décarbonatation en milieu acide qui réduit la quantité de  $\text{CO}_3^{2-}$  à la surface de la calcite, ce qui augmente la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  disponible pour former des liaisons avec le stéarate [116].

De manière générale, il est montré que le stéarate s'adsorbe à la surface du carbonate de calcium selon deux voies : (i) une monocouche chimisorbée sous la forme  $>\text{Ca}(\text{RCOO})$  et une ou plusieurs couches physisorbées de stéarate de calcium ( $\text{CaSt}_2$ ). La ou les couche(s) physisorbée(s) ne sont que faiblement attachée(s) à la surface. Le modèle développé par Shi (2011) montre que la couche physisorbée n'est pas figée et peut se réorganiser sous l'effet d'un séchage et d'une activation thermique (Figure 16) [117]. La présence de ces deux types de couches pourrait expliquer le comportement observé à haut pH.

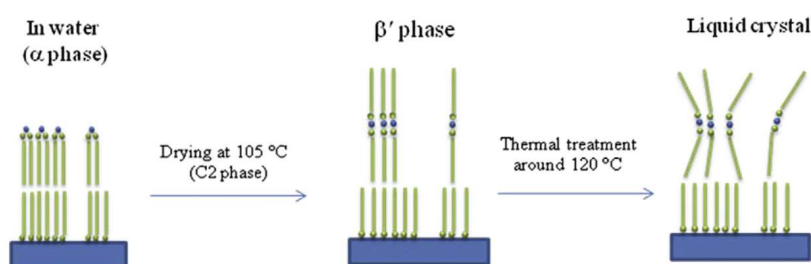


Figure 16 : Réorganisation des couches de stéarate de calcium sous l'effet du séchage [117].

## II.2 Modification dans la masse des fibres de cellulose

Dans le domaine papetier, la modification des fibres de cellulose pour les rendre moins hydrophiles (« collage ») se réalise à l'échelle industrielle en milieu aqueux par ajout de molécules amphiphiles. La partie hydrophile interagit avec les fibres de cellulose par interactions électrostatiques ou par réaction sur les groupements hydroxyles (principalement). La partie hydrophobe est tournée vers l'extérieur et empêche les interactions des fibres avec l'eau.

Plusieurs critères ont été définis pour obtenir un agent de collage efficace [118] :

- il doit bien se disperser dans la suspension fibreuse et à la surface des fibres
- il doit rester réactif jusqu'à l'étape du procédé où il pourra réagir avec les fibres
- il comprend un groupement hydrophobe, comme une longue chaîne alkyle
- il doit être « ancré » et orienté pour être efficace



Les premiers critères prennent en compte l'utilisation de l'agent de collage dans le procédé papetier. Dans ce but, les agents de collage sont principalement formulés en émulsion aqueuse et stabilisés à l'aide d'amidon cationique qui peut interagir de manière électrostatique avec les fibres de cellulose (chargées négativement). Les agents de collage réagiront avec la cellulose sous l'effet de la chaleur et après un certain délai. Au cours du procédé papetier, la présence d'eau liquide réduit l'étalement des agents de collage à la surface des fibres. Le collage peut aussi évoluer après séchage du papier. Toutefois, les propriétés barrières à la vapeur d'eau, la variation dimensionnelle des fibres ou les propriétés mécaniques d'un papier humidifié ne seront que peu affectées par le collage [118].

Les autres critères donnent des indications sur la structure de l'agent de collage. La présence d'une partie très hydrophobe est nécessaire pour empêcher les interactions directes entre les fibres et l'eau. Bien que les mécanismes précis d'interactions entre les fibres et les agents de collage soient encore en débat, le concept d'ancrage et d'orientation des agents de collage à la surface des fibres est considéré comme fondamental pour expliquer l'efficacité des agents de collage.

Le terme d'« ancrage » signifie que les molécules doivent rester liées par une liaison covalente ou ionique à la surface des fibres de cellulose, pour ne pas migrer après collage quand la surface des fibres vient en contact avec de l'eau liquide. Par exemple, la paraffine, constituée de longues chaînes alkyles et possédant une faible énergie de surface n'est pas efficace pour cette raison, car elle peut migrer. De plus, il ne faut pas qu'il y ait de diffusion à l'intérieur des fibres pour garder une efficacité en surface. L'orientation stipule que les parties hydrophobes des molécules doivent être tournées vers l'extérieur des fibres.

Généralement, trois grandes familles de molécules sont utilisées pour le collage interne et leur utilisation dépend du pH. Les papiers produits en milieu acide sont collés par de l'acide abiétique et ses dérivés. En milieu neutre et alcalin, ce sont l'anhydride succinique d'alkényle (ASA) et l'alkyle cétène dimère (AKD) qui sont utilisés (Figure 17).

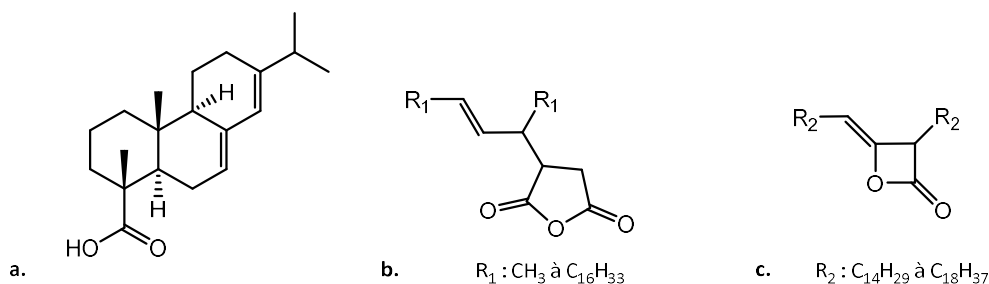


Figure 17 : Agents de collage couramment utilisés en milieu neutre.  
a. Acide abiétique, b. Alkényl succinic anhydride (ASA), c. Alkyl ketene dimer (AKD).

Actuellement, le collage en milieu neutre à alcalin reste le plus plébiscité car il permet de pouvoir utiliser du carbonate de calcium, une charge bon marché. Il produit également des papiers qui se dégradent moins facilement au cours du temps.

### **II.2.1 Modification chimique des fibres de cellulose**

Comme détaillé sur le schéma de la Figure 4, l'unité UAG de la cellulose possède trois groupements hydroxyles : un alcool primaire (en C<sub>6</sub>) et deux alcools secondaires (en C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>). La modification chimique des fibres de cellulose interviendra le plus souvent par modification de ces groupements hydroxyles. Leur nucléophilie est différente avec par ordre de réactivité croissante : C<sub>3</sub> < C<sub>2</sub> < C<sub>6</sub>. Il est théoriquement possible de réaliser des réactions donnant différents degrés de substitution. Cependant, à l'échelle macroscopique, les phases cristallines de la cellulose sont moins accessibles que les phases amorphes, ce qui a pour conséquence principale l'obtention d'une cellulose modifiée de manière hétérogène [119,120].

#### *II.2.1.1 Stratégie d'hydrophobisation des fibres par des agents de collage*

##### *(1) Collage traditionnel par l'ASA*

L'ASA est un agent de collage qui a été utilisé dès les années 1960. Il est obtenu par réaction de l'anhydride maléique avec des chaînes linéaires de polyoléfines de 16 à 22 atomes de carbone. La réactivité de l'ASA est dépendante des chaînes d'alcènes greffées ; elle augmenterait avec la présence d'insaturations à proximité de l'anhydride. Afin de disperser l'ASA en milieu aqueux, il est émulsifié en présence d'amidon cationique. Comme l'ASA est instable, il ne peut être stocké et doit être préparé directement sur le site de la papeterie à l'aide d'un équipement permettant son émulsification. Théoriquement, il est possible d'utiliser cet agent de collage sur une plage de pH entre 5 et 10, mais bien souvent le degré de collage optimal est obtenu pour un pH entre 7,5 et 8,4. L'ASA est généralement ajouté à hauteur de 0,1 à 0,2 % de matière sèche [5,118].

La cellulose réagit avec l'ASA en formant une liaison ester au cours du séchage (Figure 18). Cette réaction est catalysée par une activation thermique pendant le séchage. Après le passage dans la pré-sècherie, il est estimé que la quasi-totalité de l'ASA a réagi. L'hydrolyse de l'anhydride est une réaction secondaire réduisant l'efficacité du collage. Après hydrolyse, des sels de calcium ou magnésium peuvent se former. Ces sels ne se répartissent pas de manière uniforme sur les fibres et leur efficacité pour apporter de l'hydrophobie aux fibres s'en trouve réduite. Par ailleurs, souvent les sels métalliques se déposent et encrassent les équipements de la machine à papier. Pour limiter cette hydrolyse, l'ASA est ajouté le plus tard possible aux fibres, après une dilution importante de la pâte à papier [5,118].

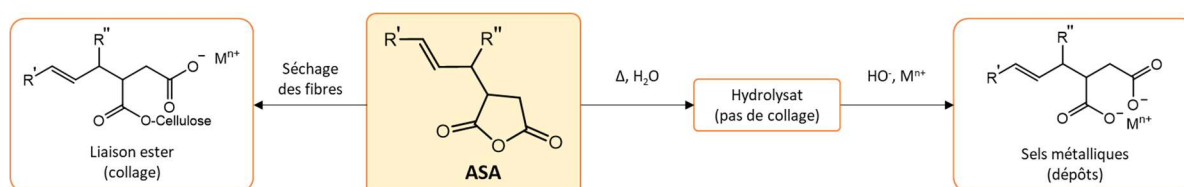


Figure 18 : Principales réactions durant le collage avec l'ASA, adapté de la référence [118].

## (2) Collage traditionnel par l'AKD

L'AKD est un dérivé de lactone obtenu par dimérisation du chlorure de stéaroyl. Comme l'ASA, il est aussi formulé en émulsion et stabilisé par de l'amidon cationique. Cependant, l'AKD étant moins réactif, il peut être stocké et n'a pas besoin d'être préparé directement sur le site de la papeterie. Il est nécessaire de sursécher le papier en augmentant la température de séchage dans la pré-sècherie. Le surséchage est réalisé pour s'assurer que la réaction d'ouverture de la lactone est totale, ce qui améliore le collage. Le collage final est obtenu après plusieurs jours. L'AKD réagit avec les groupements hydroxyles de la cellulose pour donner des liaisons  $\beta$ -cétosters (Figure 19) [5,118].

Il peut être utilisé pour des papiers produits à des pH entre 7 et 10 et est ajouté entre 0,05 et 0,1 % de matière sèche [5,121]. Le meilleur collage est obtenu à pH 8 [121]. Il a été montré qu'un collage efficace pouvait être obtenu avec des quantités très faibles d'AKD lié par des liaisons covalentes à la cellulose (entre 0,006 et 0,07 %). Plusieurs études montrent que le mécanisme de collage de la cellulose avec l'AKD n'est pas aussi trivial que dans le cas de l'ASA. Par exemple, par rapport à l'ASA, plus d'espèces sont générées au cours du collage à l'AKD (Figure 19).

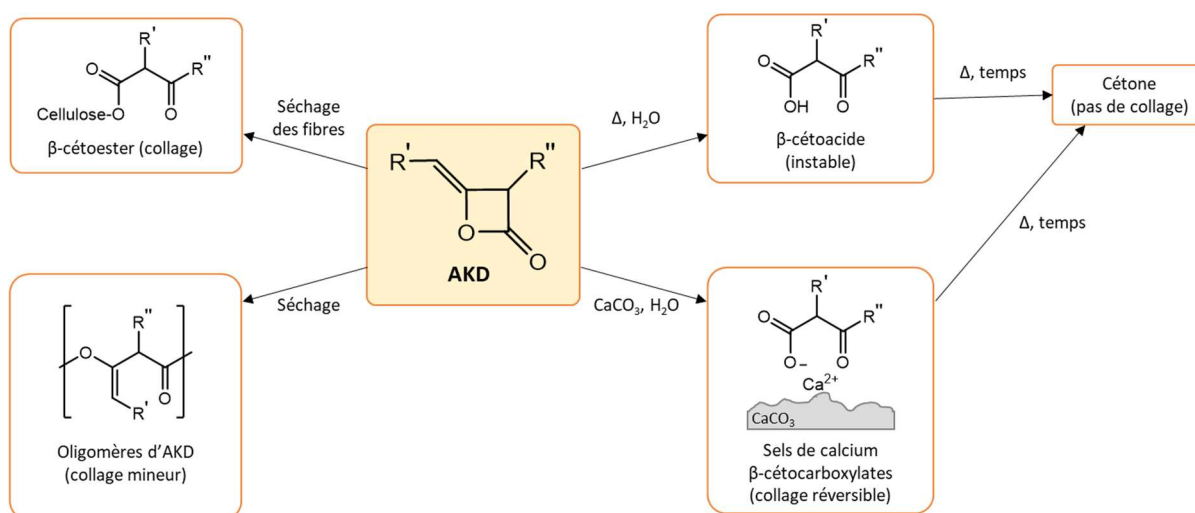


Figure 19 : Principales réactions durant le collage avec l'AKD, adapté de la référence [118].

Les dernières études montrent que le collage par l'AKD se réalise en plusieurs étapes [20,122] :

- Rétention des particules d'AKD à la surface des fibres.
- Étalement de l'AKD sur les fibres durant le séchage. Le mécanisme est décomposé en deux étapes de mouillage dépendantes des procédés d'obtention des fibres : (i) apparition d'un équilibre entre les forces interfaciales et visqueuses, (ii) déplacement de l'équilibre par hydrolyse des vapeurs d'AKD physiquement absorbées.
- Réaction chimique de l'AKD avec les fibres et réarrangement de la molécule.

Le déroulement de la seconde étape reste en discussion : une hypothèse met en avant que le point de fusion de l'AKD étant proche de 50°C, il se redistribue à la surface des fibres au travers des capillaires. Par la suite, un film se forme et s'étale par autophobicité [122].

À la difficulté de comprendre le mécanisme exact du collage par l'AKD, se superposent les interactions entre l'AKD et les charges et additifs utilisés dans le papier. Par exemple, l'AKD non lié migre au cours du temps dans le papier, cette migration peut être limitée par la présence de PCC [20]. L'AKD est aussi plus efficace en présence d'amidon cationique ou de polyamidoamine épichlorhydrine (PAE) car il réagit avec ces molécules. Ces additifs étant retenus sur les fibres, l'AKD le sera aussi.

### (3) Développement d'autres agents de collage

L'ASA est plébiscité, au détriment de l'AKD car il est moins cher et le degré de collage optimal est obtenu très rapidement après production du papier [123]. Afin d'élargir la gamme des agents de collage, plusieurs études se sont intéressées à en développer de nouveaux et à étudier leur réactivité. Les travaux de Mobley en 2018 présentent la synthèse de plusieurs N-alkylmaléimides et de dérivés d'anhydrides succiniques à base d'anthracène. Les molécules synthétisées permettent de réduire l'absorption d'eau des papiers grâce à la présence de groupements fortement hydrophobes. Cependant, la réactivité des agents de collage obtenus est insuffisante en milieu aqueux à température ambiante pour l'obtention de performances équivalentes à l'ASA commercial [124].

La synthèse d'agents de collage en utilisant des composés biosourcés fait aussi partie des préoccupations actuelles. Lackinger *et al.* (2011) ont publié une série d'articles étudiant la synthèse et les performances d'huiles végétales maléatées *via* une réaction de maléation entre une huile végétale insaturée et l'acide maléique (Figure 20). Les dérivés d'huiles végétales présentant de grandes quantités d'acide oléique se sont révélés les plus intéressants pour le collage avec des performances équivalentes à l'ASA (Cobb<sub>60</sub> proche des 28 g.m<sup>-2</sup>). De plus, l'agent de collage sélectionné pour la suite des études est plus stable en milieu aqueux et facilement émulsifiable [125–130].

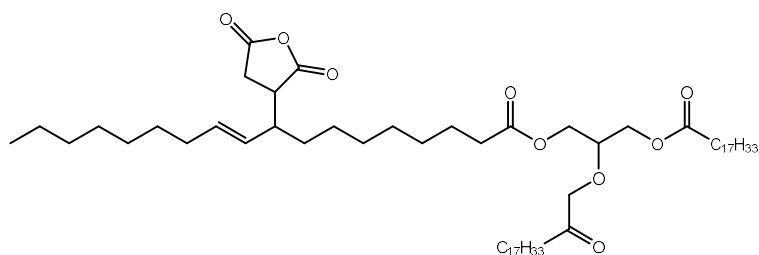


Figure 20 : Triglycéride malaté (triolate) d'après [128].

### II.2.1.2 Hydrophobisation des fibres de cellulose par fonctionnalisation chimique

De manière complémentaire à l'utilisation d'agents de collage traditionnels, les fibres de cellulose peuvent être modifiées au moyen de différentes réactions chimiques. Les réactions les plus courantes sont l'estérification, la transestérification, l'éthérisation et la silylation (Figure 21).

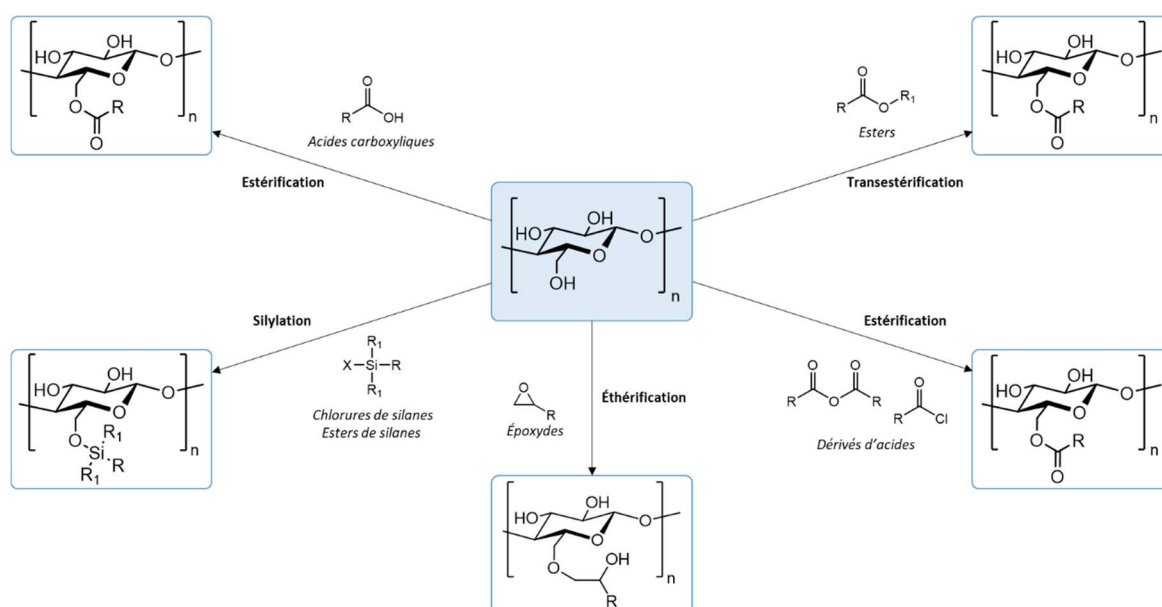


Figure 21 : Principales réactions de fonctionnalisation en une étape pouvant avoir lieu sur les groupes hydroxyles de la cellulose.

#### ▪ Estérification

L'estérification est une méthode très répandue pour la fonctionnalisation de la cellulose. L'estérification fait intervenir un acide carboxylique ou un dérivé d'acide qui réagissent avec les fonctions hydroxyles de la cellulose.

Pour améliorer les rendements d'estérification et la vitesse de réaction, il est courant d'activer l'acide en le transformant en dérivé d'acide (anhydride, halogénure d'acide...), d'activer la cellulose ou d'utiliser des catalyseurs. La cellulose peut être activée en présence de chlorure de tosyloxy dans la pyridine en conditions hétérogènes [131]. Le greffage d'acides gras est facilité dans les conditions

d'estérification de Steglich avec l'utilisation d'un agent de couplage (DCC) et un catalyseur (DMAP). Cette réaction se déroule à température ambiante dans du dichlorométhane anhydre [132]. La réaction d'estérification est aussi catalysée en présence d'acide [133].

L'utilisation de dérivés d'acides permet d'améliorer les rendements d'estérification par activation de l'acide carboxylique. Les chlorures d'acides sont beaucoup employés dans la littérature, cependant ils requièrent l'utilisation de solvants anhydres (toluène, DMF) car ils réagissent avec l'eau [134]. La libération d'acide chlorhydrique en sous-produit pose un problème car il peut dégrader la cellulose. Pour catalyser la réaction en déplaçant l'équilibre et contrôler la libération de HCl, une base comme la pyridine peut être ajoutée [135].

- Transestérification

La réaction de transestérification est employée avec différents esters. Les huiles végétales peuvent réagir en milieu hétérogène avec la cellulose par activation thermique [136]. Les esters d'acides gras sont souvent sous forme d'esters de méthyle [137] ou d'esters de vinyles [138,139]. Les conditions de réactions ne sont pas aussi restrictives que pour les dérivés d'acides. Les réactions en milieu homogène peuvent être rendues possible par le choix de solvants pouvant solubiliser la cellulose. Récemment, la transestérification de la cellulose avec de l'huile de tournesol a été réalisée par solubilisation de la cellulose dans un système CO<sub>2</sub> supercritique-DMSO en présence d'une base [140]. Un système DMSO-liquide ionique permet aussi la solubilisation de cellulose microcristalline à chaud [120].

- Silylation

La silylation se fait par réaction avec un chlorure de silane ou un ester de silane. La présence de chaînes alkyles plus ou moins longues, la présence d'atomes de fluor ainsi que le degré de substitution permettent de contrôler l'hydrophobie apportée à la cellulose [141]. Dans un article de 2011, le test de Stöckigt montre qu'une goutte d'eau s'absorbe entre 4 et 8 min. Dans le cas d'un papier non traité, une absorption directe est observée. De plus, les angles de contact obtenus sont supérieurs à 120° [142].

- Éthérification

La formation d'une liaison éther se fait généralement en mettant en présence une fonction hydroxyle avec un dérivé halogéné par une synthèse de Williamson ou par réaction d'une fonction hydroxyle

avec un époxyde. La synthèse de Williamson est principalement utilisée pour produire de la carboxyméthylcellulose à partir de monochloroacétate de sodium en présence de soude [9,143].

L'éthérisation avec un époxyde est particulièrement utilisée dans l'industrie papetière pour greffer des polymères qui renforcent les propriétés mécaniques des papiers [10]. L'utilisation de cette réaction pour rendre plus hydrophobe la cellulose est rapportée dans les travaux de Shang en 2010 [144]. La réaction est souvent catalysée par activation thermique durant le séchage des papiers.

- Autres greffages

Parmi les autres greffages possibles, la cellulose peut être modifiée par réaction avec des isocyanates [145] et des polymères. Pour la modification par des polymères, soit les polymères sont greffés sur la cellulose (grafting onto) [146,147], soit le polymère est synthétisé à partir de monomères greffés sur la cellulose (grafting from) [148,149].

## II.2.2 Modification physico-chimique des fibres de cellulose

Comme développé dans la partie «1.2 Interactions eau-cellulose » (p 26), les fibres de cellulose sont chargées négativement en surface. La modification des fibres de cellulose par voie physico-chimique aura souvent comme stratégie de favoriser les interactions électrostatiques avec des composés cationiques. La modification des fibres peut se faire soit directement par interaction des fibres avec le composé cationique, soit en utilisant un composé intermédiaire (ion métallique ou composé minéral) avec lequel le composé hydrophobe interagit. Les techniques de modifications sont extrêmement diverses ; elles sont présentées dans la suite.

### II.2.2.1 Collage traditionnel par l'acide abiétique

L'acide abiétique est l'un des premiers agents de collage utilisé à grande échelle. L'utilisation de l'acide abiétique remonte à 1804. L'acide abiétique est extrait de la résine de colophane ou de la tall oil, tous deux issus de l'exploitation des conifères. L'acide abiétique fait partie des agents de collage ne réagissant pas directement avec la cellulose, il est utilisé en milieu acide (pH entre 4 et 6,5) en présence de sels d'aluminium ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ) avec lesquels il peut précipiter sur les fibres.

L'acide abiétique peut être utilisé sous forme d'acide (en émulsion) ou de sel de sodium (abiétate de sodium). L'utilisation du sel permet une bonne dispersion en milieu aqueux et de bonnes interactions avec les cations, ce qui améliore son adhésion sur la fibre. Sous forme chargée, il peut être utilisé à

pH 4-5 avec du sulfate d'aluminium ou du chlorure de polyaluminium (PAC). Le complexe se forme lors de la préparation des pâtes, sa distribution et sa rétention le long des fibres sont affectées par la dureté de l'eau. Dans le cas de l'acide, le complexe ne se forme pas lors de la préparation des pâtes, mais durant le séchage dans la pré-sécherie.

À partir des années 50, la modification de l'acide abiétique par de l'anhydride maléique ou de l'acide fumarique *via* une réaction de Diels-Alder a permis d'augmenter sa réactivité (opération dite de « fortification »). L'acide abiétique et ses dérivés sont utilisés en papeterie sous forme d'émulsions ou de microparticules [50,118,150].

Le collage obtenu avec la colophane sera cependant moindre qu'avec l'ASA et AKD. Le ratio optimal entre l'acide abiétique et le sulfate d'aluminium est proche de 1. L'acide abiétique est utilisé à hauteur de 0,2 à 1 % par rapport à la matière sèche [5].

#### *II.2.2.2 Autres stratégies utilisées pour réduire l'hydrophilie des fibres de cellulose*

- Collage par des acides gras

En se basant sur le même principe que le collage à l'acide abiétique, les sels d'aluminium peuvent être utilisés avec des acides gras. En comparant l'influence de plusieurs acides gras, l'équipe de Rom (2007) a montré que les angles de contact les plus importants sont obtenus avec du stéarate de sodium (> 110°) [151].

- Adsorption de polymères

L'utilisation de polymères synthétiques cationiques pour le collage interne a été étudiée dans les années 2000 par Yang et Deng (Figure 22 a.). Après la synthèse radicalaire d'un copolymère de styrène avec du chlorure de (vinylbenzyl)triméthylammonium, le polymère est dispersé sous forme colloïdale dans l'eau. Ses charges cationiques lui permettent d'interagir avec les fonctions carboxyliques en surface des fibres de cellulose. L'efficacité du collage est dépendante du pH du milieu et de la température de séchage [152].



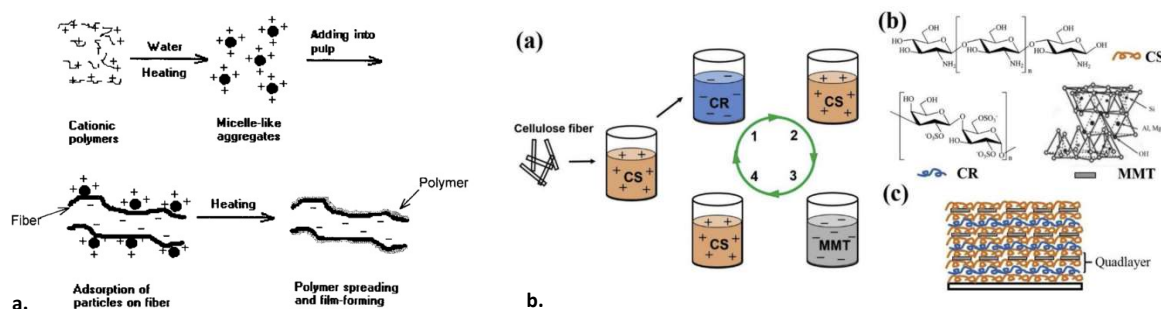


Figure 22 : Différentes stratégies d'adsorption de polymères sur les fibres de cellulose.  
 a. Collage interne par interaction électrostatique avec un copolymère cationique [152],  
 b. Structure composite obtenue par dépose couche par couche de polymères et minéraux chargés [153].  
 CS : Chitosane, CR : λ-Carragénane, MMT : Montmorillonite.

Dans le contexte du développement de structures superhydrophobes, la microrugosité à l'échelle nanométrique peut être obtenue par dépose couche par couche de polymères chargés suivie par un traitement hydrophobe [153,154] (Figure 22, **b.**).

- Combinaison d'un composé minéral avec un composé organique

Dans une autre étude, le talc, naturellement hydrophobe, a été utilisé pour réduire l'hydrophilie des fibres. Comme le talc n'adhère pas naturellement aux fibres, il est d'abord modifié en présence d'anhydride phtalique. Sa modification permet d'orienter le talc perpendiculairement aux fibres [155] (Figure 23 **a.**).

Une étude modifie en deux étapes les fibres : ajout de particules de silice, puis ajout d'un sel de stéarate permettant l'obtention d'un papier superhydrophobe avec des angles de contact supérieurs à 150° [156] (Figure 23 **b.**).

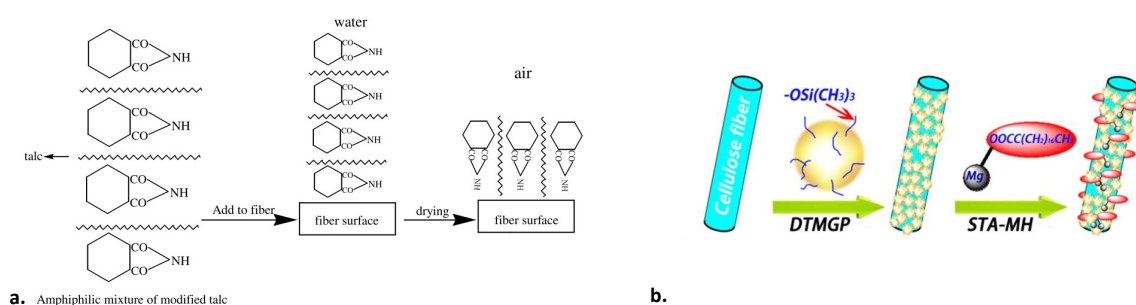


Figure 23 : Modification des fibres de cellulose par association avec des minéraux.  
 a. en présence de talc modifié [155], b. en présence de particules de silice et d'un sel de stéarate [156].  
 DTMGP : Dopamine-silica trimethylsilyl modified gel powder, STA-MH : Stearic acid modified Mg(OH)<sub>2</sub>.

- Hybridation

D'autres études se sont intéressées à utiliser des interactions physico-chimiques pour l'ancrage de composés hydrophobes sur les fibres par hybridation. L'hybridation est définie comme l'association

d'un composé organique en contact avec un composé minéral, lui-même en contact avec les fibres. Il n'y a donc pas de contact direct entre le composé organique et les fibres car les composés minéraux sont synthétisés *in situ* à la surface des fibres (Figure 24). Les fibres produites peuvent ainsi devenir hydrophobes.

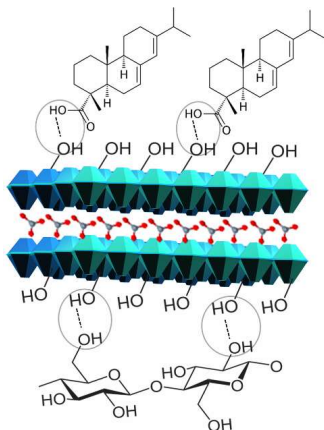


Figure 24 : Structure composite de fibres hybridées avec des hydroxydes doubles lamellaires et de l'acide abiétique [157]

L'adsorption de composés organiques (souvent de l'acide stéarique) à la surface des minéraux a lieu grâce aux interactions électrostatiques ou hydrophobes avec la surface des minéraux, à l'interface solide-liquide. Les fibres de cellulose sont généralement modifiées en plusieurs étapes avec des procédures de lavage pour enlever les composés n'ayant pas interagi.

La synthèse de composés minéraux à la surface des fibres permet d'apporter de la rugosité aux fibres. Les minéraux pouvant être synthétisés sur les fibres sont variés : dioxyde de titane [158], silice [159], nickel [160], hydroxydes doubles lamellaires [157,161], carbonate de calcium [162–166], carbonate de magnésium [167]...

Les structures composites à base de carbonate de calcium sont les plus étudiées. La synthèse a lieu dans l'eau. Généralement les fibres sont saturées par un sel de calcium (chlorure de calcium ou hydroxyde de calcium) puis est introduit un sel de carbonate (carbonate de sodium, carbonate de diméthyle...) ou du dioxyde de carbone. Après précipitation des particules de carbonate de calcium (PCC), les fibres sont filtrées et lavées ou utilisées directement pour produire du papier. La structure cristallographique des PCC obtenus correspond généralement à de la calcite et la morphologie des cristaux est rhomboédrique bien que d'autres formes puissent être observées (Figure 25) [162,165].

Dans l'industrie papetière, la précipitation des PCC sur les fibres permet de mieux retenir le carbonate de calcium dans le papier. Les propriétés optiques des papiers sont meilleures (augmentation de l'opacité et de la blancheur). Cependant, la résistance mécanique des papiers est plus faible car les minéraux à la surface des fibres réduisent les liaisons interfibrilles [164–166].

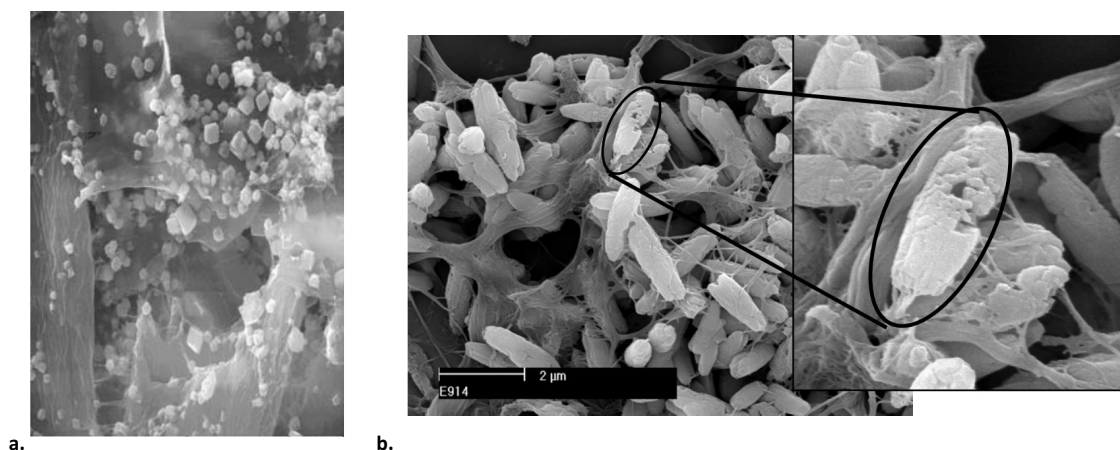


Figure 25 : Morphologie des PCC in situ pouvant être produits sur les fibres.  
 a. Structure rhomboédrique [165], b. Structure type scalénoèdre [162].

### III. Contamination fongique des papiers

#### III.1 La contamination fongique des papiers

Les objets en cellulose (livres, papiers...) de la vie courante peuvent être biologiquement dégradés sous différentes conditions par des microorganismes biodétériorogènes. Les biodétériorogènes sont des organismes saprophytes (capables de détériorer la matière organique), qui peuvent utiliser le substrat sur lequel ils se déposent afin de maintenir leur croissance et leur fonction reproductive [36]. Leur développement est favorisé dans de fortes conditions d'humidité ( $a_w > 0,6$ ), des températures supérieures à 20°C et une mauvaise circulation d'air [168]. Comme présenté dans la partie « 1.2 Interactions eau-cellulose » (p 26), l'eau contenue dans les fibres de cellulose est répartie entre l'eau liée et l'eau libre. Ces dernières ne possèdent pas la même activité et donc disponibilité. Seule l'eau libre, présente dans les capillaires de diamètre supérieur à 30 µm, possède une activité pouvant être au-dessus de 0,65-0,70, qui est requise pour la biodégradation de la cellulose [36]. Les bactéries et champignons sont les principaux microorganismes qui détériorent le papier. Ils appartiennent à la catégorie des espèces cellulotiques (dégradation spécifique de la cellulose) et non-cellulotiques (dégradation non spécifique de la cellulose). Les dommages les plus importants sont causés par les champignons ; la plupart sont classés parmi les *Deuteromycètes* comme par exemple *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Trichoderma* ou *Rhizopus*.

La croissance des microorganismes sur le papier provoque tout d'abord une décoloration avec l'apparition de taches de diverses couleurs, formes ou tailles. Ces taches sont causées par la présence de mycélium coloré, de spores fongiques ou à la production d'exopigments. Le processus de décoloration le plus connu est appelé « foxing » (Figure 26). Le foxing est caractérisé par des taches

isolées, de petites tailles, souvent circulaires, de couleur marron, marron rouille ou jaune [169]. L'étude de ces décolorations met en évidence la participation de plusieurs facteurs. Actuellement, deux modèles microbiologiques se confrontent sur l'origine de la coloration pendant la dégradation. Le modèle biotique, mettant en relation les interactions du vivant sur le vivant : (i) sécrétion de colorants phénoliques par les filaments du mycélium, (ii) réaction des produits de dégradation de la cellulose avec les acides aminés présents dans le mycélium conduisant à des réactions de Maillard, (iii) auto-oxydation de lipides d'origine fongique. Le second modèle est le modèle abiotique, mettant en relation les interactions du non vivant sur le vivant : (i) oxydation de composés ferreux présents dans le papier, (ii) réactions avec les additifs ajoutés pendant la production du papier ou avec des composés ferreux issus des machines à papier. Le modèle abiotique n'a cependant pas été observé sur toutes les taches de foxing. Depuis les années 2000, l'hypothèse d'une oxydation de la cellulose est également proposée [170].



*Figure 26 : Exemple de taches de foxing sur un papier [170].*

La contamination fongique d'un papier se produit généralement suite à la dépose à sa surface de spores fongiques dispersées dans l'air. Si les conditions environnementales sont réunies (humidité et température), les spores germent et produisent des hyphes. Dans le cas contraire, elles peuvent rester en phase de latence pendant plusieurs années. Lors de la germination, les hyphes grandissent pour former un microenvironnement propice au développement fongique. Pendant les étapes de croissance et de développement, la cellulose est dégradée par des mécanismes enzymatiques et non enzymatiques. La cellulose est dépolymérisée par trois familles d'enzymes : les endoglucanases, les exoglucanases (avec notamment les cellobiohydrolases) et les  $\beta$ -glucosidases. Les endoglucanases sont des enzymes qui coupent les chaînes de cellulose dans les régions amorphes. Les exoglucanases (plus particulièrement les cellobiohydrolases) hydrolysent les bouts de chaîne en unités cellobiose. Par la suite, les  $\beta$ -glucosidases produisent du glucose à partir d'unités cellobiose [12]. Les dégradations non enzymatiques de la cellulose sont causées par les métabolites de certains champignons. Par exemple, la dégradation non enzymatique est causée par des cycles d'oxydation avec des dérivés de quinones et des réactions de Fenton à l'aide de dérivés de glycopeptides [171]. Les champignons dégradent

également les charges et les additifs présents dans le papier qui peuvent être riches en minéraux, sucres et protéines [36].

Les traitements antifongiques sont souvent utilisés dans un contexte de conservation d'archives historiques, avec une approche plus curative que préventive. Un traitement antifongique doit posséder un spectre d'activité large, avoir une bonne stabilité chimique, un faible coût, ne pas être toxique pour l'homme et ne doit pas dégrader le matériau traité [168].

Dans le cas d'une approche curative, des traitements physiques ou chimiques sont appliqués. Les traitements physiques comprennent le séchage, la lyophilisation, l'exposition à un rayonnement gamma ou ultraviolet, à un courant à haute fréquence, à de hautes températures (> 100°C) ou de basses températures (4°C) ou encore à un environnement faiblement oxygéné. Cependant, ces traitements peuvent dégrader les papiers : déformation physique, réduction de la résistance mécanique, du pH, du degré de polymérisation de la cellulose, jaunissement... [168]

Ces traitements chimiques agissent notamment par interactions ciblées de l'agent antifongique avec la paroi cellulaire ou les enzymes nécessaires au fonctionnement du microorganisme. Les composés chimiques possédant une action spécifique sur la paroi cellulaire peuvent être : des alcools, des phénols, des acides, des salicylanilides, des carbanilides, des ammoniums quaternaires ou des biguanides... L'inactivation chimique des enzymes est plus efficace si les composés utilisés sont très électrophiles : aldéhydes, composés organométalliques, composés possédant un groupement vinyle en position  $\alpha$  ou  $\beta$  d'un groupement très électronégatif... Parmi les agents antifongiques les plus souvent utilisés, on trouve le propionate de calcium, le dichlorophène, l'éthanol, les parabènes, l'oxyde d'éthylène, le formol ou encore le thymol [168].

Plusieurs études se sont intéressées à l'utilisation de composés bioactifs et biosourcés. En 2018, Ariafar *et al.* ont associé des nanoparticules de dioxyde de titane et de chitosane pour lutter contre *Aspergillus niger* et *Aspergillus flavus* [172]. D'autres composés antifongiques sont également associés à des polysaccharides : gomme de gellane/sels de calcium/nanoparticules de TiO<sub>2</sub> [173], gomme de guar fonctionnalisée avec du propionate de calcium [174]...

Le chitosane étant un biopolymère connu pour ses propriétés bioactives [175–178], son utilisation en tant qu'agent antifongique est détaillée par la suite.

## III.2 Le chitosane : un agent antifongique

### III.2.1 Structure du chitosane

Le chitosane est obtenu par un traitement alcalin de la chitine, un biopolymère présent dans les exosquelettes de crustacés, d'insectes et les membranes de certaines algues et champignons [179]. La chitine est un des polysaccharides les plus abondants sur terre. Sa structure chimique est composée d'unités N-acétylglucosamine et glucosamine liées entre elles par une liaison  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) dont la proportion relative est donnée par le degré de déacétylation (Figure 27). Pour le chitosane, le degré de déacétylation est généralement compris entre 50 et 90 % [180]. La masse molaire moyenne de la chitine est comprise entre 1,0 et 2,5  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup>. Après déacétylation pour obtenir le chitosane, la masse molaire du polymère obtenu est plus faible, entre 1,0 et 5,0  $10^5$  g.mol<sup>-1</sup> [181,182].

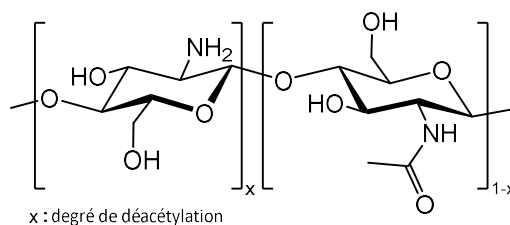


Figure 27 : Structure chimique du chitosane.

### III.2.2 Propriétés physico-chimiques

- Solubilité

Le chitosane est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels. Le pKa du chitosane étant proche de 6,5, ce dernier est solubilisé en solution aqueuse acidifiée (acide acétique, lactique...) [183–185].

- Interactions avec des lipides

Le chitosane possède un caractère amphiphile qui lui permet d'émulsifier des huiles dans l'eau. La balance hydrophile/lipophile (HLB) du chitosane a été évaluée entre 34 et 37 dans un système toluène/eau [186,187]. Le chitosane n'étant pas un composé pur, ne possédant pas une distribution 100 % monodisperse, il favorise la formation d'émulsions doubles eau/huile/eau grâce à la présence de chaînes de différentes longueurs [186]. Son degré de déacétylation et le pH du milieu influencent ses propriétés d'émulsification. En augmentant le pH, le chitosane sera moins hydrophile [186]. Les propriétés amphiphiles du chitosane permettent son utilisation dans l'émulsification de différentes

huiles végétales ainsi que l'incorporation de composés hydrophobes dans des films de chitosane [73,186–192].

- Propriétés antioxydantes

Le chitosane possède des propriétés antioxydantes. Son activité antioxydante est reliée à divers paramètres : son degré de déacétylation, sa masse molaire et son origine.

De manière générale, l'activité antioxydante du chitosane et de ses dérivés augmente avec une diminution de la masse molaire et du degré d'acétylation. Ces deux paramètres sont en effet reliés à la capacité de former des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. L'activité antioxydante sera plus importante quand l'accès à la fonction amine en C<sub>2</sub> sera facilité par un nombre de liaisons hydrogène plus faible [193]. Les groupements amines réagissent avec les radicaux pour former une macromolécule radicalaire stable [194]. La nature du chitosane peut également influencer l'activité antioxydante. Ainsi, les chitosanes d'origine fongique, possèdent des unités glucanes dans la chaîne polymère et peuvent présenter une activité antioxydante améliorée [184].

Enfin, les propriétés antioxydantes du chitosane peuvent aussi être liées à ses propriétés de chélation de métaux [195,196].

- Propriétés de chélation

Le chitosane peut chélater de nombreux métaux grâce à ses fonctions amines. Ces dernières sont plus réactives vis-à-vis des métaux que les fonctions amides. En milieu neutre, le doublet non liant de l'amine est responsable de la sorption de cations métalliques. En milieu acide, des interactions électrostatiques ont lieu entre des anions et les amines protonées [197–200].

### III.2.3 Propriétés antimicrobiennes

Le chitosane possède des propriétés antibactériennes et antifongiques sous sa forme protonée [176]. Toutefois, les mécanismes exacts de l'action antimicrobienne du chitosane et de ses dérivés ne sont pas encore totalement connus même si plusieurs hypothèses ont été avancées [175,201].

L'activité antifongique du chitosane reste beaucoup moins documentée que son activité antibactérienne comme le montre la Figure 28. Pour expliquer son activité antifongique, plusieurs facteurs entrent en jeu comme la masse molaire, le degré de déacétylation...

Ainsi, sur la souche *Rhizopus stolonifer*, certains auteurs ont montré que les masses molaires les plus faibles sont les plus efficaces pour inhiber la croissance mycélienne, les hautes masses molaires affectent la morphologie, la sporulation et la germination. Le chitosane affecte aussi le fonctionnement de l'ATP synthase [200,202,203]. Sur la même souche, les oligochitosanes peuvent pénétrer dans les cellules et se lier à divers éléments [204]. D'autre part, Palma-Guerrero *et al.* (2010) ont mis en évidence que la composition de la membrane plasmique des souches fongiques est un des nombreux facteurs pouvant expliquer une action plus ou moins prononcée du chitosane [205]. Le chitosane agirait sur la perméabilité des membranes plasmiques, pouvant conduire à sa rupture [179,196,199,206,207].

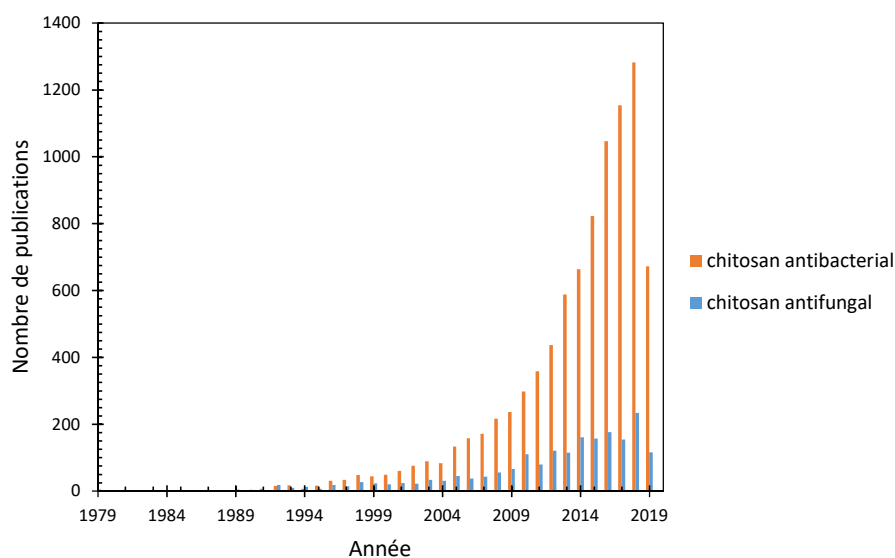


Figure 28 : Évolution cumulée du nombre de publications et de brevets sur la période 1979-juin 2019 répertoriés par SciFinder sur les propriétés bioactives du chitosane en fonction des mots clés utilisés.

De manière générale, le chitosane est plus efficace pour inhiber la germination des spores et l'élongation des germes que pour limiter la croissance mycélienne [175,206,208,209].

Le chitosane peut également agir de manière indirecte par chélation des métaux nécessaires au fonctionnement des microorganismes ou possédant une activité antibactérienne (ex : rétention du cuivre) [199,210]. Il peut également limiter l'apport de nutriments ou d'oxygène par formation d'un film protecteur autour des bactéries [211–213].

### III.2.4 Utilisation du chitosane sur des papiers pour induire des propriétés antifongiques

Le chitosane peut être utilisé pour l'enduction de papiers pour induire des propriétés antimicrobiennes. Des papiers avec des propriétés antibactériennes contre *Escherichia coli*, *Listeria*



*monocytogenes* ou *Salmonella typhimurium* sont présentés dans la littérature [73,75,214,215]. Le chitosane sous forme de sels est aussi utilisé dans la lutte contre plusieurs souches fongiques [216,217].

## IV. Conclusion

La revue bibliographique présentée ici montre qu'il existe de très nombreuses possibilités pour modifier le papier. Les modifications sont possibles à deux niveaux : dans la masse avant fabrication du papier (modification des fibres) ou en surface (enductions). Souvent, la modification de surface est préférée dans l'industrie, notamment en raison d'une plus grande flexibilité (variété importante de composés pouvant être utilisés), d'une incertitude technique moindre (beaucoup de recul par rapport à une échelle laboratoire) et de plus faibles coûts en comparaison d'une modification dans la masse. En effet, dans le cas d'une modification dans la masse, les quantités nécessaires pour tester le procédé à l'échelle semi-industrielle à industrielle sont beaucoup plus importantes, le coût des fibres est significatif et la formation du papier dépend de nombreux facteurs : réglages sur machine, interactions entre additifs, distribution des fibres dans le papier, contrôle de la réactivité des molécules ajoutées...

Dans ce travail, rappelons que les propriétés recherchées sont l'obtention d'une faible absorption d'eau liquide et une résistance au développement fongique. Le couplage entre la modification en surface et dans la masse peut apporter au papier final des propriétés renforcées. Par ailleurs, les solutions proposées doivent permettre l'utilisation de composés biosourcés et rester adaptables à l'échelle industrielle.

Dans le cas d'une modification de surface, le but étant d'améliorer la résistance à l'eau, il faut sélectionner des composés hydrophobes possédant des propriétés filmogènes. Au cours de cette synthèse bibliographique, aucune étude à notre connaissance n'a été réalisée sur l'utilisation d'un latex d'hévéa pour enduire les papiers et leur apporter une résistance à l'eau liquide. Cette voie est inexplorée et nécessite donc une étude plus approfondie. De plus, l'apport de propriétés antifongiques au papier par utilisation de composés biosourcés n'est pas non plus beaucoup documentée. Le chitosane apparaît comme un biopolymère intéressant à ce titre.

Comme détaillé dans ce chapitre, les modifications des fibres de cellulose font généralement intervenir une fonctionnalisation par voie chimique ou physico-chimique. La voie chimique privilégie les réactions sur les groupes hydroxyles de la cellulose. La modification par voie physico-chimique offre des possibilités très variées avec bien souvent la possibilité d'utilisation de réactions en milieu aqueux. Pour une utilisation à l'échelle industrielle, les réactions en milieu aqueux, à température ambiante et en peu d'étapes apparaissent comme un idéal à atteindre. Notre choix s'est porté sur la voie physico-chimique car pouvant être plus flexible et plus facilement industrialisable.

La première partie de la thèse est consacrée à la modification de la surface d'un papier industriel par enduction. La seconde partie aborde la modification dans la masse.



---



# CHAPITRE II

## MATÉRIELS ET MÉTHODES – PARTIE EXPÉRIMENTALE

## Table des matières

<b>I. MATÉRIELS</b> .....	<b>68</b>
I.1 PRODUITS CHIMIQUES.....	68
I.2 PRODUITS ET MATÉRIELS FOURNIS PAR LA PAPETERIE ZUBER RIEDER.....	68
<b>II. MÉTHODES DE CARACTÉRISATIONS GÉNÉRALES DES PAPIERS</b> .....	<b>68</b>
II.1 CARACTÉRISATIONS MORPHOLOGIQUES .....	69
II.1.1 Épaisseur .....	69
II.1.2 Grammage .....	69
II.1.3 Calcul de la porosité .....	69
II.1.4 Porosité au mercure .....	69
II.1.5 Perméabilité et rugosité Bendtsen .....	70
II.2 CARACTÉRISATIONS OPTIQUES DES PAPIERS.....	70
II.2.1 Microscopie à balayage électronique (MEB).....	70
II.2.2 Mesure de colorimétrie .....	71
II.2.3 Mesure d'opacité.....	72
II.3 CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES .....	73
II.3.1 Analyse thermogravimétrique.....	73
II.3.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	73
II.3.3 Spectroscopie par diffraction des rayons X .....	74
II.3.3.1 Aux grands angles.....	74
II.3.3.2 Aux petits angles (SAXS) .....	75
II.3.3.3 Synthèse de la référence de stéarate de calcium .....	75
II.4 CARACTÉRISATIONS DES INTERACTIONS A L'EAU .....	76
II.4.1 Mesure d'absorption d'eau liquide sur une face (méthode du Cobb) .....	76
II.4.2 Mesure d'absorption d'eau liquide (par immersion).....	77
II.4.3 Mesure de l'angle de contact à l'eau .....	77
II.4.4 Analyse dynamique de pénétration.....	77
II.4.5 Détermination du coefficient de transmission à la vapeur d'eau (CTVE) .....	79
II.4.6 Relaxométrie RMN .....	79
II.5 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES PAPIERS .....	81
<b>III. ÉLABORATIONS DES ENDUCTIONS</b> .....	<b>82</b>
III.1 PRÉPARATION DES ENDUCTIONS A BASE DE LATEX D'HEVEA (CHAPITRE IV) .....	82
III.1.1 Préparation de la pré-couche.....	82
III.1.2 Enductions à base de latex d'hévéa (top couche) .....	83
III.1.2.1 Caractéristiques du latex (avant modification).....	83
III.1.2.2 Prévulcanisation du latex et caractérisations associées .....	85
III.2 PRÉPARATION DES FILMS ET DES ENDUCTIONS DE CHITOSANE (CHAPITRE V) .....	87
III.2.1 Modification des particules de carbonate de calcium .....	87
III.2.2 Préparation des solutions filmogènes et des films à base de chitosane .....	87
III.3 MESURE DE L'ACTIVITÉ ANTIFONGIQUE .....	88
III.3.1 Matériels.....	88
III.3.2 Méthodes.....	88
<b>IV. MODIFICATION DES FIBRES DE CELLULOSE</b> .....	<b>89</b>
IV.1 COMPOSITION DU PAPIER DE RÉFÉRENCE .....	89
IV.2 ÉLABORATION DES FORMETTES AU LABORATOIRE .....	90
IV.2.1 Protocole pour la préparation des formettes de référence.....	90
IV.2.1.1 Désintégration .....	90
IV.2.1.2 Préparation d'un stock de pâte .....	91
IV.2.1.3 Mise en formette.....	91

IV.2.2	<i>Protocole pour les formettes préparées avec les fibres de cellulose modifiées</i> .....	92
IV.2.3	<i>Caractérisations des formettes et du procédé d'élaboration</i> .....	93
IV.2.3.1	Mesure de la rétention.....	93
IV.2.3.2	Mesure de la demande cationique par titration colloïdale .....	93
IV.2.3.3	Mesure du degré Schopper-Riegler .....	94
IV.2.3.4	Dosage de l'AKD et de l'acide stéarique par GC-FID.....	94
(1)	Préparation du standard d'AKD.....	95
(2)	Courbes de calibration .....	96
(3)	Extraction de l'AKD et de l'acide stéarique du papier (adapté de Sitholé (1995) [228]) .....	98
(4)	Extraction de l'AKD et de l'acide stéarique des eaux sous-toile .....	98

## I. Matériels

### I.1 Produits chimiques

Chitosane,  $M_w = 380\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ ,  $D = 3,2$ , 75 % déacétylé, Sigma Aldrich ; DL 1066, latex styrène-butadiène, Trinseo ; Rheospense™ 3620, Coatex Arkema ; Yulex Pure, Yulex Corporation ; acide acétique glacial, Fisher ; acide chlorhydrique, 37 %, ACS Reagent, Sigma Aldrich ; acide lactique, 99 %, Prolabo ; acide laurique, 98 %, Fluka ; acide stéarique, reagent grade, 95 %, Sigma Aldrich ; carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 99,5%, extra pur, anhydre, Acros Organics ; bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), 99,7 %, ACS Reagent, Sigma Aldrich ; chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), poudre, 97 %, sec, Alfa Aesar ; chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), granulés, 1-2 mm, anhydre, Merck ; hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), 96 %, Prolabo ; hydroxyde de potassium (KOH), 98 %, Alfa Aesar ; hydroxyde de sodium (NaOH), 98 %, Alfa Aesar ; hydroxypropylméthylcellulose, > 98 %, Culminal ; oxyde de zinc, ABCR ; polyéthylènesulfonate de sodium (PES-Na) 1 meq, Novofibre ; chlorure de polydiallyldiméthylammonium (PDADMAC), 1 meq, Novofibre ; potatoe dextrose agar (PDA), Biokar Diagnostics ; Precipitated Calcium Carbonate (PCC), 99 %+ pour analyse, Acros Organics ; soufre, 99,5 %, Fluka ; stéarate de sodium, Alfa Aesar ; Tween 80, Acros Organics ; zinc dibutyldithiocarbamate (ZDBC), TCI, > 98 %.

### I.2 Produits et matériels fournis par la papeterie Zuber Rieder

Papiers : Papier support (Sérac,  $93\ \text{g.m}^{-2}$ ,  $122\ \mu\text{m}$ ) ; papier enduit (Master,  $110\ \text{g.m}^{-2}$ ,  $138\ \mu\text{m}$ )

Charges : Dioxyde de titane (anatase) ; carbonate de calcium (GCC)

Additifs : AKD (Alkyl ketene dimer) ; amidon cationique ; carboxyméthylcellulose (CMC) ; PAC (Polyhydroxychlorure d'aluminium) ; PAE (Polyamidoamine épichlorhydrine) ; silice colloïdale

Pâtes à papier : pâte de feuillus et pâte de résineux

Toile de formation : 1 maille/ $22\ \text{mm}^2$ , disque de  $10,5\ \text{cm}$  de diamètre (surface de  $87\ \text{cm}^2$ )

## II. Méthodes de caractérisations générales des papiers

Toutes les mesures effectuées sur les papiers ont été réalisées après conditionnement des papiers dans une enceinte climatique à  $23^\circ\text{C}$  et 50 % d'humidité relative pendant au moins trois jours.

## II.1 Caractérisations morphologiques

### II.1.1 Épaisseur

L'épaisseur des papiers est déterminée en utilisant un micromètre MI-20 de la société Adamel Lhomargy. La valeur moyenne est calculée à partir de cinq mesures prises sur des positions aléatoires.

### II.1.2 Grammage

Le grammage des papiers est déterminé par pesée de disques découpés de 10 cm de diamètre. La masse pesée (g) est divisée par la surface du disque soit 0,0079 m<sup>2</sup> pour conduire à la valeur du grammage. Le grammage est déterminé par la moyenne de trois valeurs, à minima.

### II.1.3 Calcul de la porosité

La porosité des papiers se calcule à partir des valeurs d'épaisseur ( $e$  en  $\mu\text{m}$ ) et du grammage ( $g$  en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) précédemment mesurées. La porosité peut alors être calculée d'après la formule suivante :

$$\phi = \frac{V_v}{V_t} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_c} = 1 - \frac{g}{e \cdot \rho_c} \quad (9)$$

Avec  $V_v$  volume des pores présents dans le papier ( $\text{cm}^3$ ),  $V_t$  volume total du papier ( $\text{cm}^3$ ),  $\rho_p$  la masse volumique du papier ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $\rho_c$  la masse volumique de la cellulose ( $1,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) [4]. La densité du papier est obtenue d'après la norme ISO-534 par calcul du rapport entre le grammage en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  et l'épaisseur exprimée en  $\mu\text{m}$ .

### II.1.4 Porosité au mercure

La porosité au mercure est évaluée grâce à l'appareil AutoPore IV 9500 (Micromeritics Instrument Co.). Cette méthode repose sur la pénétration de mercure dans les pores du papier par application d'une pression comprise entre 0,01 et 220 MPa. La pression appliquée est proportionnelle au diamètre des pores ( $D$  en  $\mu\text{m}$ ) qui se calcule grâce à l'équation de Washburn :

$$D = - \frac{4\gamma \cos\theta}{P} \quad (10)$$

Avec  $\gamma$  la tension superficielle du mercure ( $0,488 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $\theta$  l'angle de contact entre le mercure et la cellulose ( $130^\circ$ ) et  $P$  la pression du mercure en Pa.



### II.1.5 Perméabilité et rugosité Bendtsen

La perméabilité et la rugosité Bendtsen sont déterminées au moyen d'un appareil de Bendtsen, modèle 3500 vendu par la société Paper Testing Association. Les mesures sont prises sur cinq positions aléatoires des feuilles.

- Perméabilité

La mesure de la perméabilité Bendtsen est moyennée sur au moins cinq mesures, suivant la norme ISO 5636-3:2013. Le principe consiste à mesurer un débit d'air traversant une surface de 10 cm<sup>2</sup> à la différence de pression de 1,47 kPa. La perméabilité est donnée par la formule :

$$P = \frac{Q}{A \cdot \Delta P \cdot 60} = 0,0113 \cdot Q \quad (11)$$

Avec  $Q$ , le débit d'air mesuré (cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>),  $A$  est la surface de la tête de mesure (10 cm<sup>2</sup>) et  $\Delta P$ , la différence de pression entre les deux faces du papier (1,47 kPa).

- Rugosité

La mesure de la rugosité est moyennée sur au moins cinq mesures, suivant la norme ISO 87912:2013.

La mesure de rugosité s'effectue grâce à un cylindre métallique creux placé sur la surface du papier (Figure 29). Un débit d'air à la pression constante de 1,47 kPa arrive dans le cylindre, plus la surface sera rugueuse, plus le débit d'air mesuré sera important. La rugosité sera exprimée en mL.min<sup>-1</sup>.



Figure 29 : Schéma du principe de mesure de la rugosité Bendtsen. a. Cas d'une rugosité élevée, b. Cas d'une rugosité faible.

## II.2 Caractérisations optiques des papiers

### II.2.1 Microscopie à balayage électronique (MEB)

La surface et la section des papiers sont observées en mode environnemental (50 Pa) grâce à un microscope Quanta 200 (FEI) après dépose des papiers sur un porte échantillon grâce à une bande adhésive. Pour une analyse de la section, le papier est coupé suivant le sens travers à l'aide d'une lame de rasoir.

Le microscope utilise un filament de tungstène, l'accélération est de 4 à 5 kV. Le détecteur est à large champ (LFD), la distance de travail varie entre 9 et 11 mm.

## II.2.2 Mesure de colorimétrie

La couleur d'un papier est définie dans le système colorimétrique orthonormé CIELAB d'axes selon  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  (Figure 30). L'axe  $L^*$  représente la luminance de l'échantillon, ses valeurs sont comprises entre 0 (noir) et 100 (blanc). Les valeurs négatives de  $a^*$  sont associées à la couleur verte et les valeurs positives à la couleur rouge. Les valeurs négatives de  $b^*$  sont associées à la couleur bleue et les valeurs positives à la couleur jaune.

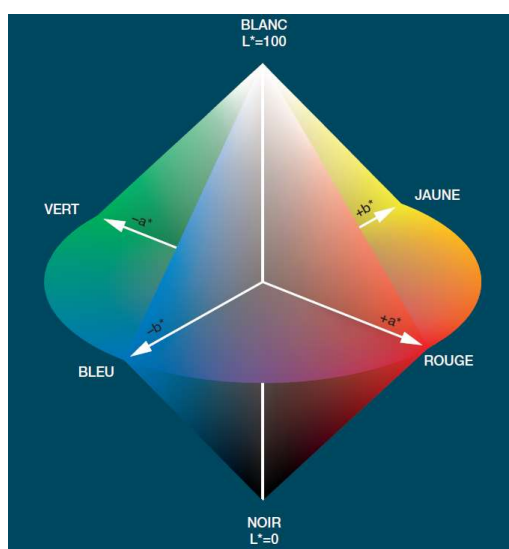


Figure 30 : Coordonnées chromatiques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (Repris du site de la compagnie Iggesund à l'adresse : <https://u4w.co/lmJT>).

Les mesures sont prises pour s'approcher d'une observation dans des conditions relatives à l'illuminant lumière du jour CIE D65, sous un angle de  $10^\circ$  conformément à la norme ISO 11475:2004. Les valeurs de  $L^*a^*b^*$  mesurées ne tiennent pas compte de la fluorescence.

L'écart colorimétrique,  $\Delta E$ , entre deux échantillons dans le repère  $L^*a^*b^*$  est calculé par :

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (12)$$

L'écart de saturation,  $C^*$ , entre deux échantillons dans le repère  $a^*b^*$  est calculé par :

$$C^* = \sqrt{(a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (13)$$

Dix mesures ont été moyennées pour déterminer les valeurs de  $L^*a^*b^*$  des papiers.

### II.2.3 Mesure d'opacité

La mesure d'opacité des papiers se base sur les équations provenant de la théorie Kubelka-Munk (1931). Dans cette théorie, l'opacité est déterminée en utilisant la mesure des réflectances  $R_0$  et  $R_\infty$ .  $R_0$  est définie par la réflectance d'une unique feuille de papier posée sur une cavité noire idéale, absorbant tous les rayonnements (Figure 31).

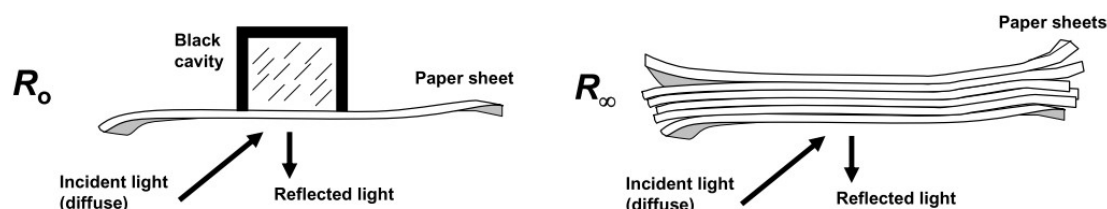


Figure 31 : Principe de mesure des réflectances diffuses des papiers  $R_0$  et  $R_\infty$  [218].

La formule associée à  $R_0$  est :

$$R_0 = \frac{R_\infty \left[ e^{s\bar{\beta} \left[ \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right]} - 1 \right]}{e^{s\bar{\beta} \left[ \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right]} - R_\infty^2} \quad (14)$$

Avec  $s$ , le coefficient spécifique de diffusion de la lumière ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\bar{\beta}$  le grammage moyen de la feuille ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ).  $R_\infty$  est défini comme la réflectance d'une épaisseur constituée d'un nombre infini de feuilles (Figure 31). Son calcul repose sur la formule suivante :

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\left( \frac{2k}{s} + \frac{k^2}{s^2} \right)} \quad (15)$$

$k$  représente le coefficient d'absorption spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). L'opacité est enfin déterminée par calcul du rapport  $R_0$  sur  $R_\infty$ .

Pour mesurer l'opacité des papiers à l'état humide, les feuilles sont immergées pendant 15 minutes dans l'eau. Par la suite, les papiers sont légèrement pressés entre deux feuilles de buvard pour éliminer l'excès d'eau en surface. Après quoi, la mesure de réflectance est calculée par l'appareil et donne la valeur de l'opacité. Les mesures d'opacité ont été moyennées sur un minimum de trois mesures.

Les mesures d'opacité et de colorimétrie ont été réalisées à l'aide d'un spectrorimètre Datacolor de type Elrepho spectrum.

## II.3 Caractérisations chimiques

### II.3.1 Analyse thermogravimétrique

Les analyses ATG ont été réalisées sur les papiers afin de connaître les taux de charges qu'ils contiennent. L'appareil utilisé est le modèle Q500 de TA Instruments.

Environ 15 mg d'échantillon sont déposés dans une nacelle en platine. Les analyses s'effectuent sous flux d'air à 60 mL.min<sup>-1</sup>. L'échantillon est chauffé de 20 à 900°C à 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Le carbonate de calcium se décompose en oxyde de calcium (CaO) et en CO<sub>2</sub> quand il est chauffé au-dessus de 550°C. La mesure du taux de résidus à 525°C donne la quantité totale de charges présentes dans le papier. Par mesure de la perte de masse de l'échantillon entre 525°C et 900°C, il est possible d'obtenir la quantité totale de carbonate de calcium.

Le calcul permettant d'accéder au pourcentage de carbonate de calcium contenu dans les papiers est le suivant :

$$\%_{CaCO_3} = 100 \cdot \frac{m_{CaCO_3}}{m_{\text{échantillon}}} = \frac{100}{m_{\text{échantillon}}} \cdot \frac{m_{900^\circ C} - m_{525^\circ C}}{\frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} - 1} \quad (16)$$

Avec  $m_{\text{échantillon}}$ , la masse de l'échantillon chauffé (mg),  $m_{900^\circ C}$ , masse du résidu à 900°C (mg),  $m_{525^\circ C}$ , masse du résidu à 525°C (mg),  $M_{CaO}$ , la masse molaire de l'oxyde de calcium (56,1 g.mol<sup>-1</sup>) et  $M_{CaCO_3}$  la masse molaire du carbonate de calcium (100,1 g.mol<sup>-1</sup>).

Le papier contenant uniquement du carbonate de calcium et du dioxyde de titane comme charges. Le pourcentage de dioxyde de titane dans le papier peut être évalué de manière semi-quantitative par calcul de la différence entre le pourcentage de résidus à 525°C et le pourcentage de carbonate de calcium calculé.

### II.3.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de caractériser les fonctions chimiques présentes dans un matériau. Les spectres infrarouges sont obtenus soit par transmission au travers d'une pastille de bromure de potassium (contenant le matériau sous forme de poudre) soit par réflexion sur un dispositif ATR (Gladi Atrvertex 70 module) (Figure 32). Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker (PIKE technologies, France) sur un intervalle compris entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> et 32 scans.

Les poudres analysées par transmission sont broyées dans une matrice de KBr (concentration comprise entre 1 et 2 % massique) puis pressées sous 200 bars pendant 10 min pour obtenir une pastille. Les spectres sont obtenus en utilisant le mode transmission du spectromètre. Une pastille de KBr d'environ 200 mg est également préparée sans produit pour servir de pastille de référence.

Les papiers sont analysés en mode réflexion en cinq endroits choisis de manière aléatoire avec 32 scans. Les spectres sont ensuite moyennés et la ligne de base est corrigée à l'aide du logiciel OPUS, fourni par Bruker.

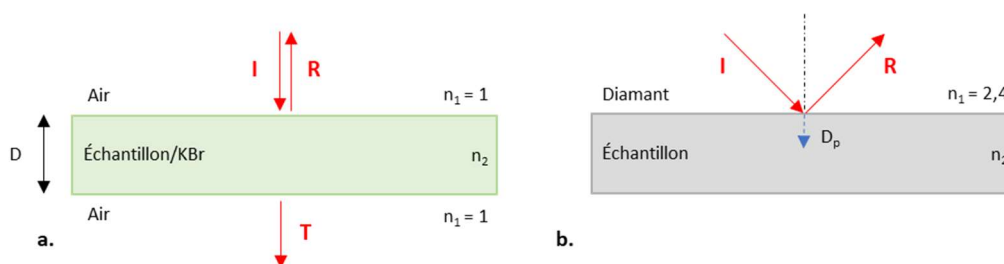


Figure 32 : Schémas présentant la mesure par spectroscopie infrarouge selon deux méthodes : en transmission (a.) et en réflexion (b.).

Dans le cas de la mesure en mode réflexion, la pénétration du faisceau d'analyse dans le matériau ( $D_p$  en nm) est dépendante de la longueur d'onde et est donnée par la formule suivante [219] :

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left[\frac{n_2}{n_1}\right]^2}} \quad (17)$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde (nm),  $\theta$  l'angle incident sur le cristal ( $45^\circ$ ),  $n_1$  l'indice de réfraction du cristal (2,4 pour le diamant),  $n_2$  l'indice de réfraction du matériau.

Pour un indice de réfraction,  $n_2 = 1,5$ , assimilé à un polymère [220] : à  $4\,000\text{ cm}^{-1}$ , la pénétration du faisceau dans le matériau vaut  $0,5\ \mu\text{m}$  et à  $400\text{ cm}^{-1}$ , elle vaut  $5\ \mu\text{m}$ .

### II.3.3 Spectroscopie par diffraction des rayons X

#### II.3.3.1 Aux grands angles

Les analyses par diffraction des rayons X des papiers et des poudres aux grands angles ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical XPERT-PRO (géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ ) équipé d'un monochromateur arrière, d'un passeur de 3x15 échantillons et d'un détecteur X'celerator. Chaque acquisition est effectuée sur un domaine angulaire compris entre  $8$  et  $80^\circ$  en  $2\theta$  et dure 90 min. La radiation X (Cu-K $\alpha$ ) est générée à 45 kV et 40 mA ( $\lambda = 1,5418\ \text{\AA}$ ).

La distance interplanaire peut être calculée avec la loi de Bragg à la longueur d'onde  $\lambda$  :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (18)$$

Avec  $n$ , l'ordre de diffraction,  $d$ , la distance interplanaire (Å) et  $\theta$ , l'angle du pic de diffraction (°).

### *II.3.3.2 Aux petits angles (SAXS)*

Les expériences en diffraction des rayons X ont été réalisées sur un appareil XEUSS 2.0 fabriqué par la société XENOCSS (Figure II-3). La radiation X (Cu-K $\alpha$ ) est générée à 50 kV et 0,6 mA ( $\lambda = 1,5418$  Å).

Le système est composé d'un miroir optique à simple réflexion FOX3D XENOCSS centré sur la raie K $\alpha$  du cuivre, placé sous vide. Le faisceau d'une énergie de 8 000 eV est collimaté et défini par un ensemble de 2 fentes anti-diffusantes motorisées.

Les échantillons sont exposés pendant 1h et les données sont collectées par un détecteur bidimensionnel DECTRIS PILATUS-330k placé à une distance de 224 mm. La fonction « Virtual detector » donne accès à une gamme d'angle  $2\theta$  comprise entre 0,9° et 35°. Les diffractogrammes de l'intensité diffractée  $I(q)$  en fonction de l'angle  $2\theta$  sont obtenus en traitant les images avec le logiciel « FOXTROT » issu d'une collaboration entre XENOCSS et les équipes du synchrotron « SOLEIL ».

### *II.3.3.3 Synthèse de la référence de stéarate de calcium*

Le stéarate de calcium utilisé comme référence dans les analyses de spectroscopie infrarouge et de diffraction aux petits angles a été synthétisé au laboratoire. 5 g de stéarate de sodium et 100 mL d'eau sont chauffés à 73°C. Une solution de chlorure de calcium a été préparée en solubilisant 0,943 g de CaCl<sub>2</sub> dans 20 mL d'eau. Cette solution a été ajoutée goutte à goutte dans la solution de stéarate de sodium. Un précipité blanc apparaît et le mélange est agité pendant encore 10 min. Le ballon est à refroidi à température ambiante puis le solide est récupéré par filtration sur Büchner. Le solide est lavé avec de l'eau, de l'acétone puis du chloroforme pour enlever les traces de sel et d'acide n'ayant pas réagi. Le solide est laissé à l'air libre pendant une nuit pour éliminer les traces de chloroforme encore présentes. Une recristallisation du stéarate de calcium est enfin réalisée après solubilisation du solide dans la pyridine à 100 °C. Les cristaux sont lavés sur Büchner par de l'eau osmosée puis placés une nuit dans une étuve à vide à 40°C pour éliminer les traces d'eau.

La structure cristallographique du stéarate de calcium a été caractérisée par SAXS. Le calcul de la distance interplanaire a été calculée d'après la loi de Bragg (équation (18)). La distance interplanaire est moyennée sur les valeurs obtenues pour les trois premiers ordres de diffraction à 1,8, 3,6 et 5,5°.

La valeur obtenue est de  $48,6 \pm 0,3^\circ$ . Le stéarate de calcium synthétisé correspond à la phase monoclinique  $\alpha_0$ , stable à température ambiante [221,222].

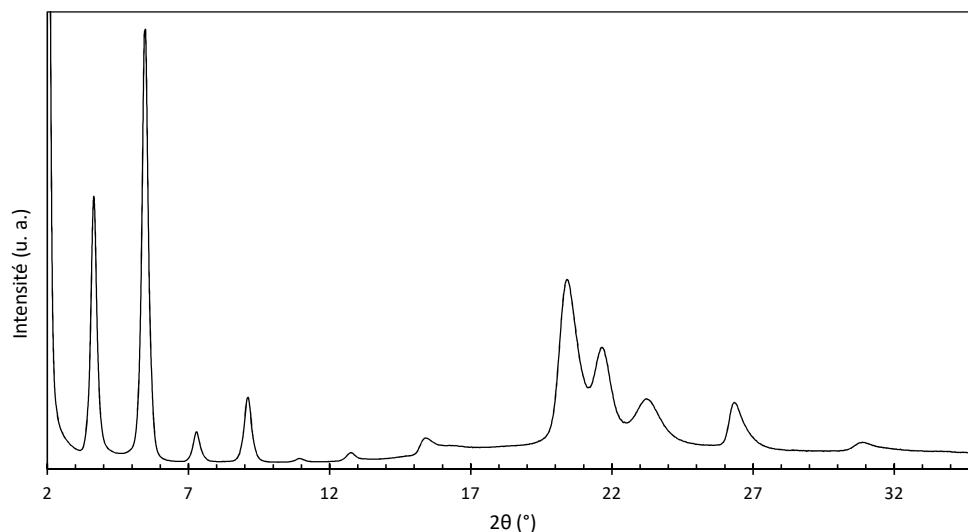


Figure 33 : Diffractogramme du stéarate de calcium entre 2 et 35°.

## II.4 Caractérisations des interactions à l'eau

### II.4.1 Mesure d'absorption d'eau liquide sur une face (méthode du Cobb)

La mesure d'absorption d'eau liquide a été effectuée d'après la norme TAPPI T 441 om-98. Un anneau de métal d'une superficie de  $50 \text{ cm}^2$  est placé sur la face du papier à tester puis 50 mL d'eau osmosée sont versés dans l'anneau (Figure 34). L'excès d'eau est éliminé après 45 s, puis le papier est pressé entre deux feuilles de buvard, au moyen d'un rouleau métallique de 10 kg, après 60 s. La température de l'eau utilisée est de  $6 \pm 1^\circ\text{C}$ , cette modification a été apportée à la norme pour se rapprocher des conditions concernant l'utilisation du papier en étiquette pour seau à glace.

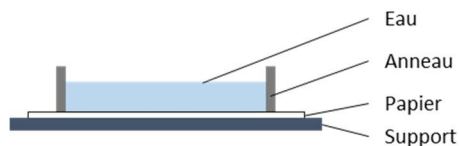


Figure 34 : Schéma de la mesure d'absorption d'eau par la méthode du Cobb.

Le  $Cobb_{60}$  (en  $\text{g.m}^{-2}$ ) se calcule par la formule :

$$Cobb_{60} = 10\,000 \cdot \frac{m_2 - m_1}{S} \quad (19)$$

Avec  $m_1$  la masse de l'échantillon avant la mesure (g),  $m_2$ , la masse de l'échantillon humide (g) et  $S$ , la surface de l'essai ( $50 \text{ cm}^2$ ).

### II.4.2 Mesure d'absorption d'eau liquide (par immersion)

La mesure d'absorption d'eau liquide est effectuée en plaçant le papier dans un bécher rempli d'eau osmosée à  $6 \pm 1^\circ\text{C}$ . Après un temps défini, l'excès d'eau est éliminé en pressant le papier entre deux feuilles de buvard au moyen d'un rouleau métallique de 10 kg.

L'absorption d'eau se calcule par la formule :

$$A (\%) = 100 \cdot \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (20)$$

Avec  $m_1$  la masse de l'échantillon avant la mesure (g),  $m_2$ , la masse de l'échantillon humide (g).

### II.4.3 Mesure de l'angle de contact à l'eau

La mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau (3  $\mu\text{L}$ ) a été réalisée en utilisant un goniomètre Krüss DSA 100. L'angle de contact est mesuré après un temps de contact de 5 s. La valeur moyenne a été calculée d'après dix mesures.

### II.4.4 Analyse dynamique de pénétration

La pénétration de l'eau liquide dans les papiers est suivie par mesure de la pénétration d'ultrasons à 2 MHz grâce à un appareil Emtec PDA C02 (Emtec Electronic). Le papier à tester est maintenu en contact avec le récepteur par un adhésif spécial. La mesure de la transmission du signal commence dès que le papier entre au contact de l'eau. Pendant la mesure, le papier est traversé par des ultrasons qui sont réceptionnés par le récepteur, puis analysés par le logiciel Emtec. Le logiciel permet de tracer l'évolution de l'intensité du signal transmis au cours du temps. Par convention, le signal transmis à  $t = 0$  s, est fixé à 100 %. Le maximum des courbes donne l'indication du temps de mouillage du papier. Chaque mesure est répétée trois fois puis moyennée.

Dans le cas de papiers non couchés, les courbes d'analyse de la pénétration dynamique (ADP) de l'eau présentent une allure similaire à la courbe en Figure 35.



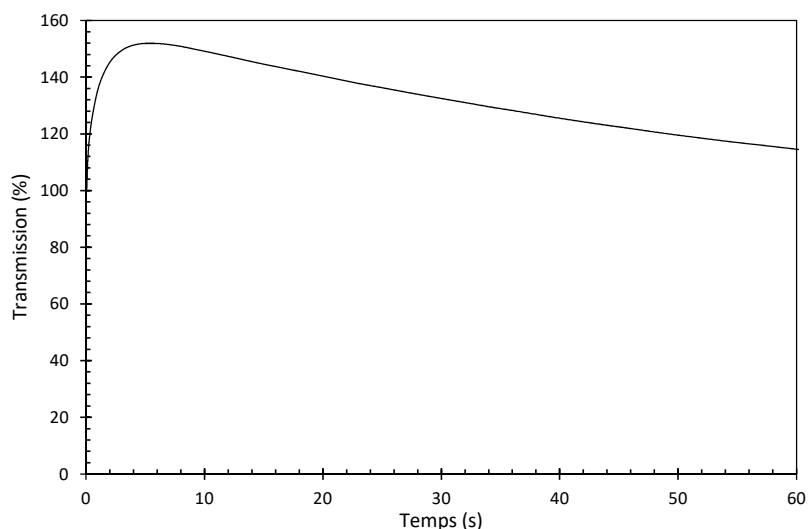


Figure 35 : Courbe de pénétration dynamique de l'eau dans un papier non couché.

Ces courbes sont décomposées en plusieurs régions. Pendant le mouillage du papier, une fine couche d'air est emprisonnée à la surface du papier à cause de la rugosité et de l'énergie de surface (Figure 36, **a.**). Quand cette couche d'air est évacuée, l'eau peut entrer au contact direct avec la surface du papier et la transmission des ultrasons devient maximale (Figure 36, **b.**). Par la suite, l'eau pénètre dans le papier plus ou moins rapidement.

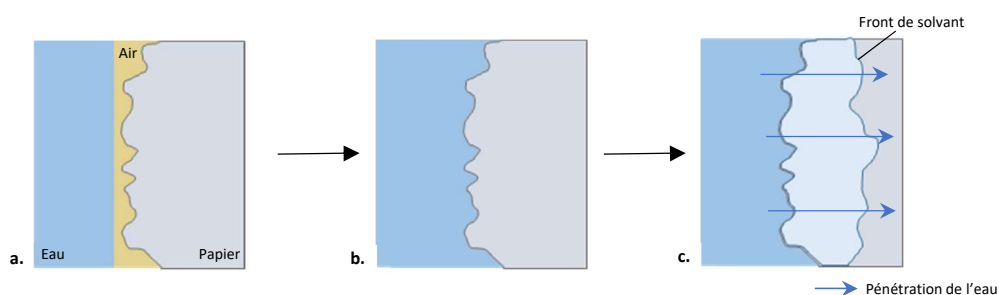


Figure 36 : Schématisation de la pénétration de l'eau liquide dans le papier.

À chaque nouvelle interface créée, le signal est diffracté et l'énergie reçue par le récepteur est plus faible. Plus l'eau pénètre rapidement, plus la pente de la courbe devient importante. Cette pente restera constante tant que la vitesse de pénétration du liquide sera constante. Si le liquide finit par transpercer le papier, un point d'inflexion apparaît. Le papier n'étant pas complètement mouillé, la pénétration de l'eau se poursuit entre les fibres, puis dans les fibres. La vitesse de pénétration est un peu plus lente et la pente de la courbe est plus faible [31].

### II.4.5 Détermination du coefficient de transmission à la vapeur d'eau (CTVE)

Le CTVE des papiers a été déterminé d'après la norme NF ISO 2528 (2001). Une coupelle d'aluminium contenant 20 g de chlorure de calcium anhydre en granulé (1-2 mm de diamètre) est recouverte par l'échantillon de papier, la face à tester est placée vers l'extérieur. Un joint de cire est placé sur les bords pour sceller l'ensemble (Figure 37). Les coupelles sont placées dans une enceinte climatique à 23°C et 50 % d'humidité relative.

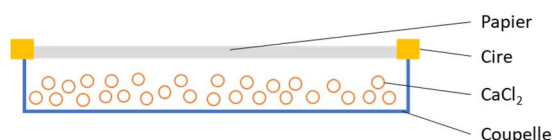


Figure 37 : Schéma d'une coupelle de mesure du CTVE.

Les coupelles sont pesées à intervalles réguliers pour mesurer la diffusion de l'eau au travers du papier. La prise de masse au cours du temps est tracée puis le calcul de la pente de la droite de régression permet d'utiliser la formule donnant le CTVE (en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) :

$$\text{CTVE} = \frac{\Delta m \cdot 24}{\Delta t \cdot S} \quad (21)$$

avec  $\frac{\Delta m}{\Delta t}$  est la pente de la droite de régression ( $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ ),  $S$  est la surface testée ( $50 \text{ cm}^2$ ). Pour corriger les valeurs d'une perte ou d'un gain de masse du papier pendant le test, des coupelles témoins sont réalisées en parallèle sans agent desséchant.

### II.4.6 Relaxométrie RMN

La relaxométrie RMN à bas champ est une technique d'analyse non invasive et non destructive qui peut servir à étudier les interactions de l'eau avec le matériau.

Le principe de résonance magnétique est basé sur les interactions existantes entre un champ magnétique externe et un noyau atomique (de spin nucléaire non nul). Dans le cas du noyau d'hydrogène, le proton possède un moment magnétique,  $\vec{\mu}$ , caractéristique de sa charge. Dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , le moment magnétique du proton tourne autour de  $\vec{B}_0$  à la fréquence de précession de Larmor :  $\omega_0 = \gamma B_0$  (avec  $\gamma$  étant le rapport gyromagnétique). Le champ  $\vec{B}_0$  est généralement défini comme colinéaire à l'axe z d'un repère orthonormé ( $Oxyz$ ). Dans une molécule constituée de  $i$  protons, l'aimantation du système est défini par la somme de la contribution de chaque proton :  $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$ . Pour s'affranchir des inhomogénéités du champ  $\vec{B}_0$ , une séquence impulsionnelle a été développée par Carr, Purcell, Meiboom et Gill (séquence CPMG) (Figure 38).

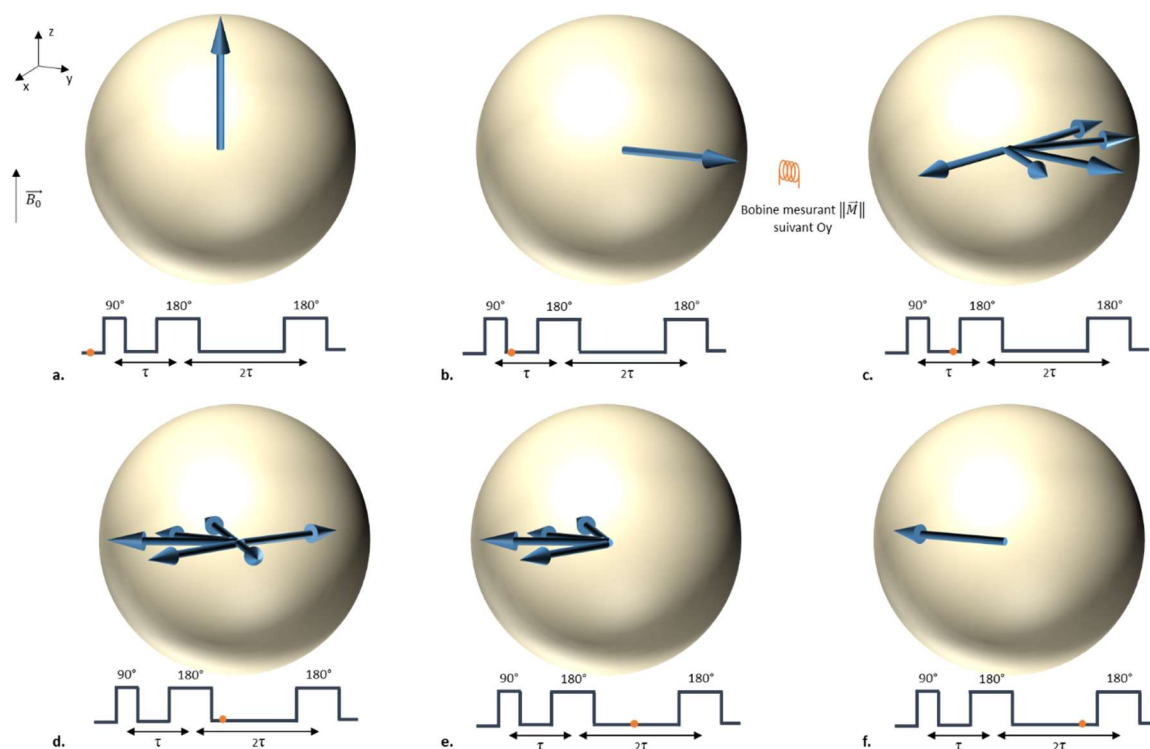


Figure 38 : Principe de la séquence CPMG.

Pendant l'analyse RMN, l'émission d'un signal de radiofréquence dans le plan  $Oxy$  (impulsion de  $\pi/2$ ) amène l'aimantation longitudinale dans le plan transversal, selon l'axe  $Oy$  (Figure 38, **b.**). Les différents noyaux vont alors précesser autour de  $\vec{B}_0$  avec leur fréquence propre, ainsi ils se distribuent autour de l'axe  $Oy$ . Certains auront du retard et d'autres de l'avance (Figure 38, **c.**). Une impulsion à  $180^\circ$  est appliquée après un délai  $\tau$  (Figure 38, **d.**). Cette impulsion provoque l'inversion de l'ordre des spins sans modifier leur vitesse angulaire. Après un temps d'attente,  $\tau$ , identique au précédent, les spins refocalisent (Figure 38, **e.**). Du fait de l'hétérogénéité du champ, le signal de l'aimantation qui s'était éteint rapidement est récupéré après un temps de  $2\tau$  (Figure 38, **f.**). Son intensité sera plus faible à cause de phénomènes de relaxation (Figure 39) [18].

L'extinction du signal suit en général une loi exponentielle caractérisée par la constante de temps  $T_2$ , appelée « temps de relaxation spin-spin » (Figure 39).

Dans notre cas, la séquence de Carr, Purcell, Meiboom et Gill (CPMG) est donc utilisée pour la détermination du temps de relaxation spin-spin ( $T_2$ ). Les spectres ont été acquis avec une accumulation de 1024 scans et un nombre minimum de 800 échos. Le temps de recyclage permettant une relaxation suffisante des spins a été ajusté à 3 s suite à des expériences préliminaires. Le temps  $\tau$  entre les impulsions est de 40  $\mu\text{s}$ .

Les mesures de relaxométrie sont obtenues grâce à un Minispec mq 60, Bruker. Le champ magnétique est de 1,41 T, la fréquence de résonance du proton est de 60 MHz. Les impulsions à  $90^\circ$  et  $180^\circ$  durent respectivement  $2,8 \mu\text{s}$  et  $5,6 \mu\text{s}$ . Le temps mort de la sonde est de  $7 \mu\text{s}$ . La température de la sonde, de l'aimant et des échantillons (environ 20 mg) est thermostatée à  $37^\circ\text{C}$ .

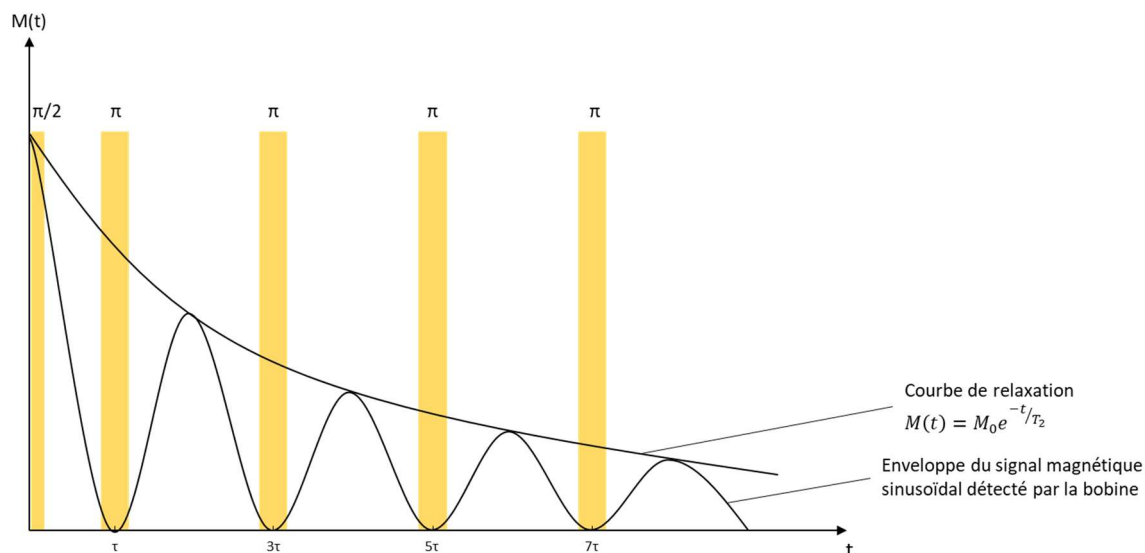


Figure 39 : Courbes de décroissance de l'aimantation du système lors de la séquence CPMG.

Le signal a été traité par le logiciel Minispec donnant les valeurs discrètes des temps de relaxation et de l'intensité correspondante.

## II.5 Caractérisation mécanique des papiers

La mesure des propriétés mécaniques est réalisée sur une machine de traction MTS QTest 25 Elite, équipée d'un capteur de 500 N. Les papiers conditionnés sont coupés en bandes (15 mm de largeur par 70 mm de longueur). Les mors sont initialement séparés d'une distance de 50 mm. La vitesse de traction est de  $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Toutes les mesures ont été réalisées un minimum de cinq fois dans le sens marche.

Dans le cas de la détermination du taux de résistance des papiers à l'état humide (REH), les papiers sont découpés en 8 bandes (15 mm de largeur par 170 mm de longueur). La moitié des bandes est immergée dans un béccher d'eau pendant 1h. Passé ce délai, elles sont retirées du béccher puis rapidement séchées entre deux buvards. Les bandes sèches et humides sont soumises au test de traction. Les mors sont initialement séparés d'une distance de 150 mm. La vitesse de traction est de  $25 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le taux REH (en %) se calcule d'après la formule :

$$Taux REH = 100 \cdot \frac{F_{humide}}{F_{sec}} \quad (22)$$

$F_{humide}$  et  $F_{sec}$  représentent les valeurs moyennées des forces de traction avant rupture (en N) des éprouvettes humides et sèches.

### III. Élaborations des enductions

- Protocole d'enduction

Le papier support (Sérac) fourni par la papeterie Zuber Rieder est enduit par les différentes solutions filmogènes sur une table d'enduction à la vitesse de  $10 \text{ mm.s}^{-1}$  grâce à différentes barres de Mayer. Après un séchage de 2-3 minutes sous flux d'air à  $40^\circ\text{C}$ , les enductions sont complètement séchées à  $120^\circ\text{C}$  dans un sécheur pendant une durée de 5 minutes. Les papiers enduits sont alors conditionnés à  $23^\circ\text{C}$  et 50% d'humidité relative pendant au moins trois jours.

#### III.1 Préparation des enductions à base de latex d'hévéa (Chapitre IV)

Les enductions étudiées au chapitre IV sont déposées sur le papier support selon le schéma de la Figure 40.

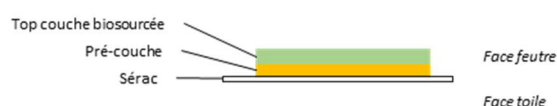


Figure 40 : Vue en coupe du papier étudié dans le chapitre 4.

##### III.1.1 Préparation de la pré-couche

La composition de la pré-couche est donnée dans le Tableau 3. L'agent dispersant est pré-dilué dans la moitié du volume d'eau à ajouter, le dioxyde de titane est rajouté et dispersé sous forte agitation mécanique ( $3\,000 \text{ tr.min}^{-1}$ ) pendant 30 minutes. Le latex et le reste d'eau sont ajoutés et le mélange est homogénéisé sous une agitation mécanique plus faible ( $1\,500 \text{ tr.min}^{-1}$ ). La solution est utilisée par la suite pour enduire le papier support à l'aide d'une barre de Mayer de  $24 \mu\text{m}$  permettant une dépose sèche d'environ  $4 \text{ g.m}^{-2}$ .

Tableau 3 : Composition de la pré-couche.

Composants	Description	Rôle	% m/m
DL 1066	Latex styrène-butadiène	Formation d'un film	9
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane anatase	Charge opacifiante	19
Rheoperser TM 3620	Mélange de tensioactifs	Agent de dispersion du TiO <sub>2</sub>	0,5
Eau	/	Diluant	71,5

### III.1.2 Enductions à base de latex d'hévéa (top couche)

#### III.1.2.1 Caractéristiques du latex (avant modification)

Le latex d'hévéa a été fourni par la société Yulex Corporation sous le nom commercial de « Yulex Pure ». Il s'agit d'un latex déprotéinisé de polyisoprène dispersé dans l'eau à 60 % massique. Le latex de polyisoprène naturel est issu de l'exploitation d'*Hevea brasiliensis* et est composé en majorité de particules de cis-1,4-polyisoprène qui sont stabilisées dans l'eau par des traces d'ammoniaque (< 1 %). Pour procéder aux analyses sur le latex, l'eau est enlevée par lyophilisation. La structure du caoutchouc a été vérifiée par RMN du <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et par chromatographie d'exclusion stérique.

- Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C

Les analyses RMN <sup>1</sup>H (400,2 MHz) et <sup>13</sup>C (100,6 MHz) en phase liquide, ont été effectuées à 25°C, sur un spectromètre Bruker Avance I (400 MHz). Le délai de relaxation est de 1 s (<sup>1</sup>H) ou 3 s (<sup>13</sup>C) et le nombre de scans est de 32 (<sup>1</sup>H) ou 1024 (<sup>13</sup>C). Le caoutchouc a été solubilisé dans le toluène deutéré.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du polyisoprène en Figure 41 montre trois signaux principaux correspondant aux groupes -CH<sub>3</sub> (1,75 ppm, s), -CH<sub>2</sub>- (~2,17 ppm, m) et -CH- (5,26 ppm, t).

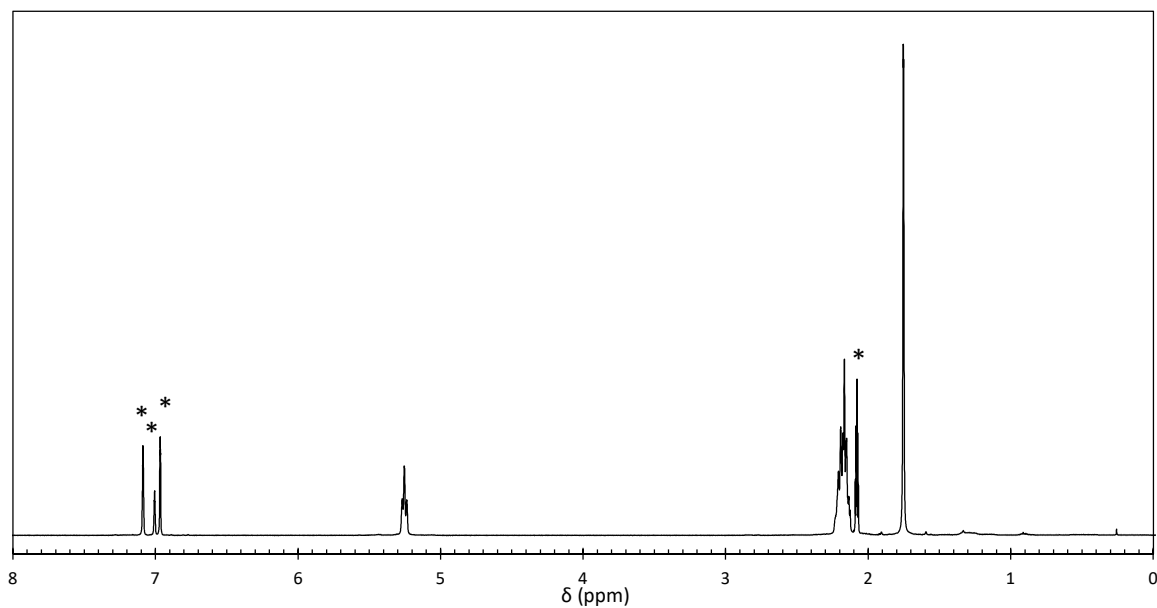


Figure 41 : Spectre  $^1\text{H}$  RMN de l'isoprène dans le toluène deutéré.  
Les signaux du toluène (solvant) sont représentés par l'astérisque.

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du polyisoprène en Figure 42 montre les cinq signaux attribués à chaque carbone :  $\text{C}_1$  (32,7 ppm),  $\text{C}_2$  (135,3 ppm),  $\text{C}_3$  (125,7 ppm),  $\text{C}_4$  (27,0 ppm) et  $\text{C}_5$  (23,7 ppm).

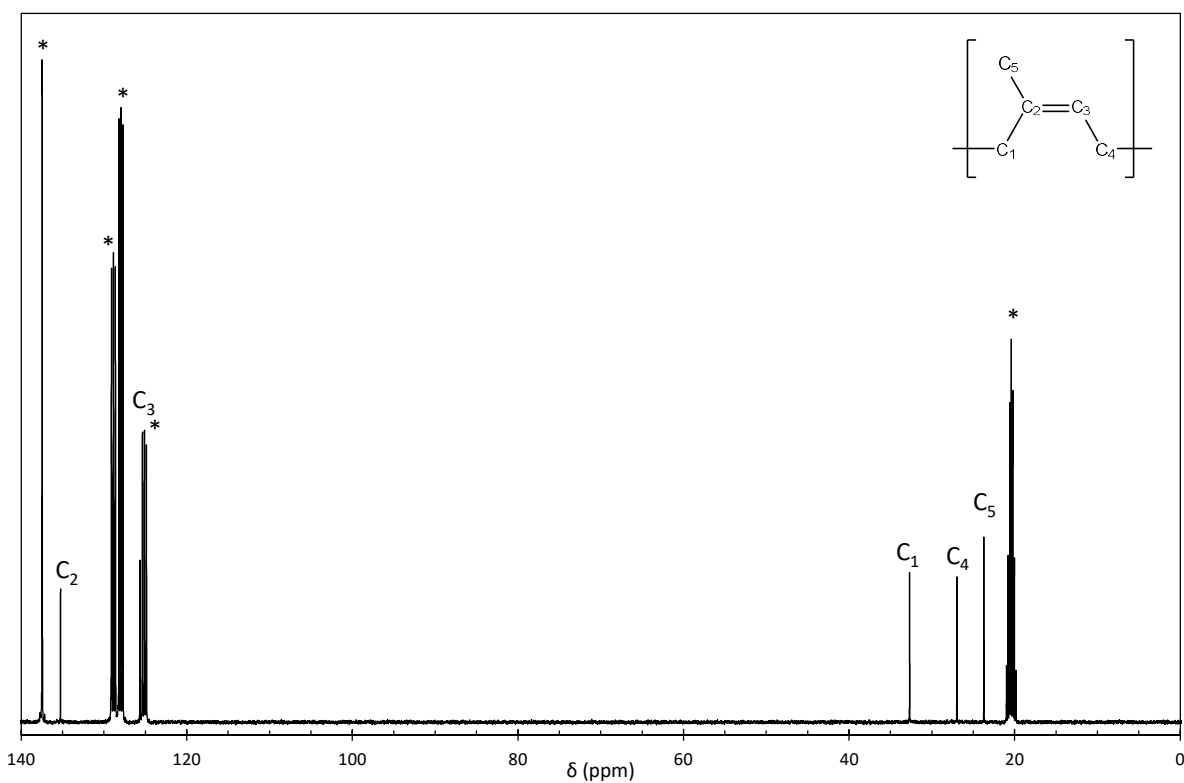


Figure 42 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN de l'isoprène dans le toluène deutéré.  
Les signaux du toluène (solvant) sont représentés par l'astérisque.

- Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique d'analyse permettant d'accéder à la masse molaire des macromolécules dissoutes dans la phase mobile. L'appareil utilisé est composé d'une pompe Dionex UltiMate 3000 (ThermoFisher) et de trois détecteurs : un détecteur à diffusion de lumière (Wyatt Helios), un détecteur UV (200-800 nm) (ThermoFisher) et un détecteur à indice de réfraction différentiel (Wyatt Helios). Trois colonnes sont utilisées en complément d'une pré-colonne (TSKgel, (7,5\*50), Tosoh) : une colonne G 4000HXL (7,8\*300), une colonne G 3000HXL (7,8\*300) et une colonne G 2000HXL (7,8\*300) (Tosoh). Les colonnes sont thermostatées à 40°C. La phase mobile est le THF et circule à un débit de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Un autosampler prélève et injecte 20 µl de l'échantillon. L'incrément d'indice de réfraction du polyisoprène est de 0,13 mL.g<sup>-1</sup> [223]. Le traitement des données est effectué grâce au logiciel ASTRA. La masse molaire moyenne en masse  $\overline{M}_w$  vaut 1,6 10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup> et l'indice de polymolécularité ( $\overline{D} = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) est de 1,4. Le degré de polymérisation est défini par la relation :

$$\overline{DP} = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \quad (23)$$

Avec  $\overline{M}_n$  la masse molaire moyenne en nombre (g.mol<sup>-1</sup>) et  $M_0$  la masse molaire de l'unité monomère (68 g.mol<sup>-1</sup>). Le calcul du  $\overline{DP}_n$  donne la valeur de 16 807.

### III.1.2.2 Prévulcanisation du latex et caractérisations associées

- Protocole de prévulcanisation

Le latex d'hévéa est prévulcanisé d'après un protocole adapté de la littérature [224]. La composition du système de vulcanisation est donnée dans le Tableau 4, l'exemple indique les quantités nécessaires pour préparer 100 mL d'un latex prévulcanisé à 30% de matière sèche. Dans un premier temps, le ZDBC, le soufre et l'oxyde de zinc sont dispersés en utilisant un bain à ultrasons dans une solution aqueuse de 34 mL pendant 1 h. Le laurate de potassium est ajouté au latex. La dispersion précédente est ajoutée au goutte-à-goutte avec le latex puis le volume de la solution est complété jusqu'à 100 mL. Le pH est ajusté à 10,5 par l'ajout de quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de potassium à 10 %. Par la suite, le latex est agité à 200 tr.min<sup>-1</sup> pendant 2 h pour l'étape de maturation, puis chauffé à 60°C pendant 3 h pour la prévulcanisation. Pendant l'étape de prévulcanisation, toutes les 30 minutes, un prélèvement de latex (environ 2 mL) est coulé dans un pilulier puis mis à sécher à température ambiante dans le noir pendant une semaine. Le caoutchouc ainsi obtenu est utilisé pour réaliser des tests de gonflement et de taux de réticulation dans le toluène. Le latex prévulcanisé est utilisé pour réaliser des enductions sur du papier enduit par la pré-couche en utilisant une barre de Mayer de 12 µm (se reporter au paragraphe concernant l'élaboration des enductions).



Tableau 4 : Composition du système de prévulcanisation pour une concentration finale en latex de 30 %.  
phr : parts per hundred of rubber

Composants	Fonction	phr	Masse (g)
Yulex	Latex d'hévéa	100	49,0
Dibutyldithiocarbamate de zinc (ZDBC)	Accélérateur	1,0	0,49
Soufre	Agent réticulant	1,5	0,73
Oxyde de zinc	Activateur de ZDBC	0,5	0,24
Laurate de potassium (20 % m/m)	Activateur de ZDBC et stabilisant du latex	0,1	0,05
Eau osmosée	Diluant	105	51,0

- Mesure du degré de gonflement

Le degré de gonflement permet de connaître le degré de vulcanisation des caoutchoucs. Plus le degré de gonflement sera faible, plus le caoutchouc sera réticulé. Pour un taux de gonflement mesuré dans le toluène, on définit plusieurs classes de vulcanisation : non vulcanisé (> 15), légèrement vulcanisé (7-15), modérément vulcanisé (5-7) et complètement vulcanisé (< 5).

Pour le test de gonflement, environ 200 mg de caoutchouc sont pesés puis mis pendant 48 h dans un récipient fermé contenant 50 mL de toluène. Ensuite, l'excès de toluène est enlevé en déposant délicatement le caoutchouc sur une feuille de papier absorbant. Par la suite, le morceau de caoutchouc est pesé.

Le taux de gonflement ( $S$  en %) se calcule grâce à la formule suivante :

$$S = 100 \cdot \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (24)$$

Avec  $W_2$  la masse du caoutchouc gonflé (g) et  $W_1$  la masse initiale du caoutchouc (g).

- Mesure du taux de vulcanisation

Pour déterminer la densité de réticulation,  $\nu$  (en mol.cm<sup>-3</sup>), les masses du caoutchouc avant et après gonflement dans le toluène sont utilisées et introduites dans la formule de Flory-Rehner [225] :

$$\nu = \frac{1}{M_C} = -\frac{1}{2 V_s} \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + X(V_r)^2}{\sqrt[3]{V_r} - \frac{V_r}{2}} \quad (25)$$

Avec  $\nu$ , densité de réticulation (mol.cm<sup>-3</sup>),  $M_C$ , masse molaire entre les nœuds de réticulation (g.mol<sup>-1</sup>),  $V_s$ , densité volumique du solvant (106,52 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>),  $V_r$ , densité volumique du caoutchouc (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>) et  $X$ , paramètre d'interaction de Flory-Huggins (0,393).

La densité volumique du caoutchouc,  $V_r$ , est quant à elle calculée avec l'équation suivante :

$$V_r = \frac{1}{\frac{\rho_r}{\rho_s} \left( \frac{W_s - W_u}{W_u} + 1 \right)} \quad (26)$$

Où  $\rho_r$ , densité du caoutchouc (0,913 g.cm<sup>-3</sup>),  $\rho_s$ , densité du solvant (0,865 g.cm<sup>-3</sup>),  $W_s$ , masse du caoutchouc gonflé (g) et  $W_u$ , masse du caoutchouc non gonflé (g)

- Détermination de la température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les échantillons de latex prélevés tout au long de la prévulcanisation ont été séchés à température ambiante dans le noir pendant une semaine. Ils sont analysés par DSC pour identifier leur température de transition vitreuse (Tg) grâce à l'appareil TA Q100-LN2 (TA Instruments).

L'échantillon (environ 8 mg) subit une rampe de chauffe à 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 150°C avec une isotherme de 5 minutes suivi par un refroidissement jusqu'à -120°C à 10°C.min<sup>-1</sup> pour effacer son histoire thermique. Une seconde chauffe s'effectue à 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 100°C. La calibration est faite par de l'indium.

## III.2 Préparation des films et des enductions de chitosane (Chapitre V)

### III.2.1 Modification des particules de carbonate de calcium

Les particules de carbonate de calcium sont modifiées d'après la protocole décrit dans la littérature [87]. 20 g de PCC sont mélangés en présence d'acide stéarique (0,619 g) dans 45 mL d'eau osmosée. Le mélange est ensuite chauffé à 75°C pendant 30 minutes puis refroidi à température ambiante.

Les particules sont notamment caractérisées par granulométrie afin de connaître la distribution granulométrique du PCC avant et après modification. Le granulomètre utilisé est le Mastersizer 2000 (Malvern).

### III.2.2 Préparation des solutions filmogènes et des films à base de chitosane

Le chitosane (1 g) est solubilisé une nuit dans 100 mL d'une solution d'acide lactique à 0,5 % v/v sous agitation magnétique. La suspension de PCC est ajoutée à la solution de chitosane pour donner des formulations contenant 0, 5, 10, 15, 20, 40, 60 et 80 % m/m de PCC modifié. Pour obtenir une dispersion uniforme, les solutions sont homogénéisées avec un UltraTurrax (IKA T10 Basic) pendant

deux minutes puis dégazées dans un bain d'ultrasons pendant cinq minutes. 20 mL de la solution filmogène sont versés dans chaque boîte de Pétri (diamètre de 5,3 cm) puis mises à l'étuve à 40°C pendant 48 h. Les films sont conditionnés jusqu'à masse constante dans une enceinte climatique (23°C, 50 % HR) avant toute mesure.

Les solutions filmogènes sont utilisées pour réaliser des enductions sur le papier support grâce à une barre de Mayer de 100 µm.

### III.3 Mesure de l'activité antifongique

#### III.3.1 Matériels

- Milieu de culture

Le milieu de sporulation de la souche fongique et les tests de bioactivité des papiers sont réalisés sur milieu gélosé de PDA.

- Microorganisme utilisé

Les propriétés antifongiques des enductions ont été étudiées en utilisant la souche *Chaetomium globosum* Kunze (ATCC 6205) préconisée dans la norme Tappi 487 cm-93.

#### III.3.2 Méthodes

- Préculture

La souche est cultivée pendant 15 jours sur milieu gélosé de PDA dans une boîte de Pétri placée dans une enceinte climatique à 25°C et 70 % HR. Les spores sont récupérées à l'aide d'un ensemenceur stérile et dispersées dans du sérum physiologique (solution de chlorure de sodium à 9 g.L<sup>-1</sup>) contenant du Tween 80 à 0,1 %. La concentration finale est ajustée à environ 2 000 spores.mL<sup>-1</sup> par contrôle à l'aide d'une cellule de Malassez.

- Étude de la bioactivité des solutions filmogènes de chitosane

Des disques de papier, généralement utilisés pour des essais antibiotiques, préalablement autoclavés (diamètre de 0,9 cm), sont trempés pendant 15 s dans les solutions filmogènes à tester. Les papiers humides sont séchés sous une hotte à flux laminaire pendant environ 20 min. La face sèche au contact de l'air est positionnée dans les boîtes de Pétri, au centre du milieu de culture. Environ 20 spores sont

déposées à la surface des papiers. Les boîtes sont ensuite incubées dans une enceinte climatique à 25°C et 70 % HR pendant 15 jours.

La croissance radiale est mesurée sur un minimum de trois réplicats en mesurant le diamètre de croissance de la souche. Le pourcentage d'inhibition (en %) du papier testé est calculé grâce à la formule suivante :

$$Inhibition = 100 \frac{D_1 - D_2}{D_1} \quad (27)$$

Avec  $D_1$ , le diamètre de croissance de la souche pour le témoin (mm) et  $D_2$ , le diamètre de croissance de la souche pour le papier testé.

Le taux de croissance ( $\text{mm.j}^{-1}$ ) est déterminé par régression linéaire sur Excel à l'aide de la fonction « DROITEREG ».

- Étude de la bioactivité des papiers enduits

Des disques de 50 mm de diamètre sont découpés dans les papiers enduits. Comme la stérilisation par autoclave détériore les enductions, les papiers sont placés à 80°C pendant un minimum de 2 h dans une étuve sous vide. Les papiers sont laissés se réhumidifier sous la hotte à flux laminaire pendant une heure afin de stabiliser leur humidité. Ils sont par la suite placés dans les boîtes de Pétri au centre du milieu de culture. Si les papiers n'adhèrent pas complètement au milieu gélosé, quelques gouttes d'eau stérile sont déposées sous les papiers. Environ 20 spores sont déposées à la surface des papiers. Les boîtes sont ensuite placées dans une enceinte climatique à 25°C et 70 % HR.

La croissance radiale est déterminée sur un minimum de trois réplicats en mesurant le diamètre de croissance de la souche. Le pourcentage d'inhibition, le taux de croissance sont déterminés de la même manière que précédemment.

## IV. Modification des fibres de cellulose

### IV.1 Composition du papier de référence

La composition des formettes de référence (papier support) est donnée dans les Tableau 5 et Tableau 6. La quantité des différentes charges et fibres est ajustée pour produire des formettes d'environ 93  $\text{g.m}^{-2}$ .

Tableau 5 : Composition des formettes de référence.

Matière sèche	% m/m de matière sèche	Masse utilisée pour une formette de 87 cm <sup>2</sup> (g)
Fibres longues (résineux)	21,3	0,188
Fibres courtes (feuillus)	55,6	0,492
Carbonate de calcium (GCC)	21,1	0,187
Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )	1,4	0,012
Carboxyméthylcellulose (CMC)	0,6	0,005

Tableau 6 : Additifs utilisés pour réaliser les formettes.

Additifs	% m/m de matière sèche
Polyhydroxychlorure d'aluminium (PAC)	0,1
Amidon cationique	0,5 . 10 <sup>-3</sup>
Alkyl Ketene Dimer (AKD)	0,2
Silice colloïdale	0,4 . 10 <sup>-1</sup>
Polyamidoamine épichlorhydrine (PAE)	0,5

## IV.2 Élaboration des formettes au laboratoire

### IV.2.1 Protocole pour la préparation des formettes de référence

Les formettes sont préparées selon le schéma global présenté sur la Figure 43.

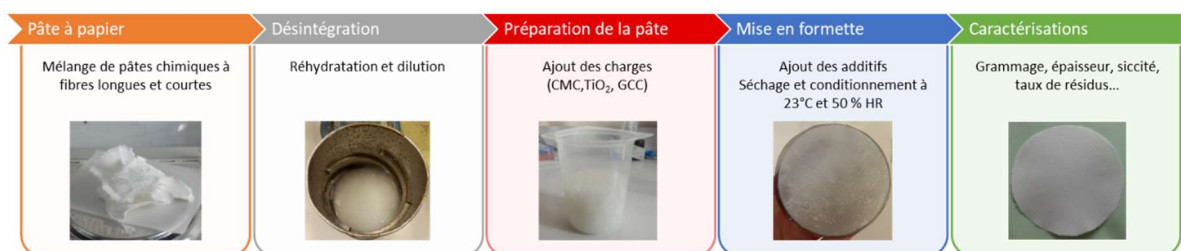


Figure 43 : Schéma de préparation des formettes au LCPO.

Les différentes étapes du protocole sont décrites ci-dessous.

#### IV.2.1.1 Désintégration

Après avoir réhydraté les fibres pendant une nuit avec de l'eau du robinet, la préparation est désintégrée pendant 9 000 tr à l'aide d'un désintégrateur Lhomargy. Par la suite, elle est diluée à la

concentration de 0,9 % m/v. Cette étape permet une bonne séparation et dispersion des fibres dans l'eau.

#### *IV.2.1.2 Préparation d'un stock de pâte*

À 500 mL de la suspension fibreuse désintégrée est ajouté  $0,033 \pm 0,003$  g de CMC,  $0,083 \pm 0,003$  g de  $\text{TiO}_2$  et  $1,267 \pm 0,003$  g de GCC. Le mélange est homogénéisé pendant au moins 5 minutes sous agitation mécanique puis dilué jusqu'à un volume final de 3,25 L d'eau. Cette préparation constitue un stock dans lequel sont prélevés 500 mL pour réaliser chaque formette. Les différents stocks de pâte restent sous agitation pendant la fabrication des formettes.

#### *IV.2.1.3 Mise en formette*

Les additifs commerciaux sont initialement pré-dilués pour pouvoir réaliser un ajout de 1,1 mL aux 500 mL de pâte prélevée dans le stock. L'ordre d'ajout des additifs est le suivant : PAC, AKD, amidon cationique, silice colloïdale et PAE. Après ajout de tous les additifs, l'agitation magnétique ( $300 \text{ tr. min}^{-1}$ ) est poursuivie pendant 5 min. Ce temps d'attente doit permettre de bonnes interactions entre les additifs et la suspension fibreuse avant la mise en formette. Le mélange est alors introduit 5 min plus tard dans la cuve d'agitation de l'appareil à formette (DFS-03, Mutek) (Figure 44).



Figure 44 : Appareil utilisé pour préparer des formettes au laboratoire.

Les formettes humides sont pressées sous 2 bars et séchées à 120°C avant d'être conditionnées à 23°C et 50 % HR. Les caractérisations effectuées sur les formettes sont réalisées après un conditionnement d'au moins 48 h.

#### IV.2.2 Protocole pour les formettes préparées avec les fibres de cellulose modifiées

Dans le cas des formettes préparées après hybridation des fibres de cellulose, les modifications apportées au protocole initial sont présentées dans la Figure 45.

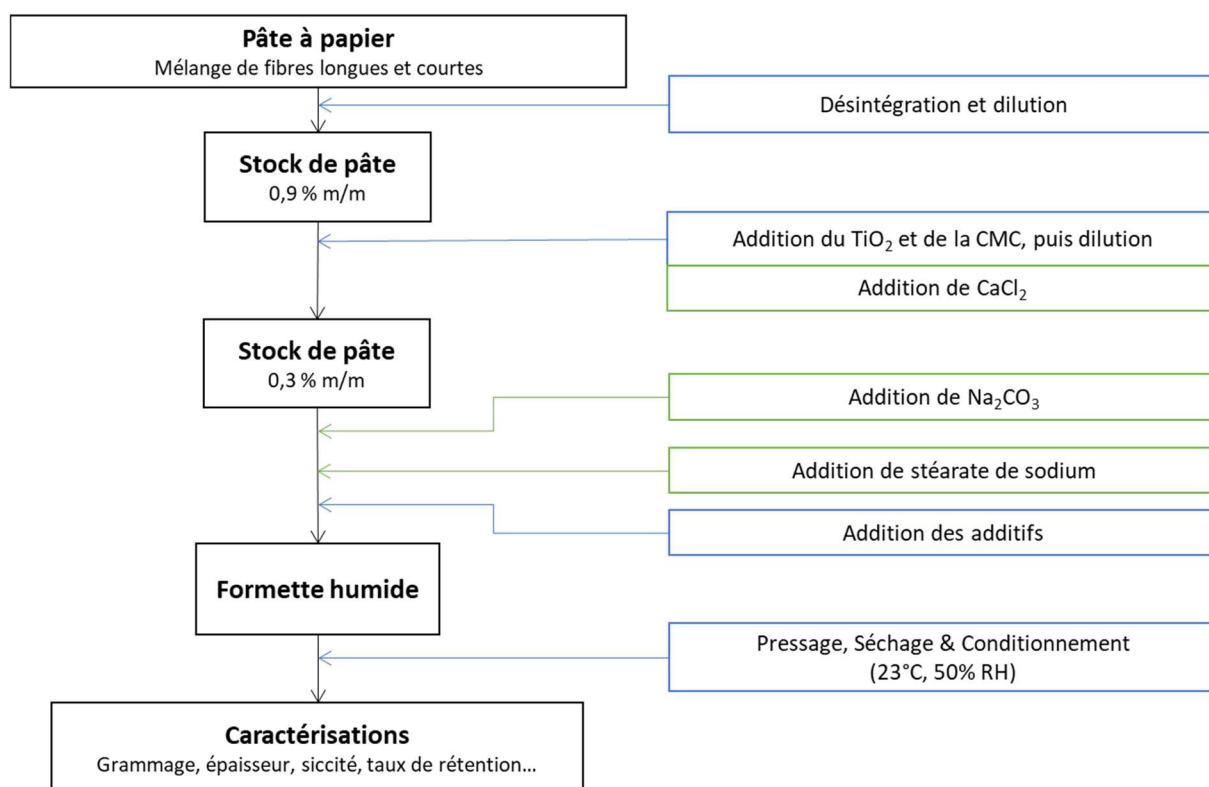


Figure 45 : Schéma de préparation des formettes par hybridation. Les encadrés en verts correspondent aux modifications apportées au protocole initial de préparation des formettes.

Les principales modifications apportées au protocole initial sont les suivantes :

- Ajout de 1,086 g de chlorure de calcium anhydre au stock de pâte à 0,9 % m/m. Après un délai d'attente d'une minute, le  $\text{TiO}_2$  et la CMC sont ajoutés. Dix minutes après, le GCC est introduit (0,317 g) et la suspension est agitée mécaniquement pendant 5 minutes pour permettre la bonne dispersion des charges. Le mélange est dilué jusqu'à un volume final de 3,25 L.
- Ajout au goutte-à-goutte à l'aide d'une seringue de 7,5 mL d'une solution de carbonate de sodium ( $19,2 \text{ g.L}^{-1}$ ). Au bout de 10 minutes, différents volumes d'une solution de stéarate de sodium ( $1,08 \text{ g.L}^{-1}$ , chauffée à  $85^\circ\text{C}$ ), sont ajoutés en fonction de la concentration finale désirée.

Après 5 minutes de contact, les additifs sont ajoutés et la préparation des formettes se déroule comme dans le protocole initial.

### IV.2.3 Caractérisations des formettes et du procédé d'élaboration

#### IV.2.3.1 Mesure de la rétention

La mesure de la rétention lors de la préparation des formettes est réalisée en déterminant la concentration en matière sèche dans les eaux sous-toile. Pour ce faire, un volume d'environ 25 mL d'eau sous-toile est séché dans un creuset, au préalable taré, pendant une nuit à 105°C dans une étuve. La masse de matière sèche est rapportée au volume initial de l'échantillon pour donner la concentration. La rétention (en %) est calculée d'après la formule :

$$R = 100 \frac{(C_0 - C_{EST})}{C_0} \quad (28)$$

Avec  $C_0$ , la concentration de la suspension fibreuse avant la mise en formette (0,2 % m/v),  $C_{EST}$  est la concentration des eaux sous-toile (en % m/v).

#### IV.2.3.2 Mesure de la demande cationique par titration colloïdale

La demande cationique des fibres ou des fibres avec le PCC *in situ* a été effectuée par titration colloïdale en retour. Les suspensions sont préparées à la concentration de  $1,2 \cdot 10^{-3}$  % m/m. Un volume connu d'environ 45 mL est prélevé de la suspension fibreuse puis 10 mL de PDADMAC (1 meq) sont ajoutés. Le mélange est agité à l'aide d'un barreau magnétique à 200 tr.min<sup>-1</sup> pendant 2 h pour permettre l'adsorption du PDADMAC sur les fibres. Le mélange est par la suite centrifugé 10 min à 4 000 tr.min<sup>-1</sup>. Une titration sur 10 mL de surnageant est réalisée en utilisant du PES-Na à 1 meq. L'équivalence est repérée par ajout de quelques gouttes d'une solution de bleu de Toluidine (0,1 % m/m dans l'eau). Le dosage est réalisé trois fois. Un dosage direct de 10 mL de PDADMAC (1 meq) par le PES-Na (1 meq) est également réalisé pour déterminer la demande cationique du mélange.

Le calcul de la demande cationique,  $q$  (en  $\mu\text{eq.g}^{-1}$ ), du mélange est effectué à l'aide de l'équation suivante :

$$q = 1000 \frac{(V_2 - V_1)}{m} C_{PDADMAC} \quad (29)$$



$V_1$ , représente le volume équivalent de PES-Na utilisé pour titrer la suspension fibreuse (mL),  $V_2$ , est le volume équivalent de PES-Na utilisé pour titrer le PDADMAC,  $C_{PDADMAC}$  est la concentration de la solution de PDADMAC et  $m$  est la masse de solide titré lors du dosage en retour.

#### IV.2.3.3 Mesure du degré Schopper-Riegler

La mesure du degré Schopper repose sur la quantité d'eau qui n'est pas retenue par les fibres et qui s'écoule par le robinet de l'appareil (Figure 46). Les valeurs de degré Schopper-Riegler sont comprises entre 0 (1 L d'eau récupéré) et 100 (0 L d'eau récupéré). La mesure du degré Schopper-Riegler est réalisée en suivant la norme NF Q-50-003.

Pour la mesure du degré Schopper-Riegler, la pâte est dispersée dans un litre d'eau du robinet pour obtenir une concentration à 0,2 % m/m. La suspension est versée dans la chambre d'égouttage de l'appareil et le cône d'étanchéité est relevé après 5 s. La valeur du degré Schopper-Riegler est lue par rapport à la quantité d'eau récupérée dans l'éprouvette graduée.

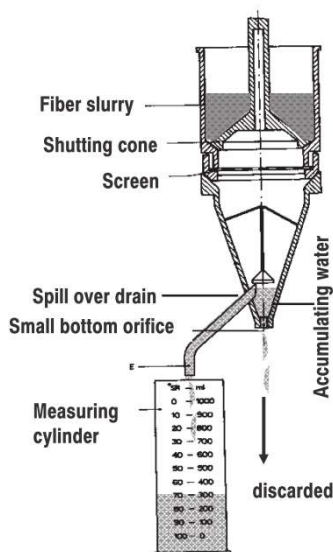


Figure 46 : Schéma de l'appareil de mesure du degré Schopper-Riegler [16].

Le degré Schopper-Riegler du mélange de pâte utilisé au laboratoire a été déterminé à 12°SR sur une moyenne de deux mesures.

#### IV.2.3.4 Dosage de l'AKD et de l'acide stéarique par GC-FID

Les quantités de l'AKD et de l'acide stéarique extraits dans les formettes et les eaux sous-toile sont déterminées par GC-FID sur un appareil Trace 1300 (Thermo Scientific) en utilisant les conditions suivantes : colonne capillaire TRB-5 (30 m et 0,25 mm de diamètre, 0,25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur du film) de chez Teknokroma, injection de 1  $\mu\text{L}$ , température d'injection : 320°C, split ratio : 1:15, température

initiale du four : 200°C (0 min), rampe de chauffe : 15 °C.min<sup>-1</sup>, température finale du four : 320°C (8 min), détecteur FID à la température de 320°C, gaz vecteur N<sub>2</sub> : 1,2 mL.min<sup>-1</sup>.

### (1) Préparation du standard d'AKD

Pour pouvoir quantifier l'AKD extrait, il faut disposer d'un standard de pureté et de composition connue qui puisse être utilisé dans la méthode de calibration. Ce standard est synthétisé et purifié à partir de la dispersion d'AKD commercial utilisée lors de la préparation des formettes. Ce protocole est adapté de la publication de Zule (2003) [226]. L'AKD sous forme de lactone ou d'ester n'est pas assez volatil pour être analysé par GC, il est nécessaire de l'hydrolyser en cétone.

Environ 25 mL de la dispersion commerciale d'AKD est lyophilisée. Le solide récupéré est déposé dans un ballon puis 30 mL de toluène sont ajoutés et le mélange est chauffé pendant 30 min à 60°C. Le solide restant est séparé du toluène par filtration sur fritté et lavé plusieurs fois au toluène à 60°C. Le filtrat est évaporé et l'AKD récupéré. Environ 5 g d'AKD solide sont ensuite mis à reflux 2 h en présence de 20 mL de HCl 6 M. Le ballon est ensuite refroidi à 0°C dans de la glace pour précipiter l'AKD hydrolysé. Le précipité est séparé du milieu aqueux par filtration sur Büchner puis recristallisé trois fois dans le dichlorométhane à 60°C.

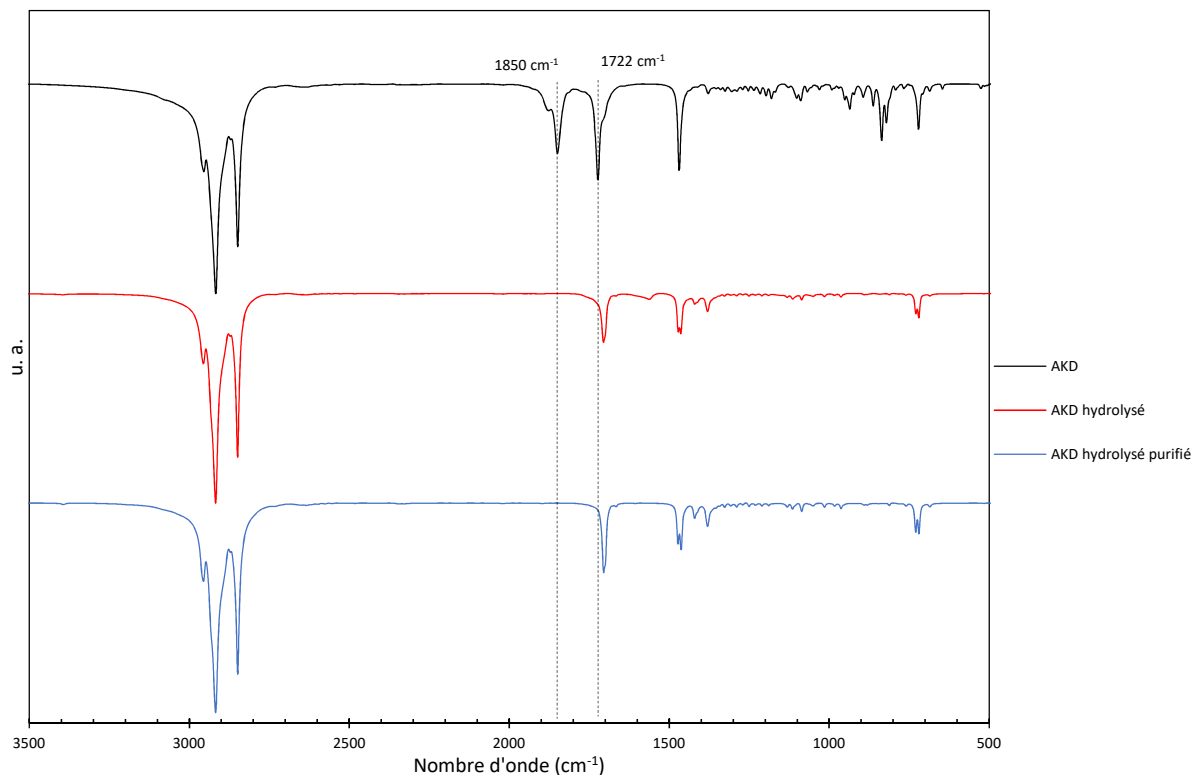


Figure 47 : Spectre infrarouge en transmission de l'AKD, de l'AKD hydrolysé avant et après purification. Les spectres ont été normalisés sur la bande à 2918 cm<sup>-1</sup>.

Une analyse par spectroscopie infrarouge permet de vérifier après hydrolyse et recristallisation la disparition de la bande caractéristique de la lactone à  $1850\text{ cm}^{-1}$  et le décalage de la bande à  $1722\text{ cm}^{-1}$  correspond à la double liaison C=C et à  $1702\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la bande C=O de la cétone (Figure 47). Les autres bandes à  $2954$  et  $2848\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux élongations symétriques et asymétriques des liaisons C-H ; la bande à  $1471\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation dans le plan des liaisons C-H des  $\text{CH}_2$  [122,227]. La pureté finale de l'AKD est enfin déterminée à 97,6 % par GC-FID en intégrant les trois pics des cétones à 11 min ( $\text{C}_{16}\text{COC}_{16}$ ), 13 min ( $\text{C}_{16}\text{COC}_{18}$ ) et 15 min ( $\text{C}_{18}\text{COC}_{18}$ ) (Figure 48).

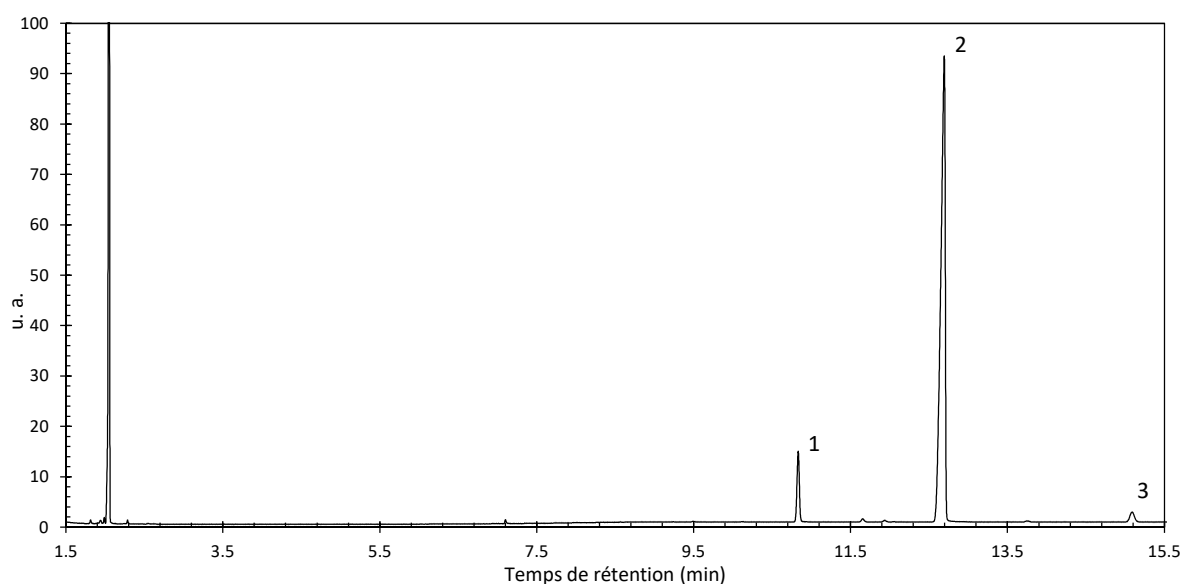


Figure 48 : Chromatogramme du standard d'AKD. Le pic à 2 min correspond à l'hexadécane (étalon interne).  
1 :  $\text{C}_{16}\text{COC}_{16}$ , 2 :  $\text{C}_{16}\text{COC}_{18}$ , 3 :  $\text{C}_{18}\text{COC}_{18}$ .

## (2) Courbes de calibration

### ▪ Courbes de calibration pour l'AKD

Le dosage de l'AKD par GC-FID a été réalisé en utilisant un étalon interne : l'hexadécane. Le standard d'AKD est solubilisé dans du chloroforme à des concentrations entre  $0,25\text{ g.L}^{-1}$  et  $1,75\text{ g.L}^{-1}$ . Pour la méthode d'étalonnage interne, 2,25 mL d'une solution d'AKD sont ajoutés avec 0,25 mL d'une solution d'hexadécane ( $0,8\text{ g.L}^{-1}$ ). Le coefficient de proportionnalité,  $K_{AKD}$ , est déterminé par calcul de la pente de la droite de régression :

$$\frac{M_{AKD}}{M_{16}} = K_{AKD} \frac{A_{AKD}}{A_{16}} \quad (30)$$

Avec  $M_{AKD}$ ,  $M_{16}$ , les masses (g) d'AKD et d'hexadécane injectés dans la colonne chromatographique et  $A_{AKD}$ ,  $A_{16}$ , les intégrations des pics de l'AKD et de l'hexadécane.

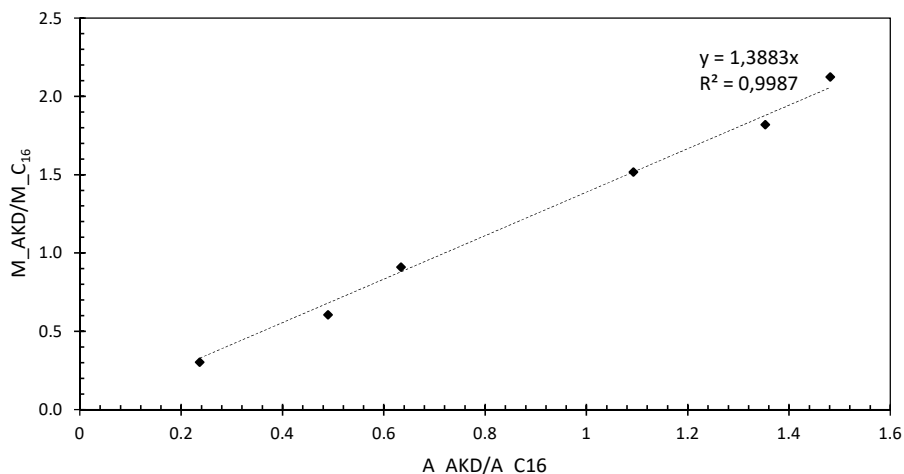


Figure 49 : Droite de calibration de l'étalon interne pour l'AKD.

- Courbe de calibration pour l'acide stéarique

Le dosage de l'acide stéarique par GC-FID a été réalisé en utilisant un étalon interne : l'hexadécane. L'acide stéarique est solubilisé dans du chloroforme à des concentrations entre  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $7 \text{ g.L}^{-1}$ . Dans un pilulier, 1,75 mL d'une solution d'acide stéarique est ajouté avec 0,5 mL de BSTFA+TMCS, le solvant est ensuite évaporé sous flux d'azote. Le résidu est solubilisé dans 2,25 mL de chloroforme et 0,25 mL d'hexadécane est rajouté. Le coefficient de proportionnalité,  $K_{HSt}$ , est déterminé par calcul de la pente de la droite de régression :

$$\frac{M_{HSt}}{M_{16}} = K_{HSt} \frac{A_{HSt}}{A_{16}} \quad (31)$$

Avec  $M_{HSt}$ ,  $M_{16}$ , les masses (g) d'acide stéarique et d'hexadécane injectés dans la colonne chromatographique et  $A_{HSt}$ ,  $A_{16}$ , les intégrations des pics de l'acide stéarique et de l'hexadécane.

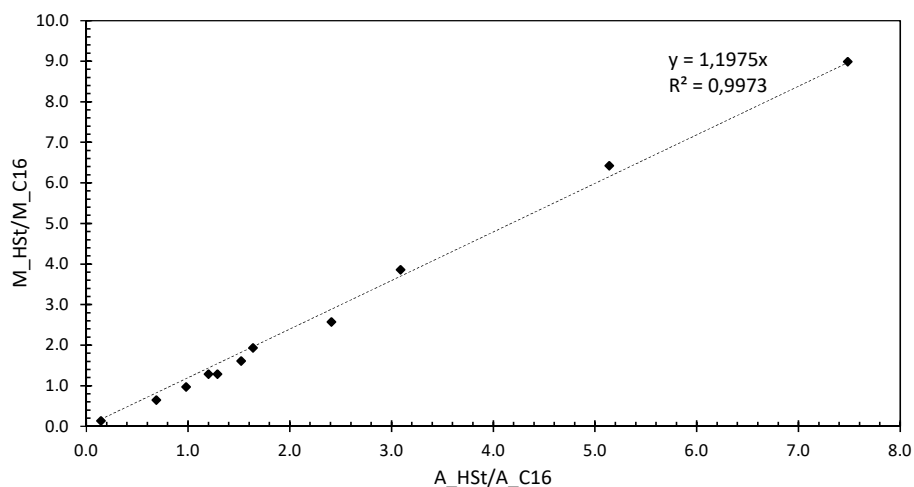


Figure 50 : Droite de calibration de l'étalon interne pour l'acide stéarique.

*(3) Extraction de l'AKD et de l'acide stéarique du papier (adapté de Sitholé (1995) [228])*

Une masse d'environ 1 g de papier est découpée en petits morceaux et pesée. Les morceaux de papier sont déposés dans un ballon et 50 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 M sont ajoutés. L'ensemble est porté à reflux pendant 3 h. Après filtration sur Büchner, les fibres sont laissées une nuit avec 15 mL d'HCl 6M. La phase aqueuse, obtenue après reflux est concentrée à l'aide d'un évaporateur centrifuge Rocket (de chez Genevac SP Scientific, distribué par Biopharma), puis acidifiée avec quelques millilitres d'HCl 6M et mise de côté. Les fibres sont séparées de l'acide par filtration sur Büchner et lavées avec de l'eau osmosée. Les phases aqueuses sont rassemblées et extraites par extraction liquide-liquide avec 4 x 20 mL de chloroforme. La phase organique est séchée sur du  $\text{MgSO}_4$  et mise de côté. Après séchage à 50°C des fibres dans une étuve sous vide pendant 4 h, ces dernières sont extraites une dernière fois par Soxhlet (200 mL) pendant 20 h. Les phases organiques sont rassemblées, concentrées et transférées dans un pilulier. 0,5 mL de BSTFA+TMCS sont ajoutés au pilulier et l'ensemble est séché sous flux d'azote. Le résidu est solubilisé avec 0,65 mL de chloroforme et 0,10 mL d'hexadécane dans le chloroforme ( $8 \text{ g.L}^{-1}$ ) est rajouté avant analyse par GC-FID.

*(4) Extraction de l'AKD et de l'acide stéarique des eaux sous-toile*

160 mL d'eaux sous-toile sont portés à reflux avec 1,7 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pendant 3 h. La phase aqueuse est concentrée à l'aide d'un évaporateur centrifuge Rocket, elle est ensuite acidifiée avec quelques millilitres d'HCl 6M. La phase aqueuse est extraite par extraction liquide-liquide avec 4 x 20 mL de chloroforme. La phase organique est séchée sur du  $\text{MgSO}_4$ , concentrée et transférée dans un pilulier. 0,5 mL de BSTFA+TMCS est ajouté au pilulier et l'ensemble est séché sous flux d'azote. Le résidu est solubilisé avec 0,65 mL de chloroforme et 0,10 mL d'hexadécane dans le chloroforme ( $8 \text{ g.L}^{-1}$ ) est rajouté avant analyse par GC-FID.

---



# CHAPITRE III

## PAPIERS INDUSTRIELS

## Table des matières

<b>I.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>101</b>
<b>II.</b>	<b>COMPOSITION DES PAPIERS INDUSTRIELS .....</b>	<b>101</b>
II.1	PAPIER SUPPORT .....	101
II.2	PAPIER ENDUIT.....	104
<b>III.</b>	<b>CARACTERISATIONS DES PAPIERS INDUSTRIELS .....</b>	<b>104</b>
III.1	PROPRIETES MORPHOLOGIQUES .....	104
III.2	CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	108
III.3	ASPECT VISUEL : COLORIMETRIE ET OPACITE .....	110
III.4	RESISTANCE A L'EAU LIQUIDE.....	111
III.5	PROPRIETES BARRIERES A L'EAU VAPEUR.....	114
III.6	MESURE DES INTERACTIONS EAU-CELLULOSE PAR RELAXOMETRIE RMN .....	115
III.7	PROPRIETES MECANIQUES .....	116
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>118</b>

## I. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les papiers industriels qui sont utilisés pour la suite de l'étude. Les principales propriétés recherchées au cours de cette thèse seront mises en avant.

Ce chapitre se divise en deux parties, la première partie décrit la composition des papiers industriels étudiés en insistant tout particulièrement sur le papier industriel support.

La seconde partie présente l'étude de la relation structure-propriétés des papiers industriels au travers des principales caractérisations qui seront employées dans le reste du manuscrit.

## II. Composition des papiers industriels

Dans ce travail nous nous intéressons à deux papiers industriels produits par la papeterie Zuber Rieder : un papier support (Sérac) et un papier enduit (Master).

### II.1 Papier support

Le papier support industriel est un papier pour étiquettes de bouteilles en verre d'un grammage proche de 93 g.m<sup>-2</sup>. Il se compose d'un mélange de fibres de cellulose, de charges et d'additifs (Tableau 7). La composition en matière sèche de ce papier est assez classique. Un mélange de fibres longues et courtes est utilisé. Les fibres longues apportent de la résistance mécanique au papier et les fibres courtes permettent de réduire la porosité et d'améliorer l'opacité du papier en comblant les interstices entre les fibres longues. La répartition entre les deux types de fibres est généralement proche de 75 % pour les fibres courtes et 25 % pour les fibres longues dans le cas d'un papier à étiquettes. Les fibres de cellulose courtes sont issues de feuillus tels que le bouleau, le peuplier ou l'eucalyptus. Elles mesurent environ 1 mm de longueur. Les fibres longues sont issues de résineux comme le pin ou l'épicéa dont la longueur des fibres est de 3-4 mm. La largeur des fibres varie entre 10 et 50 µm [42].

Pour la production du Sérac, la papeterie Zuber Rieder utilise des pâtes à papier chimiques, obtenues par le procédé de cuisson Kraft. Ce procédé permet d'enlever un maximum de lignine pour ne conserver que les fibres de cellulose, par la suite blanchies.



Tableau 7 : Composants et additifs utilisés pour la fabrication du papier support.

Matière sèche	% m/m de matière sèche	Influence principale
Fibres longues (résineux)	21,3	renfort mécanique
Fibres courtes (feuillus)	55,6	réduction de la porosité
Carbonate de calcium (GCC)	21,1	amélioration de la blancheur, de l'opacité et de l'imprimabilité
Dioxyde de titane	1,4	amélioration de la blancheur et de l'opacité
Carboxyméthylcellulose (CMC)	0,6	amélioration de la rétention des additifs

Additifs	% m/m de matière sèche	Influence principale
Polyhydroxychlorure d'aluminium (PAC)	0,1	amélioration du drainage
Amidon cationique	$0,5 \cdot 10^{-3}$	amélioration du drainage et de la rétention
Alkyl Ketene Dimer (AKD)	0,2	réduction de l'hydrophilie des fibres
Silice colloïdale	$0,4 \cdot 10^{-1}$	amélioration du drainage
Polyamidoamine épichlorhydrine (PAE)	0,5	amélioration des propriétés mécaniques à l'état humide
Colorants et composés azoïques	/	contrôle de la blancheur

Parmi les charges minérales ajoutées, le carbonate de calcium (GCC) et le dioxyde de titane ont pour effet d'améliorer la blancheur du papier et l'imprimabilité. Le GCC permet également de réduire les coûts en diminuant la quantité de fibres dans le papier. Le dioxyde de titane apporte beaucoup d'opacité, son indice de réfraction étant très élevé (2,6 pour le  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase contre 1,5-1,7 pour le carbonate de calcium) [123,218].

Dans le papier support se trouve de la carboxyméthylcellulose (CMC) qui permet d'augmenter la rétention des additifs sur les fibres de cellulose. La CMC est obtenue par éthérisation de la cellulose par réaction de l'acide monochloroacétique sur le groupement hydroxyle en  $\text{C}_6$  de la cellulose. L'acide est ensuite neutralisé par de la soude pour donner un polyélectrolyte anionique de sodium (Figure 51) [123].

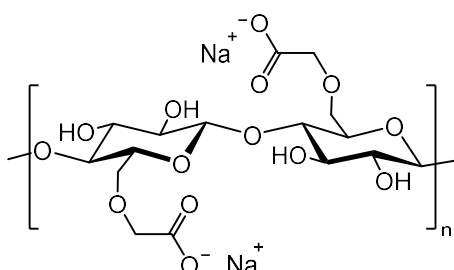


Figure 51 : Structure chimique de la carboxyméthylcellulose.

La présence d'additifs ajoutés dans la masse est également mentionnée dans le Tableau 7. Ces additifs sont principalement utilisés pour améliorer le procédé papetier en agissant sur l'égouttage et la

rétenion. Le polyhydroxychlorure d'aluminium (PAC), la silice colloïdale et l'amidon cationique permettent d'améliorer la rétenion des charges et des fibres sur le matelas fibreux et favorisent l'égouttage en déstabilisant par interaction ionique les particules et fibres en suspension. En réduisant le taux de matière sèche en suspension dans les eaux sous-toile, ils réduisent ainsi les pertes de matière et facilitent le retraitement des eaux durant le procédé. Chacun de ces trois composés a un rôle particulier : le PAC favorise la coagulation des particules, l'amidon cationique floccule les particules et charges et la silice colloïdale permet une microfloculation qui formera des micro agglomérats denses [150].

Les autres additifs : l'AKD, la polyamidoamine épichlorhydrine (PAE), les colorants et les composés azoïques conditionnent les propriétés finales du papier support.

Comme expliqué dans la partie bibliographique, l'AKD est couramment utilisé dans la masse afin de contrôler la pénétration de l'eau dans le papier. Cet additif réagit avec les fibres de cellulose pour les rendre moins hydrophiles. L'AKD est utilisé sous forme d'une émulsion cationique pour pouvoir le fixer sur les fibres de cellulose chargées négativement. Le PAC, la silice colloïdale et l'amidon cationique participent aussi à sa fixation sur les fibres.

La PAE est une résine ajoutée pour améliorer la résistance mécanique des papiers (Figure 52). La PAE est un polymère synthétisé en plusieurs étapes : polycondensation d'un diacide avec la diéthylènetriamine puis alkylation de l'amine secondaire avec l'épichlorhydrine. Le cycle azétidinium se forme par alkylation intramoléculaire pour donner la PAE. Ce cycle est très réactif et sensible aux attaques nucléophiles. La PAE réagit sur elle-même par activation thermique quand le papier est séché dans la pré-sécherie pour former un réseau réticulé au sein du matelas fibreux. Les groupes carboxyliques présents au bout des chaînes de cellulose oxydées, dans les hémicelluloses ou sur la CMC, se lient aussi à la PAE. Le réseau tridimensionnel formé contribue à la conservation des propriétés mécaniques du papier quand celui-ci est en contact avec l'eau. En effet, le papier devenu humide peut se déformer car les fibres sont susceptibles de gonfler au contact de l'eau ou de se relaxer à cause des contraintes auxquelles elles ont été soumises au cours du procédé papetier [10,229].

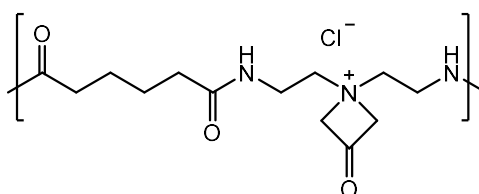


Figure 52 : Structure chimique de la polyamidoamine épichlorhydrine.

## II.2 Papier enduit

Le papier support est enduit à la barre de Mayer et le surplus de la solution de couchage est enlevé par lame d'air. Trois couches différentes sont déposées pour donner un papier enduit sur les deux faces (Master) tel que présenté en Figure 53. Le papier enduit est un papier utilisé pour des étiquettes de bouteilles en verre pour les produits haut de gamme (vin, champagne). Ce papier est présenté comme très résistant à l'eau liquide quand les bouteilles sont plongées dans des seaux à glace. Au contact de l'eau, les étiquettes garderont un aspect très proche des étiquettes non mouillées. De plus, l'absorption d'eau liquide est faible et les étiquettes conservent une blancheur et une opacité élevées.

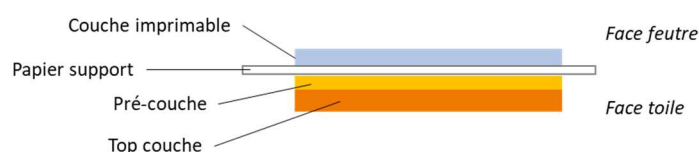


Figure 53 : Vue en coupe du papier industriel enduit (Master).

Néanmoins, les couches présentes sur le Master n'apportent pas les mêmes propriétés au papier final. Sur la face visible par le consommateur final (face feutre), la couche imprimable réduit l'absorption d'eau liquide et améliore l'imprimabilité du papier. Elle est composée principalement d'un mélange de latex de styrène-butadiène carboxylé avec un latex acrylique et de la silice. Cette couche est déposée à hauteur de  $5 \text{ g.m}^{-2}$ . Outre une amélioration d'imprimabilité, cette couche sert aussi à « rééquilibrer » la face feutre en réduisant l'écart de grammage entre les deux faces du papier afin de limiter un potentiel effet de recourbement (curl).

Sur la face collée contre la bouteille (face toile), la pré-couche est directement au contact du papier et apporte une forte opacité. Elle permet une meilleure adhésion de la top couche et est constituée d'un latex styrène-butadiène carboxylé et de dioxyde de titane. La pré-couche est enduite par la top couche qui contribue à la réduction de l'absorption d'eau liquide. Elle est constituée de silice précipitée et d'un latex acrylique.

## III. Caractérisations des papiers industriels

### III.1 Propriétés morphologiques

L'application des trois couches augmente de près de  $17 \text{ g.m}^{-2}$  le grammage du papier support. L'épaisseur du papier enduit est plus importante après enduction et sa perméabilité à l'air a fortement diminué, sous les limites mesurables par l'appareil Bendtsen (Tableau 8).

Tableau 8 : Grammage, épaisseur et perméabilité du papier support et des enductions. NM : non mesurable, les valeurs mesurées par l'appareil sont inférieures aux limites de la norme ISO 5636-3 ( $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

	Grammage ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Perméabilité Bendtsen ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Master	$110 \pm 3$	$138 \pm 5$	NM
Sérac	$93 \pm 1$	$127 \pm 3$	$4,93 \pm 0,39$

Pour mieux comprendre la relation structure-propriétés des papiers industriels, une analyse de la distribution granulométrique des pores du papier support avant et après enduction est présentée dans la Figure 54.

Une distribution bimodale est observée, une première population possédant un diamètre entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  est assimilée à la porosité de surface. Une seconde population caractérisée par des tailles de pores plus petites, de diamètre compris entre 2 et 8  $\mu\text{m}$ , correspond à la porosité interne [230,231]. Il est constaté que la distribution granulométrique est beaucoup plus polydisperse pour la porosité de surface que pour la porosité interne. Ceci s'explique principalement par un mélange des différentes pâtes qui conduit à une distribution granulométrique différente. Les fibres de résineux possèdent des diamètres de pores plus importants que les fibres de feuillus [231,232].

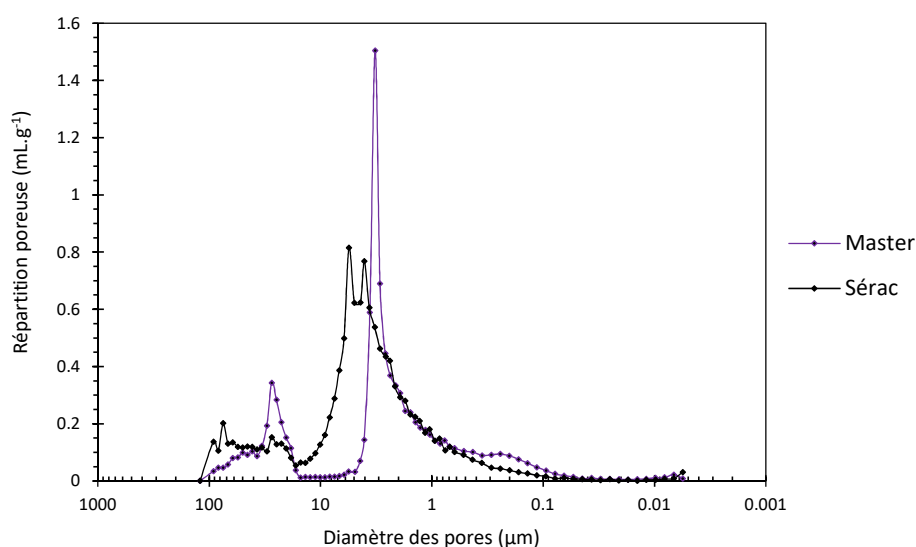


Figure 54 : Courbes de distribution granulométrique des pores des papiers industriels par mesure de porosité au mercure.

La taille des pores après enduction est plus faible, la distribution des diamètres des pores de surface est centrée et moins polydisperse, autour de 30  $\mu\text{m}$  contre environ 50  $\mu\text{m}$  pour le papier support. De même pour les pores internes, leur diamètre est relativement monodisperse, autour de 3  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de densité absolue (Tableau 9) ne variant pas, les enductions remplissent partiellement les plus gros pores, ce qui engendre une réduction sensible du diamètre des pores et de leur polydispersité. Un léger épaulement sur la courbe du Master correspondant à des pores ayant des diamètres proches

de 0,2  $\mu\text{m}$  est visible. Ce type de pic a déjà été reporté comme étant dû à la porosité induite par des charges [231]. Dans le cas du Master, la pré-couche, directement en contact avec le papier support est constituée à près de 80 % de dioxyde de titane (par rapport à la matière sèche). On peut supposer qu'il puisse y avoir un remplissage partiel des pores par les particules de  $\text{TiO}_2$  et la top couche enduite par-dessus. Ce remplissage n'est pas suffisant pour totalement remplir les interstices laissés entre les particules de la pré-couche.

La technique de mesure de porosité au mercure est limitée par la pression maximale pouvant être appliquée (200 MPa) et ne permet pas d'accéder à des tailles de pores inférieures à 7 nm. Ainsi, si l'échantillon possède des pores plus petits que 7 nm, la valeur de la densité apparente<sup>2</sup> sera plus faible que la densité vraie<sup>3</sup>, déterminée par pycnométrie à l'hélium [230]. La pycnométrie à l'hélium indique la même valeur pour les deux papiers industriels (Tableau 9). Par ailleurs, la valeur de la densité vraie est plus élevée que la densité de la cellulose ( $1,53 \text{ g.cm}^{-3}$ ), cela est attribué aux charges minérales qui composent le papier [4].

Tableau 9 : Densité et porosité des papiers industriels.  
\*Mesure par porosité au mercure. \*\*Mesure par pycnométrie à l'hélium.

	Densité apparente* ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Densité vraie** ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Porosité* (%)	Porosité calculée (%)
Master	1,67	$1,73 \pm 0,01$	44	48
Sérac	1,77	$1,74 \pm 0,01$	51	52

Cette valeur diffère de la valeur de densité apparente mesurée par porosimétrie au mercure. Dans le cas du Sérac, cette différence montre une autre limitation des mesures de porosité au mercure : du fait de la pression appliquée, les pores peuvent se déformer surtout pour les papiers non enduits dont les pores ne sont pas consolidés par des enductions [233]. Dans le cas du Master, la densité vraie est plus élevée que la densité apparente, les plus petits pores sont inaccessibles au mercure, conduisant à une sous-estimation de la densité du papier. Cette assertion est confirmée par la différence entre les mesures de porosité au mercure et le calcul qui met en évidence une porosité calculée plus élevée. La porosité calculée pour le Sérac étant sensiblement égale, la porosité due à des pores fermés totalement inaccessibles au mercure est donc négligeable [234]. Dans tous les cas, la porosité est réduite après enduction, corroborant l'interprétation des courbes de granulométrie.

<sup>2</sup> La densité apparente représente le rapport de la masse du solide sur le volume de matière et de vide.

<sup>3</sup> La densité vraie représente le rapport de la masse du solide sur le volume de matière.

Les observations par microscopie électronique à balayage apportent des renseignements sur la structure des papiers en surface (Figure 55). Les images du Sérac montrent une organisation locale des fibres totalement aléatoire avec la présence de pores formés par les espaces interfibres non comblés.

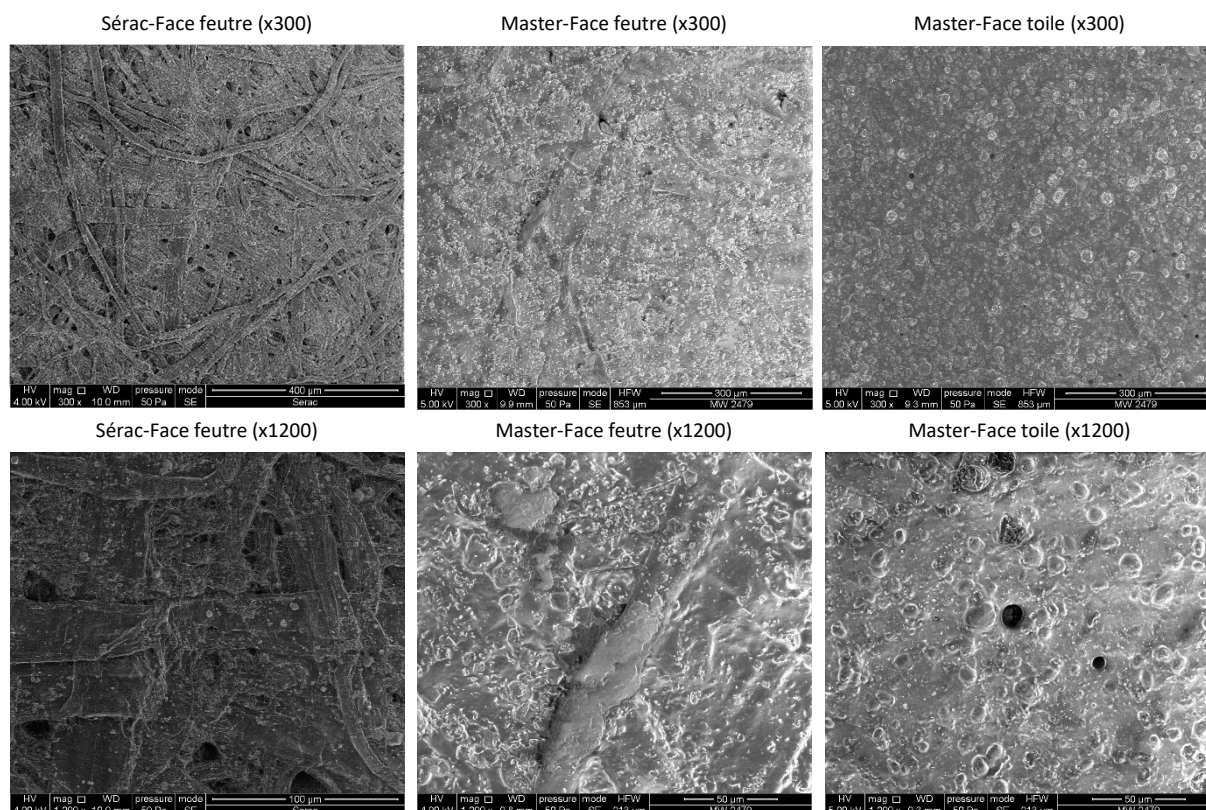


Figure 55 : Images MEB de la surface des papiers industriels.

Les grossissements à x300 et x1200 de la face feutre du Master montrent que l'enduction déposée recouvre totalement les fibres de cellulose et les pores du papier, mais la dépose est suffisamment faible pour que l'empreinte des fibres reste visible. Les nombreuses particules de silice incorporées avec le latex sont également visibles et parsèment toute la surface du papier. Du côté de la face toile du Master, les fibres de cellulose ne sont plus distinguables, elles sont totalement recouvertes par les deux enductions. Les particules de silice ajoutées à la dernière enduction sont également visibles et quelques pores sont présents, probablement formés lors du séchage de la top couche. Les images des surfaces du Master montrent donc des surfaces très fermées.

La section du Sérac montre clairement une anisotropie dans la répartition des fibres et des charges (Figure 56). Les fibres et les charges sont présentes de manière plus dense du côté feutre. Cette anisotropie est liée au procédé papetier au cours duquel les fibres et les charges seront moins bien retenues du côté toile que du côté feutre [48]. La vue de la section du Master semble montrer un aspect plus compact de la structure interne du papier. Ce changement de structure n'est pas étonnant

car le papier support a été enduit par trois couches successives déposées en phase aqueuse, tout en ayant été manipulé entre de nombreux rouleaux métalliques, il peut s’être légèrement réorganisé.

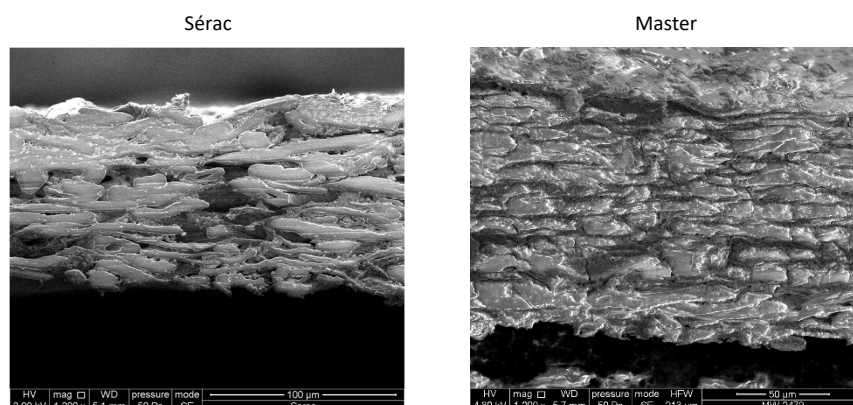


Figure 56 : Vues MEB de la section des papiers industriels au grossissement x1200.  
Le côté toile est placé en bas des images MEB.

### III.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges du Sérac et du Master sont présentés en Figure 57, le recouvrement des fibres de cellulose par les différentes enductions est particulièrement visible. Sur le spectre du Sérac apparaissent les bandes caractéristiques de la cellulose (Tableau 10).

Tableau 10 : Principales bandes infrarouges de la cellulose [220,235–237].

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution des bandes
3300	élongation de la liaison O-H
1630	déformation de la liaison O-H de l'eau sorbée
1420	déformation asymétrique de la liaison CH <sub>2</sub> du C <sub>6</sub>
1370	déformation des liaisons C-H
1330	torsion en dehors du plan des liaisons CH <sub>2</sub>
1155	élongation asymétrique de la liaison glycosidique C-O-C
1110	élongation de la liaison C-O du C <sub>2</sub>
1031	élongation de la liaison C-O du C <sub>6</sub>
895	déformation de la liaison C-H du carbone anomérique

D'autre part, la bande à 873 cm<sup>-1</sup> est attribuée au carbonate de calcium présent en tant que charge dans le papier [238]. Quelques différences apparaissent entre la face feutre et la face toile comme observé sur la tranche du Sérac par analyse MEB. On peut ainsi remarquer que la bande à 873 cm<sup>-1</sup> possède une intensité plus faible côté toile que côté feutre car il y a moins de charges retenues sur

cette face. La composition fibreuse est également légèrement différente du côté toile, certaines bandes de la cellulose apparaissent moins intenses que du côté feutre.

Les spectres infrarouges du Master montrent plusieurs bandes du papier support plus ou moins atténuées en fonction de la face considérée et du nombre de couches enduites. Les bandes à 1415, 1031 et 873  $\text{cm}^{-1}$  sont moins atténuées sur la face feutre que sur la face toile indiquant un recouvrement moins important. Sur les deux faces du Master, plusieurs bandes indiquent la présence du latex de styrène-butadiène carboxylé dans les enductions : 3074  $\text{cm}^{-1}$  (élongation de  $=\text{CH}_2$ ) ; 3022  $\text{cm}^{-1}$  (élongation des groupements  $\text{CH}_2$  du butadiène et  $\text{CH}$  du styrène) ; 2918  $\text{cm}^{-1}$  (élongation asymétrique des liaisons  $\text{C-H}$  du  $\text{CH}_2$ ) ; 2844  $\text{cm}^{-1}$  (élongation symétrique des liaisons  $\text{C-H}$  des  $\text{CH}_2$ ) ; 1730  $\text{cm}^{-1}$  (liaison  $\text{C=O}$  de l'acide acrylique) ; 1701  $\text{cm}^{-1}$  (étirement en dehors du plan de la liaison  $\text{C=O}$  d'un groupe carboxylique) ; 1602  $\text{cm}^{-1}$  et 1493  $\text{cm}^{-1}$  (élongation des liaisons  $\text{C=C}$  du noyau aromatique) ; 1451  $\text{cm}^{-1}$  (déformation dans le plan de la liaison  $\text{C-H}$  du  $\text{CH}_2$ ) ; 966  $\text{cm}^{-1}$  (agitation en dehors du plan de la liaison  $\text{C-H}$  proche d'une unité  $\text{trans -RCH=CHR-}$ ) ; 757  $\text{cm}^{-1}$  et 698  $\text{cm}^{-1}$  (déformation de la liaison  $\text{C-H}$  sur un noyau aromatique) [239–243].

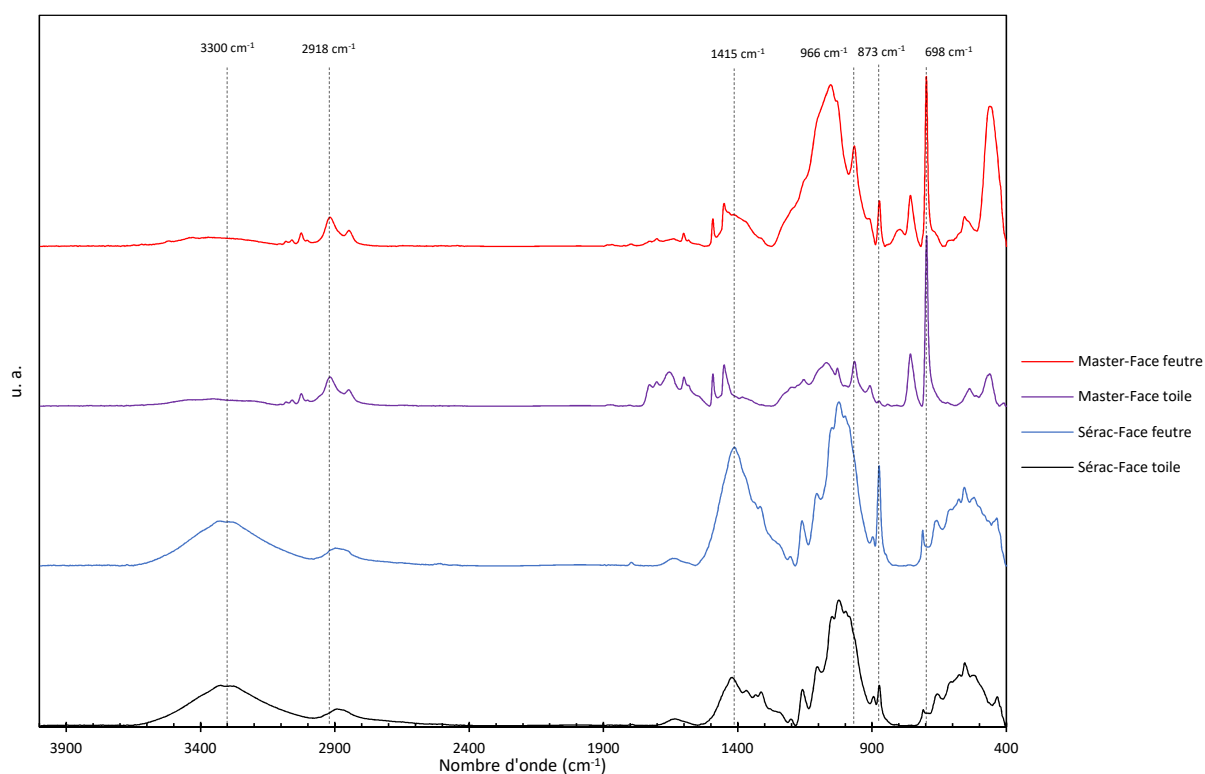


Figure 57 : Spectres infrarouges (ATR) du papier support et du papier enduit. Les spectres du Sérac ont été normalisés sur la bande à 895  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres du Master ont été normalisés sur la bande à 2918  $\text{cm}^{-1}$ .



### III.3 Aspect visuel : colorimétrie et opacité

En dehors de ses propriétés barrières, le Master est un papier vendu pour les clients souhaitant des étiquettes très blanches, les enductions qui le composent ne doivent donc pas trop altérer la couleur originelle du papier support ( $\Delta E < 1,6$ ). Le Tableau 11 indique les valeurs de  $L^*a^*b^*$  du papier support et du Master. Un écart est constaté entre les deux faces du Master. Deux enductions étant déposées sur la face toile, ces enductions sont attendues comme susceptibles d'en altérer la couleur finale. Par rapport au Sérac, la face toile sera un peu plus jaune (augmentation du  $b^*$ ) et la face feutre un peu plus verte (diminution du  $a^*$ ). Dans le cas d'un papier final blanc, la variation de la composante  $b^*$  (axe bleu-jaune) doit rester la plus faible possible par rapport au papier car l'œil humain y est très sensible [218]. La face feutre étant la face de l'étiquette visible par le consommateur, la variation du  $b^*$  sera donc très contrôlée. Le calcul de la saturation par rapport au Sérac indique un écart relativement faible de la teinte dans le plan  $a^*-b^*$ . La saturation ne tient pas compte de la luminance et est donc plus représentative d'une variation de teinte.

Tableau 11 : Valeurs de  $L^*a^*b^*$ , de saturation et d'opacité sèche et humide du Sérac et du Master. Les mesures d'opacité ont été réalisées face feutre pour les deux papiers.

	L*	a*	b*	$\Delta E$	C*	Opacité sèche (%)	Opacité humide (%)			
							15 min	30 min	1 h	24 h
Master-Face feutre	89,4	0,6	-3,1	1,3	0,5	97,0 ± 0,5	94,5 ± 0,5	92,8 ± 0,5	91,5 ± 0,6	84,8 ± 0,7
Master-Face toile	90,4	0,8	-2,7	0,8	0,8	/	/	/	/	/
Sérac	90,6	0,8	-3,5	/	/	95,0 ± 0,2	88,5 ± 0,8	85,2 ± 0,5	84,7 ± 0,5	83,3 ± 0,5

D'autre part, pour obtenir un papier très blanc, la luminance  $L^*$  doit être assez élevée (axe noir-blanc). Les étiquettes doivent conserver au mieux leur aspect quand les bouteilles sont plongées dans un seau à glace : les valeurs d'opacité sèche et humide sont donc des valeurs à contrôler pour que l'étiquette ne laisse pas entrevoir la bouteille par transparence. Une fois la bouteille plongée dans le seau à glace, si l'opacité des étiquettes chute drastiquement, l'étiquette peut apparaître plus grise. Une variation d'opacité supérieure à 3-4 est considérée comme perceptible par le consommateur final.

De manière générale, l'opacité est apportée par les fibres, les charges et les enductions, si ces dernières sont pigmentées. La réduction de l'opacité dépend de la pénétration de l'eau dans le papier. Dans les premières minutes, l'eau pénètre par capillarité dans le papier en chassant l'air qui s'y trouve. La surface des fibres et des charges va se mouiller, affectant fortement l'opacité du papier. La différence entre les indices de réfraction de la cellulose et des charges ( $n_{\text{cell}} = 1,55$ ,  $n_{\text{TiO}_2} = 2,55-2,76$  et  $n_{\text{CaCO}_3} = 1,58-1,66$ ) avec l'eau est plus faible qu'avec l'air ( $n_{\text{air}} = 1,0$  et  $n_{\text{eau}} = 1,3$ ), l'opacité va donc

fortement diminuer car la réfraction de la lumière sera moindre [48,50]. Une fois les fibres et les charges mouillées en surface, l'eau peut aussi pénétrer dans les fibres et les charges par porosité. La vitesse de cette pénétration est beaucoup plus lente [20], la réduction d'opacité n'en sera que plus faible.

L'opacité est réduite de près de 6,8 % après 15 minutes d'immersion pour le Sérac. L'opacité continue de diminuer sur des temps d'immersion plus longs mais de manière plus lente.

Dans le cas du Master, la pré-couche constituée de dioxyde de titane contribue à augmenter l'opacité sèche et humide du papier. D'autre part, les différentes couches d'enduction limitent l'accessibilité du papier à l'eau : après 15 min d'immersion, la réduction d'opacité est de 2,6 %. L'immersion prolongée du papier dans l'eau réduit encore l'opacité mais pas aussi brutalement : au bout de 30 min d'immersion, l'opacité est réduite de 1,8 % par rapport à l'opacité à 15 min.

### **III.4 Résistance à l'eau liquide**

Les valeurs d'absorption d'eau liquide sont présentées dans le Tableau 12. La mesure du Cobb montre une nette décroissance de l'absorption d'eau pour les deux faces (face feutre : - 66 %, face toile : - 90 %). La face feutre est une face qui doit être facilement imprimable : si la pénétration est trop faible, l'encre ne peut pas adhérer au papier, l'absorption ne doit donc pas être trop faible.

La face toile est conçue pour être la face qui résiste le mieux à l'eau liquide, la différence d'absorption entre les deux faces indique que la top couche ferme énormément le papier comme l'ont montré précédemment les images MEB (Figure 55). Cette face est beaucoup trop fermée pour permettre un procédé d'encollage par une colle liquide, le Master est collé sur bouteille à l'aide d'une colle siliconée.

Les valeurs de temps de mouillage ont été calculées d'après le maximum des courbes de la Figure 58. Ces valeurs concordent avec la valeur du Cobb (Tableau 12) : plus le temps de mouillage est long, plus le Cobb est faible. L'eau pénètre dans le papier selon deux voies : par pénétration capillaire entre les espaces interfibres et par absorption d'eau dans la paroi cellulaire des fibres de cellulose. Il a été montré que la première voie était prédominante, la cinétique de la seconde voie étant beaucoup plus lente. Les enductions affectent la pénétration capillaire d'eau et limitent considérablement le transport d'eau vers le cœur du papier [32].

Tableau 12 : Valeurs d'absorption d'eau liquide et temps de mouillage du papier et des enductions.  
Le temps de mouillage est calculé d'après le maximum des courbes de la Figure 58.

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Cobb <sub>60</sub> ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Temps de mouillage (s)
Master-Face feutre	138 $\pm$ 5	5,7 $\pm$ 0,6	11
Master-Face toile		1,6 $\pm$ 0,5	> 60
Sérac	127 $\pm$ 3	16,7 $\pm$ 0,7	5

La mesure des angles de contact à l'eau sur les différentes faces des papiers indique une plus grande hydrophilie pour le papier enduit que pour le papier support (Tableau 13). Le papier support possède la plus grande hydrophobie de surface car ce papier est collé par l'AKD et est très rugueux car non enduit : un angle de contact à l'eau très grand est ainsi obtenu. Les valeurs de rugosité Bendtsen sont ici en corrélation directe avec les valeurs d'angle de contact. Plus la microrugosité sera élevée, moins la goutte d'eau sera en contact avec la surface du papier et plus l'angle de contact obtenu sera élevé [52]. Dans le cas du Master, la face toile est plus rugueuse et aussi plus hydrophobe que la face feutre.

Ces résultats vont dans le sens des résultats de Stankovská (2014) qui montrent que des angles de contact supérieur à 130° peuvent être obtenus par un collage en surface à base d'AKD et une grande rugosité. Son étude met aussi en lumière qu'une hydrophobie de surface trop importante (i.e. angle de contact à l'eau) fait partie des facteurs préjudiciables à l'impression de certaines encres [244]. Pour le Master, le choix a été fait de réduire l'angle de contact à l'eau de manière importante pour privilégier une bonne qualité d'impression. Dans ce cas, l'augmentation de l'hydrophilie de surface est avant tout contrôlée par la composition chimique des polymères composant les couches d'enduction. La présence de particules de silice dans les enductions contribue également à augmenter l'hydrophilie de surface ce qui permet de contrôler la pénétration des encres sur les premiers microns, améliorant l'imprimabilité.

Tableau 13 : Rugosité Bendtsen et angle de contact à l'eau du papier support et des enductions.

	Rugosité Bendtsen ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Angle de contact (°)
Master-Face feutre	650 $\pm$ 50	78 $\pm$ 2
Master-Face toile	750 $\pm$ 50	87 $\pm$ 3
Sérac	900 $\pm$ 40	115 $\pm$ 2

Ces résultats paraissent néanmoins assez surprenants au regard des valeurs d'absorption d'eau et des temps de mouillage des papiers (Tableau 12). Cependant, il convient de noter que la mesure du Cobb évalue les propriétés du cœur du papier (et des enductions) alors que la mesure de l'angle de contact

évalue avant tout les propriétés de surface. Dans le cas de papiers enduits, la différence entre les deux peut devenir très significative comme le montre les mesures effectuées sur le Sérac et le Master. Un exemple est aussi montré dans l'étude d'Özdemir en 2017 dans laquelle une enduction d'un copolymère de styrène-butylacrylate permet d'obtenir un angle de contact proche de  $96^\circ$  pour un Cobb de  $76 \text{ g.m}^{-2}$ , alors qu'une autre enduction avec une surface plus hydrophobe (angle de contact à  $103^\circ$ ) donne un Cobb à  $93 \text{ g.m}^{-2}$  [241].

Les courbes en Figure 58 rendent compte de la pénétration dynamique de l'eau liquide dans les papiers.

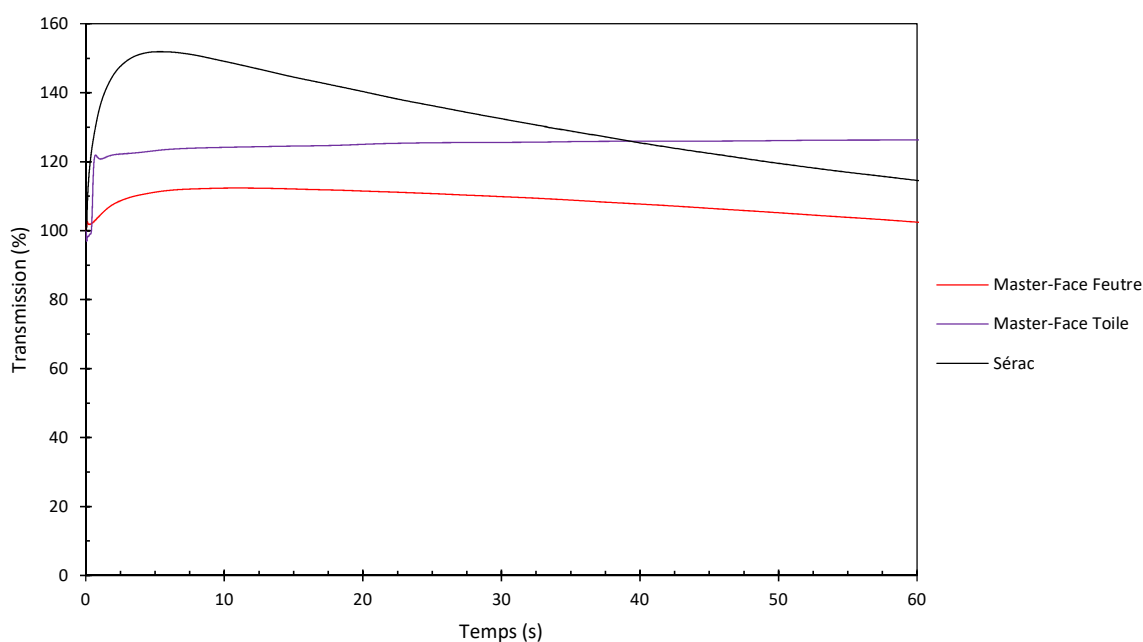


Figure 58 : Courbes de pénétration dynamique de l'eau dans le papier support et les enductions.

Les courbes des deux faces du Master sont assez différentes de la courbe du Sérac. La courbe de la face feutre du Master semble écrasée par rapport à la courbe du Sérac. L'aire entre l'axe des ordonnées et la première partie des courbes (jusqu'au maximum de transmission) est proportionnelle à la rugosité de surface [31]. Ici, le Master présente une rugosité plus faible que le Sérac mais un temps de mouillage plus important ; la couche d'air en surface est surtout retenue par des interactions physico-chimiques avec les enductions. Une fois la surface mouillée, la pénétration de l'eau dans le papier est beaucoup plus lente dans le Master face feutre car la pente de la courbe est faible. Au bout de 60 s de contact avec l'eau, la transmission du signal du Sérac a beaucoup chuté en comparaison du Master, l'eau ayant fortement pénétré dans le matériau. Concernant la face toile du Master, le début de la courbe n'est pas exploitable quand les matériaux sont trop hydrophobes ou présentent une surface trop irrégulière. L'analyse du reste de la courbe montre une évolution quasi-nulle du signal transmis au récepteur, l'eau pénètre très difficilement par cette face.

Ces courbes permettent d'une part d'analyser de manière plus approfondie les propriétés de résistance à l'eau liquide des papiers industriels, et d'autre part mettent en perspective l'influence de différents paramètres physiques sur les propriétés mesurées (rugosité, perméabilité Bendtsen, angle de contact, absorption d'eau). Dans le cas du Master, la rugosité est plus faible de même que la perméabilité et l'angle de contact par rapport au Sérac. La structure multicouche de faible porosité, continue et recouvrant les fibres de cellulose a pour effet de compenser l'hydrophilie plus importante en surface du Master et de protéger le papier contre l'eau.

### III.5 Propriétés barrières à l'eau vapeur

La perméabilité à la vapeur d'eau a été mesurée pour le papier support ainsi que pour le Master par la méthode des coupelles (Tableau 14). Les résultats montrent que les trois couches sur le papier support réduisent considérablement le coefficient de transmission à la vapeur d'eau à hauteur de 91 %. D'autre part, la perméabilité mesurée de la face feutre vers la face toile est légèrement plus élevée que de la face toile vers la face feutre. Ces résultats s'expliquent vraisemblablement par le fait que côté feutre, il n'y a qu'une couche enduite sur le papier à franchir. Ainsi la vapeur qui arrive par le côté feutre à l'interface papier/pré-couche peut plus facilement exploiter la porosité du papier pour passer par des chemins préférentiels présents dans la pré-couche. Du côté toile, à l'opposé, une fois la top couche franchie, il est plus difficile pour la vapeur de se répartir le long de l'interface top couche/pré-couche pour continuer sa progression.

Ces mesures vont dans le sens des observations précédentes concernant les mesures de porosité au mercure. La réduction sensible de la taille des pores et la présence des enductions ont considérablement réduit la pénétration de vapeur d'eau au travers du papier.

Tableau 14 : Coefficient de transfert à la vapeur d'eau du papier support et des enductions (23°C, 50 % HR).

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CTVE ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )
Master-Face feutre	138 $\pm$ 5	77 $\pm$ 1
Master-Face toile		70 $\pm$ 1
Sérac	127 $\pm$ 3	814 $\pm$ 7

### III.6 Mesure des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN

Les temps de relaxation  $T_2$  spin-spin du papier support ont été déterminés pour diverses conditions d'humidité relative (Tableau 15). Des mesures de temps de relaxation après conditionnement à différentes humidités relatives ont déjà été rapportées dans la littérature. Elles ont permis d'attribuer les signaux des diverses populations d'eau dans le papier [44]. Les fibres de cellulose composant le papier forment un réseau poreux avec des diamètres intrapores de quelques dizaines de microns à quelques millimètres. L'eau présente dans ces pores est considérée comme de « l'eau libre ». Les fibres de cellulose sont elles-mêmes formées par des regroupements de microfibrilles, qui sont constituées d'un regroupement de chaînes de cellulose. Les microfibrilles ont comme dimensions caractéristiques, 10 à 20 nm de diamètre et quelques centaines de micromètres de longueur. Les fibres de cellulose ont ainsi des pores de dimension nanométrique [21]. L'eau présente dans les fibres de cellulose et sur leur surface, en contact intime avec les microfibrilles, est considérée comme de « l'eau liée ».

Sur le Tableau 15, deux populations de molécules d'eau sont visibles pour chaque condition d'humidité relative et correspondent à de l'eau très liée au papier. En théorie, un troisième temps de relaxation devrait apparaître dans la séquence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) du papier vers 0,05 ms, correspondant aux protons de la phase solide du papier (matrice cellulosique principalement). Cependant, ce temps de relaxation n'est pas toujours visible et son interprétation reste délicate [18,245]. Les temps de relaxation présentant une contribution importante au signal de relaxation,  $T_{2a}$ , correspondent à l'eau directement liée aux fibrilles. Cette eau liée est rapportée comme très ordonnée, répartie par couches ou clusters et reflète ainsi la structure cristalline de la cellulose [42,246,247].

Le second temps de relaxation,  $T_{2b}$ , correspond à de l'eau se relaxant moins rapidement. Comme l'humidité des papiers est inférieure à 20-25 %, les fibrilles ne sont donc pas saturées d'eau [5] et cette deuxième population est attribuée à de l'eau moins liée, piégée dans la paroi des fibres de cellulose [44].

Tableau 15 : Temps de relaxation spin-spin et humidité des papiers industriels dans différentes conditions d'humidité.  $W_a$  et  $W_b$  représentent les pourcentages des différentes populations d'eau à  $T_a$  et  $T_b$ .

		Humidité (%)	$T_{2a}$ (ms)	$\pm$	$W_a$ (%)	$T_{2b}$ (ms)	$\pm$	$W_b$ (%)
Master	50 % HR	5,0	0,89	0,01	90,4	13,80	0,60	9,6
	80 % HR	6,5	1,29	0,01	92,2	12,50	0,60	7,8
Sérac	50 % HR	4,3	1,00	0,01	92,3	13,20	0,50	7,7
	80 % HR	6,8	1,29	0,01	94,1	12,80	0,50	5,9

L'évolution des contributions relatives au signal,  $W_a$  et  $W_b$ , avec l'augmentation de l'humidité relative montre qu'au fur et à mesure que celle-ci augmente, les molécules d'eau s'accumulent le long des fibrilles. Cependant, il n'y a pas de saturation puisque le ratio  $W_b/W_a$  continue de diminuer et qu'aucun nouveau temps de relaxation n'est visible au-delà de 15 ms. L'eau en excès se dépose essentiellement à proximité des fibrilles de cellulose tant qu'il n'y a pas de saturation.

À 80 % d'humidité relative, le décalage vers des temps de relaxation plus longs de  $T_{2a}$  montre que la population d'eau la plus liée aux fibrilles de cellulose relaxe plus lentement, devenant plus mobile. L'arrangement des molécules d'eau autour des fibrilles de cellulose peut être vu comme une organisation par couches (non définies), plus ou moins éloignées des fibres. Quand l'humidité augmente, l'épaisseur des couches augmente, les couches d'eau les plus proches de la cellulose écrantent la cellulose, les couches les plus éloignées seront plus mobiles [42].

Les temps de relaxation associés au Master aux différentes humidités n'indiquent pas de différences significatives par rapport au Sérac. Seule une légère augmentation du rapport  $W_b/W_a$  est observée pour le passage de 50 % HR à 80 % HR. Cette augmentation est moindre par rapport au Sérac, le Master est moins perméable à la vapeur d'eau que le Sérac du fait des enductions. Cette mesure du temps de relaxation montre que les enductions n'ont pas significativement changé les interactions entre l'eau et les fibres. Les enductions ont donc modifié, a priori, uniquement la surface du papier et n'ont pas interagi de manière importante avec la structure fibreuse du papier.

### III.7 Propriétés mécaniques

Un exemple de courbes de traction obtenues sur les papiers industriels est donné en Figure 59. Les courbes peuvent se diviser en deux parties. Dans la première, on observe une réponse linéaire de la contrainte à la déformation, caractéristique d'un comportement élastique. Les courbes deviennent ensuite non linéaires et croissantes à partir de 10 et 15 MPa. L'origine de cette non-linéarité est encore en débat, certains modèles laissent à penser qu'il s'agit d'un mécanisme d'ordre structural : les fibres se déforment de manière élastique et la rupture des liaisons interfibrilles provoque la non-linéarité [48,248]. D'autres modèles mettent en avant un écrouissage conduisant à une déformation intrafibre à l'échelle moléculaire et supramoléculaire. Le phénomène d'écrouissage peut s'expliquer par l'intervention de deux phénomènes.

Tout d'abord, un allongement irréversible d'une partie des segments des fibres conduit à une diminution de la surface des liaisons interfibrilles. De plus, à partir d'une certaine déformation, des segments de fibres qui n'étaient pas sous charge lors de la phase élastique, le deviennent et

transmettent les contraintes mécaniques. Plusieurs réarrangements macromoléculaires s'opèrent en parallèle. Les irréversibilités dans le domaine plastique sont la conséquence des frottements entre les fibres qui dissipent de l'énergie [17,249–251].

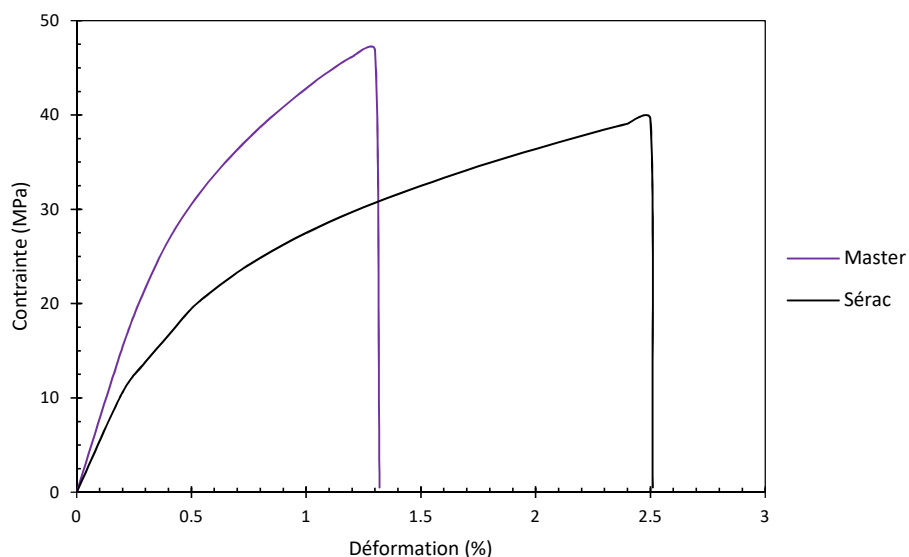


Figure 59 : Exemple de courbes de traction du Sérac et du Master (sens machine).

Au maximum des courbes, se produit la rupture des éprouvettes. Dans le cas de papiers de faibles grammages, elle est principalement due à la rupture de liaisons interfibrilles. Dans le cas de grammages plus importants, la rupture des fibres de cellulose sera prédominante, le nombre de liaisons interfibrilles étant plus important [17,249–251].

Les différentes couches du Master modifient les propriétés mécaniques du Sérac. La structure multicouche du Master réduit la déformation à la rupture (Tableau 16). Le papier est devenu un peu plus rigide avec un module d'Young légèrement plus élevé. De plus, comme constaté sur les vues MEB, les couches enduites sont très cohésives ce qui a pour effet d'augmenter la contrainte à la rupture et rend le papier enduit plus résistant.

Tableau 16 : Propriétés mécaniques du papier support et des enductions.

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)
Master	$138 \pm 5$	$4,6 \pm 0,3$	$49,3 \pm 3,2$	$1,5 \pm 0,3$
Sérac	$127 \pm 3$	$3,8 \pm 0,3$	$39,0 \pm 3,4$	$2,8 \pm 0,2$



## IV. Conclusion

Ce chapitre permet de mieux connaître les caractéristiques des papiers industriels qui seront soit utilisés, soit pris à titre de comparaison dans les chapitres suivants. De plus, les différentes analyses effectuées sur les papiers industriels apportent une meilleure compréhension des relations structure-propriétés. Cette partie met en avant la modification des propriétés initiales du papier support par les enductions. Avec une série de trois enductions, le papier enduit final présente notamment une réduction de sa perméabilité et de sa porosité. Les enductions recouvrent totalement la surface du papier, le rendant inaccessible à l'eau et améliorant de ce fait ses propriétés optiques et notamment son opacité à l'état humide. D'après ces résultats, par contrôle de la pénétration de l'eau dans le papier, il est possible de pouvoir maintenir une bonne opacité et un aspect esthétique des étiquettes satisfaisant au contact de l'eau. Dans le chapitre qui suit, un latex d'hévéa sera déposé en surface du papier support pour limiter la pénétration de l'eau dans le papier

.

---

# MODIFICATION EN SURFACE



# CHAPITRE IV

## ENDUCTIONS À CARACTÈRE HYDROPHOBE À BASE DE BIOLATEX

## Table des matières

<b>I.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>123</b>
<b>II.</b>	<b>COMPLEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>124</b>
II.1	GENERALITE SUR LES LATEX.....	124
II.2	VULCANISATION ET PREVULCANISATION .....	124
II.3	COMPOSANTS UTILISES POUR LA RETICULATION .....	125
II.4	MECANISME DE VULCANISATION.....	126
II.5	PROCEDE DE PREVULCANISATION .....	127
<b>III.</b>	<b>ÉTUDE DE LA PREVULCANISATION DU LATEX .....</b>	<b>128</b>
III.1	EFFET DU TEMPS DE PREVULCANISATION SUR LE TAUX DE GONFLEMENT DU CAOUTCHOUC.....	128
III.2	EFFET DU TEMPS DE PREVULCANISATION SUR LE RESEAU DE RETICULATION .....	129
<b>IV.</b>	<b>ÉLABORATION DES ENDUCTIONS ET CARACTERISATIONS .....</b>	<b>131</b>
IV.1	MORPHOLOGIE ET ANALYSES SPECTROSCOPIQUES .....	131
IV.2	RESISTANCE A L'EAU LIQUIDE.....	137
IV.3	PROPRIETES BARRIERES A LA VAPEUR D'EAU .....	140
IV.4	MESURE DES INTERACTIONS EAU-CELLULOSE PAR RELAXOMETRIE RMN .....	141
IV.5	PROPRIETES MECANIQUES .....	143
IV.6	RESISTANCE A LA CONTAMINATION FONGIQUE.....	144
<b>V.</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>147</b>

## I. Introduction

Le but final de la papeterie est de remplacer les trois couches déposées sur le Master par une monocouche, composée de produits d'origine renouvelable, appliquée sur les deux faces du papier support (Sérac) (Figure 60, a.). L'objectif dans ce chapitre de thèse concerne l'étude de la substitution de la top couche présente sur la face toile du Master, tout en conservant de bonnes propriétés de résistance à l'eau.

La modification de surface d'un papier dans le but de le rendre plus résistant à l'eau peut être réalisée par enduction d'un matériau filmogène hydrophobe. Le choix s'est porté sur l'utilisation d'un latex d'hévéa déprotéiné qui peut être obtenu en grande quantité pour un usage à l'échelle industrielle. Son utilisation en enduction étant peu documentée dans la littérature, nous réalisons cette étude.

Dans ce chapitre, toutes les enductions ont été déposées sur un papier support déjà enduit par une pré-couche réalisée au laboratoire (Figure 60, b.). La pré-couche possède la même formulation que celle utilisée pour l'enduction du Master. Les principales propriétés recherchées dans cette partie après enduction sont une forte résistance à l'eau liquide : absorption d'eau inférieure à  $10 \text{ g.m}^{-2}$  et une faible réduction de l'opacité après un contact à l'eau.

Les mesures effectuées dans la suite de ce chapitre seront comparées à titre indicatif à celles effectuées sur le papier industriel enduit (Master), présentées précédemment dans le Chapitre III (p 101). Les données utilisées, mesurées sur le papier industriel, seront celles effectuées sur sa face côté toile à l'exception de la valeur du  $L^*a^*b^*$ , comparée à la face côté feutre car il s'agit de la face visible où le contrôle de la colorimétrie est un facteur important (Figure 60).

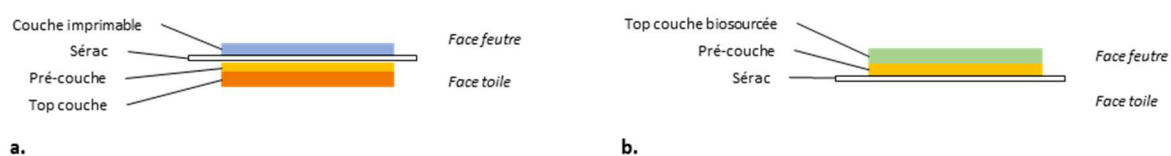


Figure 60 : Comparaison entre le Master (a.) et le papier étudié dans ce chapitre (b.).

Ce chapitre débute par la présentation d'une bibliographie complémentaire sur le latex d'hévéa et les composés utilisés pour sa prévulcanisation. Par la suite, l'étude s'intéresse à l'effet d'une dilution sur la prévulcanisation du latex. Enfin, dans la dernière partie, sont présentées les caractéristiques des papiers après enduction par le latex prévulcanisé à différentes dilutions.

## II. Compléments bibliographiques

### II.1 Généralité sur les latex

Plusieurs milliers d'espèces de plantes produisent un latex de caoutchouc comme le guayule (*Parthenium argentatum*) ou le pissenlit de Russie (*Taraxacum koksaghyz*), mais l'*Hevea brasiliensis* reste la source majoritairement exploitée [252]. Ce dernier contient près de 30 à 50 % de latex contre 3 à 12 % pour le guayule et de quelques traces jusqu'à 30 % pour le pissenlit de Russie [253]. Une partie du latex provenant de l'hévéa est exploité par le secteur industriel pour ses propriétés filmogènes dans la fabrication de gants médicaux ou encore de préservatifs. Toutefois, la majorité est coagulée et séchée pour la production de feuilles de caoutchouc. Par la suite, ces feuilles sont majoritairement utilisées pour produire des pneumatiques pour véhicules. Le latex de polyisoprène naturel est composé de particules de cis-1,4-polyisoprène (Figure 61). Le latex utilisé dans cette étude est issu de l'hévéa. Le fournisseur l'envoie déprotéiné et concentré dans l'eau ammoniacuée (60 % massique).

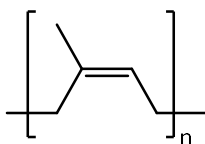


Figure 61 : Représentation de la structure chimique du polyisoprène.

### II.2 Vulcanisation et prévulcanisation

La vulcanisation du caoutchouc a pour la première fois été décrite en 1839 par Charles Goodyear. Elle est nécessaire car cela permet de contrôler ses propriétés mécaniques, sa résistance à l'oxydation ou encore sa transformation dans le but de réaliser divers objets. La vulcanisation crée des ponts entre les chaînes polymères et est généralement réalisée en présence de soufre ou de peroxydes [254]. Dans ce chapitre, le soufre est utilisé comme agent réticulant, son utilisation pour la prévulcanisation sera détaillée par la suite.

Le terme de « prévulcanisation » est toujours associé aux latex<sup>4</sup>. Un latex prévulcanisé est défini comme un latex dans lequel les particules de polymère sont partiellement vulcanisées (chimiquement réticulées). Cela permet de réduire de manière conséquente le temps de vulcanisation des objets formés [255]. Généralement, les latex vulcanisés ont la même viscosité et apparence qu'avant la

<sup>4</sup> Le terme « latex » est ici employé pour distinguer le polyisoprène sous forme de particules dispersées dans l'eau par opposition au terme « caoutchouc » employé pour désigner le latex une fois séché.

prévulcanisation. La réticulation ayant lieu dans les particules, cela a pour avantage de ne pas modifier leur dispersion [256].

### II.3 Composants utilisés pour la réticulation

Dans un cas général (vulcanisation du caoutchouc), la réaction de vulcanisation en présence uniquement de soufre, nécessite un temps de réaction très long pouvant atteindre plusieurs jours selon les conditions opératoires. Afin de réduire ce temps, des accélérateurs de vulcanisation sont utilisés pour le réduire à quelques minutes. Les accélérateurs sont classifiés d'après leurs fonctions chimiques et leur efficacité à accélérer la réaction de vulcanisation. On distingue par exemple les accélérateurs lents, comme les dérivés de guanidines ; les accélérateurs modérés comme les thiazoles et thiophosphates ; les accélérateurs rapides (thiourées, sulfénamides) et les accélérateurs très rapides (thiurames, dithiocarbamates) avec des temps de réaction de quelques minutes. La vulcanisation est dépendante de la température : une élévation de la température de vulcanisation accélère la cinétique de vulcanisation [254,257,258].

Pour l'enduction de papiers, il est nécessaire de pouvoir utiliser un procédé de vulcanisation rapide. À ce titre, la formulation conseillée par le fournisseur de latex et contenant du dithiocarbamate a été utilisée (Tableau 17).

Tableau 17 : Composition du système de prévulcanisation utilisé.  
phr : parts per hundred of rubber

Composants	Fonction	phr
Yulex Pure	Latex d'hévéa	100
Dibutyldithiocarbamate de zinc (ZDBC)	Accélérateur	1,0
Soufre	Agent réticulant	1,5
Oxyde de zinc	Activateur de ZDBC	0,5
Laurate de potassium (20 % m/m)	Activateur de ZDBC et stabilisant du latex	0,1

Les dithiocarbamates sont couramment synthétisés par réaction de dialkyle amines avec du disulfure de carbone en présence de soude. Par la suite, ces composés sont convertis en sels métalliques insolubles dans l'eau [254]. Le dithiocarbamate utilisé dans cette étude est du dibutyldithiocarbamate de zinc (Figure 62).



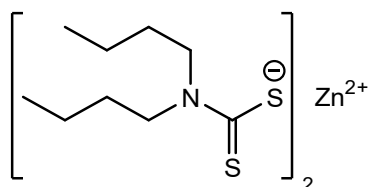


Figure 62 : Structure chimique du dibutyldithiocarbamate de zinc.

En complément du soufre et de l'accélérateur, des activateurs ou des inhibiteurs sont ajoutés au système de vulcanisation pour contrôler la cinétique de vulcanisation. L'oxyde de zinc est ainsi utilisé dans notre formulation comme activateur. L'oxyde de zinc s'emploie en complément d'un acide gras (laurate de potassium) pour former de nouvelles espèces plus réactives et améliorer sa solubilité. Ces espèces facilitent l'ouverture de la molécule de soufre, créant des ions polysulfures qui réagissent sur le polyisoprène. D'autre part, elles clivent également les chaînes polysulfures et forment des liens mono ou disulfures, permettant d'augmenter la vitesse de la réaction de vulcanisation [254,257].

## II.4 Mécanisme de vulcanisation

Le mécanisme exact de formation du réseau de réticulation n'est pas connu car l'identification des différentes espèces intermédiaires reste très complexe. Cependant, plusieurs étapes ont été identifiées et mettent en jeu la présence d'un complexe de zinc actif, formé à partir de l'oxyde de zinc, du soufre et de l'accélérateur (Figure 63).

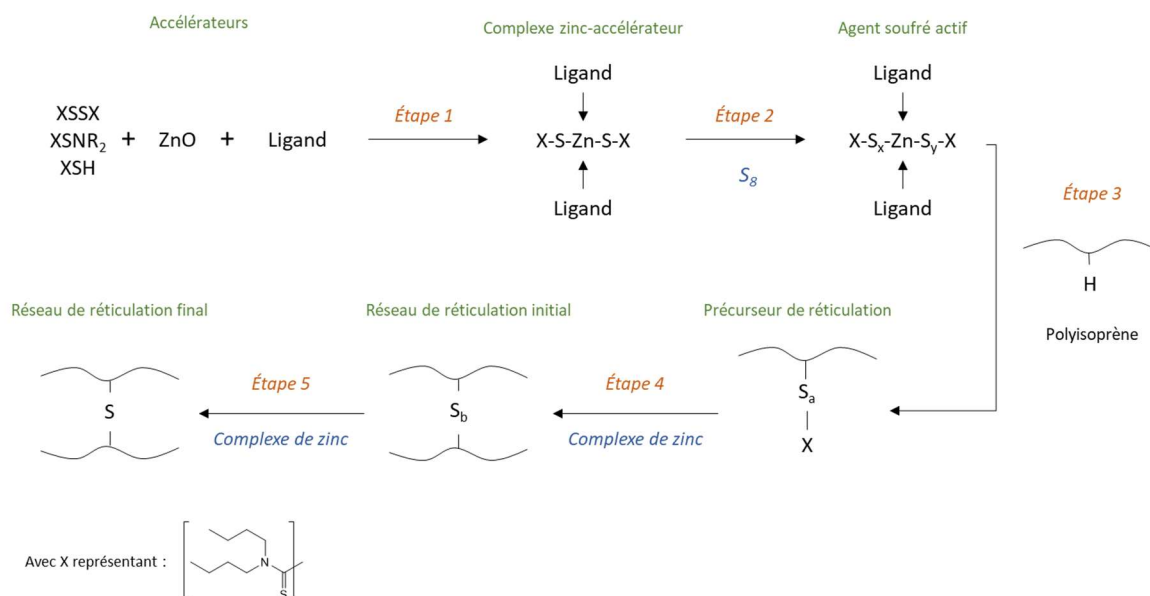


Figure 63 : Schéma de formation du réseau de réticulation, adapté de [258].

## II.5 Procédé de prévulcanisation

De manière générale, la préparation du latex s'effectue en plusieurs étapes : (i) le latex est mélangé avec une dispersion d'agents de vulcanisation (soufre, oxyde de zinc, accélérateurs) et des additifs (tensioactifs, antioxydants, pigments...); parfois l'ensemble est laissé quelques heures sous faible agitation pendant une étape de maturation ; (ii) agitation du mélange pendant une certaine période à 20-70°C (étape de prévulcanisation) ; (iii) utilisation du latex [224].

La plupart des agents de prévulcanisation sont peu solubles dans l'eau, mais une réticulation chimique est malgré tout observée dans les particules. Plusieurs modèles expliquant la diffusion des différentes espèces actives ont été développés : (i) la vulcanisation a lieu en surface des particules du fait de l'insolubilité des agents de vulcanisation dans l'eau ; (ii) les agents de vulcanisation se dissolvent dans l'eau puis migrent par diffusion dans les particules de latex ; (iii) l'accélérateur et le soufre se solubilisent dans l'eau (démonstré par Porter *et al.* (1992) [259]) ; (iv) le soufre réagit avec l'accélérateur dans la phase aqueuse et les espèces formées sont transportées jusqu'à la surface des particules et diffusent à l'intérieur [260].

La connaissance des mécanismes de diffusion des réactifs jusqu'aux particules de latex est importante car le contrôle du ratio entre la vitesse de diffusion des réactifs dans les particules et la vitesse de réticulation apporte le contrôle sur les propriétés finales des matériaux obtenus (Figure 64).

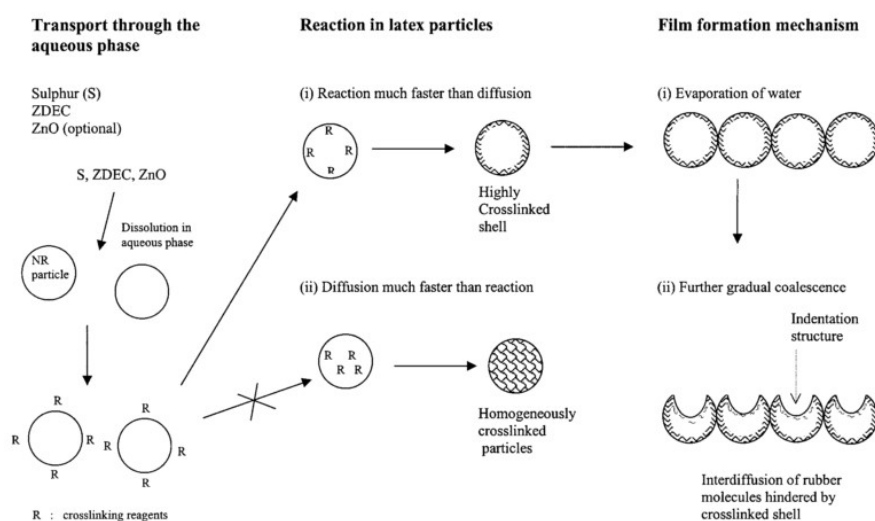


Figure 64 : Mécanismes proposés par Ho *et al.* (1999) expliquant la prévulcanisation du latex et la formation des films [260].  
ZDEC : Zinc diethyldicarbamate, NR : Natural rubber

### III. Étude de la prévulcanisation du latex

#### III.1 Effet du temps de prévulcanisation sur le taux de gonflement du caoutchouc

Afin de pouvoir déposer uniquement la quantité nécessaire de latex sur le papier pour l'obtention des propriétés de résistance à l'eau, différentes études sont réalisées pour diverses dilutions du latex : les concentrations massiques étudiées sont 30, 20 et 10 %.

Pendant la prévulcanisation, la création du réseau de réticulation au sein des particules de latex peut être étudiée par mesure du taux de gonflement du caoutchouc dans le toluène. Les courbes de la Figure 65 montrent l'évolution du taux de gonflement au cours de la prévulcanisation pour le latex dilué à diverses concentrations. Un décalage entre les courbes pour les différentes dilutions est observé, plus marqué pour des temps de prévulcanisation courts. Ce décalage est attribué à un effet de dilution des latex : plus la dilution sera importante, moins les composés soufrés pourront interagir avec les particules de latex et la cinétique de la réaction de réticulation sera ralentie.

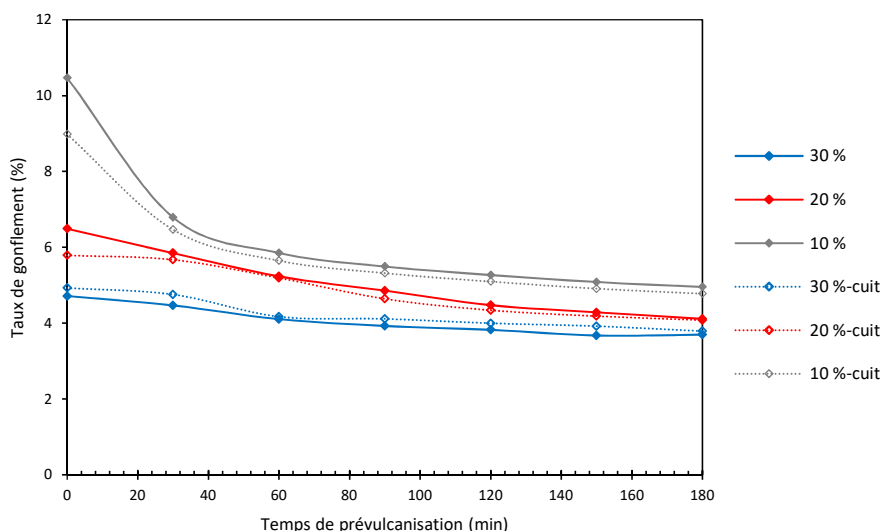


Figure 65 : Évolution du taux de gonflement durant l'étape de prévulcanisation. L'indication « cuit » signifie que le caoutchouc solide a été chauffé 5 min à 120 °C avant la mesure.

Les premiers points des courbes permettent de montrer qu'un réseau de réticulation chimique a déjà commencé à se former au cours de la période de maturation de 2 h qui a eu lieu avant la prévulcanisation. Cette étape de maturation permet de laisser le temps aux composés soufrés de se solubiliser et de diffuser dans les particules de latex, apportant un fort taux de réticulation après la prévulcanisation [224]. Un changement d'aspect par rapport au caoutchouc sans agent de vulcanisation est observé tout au long de la prévulcanisation lors des tests de gonflement dans le toluène. Dans le cas du caoutchouc non vulcanisé, un gel physique est formé, très collant et fragile.

Dans le cas du caoutchouc prévulcanisé, un solide gonflé est obtenu témoignant d'une réticulation constituée de nombreuses liaisons plus difficiles à rompre.

Sur la Figure 65, les courbes de gonflement des caoutchoucs cuits à 120°C rejoignent les courbes de gonflement des caoutchoucs non cuits après 30 minutes de prévulcanisation. Il est donc possible de considérer qu'un réseau de réticulation chimique s'est formé à partir de 30 minutes de prévulcanisation. Dans le cas du latex à 30 %, les courbes se rejoignent dès le début et n'évoluent quasiment plus. Ce résultat amène à penser que l'étape de maturation à température ambiante est suffisante pour que la réticulation des particules de latex soit complète. De plus, la valeur du taux de gonflement obtenue à 180 min pour les latex étant inférieure à 5 %, ceux-ci sont considérés comme complètement vulcanisés [261].

### III.2 Effet du temps de prévulcanisation sur le réseau de réticulation

En utilisant la formule de Flory-Rehner, rappelée dans le Chapitre II (équation (25) p 86), la masse molaire,  $M_c$ , des segments de polyisoprène entre les nœuds de réticulation peut être calculée. Elle est représentée en fonction du temps de prévulcanisation sur la Figure 66, a.. Comme pour les courbes du taux de gonflement, deux étapes sont observées : une diminution de la valeur de  $M_c$  pour les différentes concentrations de latex pendant la première heure, puis une étape de stabilisation. La mesure du taux de gonflement a montré qu'un réseau de réticulation s'était déjà créé à la fin de la maturation. L'essentiel des réactions de réticulation se déroulant au cours de l'étape de prévulcanisation est donc dû aux espèces solubilisées dans les particules d'isoprène pendant l'étape de maturation. En effet, la diffusion de composés soufrés de la phase aqueuse dans les particules au cours de la prévulcanisation est limitée à cause du réseau de réticulation déjà en place.

Une chute brutale de  $M_c$  est observée pour le latex à 10 % après 30 minutes de prévulcanisation. Cette chute s'explique par une activation thermique des composés soufrés réticulants, ce qui conduit à une augmentation du nombre de réticulations entre les chaînes du polymère. Ces composés soufrés étant très réactifs, plusieurs types de réactions s'effectuent au sein du réseau polymère principalement au cours de la première heure de prévulcanisation, modifiant l'organisation du réseau de réticulation. Les réactions de réticulation dans les particules sont contrôlées thermiquement par des mécanismes radicalaires. Cette réorganisation est visible en prenant les courbes du latex à 10 %-cuit : les valeurs de  $M_c$  et celles de la densité de réticulation varient beaucoup pendant la première heure montrant que l'organisation du réseau de réticulation n'est pas définitive. L'allure de la courbe de densité de réticulation indique une compétition entre la décomposition du réseau de réticulation et la création de nouveaux liens de réticulation : durant la première heure, de nombreux radicaux soufrés sont créés

et augmentent la densité de réticulation. À partir du moment où la création de radicaux soufrés n'est plus suffisante, la création de nouveaux nœuds de réticulation ne suffit plus à compenser les ruptures des ponts de réticulation et la densité de réticulation s'en trouve réduite [225].

Les variations dans les courbes des latex dilués à 20 et 30 % sont beaucoup moins importantes. On peut supposer que la majorité des composés soufrés solubilisés dans les particules de latex ont réagi au cours de la maturation. L'évolution de la masse molaire entre les nœuds de réticulation décroît car le réseau se densifie, comme en attestent les courbes de la Figure 66, **b.** Ce réseau n'est pas totalement stable, les courbes de  $M_c$  des caoutchoucs cuits augmentent légèrement du fait de la rupture de liaisons et de réarrangements conduisant à une diminution de la densité de réticulation.

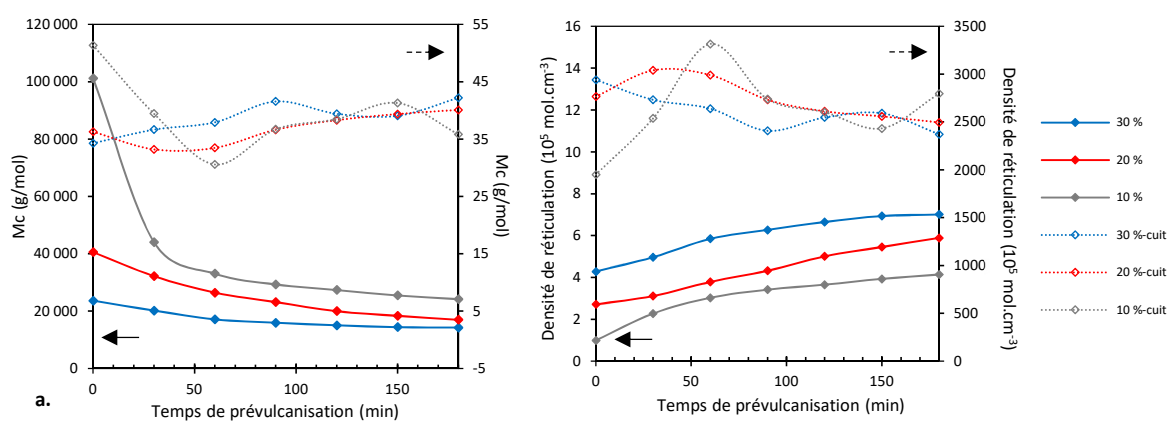


Figure 66 : Évolution de la masse molaire entre les nœuds de réticulation (a.) et de la densité de réticulation durant l'étape de prévulcanisation (b.). L'indication « cuit » signifie que le caoutchouc solide a été chauffé 5 min à 120 °C.

Comme attendu, la température de transition vitreuse n'est que peu affectée par la prévulcanisation : le caoutchouc non réticulé possède une  $T_g$  de  $-63^\circ\text{C}$  ; à la fin de l'étape de maturation, la  $T_g$  mesurée est de  $-61,7^\circ\text{C}$ . Enfin, après 180 min de prévulcanisation, la  $T_g$  obtenue est comprise entre  $-61,2^\circ\text{C}$  et  $-59,8^\circ\text{C}$ . Le léger décalage de la température de transition vitreuse entre le caoutchouc avant et après vulcanisation est le résultat d'une mobilité plus faible des chaînes de polyisoprène suite à la création du réseau de réticulation.

## IV. Élaboration des enductions et caractérisations

### IV.1 Morphologie et analyses spectroscopiques

Le latex prévulcanisé a été enduit sur la pré-couche aux concentrations précédemment étudiées (30, 20 et 10 %). Une seconde couche a également été déposée sur la couche à 10 % de matière sèche afin d'observer si les propriétés obtenues pouvaient être semblables au cas d'une monocouche à 20 % de matière sèche. Les grammages déposés pour les enductions de latex sont assez faibles, du même ordre de grandeur que le grammage déposé pour la pré-couche (Tableau 8). De manière générale, les grammages déposés et les épaisseurs varient peu dans la gamme des concentrations choisies.

Tableau 18 : Grammage, épaisseur, porosité et perméabilité du papier support et des enductions.  
NM : non mesuré car inférieur aux limites de la norme ISO 5636-3 ( $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

	Grammage ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Grammage déposé ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Porosité calculée (%)	Perméabilité Bendtsen ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
30 %	$102 \pm 1$	$5 \pm 1$	$129 \pm 2$	48	NM
20 %	$101 \pm 1$	$4 \pm 2$	$127 \pm 3$	48	NM
10 %-2 couches	$100 \pm 3$	$3 \pm 3$	$128 \pm 3$	49	NM
10 %-1 couche	$101 \pm 2$	$4 \pm 3$	$131 \pm 3$	50	$1,34 \pm 0,01$
Pré-couche	$97 \pm 1$	$4 \pm 1$	$124 \pm 3$	49	$3,74 \pm 0,30$
Master	$110 \pm 3$	/	$138 \pm 5$	48	NM
Sérac	$93 \pm 1$	/	$127 \pm 3$	52	$4,93 \pm 0,39$

Après enduction du papier support, l'évolution de la perméabilité Bendtsen (Tableau 8) montre que les différentes couches appliquées vont contribuer à « fermer » le papier, le rendant moins perméable à l'air. La perméabilité est réduite de près de 20 % après application de la pré-couche. L'application d'une couche de latex à 10 % de matière sèche fait chuter la perméabilité de manière importante (-60 %). Les valeurs pour les autres déposes deviennent alors trop faibles pour être mesurées par l'appareil. Les valeurs de la porosité calculée montrent que celle-ci est réduite : les pores en surface sont fermés par les enductions.

- Observation par microscopie à balayage électronique

Les images MEB permettent de voir l'aspect de la surface du papier après les différentes enductions et confirment les premières observations (Figure 67). Après enduction de la pré-couche, le papier devient moins poreux (en surface), les particules de dioxyde de titane comblent les interstices entre les fibres

de cellulose. Cependant, comme le montre l'agrandissement x1200 en Figure 68, la pré-couche ne forme pas une couche continue puisque des fractures apparaissent le long des fibres. Ces fractures pourraient expliquer pourquoi la réduction de la perméabilité Bendtsen n'est pas aussi importante que dans le cas des enductions à base d'hévéa.

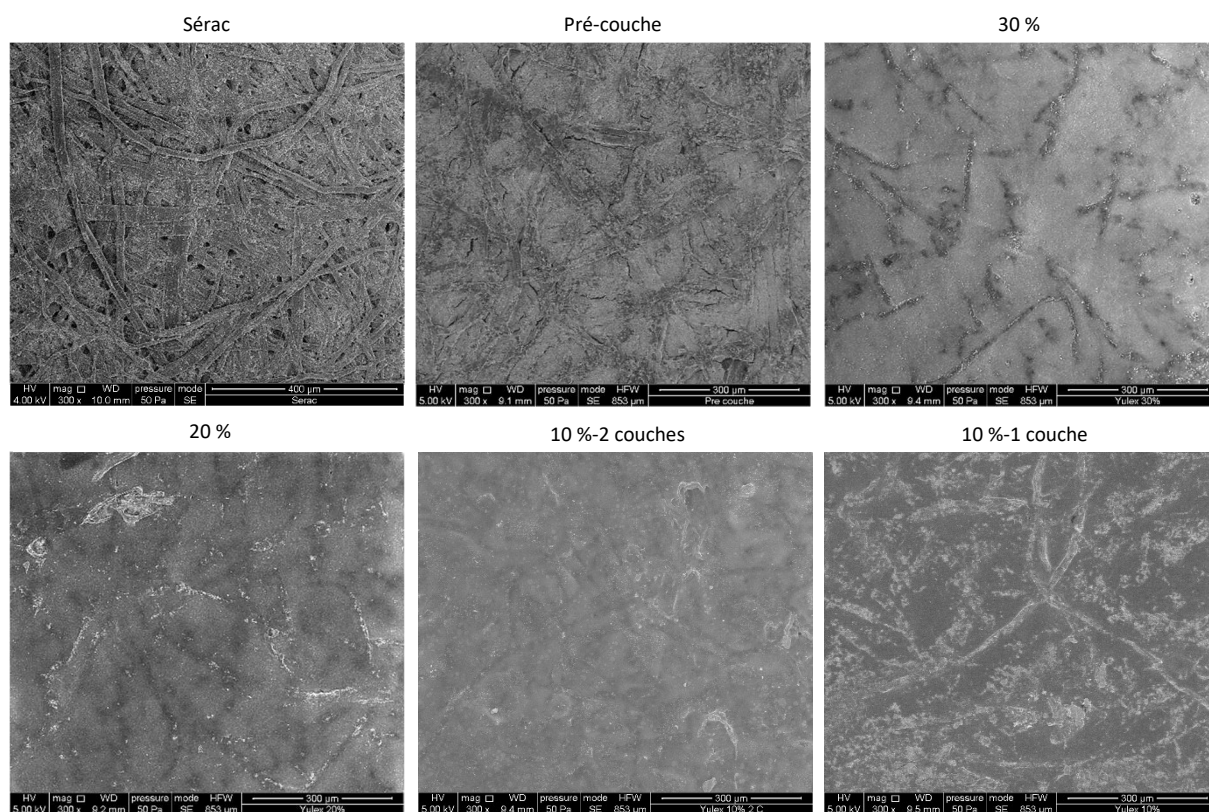


Figure 67 : Images MEB de la surface du papier support et des enductions. Grossissement x300.

Les enductions de latex forment des films par-dessus la pré-couche. Ces films recouvrent complètement les fibres de cellulose mais l'épaisseur des films reste suffisamment faible même pour des quantités importantes de matière sèche déposées pour pouvoir observer l'empreinte des fibres cellulosiques en dessous. Pour l'enduction 10 %-1 couche, quelques fractures apparaissent, indiquant un film très fin et plus fragile par endroits. Tout comme pour la pré-couche, ces fractures restent localisées aux endroits où les contraintes seront les plus importantes, c'est-à-dire le long des fibres. Concernant la seconde dépose, les images MEB montrent que la couche supplémentaire a bien recouvert les fibres et aucune fracture n'est visible. D'autre part, quelques agrégats de particules d'une taille proche de la dizaine de microns sont visibles à la surface de la deuxième enduction. La présence de ces agrégats uniquement à la surface de cette deuxième enduction reste inexpliquée.

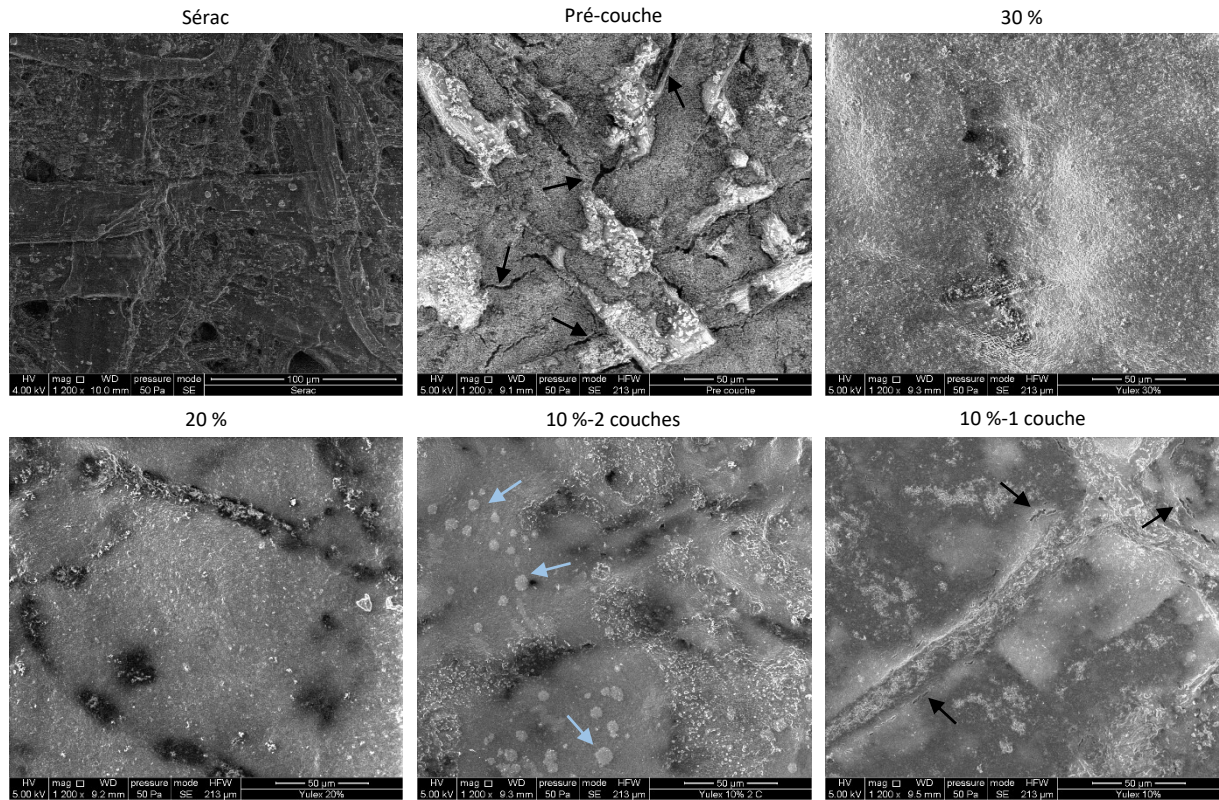


Figure 68 : Images MEB de la surface du papier support et des enductions. Grossissement x1200. Les flèches noires indiquent des fractures à la surface des enductions. Les flèches bleues indiquent des agrégats de particules.

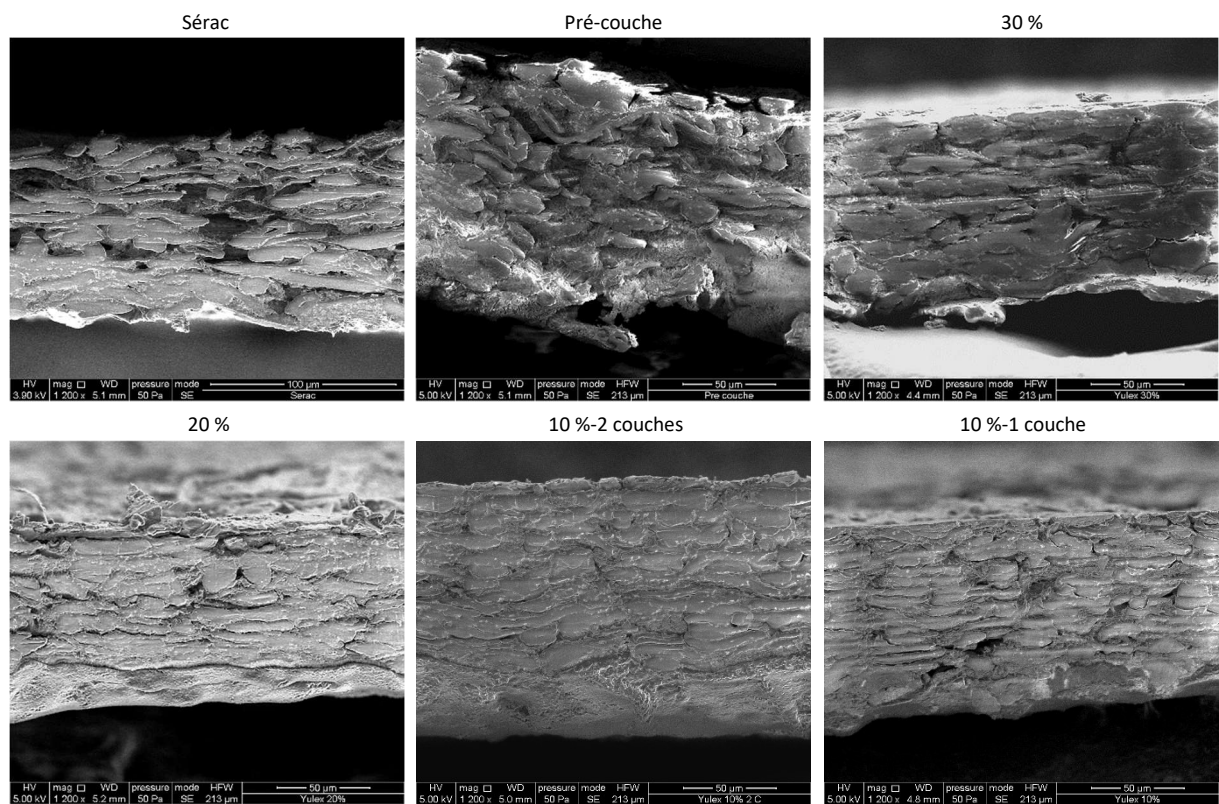


Figure 69 : Images MEB de la tranche du papier support et des enductions. Grossissement x1200. Les enductions, côté face feutre, sont présentes sur la face inférieure des papiers.



Les images MEB de la section des papiers sont présentées en Figure 69. L'image correspondant à la section du papier avec pré-couche ne montre pas une enduction déposée en surface avec une limite bien marquée par rapport aux fibres de cellulose. La pré-couche ne contenant que très peu de polymère par rapport à la quantité de particules, l'épaisseur du film qui se forme en surface dépendra principalement de la quantité de particules déposées. Or, comme les images MEB de la surface en attestent, les particules de dioxyde de titane vont remplir majoritairement les espaces entre les fibres. L'épaisseur du film de pré-couche en surface du papier sera donc très faible.

Concernant les enductions de latex, les films de caoutchouc sont clairement visibles à la surface du papier. De plus, il apparaît une continuité dans l'épaisseur des films de latex déposés. Les fractures précédemment observées pour l'enduction 10 %-1 couche, restent suffisamment petites et localisées le long des fibres pour ne pas être visibles sur les images MEB de la section. La démarcation de la seconde couche de latex du 10 %-2 couches n'est pas visible. On peut supposer une continuité entre ces deux couches.

- Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La Figure 70 montre le spectre infrarouge du papier support avec les principales bandes correspondantes au spectre de la cellulose, telles que détaillées dans le Chapitre III (partie « III.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge », p 108).

La spectroscopie infrarouge de la surface des enductions par réflexion (ATR) permet de confirmer les observations réalisées au MEB. Après une première enduction par la pré-couche, de nouvelles bandes apparaissent principalement entre 2800 et 3100  $\text{cm}^{-1}$ , 1500 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ . La pré-couche est constituée d'un copolymère de styrène-butadiène, ces bandes indiquent la présence du styrène : les bandes à 3074  $\text{cm}^{-1}$ , 3022  $\text{cm}^{-1}$ , 1704  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des liaisons C-H en position alpha d'une insaturation. Les bandes à 1602  $\text{cm}^{-1}$ , 1488  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des liaisons C=C d'un noyau aromatique [239,240]. Les spectres infrarouges des enductions de latex présentent les bandes caractéristiques du polyisoprène (Tableau 19). Plus la quantité de matière sèche déposée est importante, plus l'intensité de ces bandes augmente et l'intensité des bandes de la cellulose et du styrène diminue. Ainsi pour une couche déposée à 30 % de latex, il n'est plus possible d'observer les bandes de la cellulose.

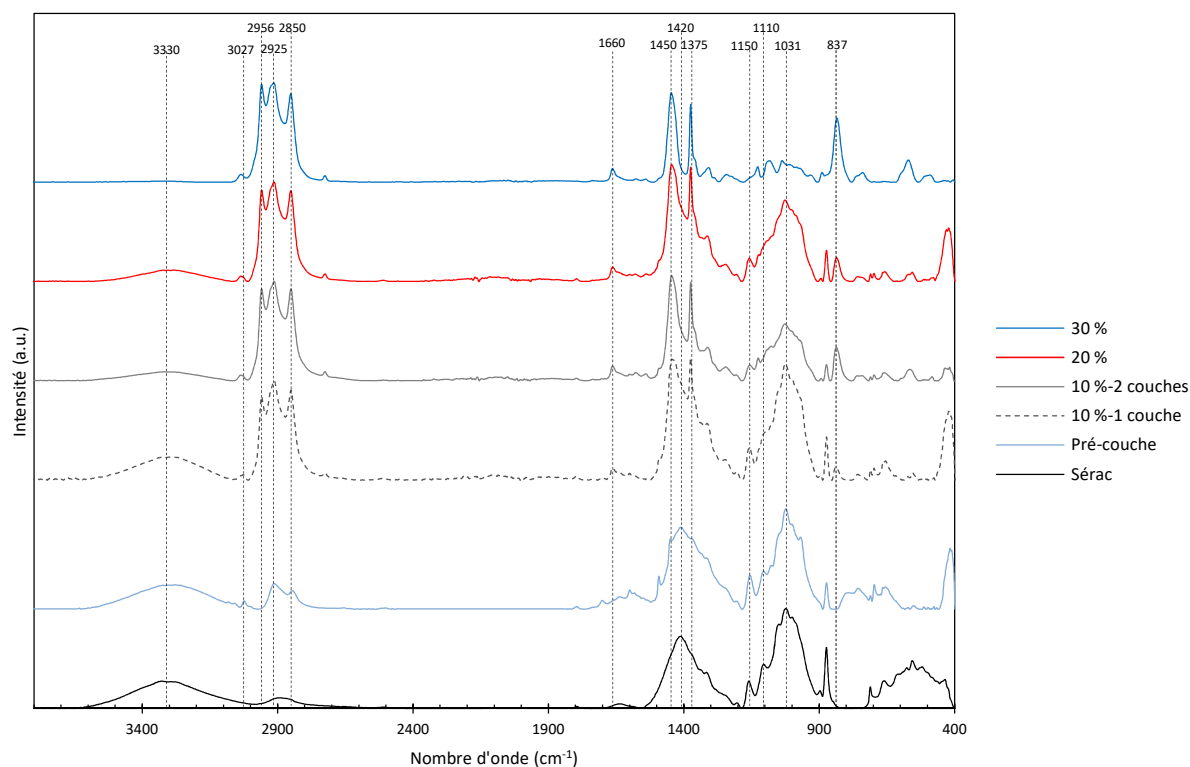


Figure 70 : Spectres FTIR-ATR du papier support et des enductions. Les bandes dont l'intensité est la plus affectée après enduction sont repérées par des pointillés. Les spectres des enductions d'hévéa ont été normalisées sur la bande à 2925  $\text{cm}^{-1}$ .

Tableau 19 : Attribution des principales bandes infrarouges de l'isoprène [262].

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution des bandes
3027	élongation de la liaison C-H de =CH
2956	élongation de la liaison C-H de $\text{CH}_3$
2925	élongation asymétrique de la liaison C-H de $\text{CH}_2$
2850	élongation symétrique de la liaison C-H de $\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3$
1660	élongation de la liaison C=C
1450	déformation dans le plan de la liaison C-H de $\text{CH}_2$
1375	déformation de la liaison C-H de $\text{CH}_3$
837	agitation de la liaison C=CH

- Aspect optique des enductions

Le changement colorimétrique apporté par les enductions doit rester le plus faible possible pour le papier final que l'on souhaite très blanc. Les valeurs de  $L^*a^*b^*$  données dans la Figure 71 permettent de distinguer deux zones. La première zone comprend le Sérac et le Master, et la seconde zone les enductions avec la pré-couche. Le Master est légèrement plus jaune et moins rouge que le Sérac mais avec un  $\Delta E_1$  de 1,3 par rapport au Sérac dans un écart acceptable ( $\Delta E < 1,6$ ). Dans la seconde zone, les enductions ont des composantes sur les axes  $a^*$  et  $b^*$  plus jaunes (en moyenne  $\Delta b^*$  proche de 2) et plus vertes (en moyenne  $\Delta a^*$  proche de 0,7). La blancheur,  $L^*$ , est assez élevée ; ainsi, la blancheur apportée par le dioxyde de titane avec la pré-couche n'est que faiblement affectée par les enductions de latex. Le latex augmente la composante jaune ( $\Delta b^*$  en moyenne à 0,7) et rouge ( $\Delta a^*$  en moyenne à 0,1) par rapport à la pré-couche. Pour visualiser les effets des enductions de latex sur les propriétés colorimétriques finales, l'écart  $\Delta E_2$  et la saturation  $C^*$  sont calculés à partir de la pré-couche (Tableau 20). Les valeurs de  $\Delta E_2$  restent très faibles et inférieures à 1,6. De même, la saturation est également faible et proche de 1. La différence de coloration la plus importante observée sur les enductions par rapport au Sérac est donc majoritairement due à la pré-couche.

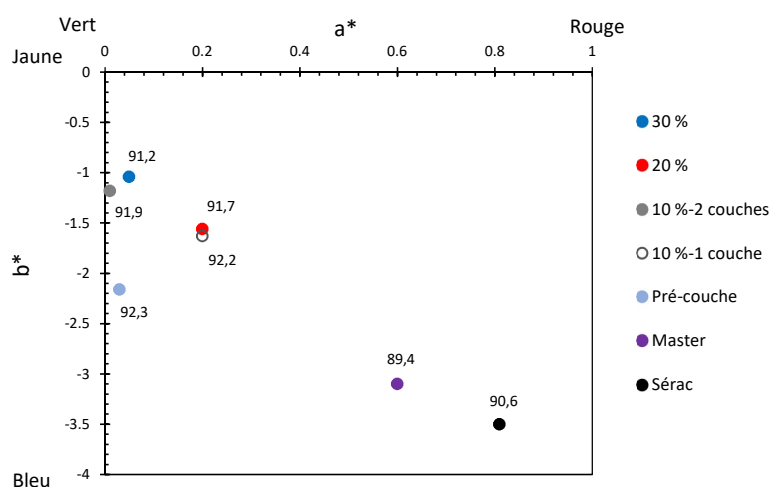


Figure 71 : Valeurs de  $L^*a^*b^*$  du papier support et des enductions. Les valeurs de  $L^*$  sont données par les numéros à côté de chaque point.

Les valeurs d'opacité relevées pour les différents papiers sont présentées dans le Tableau 20. L'opacité des enductions est apportée par le dioxyde de titane présent en grande quantité dans la pré-couche. Par rapport au papier support, la pré-couche augmente de 2 % l'opacité sèche des enductions. Le film de latex formé à la surface des papiers est suffisamment fin et transparent pour ne pas interférer de manière trop importante sur les propriétés optiques du papier. L'opacité humide des papiers a été mesurée après un temps de contact à l'eau de 15 minutes uniquement avec la face enduite. La perte d'opacité la plus élevée a été obtenue dans le cas du papier enduit par la pré-couche. Ce résultat

confirme que la pré-couche a pour fonction principale d’apporter de l’opacité au papier et ne semble pas apporter de propriétés de résistance à l’eau. D’autre part, il indique qu’une fois la pré-couche humidifiée, celle-ci n’est plus efficace pour permettre au papier de conserver son opacité. La conséquence directe est que la valeur de la perte d’opacité des papiers enduits avec les latex mesurera indirectement les propriétés de résistance à l’eau des enductions. D’après les valeurs de perte d’opacité du Tableau 20, celle-ci est plus faible dans le cas de l’enduction 30 % puis augmente petit à petit avec la réduction de la quantité de latex déposé. L’ajout d’une seconde couche indique une perte d’opacité intermédiaire entre l’enduction à 30 % et l’enduction à 20 %. Les propriétés de résistance à l’eau liquide seraient donc intermédiaires entre ces enductions. Les valeurs de perte d’opacité sont cependant plus élevées que pour le Master. Les changements d’opacité qui sont visibles à l’œil nu sont supérieurs à 3-4 %. Les papiers enduits avec 30 % et une double couche à 10 % de latex ne montreront donc pas une perte d’opacité visible à l’œil nu. En ce qui concerne le papier avec l’enduction à 20 %, la perte d’opacité commencera à devenir visible.

Cette étude colorimétrique montre donc qu’une utilisation des latex en enduction sur le papier support n’augmente que légèrement la composante jaune. Le changement reste perceptible à l’œil mais peut être corrigé en ajustant en conséquence la coloration du papier support.

Tableau 20 : Aspect optique des papiers.  
 $\Delta E_1$  est calculé par rapport au Sérac et  $\Delta E_2$  et  $C^*$  par rapport à la pré-couche.

	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$C^*$	Opacité sèche (%)	Opacité humide (%)	Perte d’opacité (%)
30 %	2,6	1,6	1,1	96,8 ± 0,2	94,7 ± 0,4	2,2
20 %	2,4	0,7	0,6	96,9 ± 0,4	92,8 ± 0,5	4,3
10 %-2 couches	2,7	1,1	1,0	96,7 ± 0,2	93,6 ± 0,5	3,2
10 %-1 couche	2,5	0,6	0,6	97,1 ± 0,2	91,9 ± 0,5	5,4
Pré-couche	2,2	/	/	97,1 ± 0,7	91,3 ± 0,4	6,0
Master	1,3	3,0	1,1	97,0 ± 0,5	96,8 ± 0,2	0,2
Sérac	/	2,2	1,6	95,0 ± 0,2	88,6 ± 0,3	6,7

## IV.2 Résistance à l’eau liquide

La résistance à l’eau liquide des papiers est évaluée par mesure de l’angle de contact, du Cobb et de la pénétration dynamique de l’eau. La valeur de l’angle de contact étant dépendante notamment de la rugosité, cette dernière est tout d’abord étudiée. Les valeurs de rugosité sont présentées dans le Tableau 21. L’enduction du papier support par la pré-couche a réduit la rugosité en recouvrant une

partie des fibres et en bouchant des interstices. Par ailleurs, les enductions de latex ont contribué à lisser la surface : les déposes les plus importantes présentent les rugosités les plus faibles.

Les valeurs d'angle de contact sont présentées dans le Tableau 21. Comme expliqué dans le Chapitre III, le Sérac est un papier collé présentant un angle de contact assez important. La dépose de la pré-couche augmente légèrement l'angle de contact par rapport au Sérac car la pré-couche contient un latex de styrène-butadiène qui est hydrophobe. Les angles de contact mesurés pour les enductions de latex sont légèrement inférieurs à celui de la pré-couche du fait d'une réduction de la rugosité.

La résistance à l'eau liquide des enductions est évaluée par la mesure d'absorption d'eau liquide donnée par la valeur du Cobb (Tableau 21). La pré-couche n'apporte aucune résistance à l'eau liquide, confirmant son rôle principal de couche opacifiante. Les enductions de latex à 30 et 20 % réduisent de manière très importante l'absorption d'eau liquide malgré la faible épaisseur déposée et rivalisent avec le Master. L'enduction 10 %-1 couche diminue de 30 % l'absorption d'eau. La présence de fractures à la surface de cette enduction, révélées par microscopie, ainsi que la faible épaisseur de dépose peuvent diminuer la résistance à l'eau. L'ajout d'une deuxième couche réduit davantage le Cobb : la présence d'une nouvelle interface à franchir limite la diffusion de l'eau au sein du matériau.

Les valeurs du Cobb semblent ici corrélées avec les temps de mouillage, évalués au maximum des courbes de pénétration dynamique (Figure 72). En effet, les Cobb les plus bas pour les enductions de latex présentent les temps de mouillage les plus importants. Cependant, cette corrélation n'est qu'apparente. Les valeurs de temps de mouillage sont similaires entre le Sérac, la pré-couche et l'enduction 10 %-1 couche. Cependant, pour cette dernière enduction, le Cobb est sensiblement plus bas. Sur des temps de mouillage équivalents, la présence d'une interface au comportement hydrophobe limite la diffusion de l'eau dans le papier.

Tableau 21 : Résistance à l'eau du papier support et des enductions. Le temps de mouillage est calculé d'après le maximum des courbes de la Figure 72.

	Grammage déposé (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (μm)	Angle de contact (°)	Rugosité Bendtsen (mL.min <sup>-1</sup> )	Temps de mouillage (s)	Cobb (g.m <sup>-2</sup> )
30 %	5 ± 1	129 ± 2	116 ± 2	427 ± 49	19	0,8 ± 0,2
20 %	4 ± 2	127 ± 3	110 ± 2	525 ± 50	12	3,4 ± 0,8
10 %-2 couches	3 ± 3	128 ± 3	113 ± 5	330 ± 20	18	1,5 ± 0,2
10 %-1 couche	4 ± 3	131 ± 3	112 ± 2	625 ± 50	4	11,5 ± 0,9
Pré-couche	4 ± 1	124 ± 3	120 ± 2	760 ± 50	3	16,5 ± 0,8
Master	/	138 ± 5	87 ± 3	750 ± 50	> 60	1,6 ± 0,5
Sérac	/	127 ± 3	115 ± 2	900 ± 40	5	16,7 ± 0,7

En tenant compte des données du Tableau 21, on peut penser que dans le cas des enductions de latex, la réduction de la rugosité a contribué à changer le régime de mouillabilité à la surface des papiers enduits. Les surfaces étant moins rugueuses, l’eau au contact de la surface des enductions les recouvre mieux que dans le cas d’une surface très rugueuse où des poches d’air s’insèrent entre les interstices. En réduisant la rugosité et les hétérogénéités de la surface, le régime de mouillabilité initial (régime de Cassie-Baxter) change en une mouillabilité de Wenzel. Dans ce nouveau régime, les hétérogénéités de surface ne sont plus prises en compte.

Dans ces conditions, le temps de mouillage de la surface qui est défini par le temps nécessaire à l’évacuation de la couche d’air est plus fortement dépendant de l’énergie de surface du matériau. Plus cette énergie sera faible, plus la surface sera hydrophobe et plus elle interagira avec l’air. Pour les enductions de latex, le temps de mouillage est dépendant de la quantité de matière sèche déposée en surface. Plus la dépose est importante, plus l’air peut interagir avec la surface et plus le temps nécessaire pour l’évacuer est important.

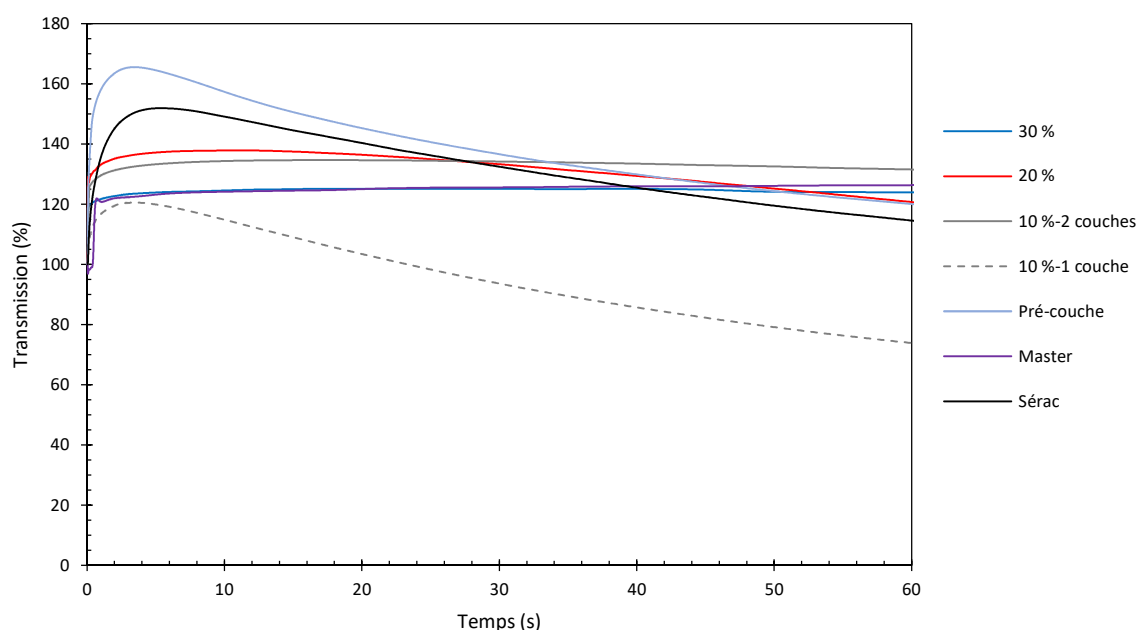


Figure 72 : Courbes de pénétration dynamique de l'eau dans le papier support et les enductions.

La modification de surface par les enductions permet de modifier la vitesse de pénétration de l’eau liquide dans le papier. La Figure 72 montre que les enductions à base d’hévéa modifient sensiblement les différentes étapes de la pénétration de l’eau liquide. Les courbes correspondantes à des concentrations en latex de 20 et 30 % ou ayant deux couches de latex semblent totalement plates ou varient très peu au cours du temps, de manière semblable à la courbe du Master. Cet aspect des courbes peut s’expliquer par la rugosité de surface qui est très faible comme le confirment les mesures de rugosité Bendtsen (Tableau 21). L’eau a beaucoup de difficultés à pénétrer dans les papiers enduits,

le maximum de la courbe qui correspond à la pénétration de l'eau jusqu'aux premières couches du papier, est atteint très tard par rapport au Sérac (multiplication du temps de mouillage par un facteur 2 à 4). Par la suite, l'eau pénètre au cœur du papier mais lentement car les enductions gardent leurs propriétés de résistance à l'eau. La présence d'une seconde couche de latex à 10 % améliore la résistance à l'eau comparativement à une monocouche à 20 % en créant une nouvelle interface à franchir.

Les courbes de la pré-couche et de l'enduction 10 %-1 couche, ont une forme semblable à celle du Sérac montrant que la cinétique de pénétration de l'eau dans le papier est similaire et que la rugosité reste suffisante pour piéger une couche importante d'air en surface. Cependant, l'hydrophobie apportée n'est pas aussi importante que pour les autres enductions, l'air est rapidement chassé et le temps de mouillage est légèrement réduit (Tableau 21). Comme vu auparavant, le Cobb permet de discriminer l'enduction 10 %-1 couche du Sérac et de la pré-couche. Les meilleurs résultats ayant été obtenus avec les enductions 30 %, 20 % et 10 %-2 couches ; pour de plus faibles déposes, il pourrait être intéressant d'augmenter la rugosité avec des particules. Ainsi, par un effet lotus, le temps de mouillage serait augmenté par un retour à un régime de mouillabilité de Cassie-Baxter [20,54,57–59].

### IV.3 Propriétés barrières à la vapeur d'eau

La résistance à la vapeur d'eau a été évaluée par la détermination du coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau (CTVE). Cette caractérisation apporte des informations supplémentaires sur la bonne formation du film de latex déposé et sur la présence éventuelle de fractures dans les enductions.

Comme l'indique le Tableau 14, la pré-couche ne réduit que faiblement le CTVE du papier support (-10 %) au contraire des enductions de caoutchouc. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les enductions 30 % et 20 % : -73 % et -70 % respectivement par rapport à la pré-couche. Ces résultats sont en accord avec l'évolution de la perméabilité Bendtsen précédemment mesurée et peuvent s'expliquer par la structure des films observée par MEB et par l'hydrophobie apportée.

Par ailleurs, le CTVE avec l'enduction à 20 % reste plus faible que celle à 10%-2 couches, la seconde couche ne va pas améliorer de manière importante la résistance à la vapeur d'eau contrairement à ce qui pourrait être attendu. Ce résultat peut se justifier par la présence de fractures dans l'enduction 10 %-1 couche créant des chemins préférentiels. On constate également que l'ajout d'une seconde couche diminue la perméabilité à la vapeur d'eau de 50 % contre 30 % pour une seule couche à 10 %. La présence d'une interface supplémentaire apportée, invisible en MEB, lors de la dépose de la seconde couche peut contribuer à la réduction du CTVE [263]. Il est intéressant de noter que la dépose

de la deuxième couche sera plus favorable à la diminution de l'absorption d'eau liquide (Tableau 21) qu'à une diminution du CTVE, les mécanismes en jeu étant différents.

Tableau 22 : Coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau des papiers industriels et enduits (23°C, 50 % HR).

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CTVE ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )
30 %	129 $\pm$ 2	200 $\pm$ 1
20 %	127 $\pm$ 3	221 $\pm$ 1
10 %-2 couches	128 $\pm$ 3	273 $\pm$ 1
10 %-1 couche	131 $\pm$ 3	517 $\pm$ 4
Pré-couche	124 $\pm$ 3	735 $\pm$ 8
Master	138 $\pm$ 5	70 $\pm$ 1
Sérac	127 $\pm$ 3	814 $\pm$ 7

#### IV.4 Mesure des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN

Pour étudier les interactions directes entre l'eau et la cellulose, des analyses de relaxométrie RMN sont réalisées sur les papiers enduits et sur un film de caoutchouc. Comme dans le cas du Sérac, deux populations d'eau liées, relaxant aux temps  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$ , sont identifiées par échantillon (Tableau 23).

À 50 % d'humidité relative, tous les papiers enduits présentent des temps de relaxation équivalents. La pré-couche n'affecte que faiblement les interactions entre l'eau et les fibres, les temps de relaxation et le rapport  $W_b/W_a$  sont similaires au Sérac. Au contraire, les papiers enduits par le latex d'hévéa présentent un rapport  $W_b/W_a$  plus important, ce qui signifie que les molécules d'eau sont moins liées à la cellulose. Plus la dépose sèche de latex est importante, plus ce rapport augmente et plus la population relaxant à  $T_{2b}$  devient importante. Pour le papier enduit à 30 %, le rapport  $W_b/W_a$  devient proche de 1, les populations d'eau sont presque équiréparties entre les fibrilles de cellulose et les pores des fibres. Le rapport  $W_b/W_a$  le plus faible, à environ 0,27 est celui obtenu avec l'enduction 10%-1C. Toutefois, pour cette enduction, malgré la faible dépose de matière sèche, les pores des fibres interagissent moins avec les molécules d'eau que dans le cas du Sérac et du Master. De manière générale, le comportement obtenu par les enductions de latex est proche de celui du film de caoutchouc, l'eau interagit moins avec les fibres de cellulose. De plus, les taux d'humidité des matériaux sont plus faibles après enduction de latex par rapport au papier support et à la pré-couche ; les fibres sont donc moins sensibles à l'humidité. Cependant, les enductions n'ont pas sensiblement modifié les interactions de l'eau avec les fibrilles de cellulose car les temps de relaxation  $T_{2a}$  mesurés restent proches de celui du Sérac.



La relaxométrie apporte un regard complémentaire sur les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau. Dans le cas des papiers enduits de latex, les fibres de cellulose interagissent moins avec les molécules d'eau mais le CTVE n'est pas aussi faible que pour le Master. Dans le cas du Master c'est l'inverse qui se produit. La relaxométrie confirme que le CTVE est plus influencé par la présence de barrières physiques (épaisseur des couches déposées) que par l'hydrophilie du matériau traversé. De la même manière, en comparant les enductions 20 % et 10 %-2 couches, aucune différence n'est trouvée. Les différences de CTVE entre ces deux enductions sont donc bien dues à la présence de chemins préférentiels dans l'épaisseur de l'enduction 10 %-2 couches.

Tableau 23 : Temps de relaxation spin-spin et humidité des matériaux à différents HR.  $W_a$  et  $W_b$  représentent les pourcentages des différentes populations d'eau à  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$ .

		Humidité (%)	$T_{2a}$ (ms)	$\pm$	$W_a$ (%)	$T_{2b}$ (ms)	$\pm$	$W_b$ (%)
30 %	50 % HR	3,8	0,97	0,01	48,3	13,53	0,06	51,7
	80 % HR	5,0	1,16	0,01	51,2	13,31	0,05	48,8
20 %	50 % HR	4,0	0,91	0,01	60,6	14,17	0,10	39,4
	80 % HR	6,2	1,69	0,01	67,4	14,30	0,10	32,6
10 %-2 couches	50 % HR	3,9	0,92	0,01	57,7	14,94	0,10	42,3
	80 % HR	6,5	1,70	0,01	64,1	14,33	0,10	35,9
10 %-1 couche	50 % HR	3,9	0,95	0,01	78,5	13,90	0,30	21,5
	80 % HR	6,0	1,24	0,01	80,4	14,40	0,20	19,6
Pré-couche	50 % HR	4,5	1,00	0,01	91,7	14,60	0,60	8,3
	80 % HR	6,7	1,44	0,01	92,7	13,70	0,60	7,3
Master	50 % RH	5,0	0,89	0,01	90,4	13,80	0,60	9,6
	80 % RH	6,5	1,29	0,01	92,2	12,50	0,60	7,8
Sérac	50 % HR	4,3	1,00	0,01	92,3	13,20	0,50	7,7
	80 % HR	6,8	1,29	0,01	94,1	12,80	0,50	5,9
Film de caoutchouc	50 % HR	2,6	2,50	0,10	6,4	14,06	0,02	93,6
	80 % HR	3,1	2,96	0,06	5,4	13,78	0,01	94,6

Des mesures de relaxométrie après conditionnement à 80 % HR ont également été réalisées pour tenir compte d'environnements plus humides (ex : cave) et vérifier si la répartition des populations de molécules d'eau peut en être considérablement modifiée. À 80 % HR, les molécules d'eau continuent à peupler les zones de fortes interactions avec la cellulose (zones associées au temps de relaxation  $T_{2a}$ ). Cependant, les rapports  $W_b/W_a$  ne varient que faiblement, la répartition des populations de molécules d'eau n'en est donc pas affectée. Par ailleurs, l'humidité des papiers enduits par le latex reste toujours inférieure à celle du Sérac. Le comportement du papier enduit 10 %-2 couches reste également

similaire au papier enduit à 20 %. En conclusion, l'influence de l'humidité reste limitée concernant les interactions eau-cellulose des papiers enduits.

### IV.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécanique des enductions ont été évaluées et sont présentées dans le Tableau 24. Tout d'abord, il est constaté qu'il n'y a pas de différence importante entre les matériaux. De manière générale, les enductions déposées ont contribué à augmenter la contrainte à la rupture, les papiers sont donc plus résistants. Le module d'Young est légèrement plus élevé, le papier perd en plasticité. Les enductions limitent les déformations élastiques des fibres et favorisent les ruptures interfibrilles.

Après enduction par la pré-couche, le module d'Young reste constant et la contrainte à la rupture est améliorée. La pré-couche est composée à plus de 80 % de dioxyde de titane ; les particules conditionnent donc de manière très importante les propriétés mécaniques finales de l'enduction.

La comparaison avec une pré-couche sans particules de dioxyde de titane est intéressante car elle montre une augmentation plus importante de la contrainte à la rupture. Les particules peuvent avoir notamment pour effet de limiter la pénétration du latex dans le papier. Dans le cas de la pré-couche avec TiO<sub>2</sub>, les modifications engendrées sur les propriétés mécaniques ont donc lieu plus en surface qu'au cœur des papiers.

Par rapport à la pré-couche, les papiers enduits par le latex prévulcanisé augmentent principalement le module d'Young. L'effet d'une seconde couche de latex ne modifie pas les propriétés mécaniques des papiers de manière significative. Le module d'Young ainsi que la contrainte à la rupture sont comparables aux valeurs mesurées sur le Master.

Tableau 24 : Propriétés mécaniques du papier support et des enductions.

	Épaisseur (µm)	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)
30 %	129 ± 2	4,6 ± 0,3	47,5 ± 2,1	2,7 ± 0,1
20 %	127 ± 3	5,4 ± 0,5	48,1 ± 2,5	2,6 ± 0,1
10 %-2 couches	128 ± 3	4,6 ± 0,2	50,4 ± 3,2	2,8 ± 0,1
10 %-1 couche	131 ± 3	4,9 ± 0,5	46,7 ± 1,1	2,7 ± 0,2
Pré-couche	124 ± 3	3,8 ± 0,3	46,3 ± 2,6	2,6 ± 0,3
Pré-couche (sans TiO <sub>2</sub> )	123 ± 3	4,5 ± 0,4	63,6 ± 4,5	2,7 ± 0,3
Master	138 ± 5	4,6 ± 0,3	49,3 ± 3,2	1,5 ± 0,3
Sérac	127 ± 3	3,8 ± 0,3	39,0 ± 3,4	2,8 ± 0,2

## IV.6 Résistance à la contamination fongique

Aucun composé antifongique n'est rajouté dans les formulations des enductions. Cependant, du fait de l'enduction des fibres et du caractère hydrophobe du biollatex, l'accès aux fibres de cellulose est plus difficile et peut potentiellement protéger de manière indirecte le papier contre des attaques fongiques. La souche fongique modèle testée est *C. globosum* qui est notamment utilisée pour évaluer l'activité antifongique des matériaux riches en cellulose dans la littérature et dans la norme Tappi 487 cm-93 [7,8]. Ce champignon est un champignon filamenteux, appartenant à la classe des Ascomycètes, de l'ordre des Sordariales. Il possède une setose dense, des asques courbées et pigmentées avec des ascospores unicellulaires. La famille des *Chaetomium* est virulente contre les matériaux riches en cellulose [7].

Les résultats obtenus après inoculation des papiers enduits sont présentés dans le Tableau 25. Dans le cas de la pré-couche, les papiers inoculés ne montrent pas de modifications dans le développement du champignon par rapport au papier support ; la croissance mycélienne commence le même jour. L'inhibition du papier enduit par la pré-couche au jour 3 est négligeable ; il présente un taux de croissance similaire au papier support. Seule une différence dans la morphologie du mycélium est observée comme en témoignent les photographies de la Figure 73.

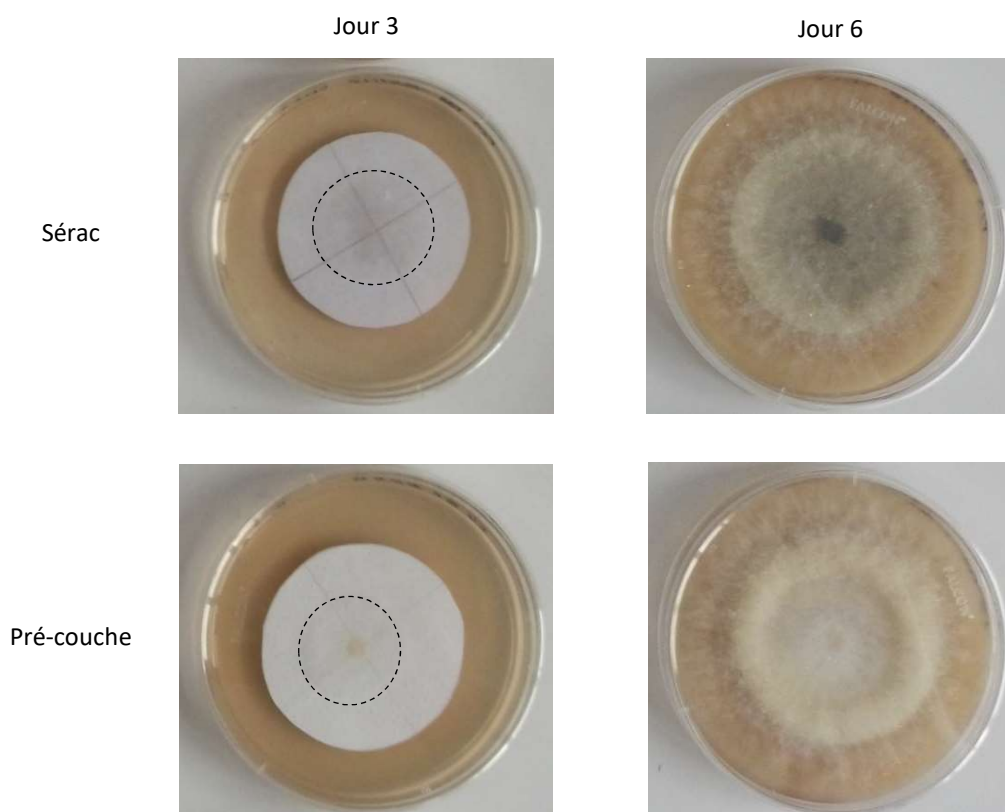


Figure 73 : Développement fongique après inoculation du papier témoin et la pré-couche après 3 jours d'incubation à 23°C et 70 % HR sur PDA. Les cercles délimitent la zone de croissance du mycélium.

Le mycélium forme un réseau plus dense et présente un aspect plus jaune que dans le cas du papier témoin. La différence morphologique peut être due à la présence d'un agent antimicrobien (isothiazolinone ou 1,2-benzisothiazol-3(2H)-one) dans la formulation de la pré-couche, qui est ajouté avec le dispersant commercial utilisé pour séparer et disperser les particules de TiO<sub>2</sub>. Les quantités de ce composé dans la formulation finale étant assez faibles, son effet n'affecte toutefois pas sensiblement la croissance de *C. globosum*.

Pour les enductions de latex, une phase de latence plus importante est observée (Figure 74 et Tableau 25). La croissance est observée un à deux jours plus tard. Au troisième jour, l'inhibition est encore totale pour les enductions présentant la plus faible absorption d'eau liquide. Les enductions à 20 % et 10 %-1 couche de latex permettent de limiter le développement à près de 80 % au troisième jour de culture. Les spores étant dispersées dans de l'eau stérile, limiter l'absorption d'eau par les enductions contribue aussi à limiter l'accessibilité des spores au papier. Cependant, les enductions n'inhibent pas directement la croissance fongique.

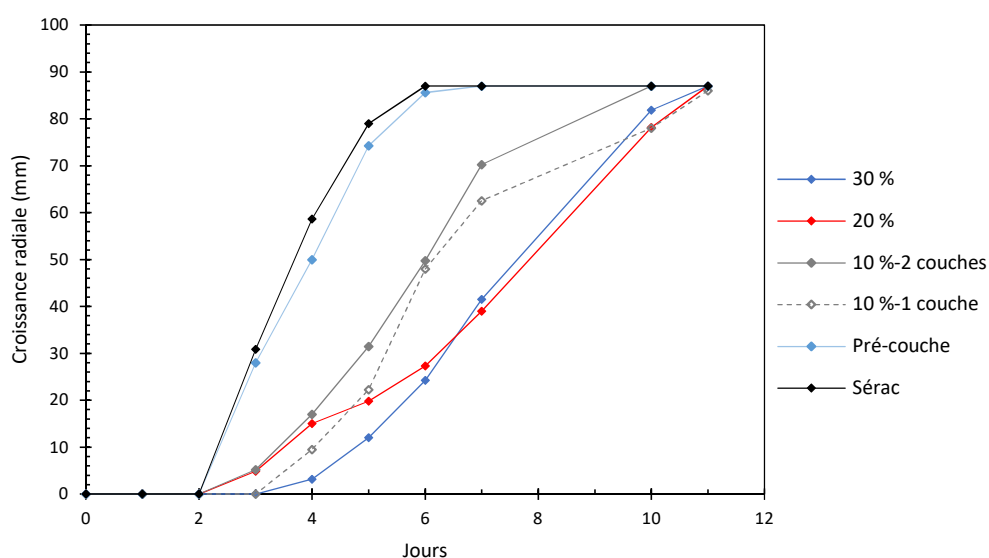


Figure 74 : Évolution de la croissance radiale de *C. globosum* sur les papiers enduits.  
Milieu de culture : PDA (20 spores déposées).

Les taux de croissance sont affectés par les enductions, la souche fongique présente le plus de difficulté à croître pour les enductions à 30 % et à 20 %. Les taux de croissance calculés pour les autres enductions de latex sont proches (Tableau 25). Il est possible que des nutriments présents dans le milieu remontent par capillarité au travers des papiers et empruntent des chemins préférentiels pour arriver jusqu'aux spores et permettre ainsi leur germination rapide. Des tests de croissance de la souche inoculée à la surface des papiers placés sur un milieu pauvre en nutriments (agar seul) n'ont montré aucun développement de la souche. D'après les analyses précédentes, la présence de chemins

préférentiels pour l'enduction 10 %-2 couches reste suffisante pour dégrader en partie la résistance à l'eau de l'enduction.

*Tableau 25 : Temps de latence, taux de croissance et d'inhibition de C. globosum par les enductions (20 spores déposées).*

	Temps de latence (j)	Inhibition au jour 3 (%)	Taux de croissance (mm.j <sup>-1</sup> )	Inhibition au jour 10 (%)
30 %	3	100	14,8 ± 1,4	6
20 %	2	84	9,6 ± 1,2	10
10 %-2 couches	3	100	19,4 ± 0,6	10
10 %-1 couche	2	83	20,1 ± 3,2	0
Pré-couche	1	9	23,1 ± 0,6	0
Sérac	1	/	23,5 ± 2,3	/

## V. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, un latex d'hévéa déprotéiné a été choisi afin de remplacer les composés pétrosourcés présents dans la top couche du Master. Les enductions finales doivent conserver de bonnes propriétés de résistance à l'eau liquide (Cobb < 10 g.m<sup>-2</sup>).

Pour stabiliser les propriétés du film de caoutchouc en surface des papiers, la cinétique de prévulcanisation du latex d'hévéa a été étudiée. Pour la concentration à 30 %, la prévulcanisation est terminée après l'étape de maturation du latex au bout de 2 h. Pour les concentrations plus faibles à 10 et 20 %, un temps supplémentaire d'une heure à 60°C est nécessaire pour obtenir un degré de réticulation plus élevé. Cette première partie a mis en évidence que la réaction de prévulcanisation est dépendante de la concentration totale en matière sèche de la phase aqueuse probablement due aux effets de diffusion des réactifs jusqu'aux particules de latex.

La dépose de latex prévulcanisé pour différentes concentrations en matière sèche a été réalisée sur le papier support enduit par la pré-couche. Les grammages déposés sont assez faibles, ils n'ont pas altéré significativement la couleur des papiers enduits. De plus, la réduction drastique de la perméabilité Bendtsen indique la formation de films homogènes en surface des papiers.

Plus la dépose en matière sèche est grande, plus la rugosité des papiers enduits est réduite. Les analyses des enductions vis-à-vis de l'eau liquide suggèrent un changement de régime de mouillabilité de Cassie-Baxter à Wenzel. La mouillabilité de la surface devient uniquement régie par l'énergie de surface : l'absorption d'eau en sera affectée. Plus la dépose de matière sèche est grande, plus le temps de mouillage est grand et plus l'absorption d'eau est faible. L'effet d'une seconde couche permet de réduire le Cobb de manière plus importante qu'une monocouche. La pré-couche n'apporte aucune propriété de résistance à l'eau.

Les mesures de CTVE des papiers enduits indiquent une réduction très importante par rapport au Sérac. D'autre part, les résultats obtenus suggèrent la présence de chemins préférentiels dans l'enduction 10 %-2 couches par rapport à l'enduction à 20 %. Les mesures de relaxométrie confirment cette hypothèse et apportent des éléments de compréhension sur les interactions eau-matériau. Les fibres sont devenues beaucoup plus hydrophobes qu'avant les enductions de latex, car l'eau est moins présente sur les fibrilles de cellulose.

Les enductions contribuent aussi à améliorer nettement la contrainte à la rupture. Le module d'Young augmente légèrement aussi, il y a donc une réduction de la plasticité du papier.

Les propriétés antifongiques des papiers enduits ont aussi été testées et mettent en avant un effet indirect de réduction de la croissance fongique sûrement en limitant l'accessibilité des spores au papier. Les papiers ayant le Cobb le plus bas présentent une résistance antifongique plus prononcée.

Cette étude démontre que les enductions à base de latex d'hévéa prévulcanisé pourraient permettre de conserver une bonne résistance à l'eau tout en offrant un substitut biosourcé aux polymères pétrosourcés composant la top couche.

La pré-couche n'offrant qu'une amélioration des propriétés d'opacité du Master, les enductions à base de latex d'hévéa pourraient aussi permettre de la substituer. Dans ce cas, la formulation d'une monocouche en surface du Sérac pourrait être envisagée en intégrant des particules de dioxyde de titane.



# CHAPITRE V

## ENDUCTIONS À PROPRIÉTÉ ANTIFONGIQUE À BASE DE CHITOSANE



## Table des matières

<b>I.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>151</b>
<b>II.</b>	<b>MODIFICATION ET CARACTERISATION DU PCC.....</b>	<b>151</b>
II.1	OBSERVATION EN MICROSCOPIE A BALAYAGE ELECTRONIQUE.....	151
II.2	ANALYSE GRANULOMETRIQUE .....	152
II.3	CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	152
II.4	CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.....	153
II.5	MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT .....	155
II.6	FILMS COMPOSITES DE CHITOSANE .....	155
<b>III.</b>	<b>ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES ENDUCTIONS CHITOSANE/PCC .....</b>	<b>156</b>
III.1	CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES DES PAPIERS ENDUITS .....	156
III.2	RESISTANCE A L'EAU LIQUIDE.....	161
III.3	PROPRIETES BARRIERES A LA VAPEUR D'EAU .....	164
III.4	ÉTUDE DES INTERACTIONS EAU-CELLULOSE PAR RELAXOMETRIE RMN .....	165
III.5	PROPRIETES MECANIQUES .....	167
III.6	PROPRIETES ANTIFONGIQUES .....	168
III.6.1	<i>Activité antifongique des solutions filmogènes.....</i>	<i>168</i>
III.6.2	<i>Activité antifongique des papiers enduits.....</i>	<i>170</i>
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>172</b>

## I. Introduction

Comme expliqué dans la synthèse bibliographique, dans le but de lutter contre la détérioration fongique des étiquettes de bouteilles, l'étude s'est concentrée sur l'utilisation d'une enduction à base de chitosane, un polymère biosourcé possédant des propriétés filmogènes et bioactives. Le chitosane étant hydrophile, il est nécessaire de ne pas rendre le papier encore plus hydrophile par son enduction. Des particules minérales peuvent être ajoutées avec le chitosane pour développer une microrugosité de surface permettant de réduire ses interactions à l'eau, en se plaçant ainsi dans un régime de mouillabilité de Cassie-Baxter [20,54,57–59].

Des particules de carbonate de calcium précipité (PCC) sont choisies pour apporter cette microrugosité. Les particules sont modifiées par de l'acide stéarique avant incorporation pour les rendre plus résistantes au milieu acide nécessaire à la solubilisation du chitosane.

Ce chapitre présente dans une première partie, la modification du PCC par l'acide stéarique, puis traite des propriétés des papiers après l'enduction de solutions filmogènes de chitosane et de PCC modifié dans la seconde partie.

## II. Modification et caractérisation du PCC

### II.1 Observation en microscopie à balayage électronique

Le PCC est modifié en solution aqueuse par adsorption d'acide stéarique [87]. L'aspect des particules après modification par l'acide stéarique est visible sur la Figure 75.

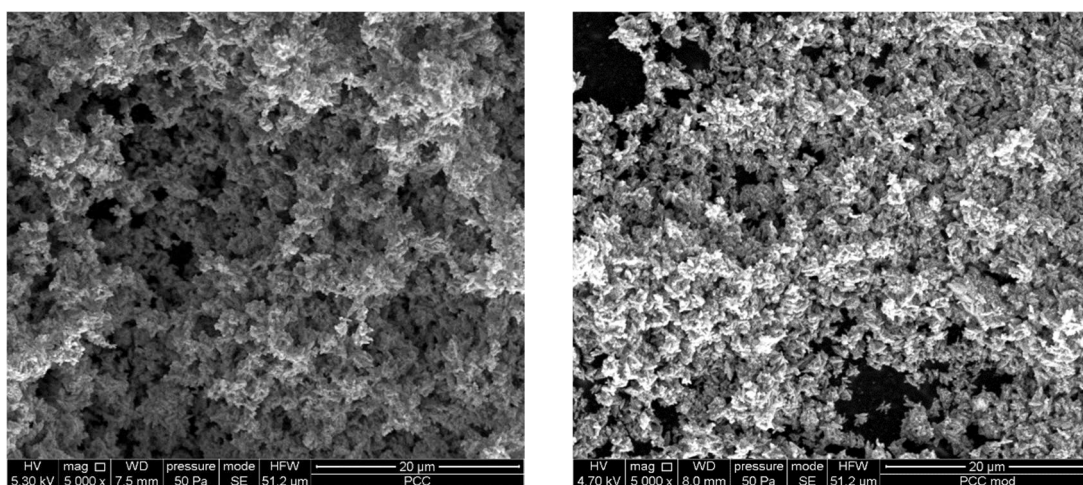


Figure 75 : Images MEB du PCC non modifié (à gauche) et modifié (à droite). Grossissement x5000.

Les observations au MEB montrent qu'il n'y a pas eu de changement morphologique sensible induit par le recouvrement des particules par l'acide stéarique. Avant et après modification, les particules de PCC conservent leur forme de scalénohédre. Cette forme est très caractéristique du procédé de synthèse du PCC à l'échelle industrielle [264].

## II.2 Analyse granulométrique

Les courbes de distribution granulométrique réalisées à l'aide d'un granulomètre laser sont présentées en Figure 76 et permettent de confirmer les observations réalisées au MEB. La distribution est monodisperse et la taille des particules après adsorption d'acide stéarique n'a que légèrement augmentée. Le diamètre moyen du PCC après modification est de  $0,229\ \mu\text{m}$  ( $0,187\ \mu\text{m}$  pour le PCC non modifié). La différence de diamètre est vraisemblablement causée par une agrégation des particules entre elles.

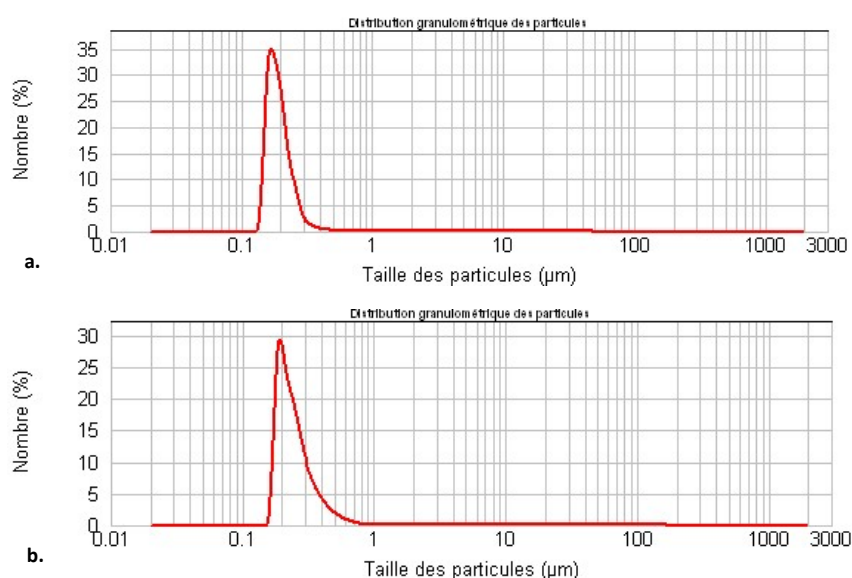


Figure 76 : Distribution granulométrique en nombre du PCC avant (a.) et après modification (b.).

## II.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge en transmission du PCC modifié (Figure 77), montre l'apparition de nouvelles bandes par comparaison avec le spectre des particules non modifiées.

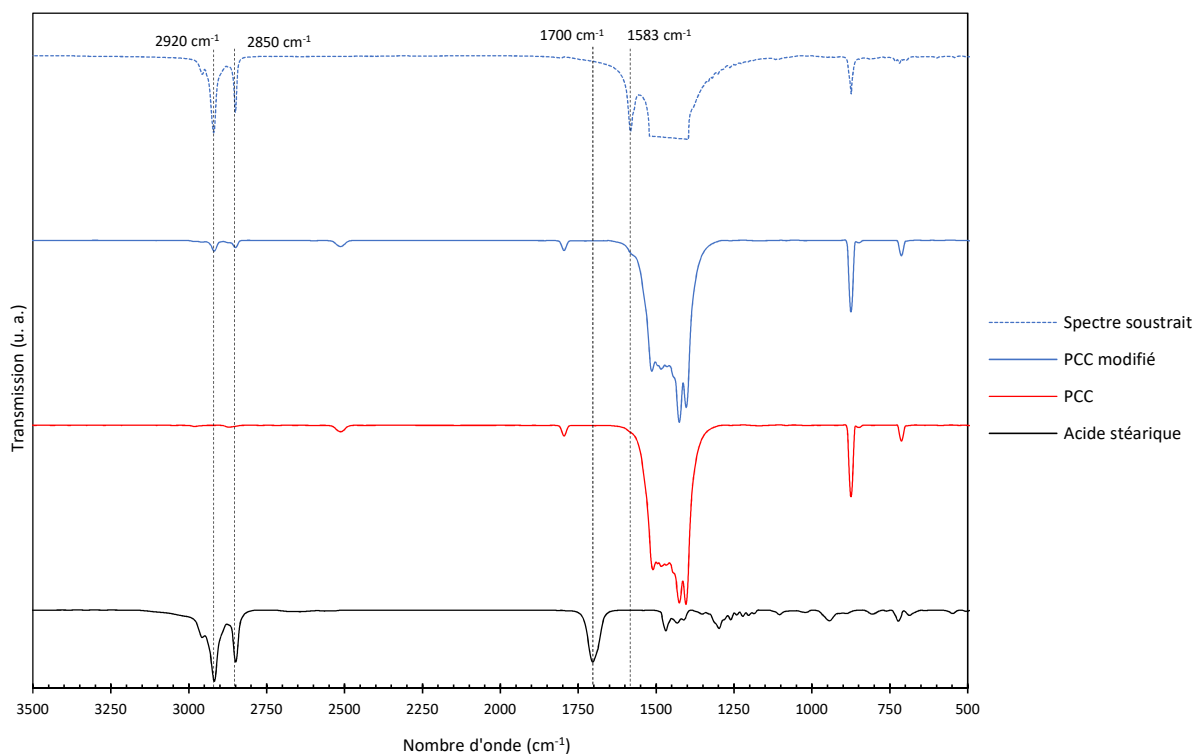


Figure 77 : Spectres infrarouge par transmission de l'acide stéarique, du PCC avec et sans modification. Le spectre du PCC modifié soustrait au spectre du PCC a également été tracé. Les spectres du PCC avec et sans modification ont été normalisés sur la bande à  $873\text{ cm}^{-1}$ . Pour des raisons de lisibilité, la bande entre  $1400$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  a été tronquée.

Les bandes correspondantes aux élongations symétrique et asymétrique des liaisons C-H de l'acide stéarique sont à  $2920$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$ . De plus, un épaulement à  $1583\text{ cm}^{-1}$  est visible sur le spectre du PCC modifié. Par soustraction de ce spectre avec celui du PCC non modifié, la bande à l'origine de cet épaulement apparaît clairement. Cette bande est attribuée aux vibrations d'élongation du groupement carboxylate de l'acide gras. L'absence d'une bande à  $1700\text{ cm}^{-1}$  suggère que l'acide est sous forme carboxylate à la surface des particules [106,111,113,238,265].

## II.4 Caractérisation par analyse thermogravimétrique

Le PCC avant et après modification a également été caractérisé par analyse thermogravimétrique (Figure 78). Trois dégradations principales sont observées. La première entre  $25^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$  correspond à la perte de molécules d'eau. La seconde dégradation entre  $180^{\circ}\text{C}$  et  $480^{\circ}\text{C}$  est liée à la dégradation de l'acide stéarique adsorbé et des groupements hydroxyles présents à la surface du PCC. La dernière dégradation au-dessus de  $480^{\circ}\text{C}$  est due à la décarboxylation du carbonate de calcium conduisant à la formation d'oxyde de calcium [107].

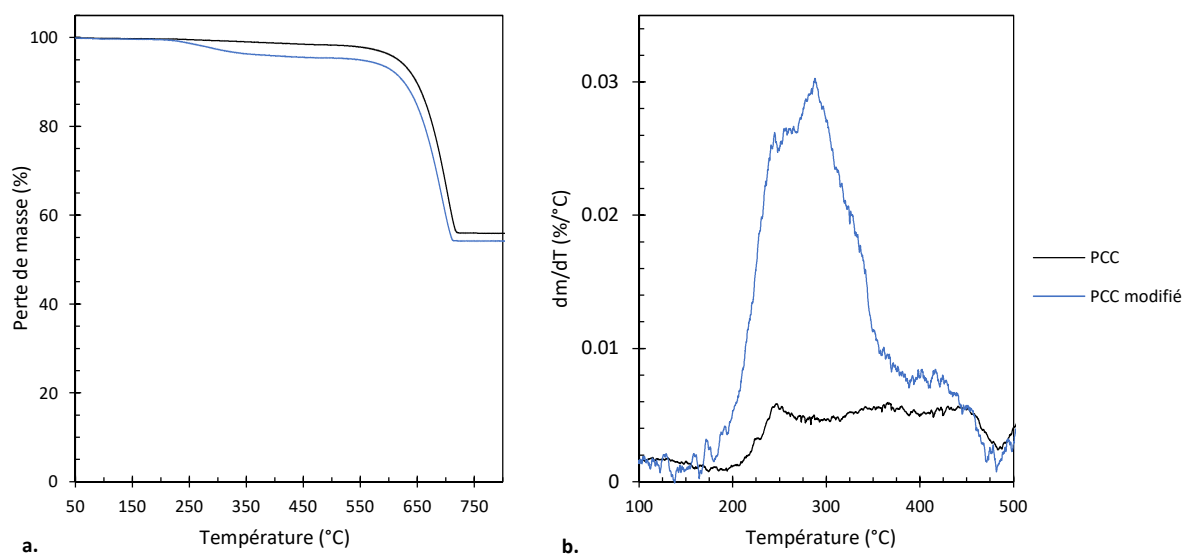


Figure 78 : Thermogrammes sous air du PCC avec et sans modification : analyse thermogravimétrique (a.), dérivée de l'analyse thermogravimétrique (agrandissement entre 100 et 500°C) (b.).

Les courbes de dérivées en Figure 78, **b.** montrent que la seconde dégradation peut être subdivisée en deux parties dont les pertes de masses associées sont données dans le Tableau 26. Pour le PCC avant modification, la perte de masse entre 180°C et 480°C est due à la perte de molécules d'eau fortement liées et à la dégradation de groupements hydroxyles en surface du PCC [112].

Après modification, la principale perte de masse a lieu entre 180°C et 380°C avec le maximum du pic de dégradation à 290°C. Cette dégradation est associée à la décomposition de l'acide stéarique, physisorbé à la surface du PCC [108] (décomposition de l'acide stéarique vers 280°C [266]). La seconde perte de masse dont le maximum a lieu vers 420°C correspond à la décomposition de la monocouche, composée d'acide stéarique chimisorbé (sous forme d'ion stéarate) [108,112,266]. L'acide stéarique présent à la surface des particules de PCC est donc en majorité physisorbé.

Tableau 26 : Perte de masse, déterminée par ATG, du PCC avant et après modification (3 % m/m d'acide stéarique/g PCC).

	Perte de masse (%)	
	180°C-380°C	380°C-480°C
PCC	0,85	0,50
PCC modifié	3,54	0,62

## II.5 Mesure de l'angle de contact

Afin de caractériser l'hydrophobie des particules modifiées, la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau au contact des poudres de PCC avant et après modification a été réalisée. Un angle de contact de  $121 \pm 2^\circ$  pour le PCC modifié a été obtenu (Figure 79). La mesure de l'angle de contact pour le PCC sans modification n'est pas possible car une absorption immédiate de la goutte d'eau a lieu. Ces observations confirment la modification de surface effectuée sur le PCC par l'acide stéarique et l'augmentation du caractère hydrophobe qui en découle.

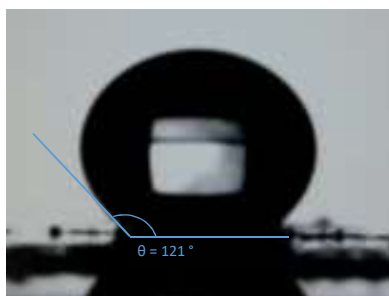


Figure 79 : Photographie d'une goutte d'eau (5 µL) déposée en surface du PCC modifié.

## II.6 Films composites de chitosane

Le PCC modifié est incorporé à différentes concentrations dans une solution filmogène de chitosane, afin de produire des films composites (Figure 80). Plus la concentration en PCC modifié est importante, plus les films deviennent blanchâtres, opaques et leur surface rugueuse. Par ailleurs, les films contenant une quantité de PCC supérieure à 40 % perdent en plasticité et sont extrêmement cassants.

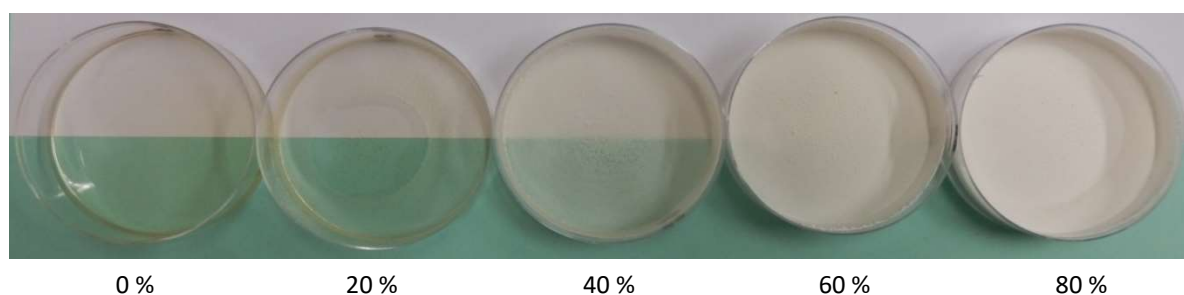


Figure 80 : Films composites de chitosane préparés avec différentes concentrations massiques en PCC modifié. Le chitosane est solubilisé à 1,0 m/v % dans une solution d'acide lactique à 0,5 v/v %.

Des mesures d'angle de contact à l'eau ont été réalisées sur les films, les valeurs sont supérieures à celle du film sans PCC, excepté pour le film incorporant 80 % de PCC modifié (Tableau 27). L'augmentation des angles de contact indique une réduction de l'hydrophilie des films, mais à 80 % de PCC incorporé, la goutte est directement absorbée. Dans ce dernier cas, la microrugosité peut être insuffisante pour piéger de l'air entre la goutte d'eau et le film, le régime de mouillabilité

correspondrait alors au régime de Wenzel et non plus de Cassie-Baxter. Dans le régime de Wenzel, la surface du solide est totalement mouillée. Dans le cas d'une surface hydrophile, le comportement hydrophile est exacerbé, la mouillabilité devient alors très importante.

Pour les autres films, quelques dizaines de secondes après avoir déposé la goutte d'eau, le film en contact avec l'eau se déforme et gonfle. Les particules de PCC modifié réduisent le caractère hydrophile du film de chitosane sans qu'il devienne toutefois hydrophobe.

Tableau 27 : Valeurs d'angles de contact à l'eau des films composites de chitosane.

Concentration en PCC modifié (% m/m)	Angle de contact (°)
0	56 ± 2
20	77 ± 5
40	79 ± 3
60	68 ± 5
80	Directement absorbé

### III. Élaboration et caractérisation des enductions chitosane/PCC

Suite aux résultats précédents sur les films de chitosane, deux formulations ont été retenues pour enduire le papier support : 20 et 50 % de PCC modifié. Ces concentrations sont choisies car les angles de contact sont plus importants que pour le film sans PCC. D'autre part, un éventuel effet du PCC sur la plasticité des enductions pourrait être observé.

#### III.1 Caractérisations morphologiques des papiers enduits

L'épaisseur et le grammage du papier et des enductions sont présentés dans le Tableau 28. L'effet d'une seconde enduction sur les propriétés des papiers enduits a également été étudié. Les mesures n'indiquent aucune augmentation ou réduction significative de l'épaisseur. Ceci peut s'expliquer par le faible grammage déposé et par une pénétration du chitosane dans le papier [267].

La porosité a également été calculée à 50 % pour toutes les enductions et est légèrement en dessous de la porosité du Sérac (52 %). La mesure de la perméabilité Bendtsen permet grossièrement d'accéder à la porosité interne [231] : après enduction, elle est réduite ; la seconde couche contribue à la réduire davantage (Tableau 28). La réduction de la perméabilité est plus marquée pour les enductions avec 20 % de PCC modifié où sa valeur diminue de 60 à 70 % par rapport au Sérac. Le chitosane pénètre donc

davantage dans le papier. Les enductions avec 50 % de particules présentent une perméabilité de 6 et 31 % plus faible que le papier support. La présence de PCC apporte donc un contrôle sur la pénétration des enductions dans le papier en retenant les solutions filmogènes à la surface des papiers.

Tableau 28 : Grammage des enductions, épaisseur des papiers et perméabilité Bendtsen.

	Grammage déposé (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (μm)	Perméabilité Bendtsen (cm <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
20 %-1 couche	0,6 ± 0,3	124 ± 2	1,86 ± 0,17
20 %-2 couches	1,9 ± 0,4	124 ± 3	1,55 ± 0,12
50 %-1 couche	0,7 ± 0,3	125 ± 2	4,62 ± 0,35
50 %-2 couches	1,1 ± 0,4	123 ± 2	3,41 ± 0,13
Chitosane	0,7 ± 0,4	125 ± 3	3,26 ± 0,13
Sérac	/	127 ± 3	4,93 ± 0,39

- Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet d'évaluer le recouvrement de la surface des fibres de cellulose par les enductions. L'analyse spectroscopique par infrarouge des faces enduites et non enduites des papiers montre les bandes caractéristiques du spectre de la cellulose (voir Chapitre III. Papiers Industriels). La Figure 81 représente un agrandissement des spectres entre 800 et 1800 cm<sup>-1</sup>.

Sur la face enduite, plusieurs bandes sont attribuées au chitosane. Celles à 1640 cm<sup>-1</sup> et 1583 cm<sup>-1</sup>, sont attribuées respectivement à l'élongation de la liaison C=O de l'amide I et à la déformation de la liaison N-H des amines [268–272]. D'autre part, les enductions à base de chitosane réduisent l'intensité de la bande à 1110 cm<sup>-1</sup> (élongation de la liaison C-O du C<sub>2</sub> de la cellulose). Cela est principalement visible sur les formulations contenant 50 % de PCC modifié. Cette réduction de l'intensité est attribuée à un meilleur recouvrement des fibres de cellulose par le chitosane. La bande à 873 cm<sup>-1</sup> correspond au carbonate de calcium. Cette bande possède une intensité beaucoup plus importante dans le cas de la formulation contenant le plus de PCC modifié comme attendu [265].

Les spectres des enductions contenant 50 % de PCC modifié sont ceux dont l'aspect s'éloigne le plus du spectre initial du papier non enduit, bien que contenant moins de chitosane que les formulations à 20 % de PCC modifié. Cette observation suggère que les enductions à 50 % de PCC modifié pénètrent moins dans le papier et restent en surface.



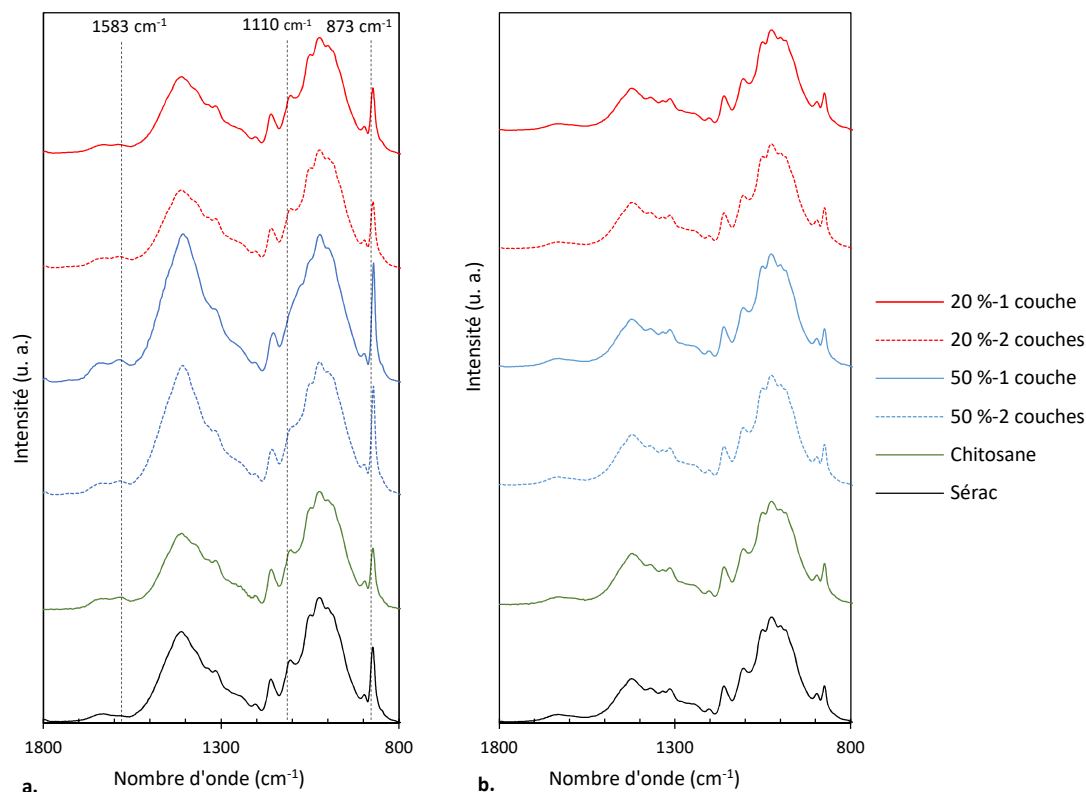


Figure 81 : Spectres infrarouges (ATR) des papiers sur la face enduite (a.) et la face non enduite (b.).  
Les spectres sont normalisés sur la bande de la liaison glycosidique à  $895 \text{ cm}^{-1}$ .

Sur les spectres de la Figure 81 **b.** aucune modification dans la position ou l'intensité des bandes n'est constatée par rapport à la face du papier support non enduit indiquant qu'aucun transperçement des papiers par les enductions n'a eu lieu.

- Observation par microscopie à balayage électronique

Les vues MEB de la surface des papiers enduits sont présentées en Figure 82 et Figure 83. Toutes les images montrent que les enductions ne recouvrent pas totalement les fibres comme le suggérerait l'analyse infrarouge. De manière générale, on observe une réduction de la quantité de pores en surface des papiers enduits ainsi que la présence des particules de PCC. La formulation avec 50 % de PCC modifié permet la meilleure couverture de la surface des papiers et confirme l'analyse infrarouge. Cependant, quelques fractures à la surface des enductions sont visibles sur la Figure 83. Ces fractures indiquent des endroits plus fins et plus fragiles dans le film de chitosane.

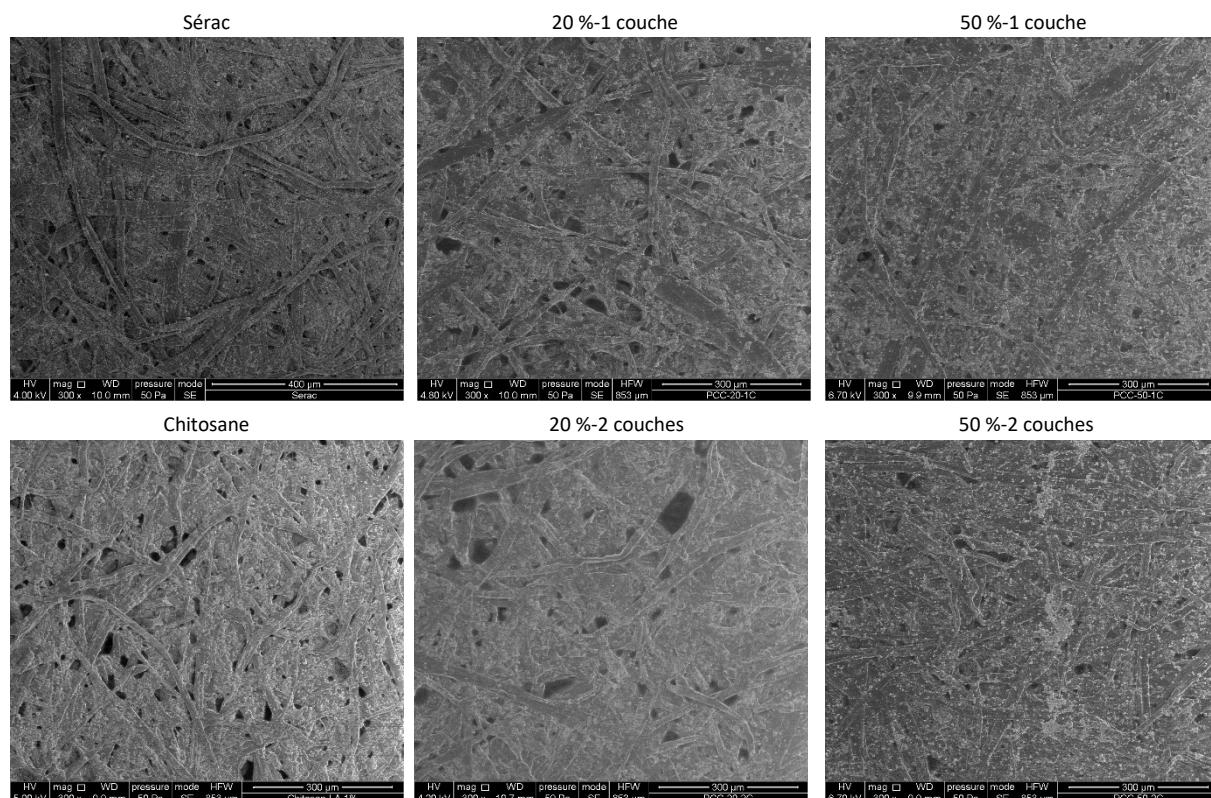


Figure 82 : Vues MEB de la surface des papiers. Grossissement x300.

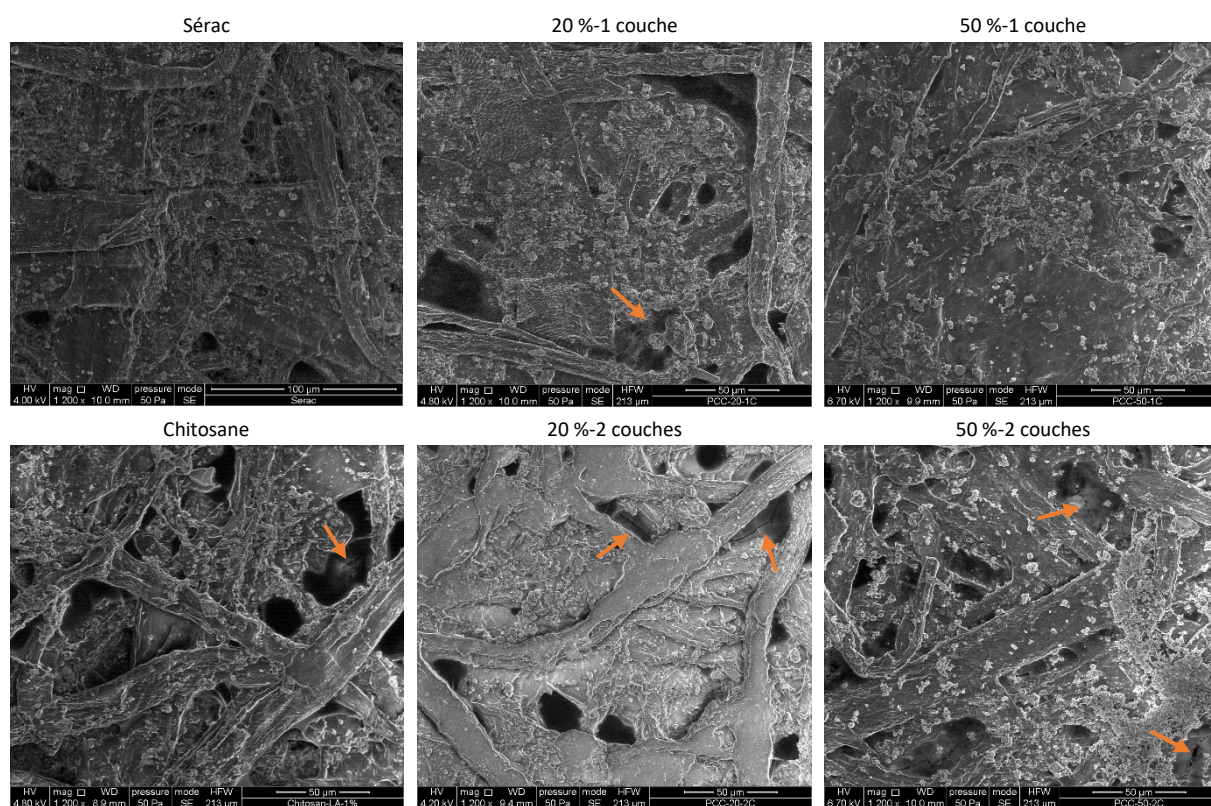


Figure 83 : Vues MEB de la surface des papiers. Grossissement x1200. Les flèches orange indiquent des fractures à la surface des enductions.

Les images de la section (Figure 84) montrent quant à elles, une structure interne plus compacte après enduction, notamment pour les papiers enduits avec deux couches. La légère augmentation de la densité est probablement causée par une pénétration de l'eau et d'une partie des enductions pendant la dépose des solutions filmogènes. Cette modification dans la structure a notamment pour conséquence de réduire la perméabilité Bendtsen (Tableau 31). Ces mesures concordent avec l'analyse infrarouge de surface, les enductions avec 20 % de PCC modifié pénètrent plus profondément dans l'épaisseur du papier.

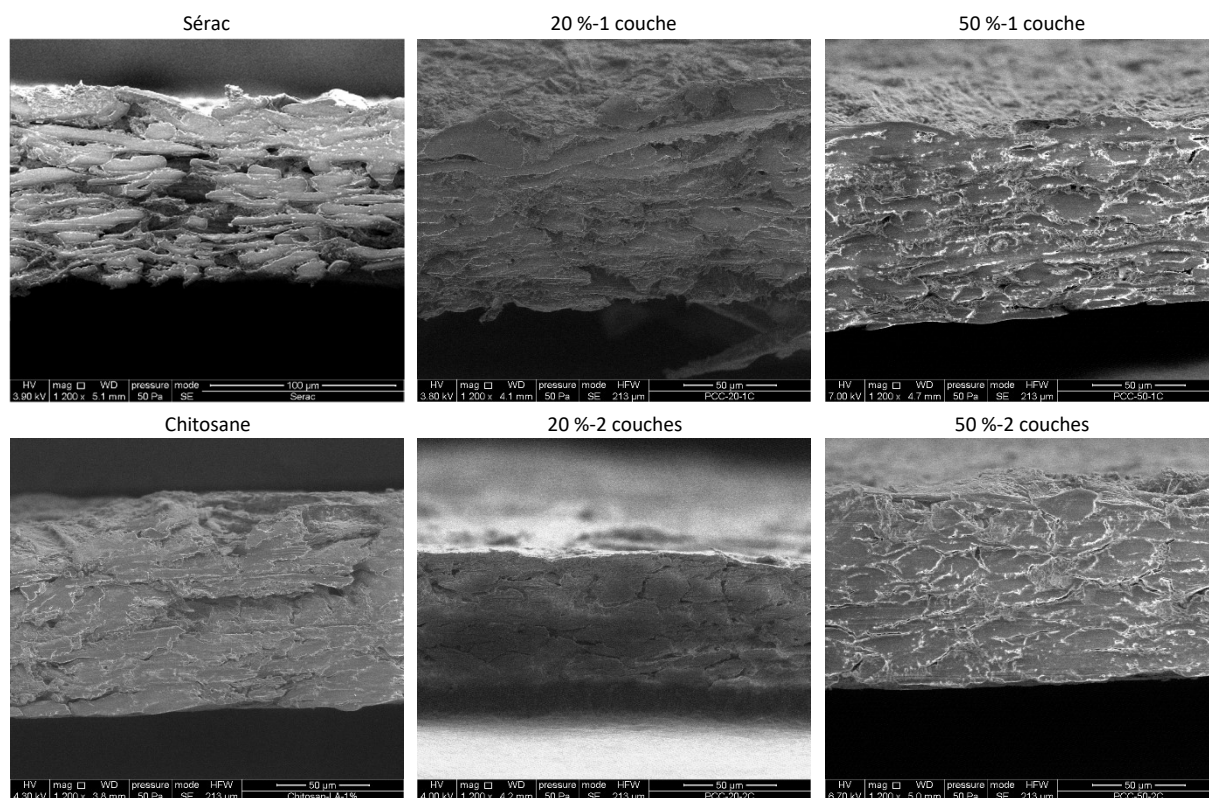


Figure 84 : Vues MEB de la section du papier support et des enductions. Grossissement x1200. Les enductions sont présentes sur la face supérieure des papiers.

- Aspect optique des enductions

Le Tableau 29 donne les caractéristiques optiques du papier support comparativement aux papiers enduits. Il est nécessaire de pouvoir obtenir un papier présentant une blancheur assez importante. Aucun écart important de colorimétrie n'est constaté entre les enductions. Cependant, par rapport au papier support, les enductions réduisent principalement la luminosité du papier conduisant à un  $\Delta E$  proche de 2. La présence de PCC permet de réduire l'impact du chitosane sur la composante  $b^*$  (axe bleu-jaune) et sur l'indice de saturation  $C^*$  qui varie faiblement. Le papier enduit présente donc une saturation très proche de celle d'origine.

Tableau 29 : Valeurs de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta E$ ,  $C^*$  et d'opacités sèche et humide pour les différents papiers.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	$C^*$	Opacité sèche (%)	Opacité humide (%)	Perte d'opacité (%)
20 %-1 couche	88,4	0,9	-3,2	2,3	0,4	95,6 ± 0,4	93,2 ± 0,5	2,4
20 %-2 couches	88,7	0,8	-3,3	2,0	0,2	95,7 ± 0,2	91,0 ± 0,5	4,9
50 %-1 couche	88,8	1,0	-3,0	1,9	0,5	95,8 ± 0,3	93,4 ± 0,5	2,5
50 %-2 couches	88,6	0,7	-3,2	2,1	0,4	95,7 ± 0,3	94,2 ± 0,5	1,6
Chitosane	88,3	0,7	-2,8	2,4	0,7	95,2 ± 0,4	93,1 ± 0,5	2,2
Sérac	90,6	0,8	-3,5	/	/	95,0 ± 0,2	88,6 ± 0,3	6,7

L'opacité sèche n'est pas significativement influencée par l'ajout de PCC en surface. L'opacité humide a été déterminée en plaçant uniquement la face enduite au contact de l'eau pendant 15 minutes. La mesure d'opacité du papier humide a été réalisée après avoir enlevé l'excès d'eau au moyen de deux feuilles de buvard. Les pertes d'opacité humide des papiers sont similaires entre les papiers enduits : 20 %-1 couche, 50 %-1 couche et l'enduction de chitosane. Ces résultats sont assez étonnants : malgré la présence de plus de PCC modifié dans l'enduction à 50 %-1 couche, celui-ci n'a pas d'effet direct sur l'opacité humide. La mesure de l'opacité se déroulant pour un temps de mouillage important, la pénétration de l'eau dans les papiers doit donc être contrôlée en majorité par le chitosane. La valeur de perte d'opacité la plus faible est obtenue avec le papier 50 %-2 couches. Les analyses par spectroscopie infrarouge ont montré que pour les plus grandes quantités de PCC introduit dans les solutions filmogènes, les enductions étaient plus retenues en surface des papiers. La présence de la seconde couche pour cette formulation doit contribuer à réduire la pénétration de l'eau liquide dans les papiers. Dans le cas du papier enduit 20 %-2 couches, la perte d'opacité mesurée est la plus importante relevée pour les papiers enduits. Ces résultats apportent confirmation le fait que cette seconde enduction a considérablement modifié les propriétés d'interactions à l'eau du papier. Par rapport aux autres papiers enduits, il est possible que le chitosane interagisse plus fortement avec les fibres avec cette formulation. Ces plus fortes interactions augmenteraient de manière considérable l'hydrophilie des fibres et provoqueraient une plus grande mouillabilité.

### III.2 Résistance à l'eau liquide

Le but de l'ajout de PCC est d'augmenter la rugosité pour pouvoir contrebalancer l'hydrophilie du chitosane. Les valeurs de rugosité et d'angle de contact sont présentées dans le Tableau 30. L'introduction de PCC modifié aux formulations de chitosane permet d'augmenter la rugosité et les angles de contact par rapport à une enduction sans particules. Les plus grands angles de contact sont obtenus avec la formulation contenant le plus de particules et montrant la plus grande rugosité de

surface. Cependant, on constate que l'ajout d'une deuxième couche n'est pas bénéfique pour augmenter les angles de contact mais les réduit. La rugosité Bendtsen évoluant dans le même sens que l'angle de contact, cela permet de supposer que l'ajout de la deuxième couche va combler l'espace entre les particules déjà présentes, l'ajout de nouvelles particules ne sera pas suffisant pour maintenir une rugosité de surface aussi élevée que précédemment. Pour les enductions de chitosane seul, l'hydrophilie de surface est augmentée comme attendu. Le papier support étant collé, l'angle de contact obtenu est assez important.

La rugosité de surface joue également un rôle dans le temps de mouillage du papier comme indiqué dans le Tableau 30. Les temps de mouillage suivent la même évolution que la rugosité pour les enductions. D'après ces données, les paramètres qui influencent le plus le temps de mouillage semblent être la microrugosité et le recouvrement ou non des fibres. L'angle de contact n'apparaît pas être le facteur le plus important puisque le papier support possède un angle de contact élevé mais un temps de mouillage plus faible que la plupart des enductions. La microrugosité apportée par les particules facilite la rétention de poches d'air à la surface des papiers et limite le contact entre l'eau et le papier. Le recouvrement des fibres de cellulose par l'enduction de chitosane participe également à limiter les interactions des fibres avec l'eau. Ces deux facteurs permettent de mieux expliquer les propriétés de résistance à l'eau liquide.

*Tableau 30 : Propriétés de résistance à l'eau liquide des matériaux.  
Le temps de mouillage est calculé d'après le maximum des courbes de la Figure 85.*

	Grammage déposé (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (μm)	Angle de contact (°)	Rugosité Bendtsen (mL.min <sup>-1</sup> )	Temps de mouillage (s)	Cobb <sub>60</sub> (g.m <sup>-2</sup> )
20 %-1 couche	0,6 ± 0,3	124 ± 2	98 ± 3	920 ± 30	7,4	14,1 ± 0,3
20 %-2 couches	1,9 ± 0,4	124 ± 3	88 ± 1	730 ± 30	3,9	13,9 ± 0,3
50 %-1 couche	0,7 ± 0,3	125 ± 2	110 ± 5	950 ± 50	9,1	14,0 ± 0,3
50 %-2 couches	1,1 ± 0,4	123 ± 2	92 ± 1	800 ± 20	8,0	14,2 ± 0,4
Chitosane	0,7 ± 0,4	125 ± 3	82 ± 3	950 ± 20	6,5	13,8 ± 0,4
Sérac	/	127 ± 3	110 ± 4	900 ± 40	5,3	16,7 ± 0,7

Les valeurs de Cobb des papiers enduits sont similaires, l'absorption d'eau est réduite de près de 16 % par rapport au papier support (Tableau 30). Les fibres de cellulose sont recouvertes de chitosane qui peut former un hydrogel dans des conditions où l'activité de l'eau est importante ( $a_w > 0,8$ ) [39]. La réduction de l'absorption d'eau est liée au bouchage des pores du papier et au gonflement du chitosane en présence d'eau limitant la diffusion de l'eau. D'après ces résultats, il semble que l'hydrophobie apportée en surface n'a qu'une faible influence sur la valeur du Cobb.

Considérant les résultats précédents, la meilleure résistance à l'eau est obtenue pour la formulation contenant 50 % de PCC modifié appliquée en une couche. Ces résultats vont dans le sens des observations réalisées dans le Chapitre III qui montraient que malgré une rugosité plus faible et un angle de contact à l'eau moins important, le Master présentait de meilleures propriétés à l'eau que le Sérac (voir partie « III.4 Résistance à l'eau liquide » p 111). La modification des propriétés de surface n'est pas suffisante dans notre cas pour réduire sensiblement la pénétration de l'eau dans les papiers. Les travaux précédents de Kjellgren en 2006 ont montré que les enductions à base de chitosane réduisaient beaucoup les Cobb des papiers faiblement collés et avaient un impact moindre sur les papiers les plus collés [273]. Comme les enductions à base de chitosane diminuent la porosité et que le chitosane se dépose sur les fibres, un équilibre existe entre la réduction de porosité et l'hydrophilie apportée par le chitosane. Dans le cas de papiers fortement collés, cette baisse de la porosité n'est pas suffisante pour contrebalancer l'hydrophilie du chitosane.

Les courbes de pénétration dynamique rendent compte de la pénétration d'eau liquide dans les papiers (Figure 85). Ces courbes présentent un profil typique de celui des papiers non couchés. Les courbes indiquent un comportement assez similaire entre les enductions et le papier support avec un décalage plus ou moins marqué entre les différentes courbes.

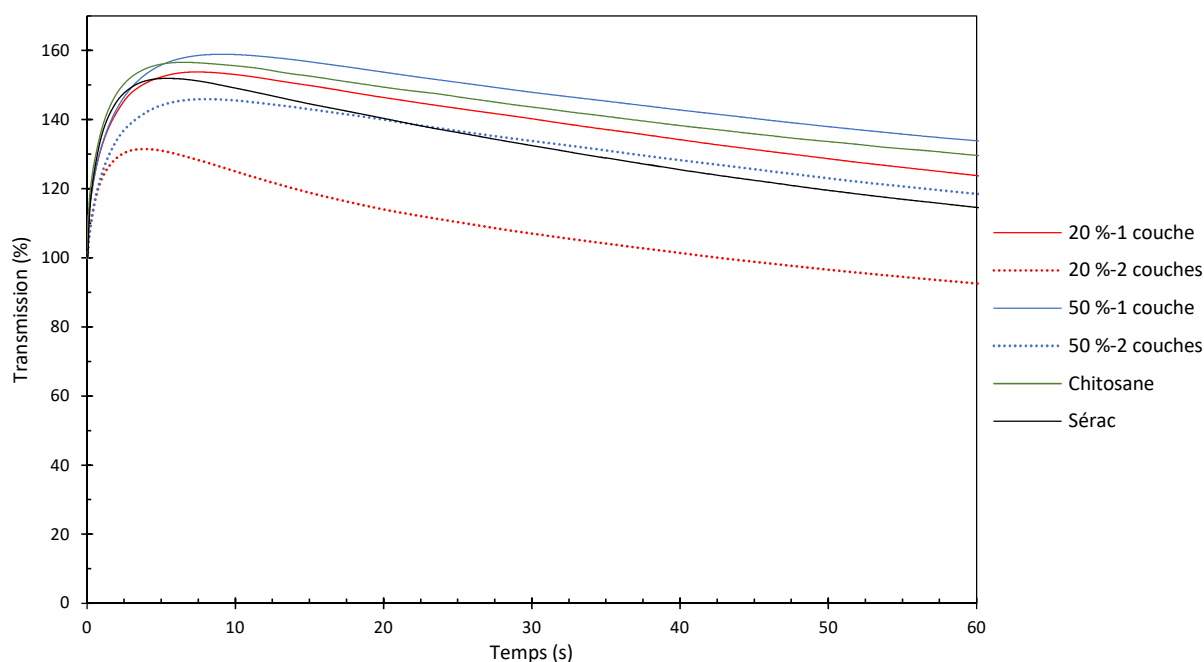


Figure 85 : Courbes de pénétration dynamique de l'eau dans les papiers.

La courbe de l'enduction 20 %-2 couches se distingue des autres courbes. La rugosité apportée par l'enduction est la plus faible, l'air présent à sa surface est rapidement chassé conduisant à un temps de mouillage très faible. D'autre part, la pente de la courbe après mouillage est aussi plus grande, la vitesse de pénétration de l'eau est donc plus importante. La différence de comportement vis-à-vis de

l'eau liquide pour cette enduction pourrait s'expliquer par un changement du régime de mouillabilité. La réduction de la rugosité conduirait à un passage du régime de Cassie-Baxter au régime de Wenzel. Pour les autres enductions, un décalage du maximum des courbes montre que l'augmentation de la rugosité permet d'augmenter le temps de mouillage sans pour autant affecter la vitesse de pénétration de l'eau dans le papier. Cependant, la vitesse de pénétration de l'eau est légèrement réduite par rapport au papier support. Les vues des sections des enductions montrent une structure moins compacte. On peut penser que le gonflement du chitosane en présence d'eau peut limiter la diffusion de l'eau dans le papier, réduisant sa vitesse de pénétration.

### III.3 Propriétés barrières à la vapeur d'eau

La mesure du coefficient de transfert à la vapeur d'eau des papiers enduits permet de compléter les caractérisations concernant les interactions eau-cellulose (Tableau 31). L'enduction de chitosane montre une réduction du CTVE de près de 20 %, ce qui est plus faible que dans le cas d'une monocouche avec 20 et 50 % de PCC modifié. Comme démontré précédemment, le PCC modifié permettent une meilleure rétention des enductions à la surface des papiers. Cette réduction de la pénétration du chitosane dans le matériau affecte la perméabilité à la vapeur d'eau en réduisant l'efficacité de l'enduction à suffisamment combler les chemins préférentiels à la vapeur. Ces résultats montrent que la perméabilité à la vapeur d'eau est plus affectée par les propriétés du cœur du matériau que par la modification en surface. Les quelques fractures observées en surface ne dégradent donc pas considérablement les propriétés de barrière à la vapeur d'eau (Figure 83). On peut supposer que le bouchage des pores espéré par les enductions à base de PCC n'est pas suffisant pour réduire considérablement le CTVE en une couche. La présence de particules ou d'acides gras peut aussi modifier les interactions entre macromolécules au sein des films et le CTVE ne sera pas aussi bas qu'attendu [73,74,77].

Tableau 31 : Coefficient de transfert à la vapeur d'eau des papiers (23°C, 50 % HR).

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	CTVE ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	Perméabilité Bendtsen ( $\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
20 %-1 couche	124 $\pm$ 2	724 $\pm$ 3	1,86 $\pm$ 0,17
20 %-2 couches	124 $\pm$ 3	650 $\pm$ 6	1,55 $\pm$ 0,12
50 %-1 couche	125 $\pm$ 2	735 $\pm$ 7	4,62 $\pm$ 0,35
50 %-2 couches	123 $\pm$ 2	621 $\pm$ 7	3,41 $\pm$ 0,13
Chitosane	125 $\pm$ 3	650 $\pm$ 8	3,26 $\pm$ 0,13
Sérac	127 $\pm$ 3	814 $\pm$ 7	4,93 $\pm$ 0,39

L'ajout d'une seconde enduction permet de réduire le CTVE. La différence observée entre les deux formulations est attribuée à la présence de plus de particules dans la formulation à 50 % de PCC modifié. La comparaison entre le CTVE et la perméabilité Bendtsen semble indiquer un comportement différent. Cependant ces deux techniques donnent accès à différentes informations. La perméabilité Bendtsen permet globalement d'avoir accès à la porosité interne des papiers [231], alors que la mesure du CTVE donne accès à la diffusion de l'eau au travers du papier et est sensible aux interactions entre le matériau et les molécules d'eau.

L'influence d'enductions à base de chitosane sur le CTVE reste un sujet encore vivement débattu dans la littérature scientifique. Les résultats peuvent y être contradictoires, en partie à cause de conditions expérimentales différentes sur les taux d'humidité, les masses molaires des chitosanes, le degré de déacétylation, etc. Le papier employé pourrait aussi jouer un rôle comme c'est le cas sur le Cobb [273]. Dans des études publiées en 2010 et 2013, la présence de chitosane n'affecte quasiment pas le CTVE [74,267] contrairement à ce qui a été montré dans les travaux de Vartiainen (2004) où le chitosane augmente le CTVE [215]. Les travaux de Vartiainen sont également contredits par plusieurs publications qui indiquent une réduction du CTVE par le chitosane [76,77,245].

### III.4 Étude des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN

La mesure des temps de relaxation des molécules d'eau dans les papiers par relaxométrie RMN permet la caractérisation des interactions eau-cellulose. La mesure des temps de relaxation montre deux populations de molécules d'eau comme dans le cas du papier support (Tableau 32). Les temps de relaxation mesurés pour les différents matériaux sont inférieurs à deux secondes, l'eau présente dans le papier est donc liée [274].

Les valeurs de  $T_2$  obtenues dans le cas des papiers enduits peuvent être comparées avec celles mesurées pour un film de chitosane. Pour le film de chitosane, la population majoritaire représente près de 95 % de l'eau contenue dans le film. Cette population est très fortement liée aux chaînes macromoléculaires comme en atteste le temps de relaxation très court à  $T_{2a}$ . Le film est très fortement hydrophile, il contient près de 22 % d'eau.

La faible dépose en matière sèche pour les enductions a modifié la teneur en eau du papier. Pour les enductions associant chitosane et particules, elle varie entre 5 et 6 % contre environ 7 % pour l'enduction à base de chitosane uniquement (Tableau 32). L'humidité des papiers est à mettre en lien avec la pénétration des enductions. Les fibres de cellulose étant recouvertes par le chitosane, celui-ci



contribue à augmenter les interactions entre l'eau et les fibres. La seconde couche avec 20 % de PCC modifié pénètre fortement dans le papier, les fibres sont rendues plus hydrophiles par le chitosane.

Tableau 32 : Temps de relaxation spin-spin et humidité des matériaux à 50 % HR.  $W_a$  et  $W_b$  représentent les pourcentages des différentes populations d'eau à  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$ .

	Humidité (%)	$T_{2a}$ (ms)	$\pm$	$W_a$ (%)	$T_{2b}$ (ms)	$\pm$	$W_b$ (%)
20 %-1 couche	5,0	0,92	0,01	92,6	12,90	0,60	7,4
20 %-2 couches	5,8	0,80	0,01	92,8	13,30	0,60	7,2
50 %-1 couche	5,2	0,76	0,01	92,9	13,30	0,60	7,1
50 %-2 couches	5,3	0,80	0,01	92,2	14,00	0,60	7,8
Chitosane	7,2	0,77	0,02	90,7	13,00	0,50	9,3
Film de chitosane	22,5	0,12	0,01	95,4	11,80	0,40	4,6
Sérac	4,3	1,00	0,01	92,3	13,20	0,50	7,7

Dans l'ensemble, une réduction des temps de relaxation  $T_{2a}$  après enduction est observée, l'eau est donc moins mobile et plus fortement liée à la cellulose. Ces résultats suggèrent que le chitosane s'est déposé autour des fibres de cellulose, augmentant l'hydrophilie au sein du papier. Ces observations apportent des informations supplémentaires pour expliquer les mesures de Cobb. Généralement, le Cobb peut être réduit par modification des fibres et/ou par réduction de l'accessibilité physique de l'eau aux fibres (i.e. enductions). Dans le cas des enductions à base de chitosane, l'accessibilité aux fibres semble être le facteur prédominant. Malgré un apport d'hydrophilie du chitosane, celle-ci n'est pas suffisante pour rendre le papier plus absorbant. Le gonflement du chitosane en présence d'eau limite avant tout l'accessibilité des fibres à l'eau. Le Cobb en est donc affecté et se trouve réduit.

Enfin, la relaxométrie RMN permet de conclure que les différences sur les valeurs de perte d'opacité des papiers humides relevées précédemment, ne sont pas causées par des interactions différentes entre les fibres et l'eau. Ces différences seraient plus certainement attribuables à une pénétration plus ou moins profonde du chitosane dans les papiers. Par ailleurs, à ceci s'ajoute un effet de la cinétique de pénétration de l'eau dans les papiers. Plus la vitesse est importante, plus les molécules d'eau peuvent mouiller rapidement la surface des fibres et des charges, réduisant rapidement l'opacité du papier. Si la cinétique de pénétration de l'eau dans le papier est supérieure à la cinétique d'hydratation du chitosane (qui formerait un hydrogel), alors ce dernier ne peut empêcher une perte rapide d'opacité. Ceci expliquerait pourquoi le Sérac et le papier enduit 20 %-2 couches sont ceux qui présentent la plus grande perte d'opacité.

### III.5 Propriétés mécaniques

La mesure des propriétés mécaniques permet de compléter la compréhension de la structure des papiers enduits. D'après les résultats présentés dans le Tableau 33, la contrainte à la rupture est la plus affectée par les enductions. L'enduction de chitosane augmente la contrainte à la rupture de 54 %. Pour les enductions à base de PCC modifié, les valeurs sont entre 79 % et 95 % supérieures à la valeur du Sérac. L'incorporation de PCC améliore la contrainte à la rupture par renfort mécanique. Les modules d'Young ont également augmenté. L'effet de l'ajout d'une seconde couche est plus marqué dans le cas de la formulation contenant 50 % de PCC modifié, la contrainte à la rupture et le module d'Young augmentent de manière significative. Les enductions tendent à réduire la plasticité du papier. Ces résultats mettent en avant la présence d'interactions fortes entre le chitosane et les fibres de cellulose qui renforcent les propriétés mécaniques des papiers. La présence des enductions ne modifie pas significativement l'élongation à la rupture.

Cependant, ces résultats sont en contradiction avec plusieurs travaux précédents qui observaient un effet plastifiant du chitosane sur les propriétés du papier enduit [76,215,245]. Dans ces travaux, le chitosane utilisé est de haute masse molaire ou utilisé avec des déposes sèches plus importantes pouvant expliquer un effet de plastification [275]. D'autre part, les particules présentes dans les enductions peuvent aussi s'intercaler entre les chaînes polymères et rigidifier la structure tel qu'observé précédemment lors de la préparation des films de chitosane (voir partie « II.6 Films composites de chitosane » en p 155).

Tableau 33 : Propriétés de résistance mécanique des papiers support et enduits.

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)
20 %-1 couche	124 $\pm$ 2	4,6 $\pm$ 0,2	69,7 $\pm$ 1,8	3,0 $\pm$ 0,4
20 %-2 couches	124 $\pm$ 3	5,1 $\pm$ 0,3	73,8 $\pm$ 2,5	3,4 $\pm$ 0,2
50 %-1 couche	125 $\pm$ 2	4,5 $\pm$ 0,3	70,7 $\pm$ 4,3	3,0 $\pm$ 0,1
50 %-2 couches	123 $\pm$ 2	5,2 $\pm$ 0,2	75,6 $\pm$ 4,8	3,2 $\pm$ 0,2
Chitosane	125 $\pm$ 3	4,4 $\pm$ 0,4	60,1 $\pm$ 3,6	3,0 $\pm$ 0,2
Sérac	127 $\pm$ 3	3,8 $\pm$ 0,3	39,0 $\pm$ 3,4	2,8 $\pm$ 0,2

## III.6 Propriétés antifongiques

### III.6.1 Activité antifongique des solutions filmogènes

Afin d'étudier les propriétés antifongiques des solutions filmogènes vis-à-vis de la souche fongique *Chaetomium globosum*, un test préliminaire a été mené sur des disques de papier de faible diamètre (0,9 cm). Les disques sont trempés dans les différentes solutions filmogènes puis laissés sécher sous la hotte à flux laminaire. Par la suite, ils sont déposés au centre de boîtes de Pétri et inoculés. Les courbes de croissance radiale sont présentées en Figure 86 et permettent de distinguer trois séries de courbes en fonction du temps de latence plus ou moins élevé (Tableau 34). La première série comprend le témoin et le papier imbibé par la solution contenant 50 % de PCC. Comme indiqué par les courbes de la Figure 86 que complètent les données du Tableau 34, il n'y a pas d'effet de cette formulation sur le temps de latence, ni sur le taux de croissance.

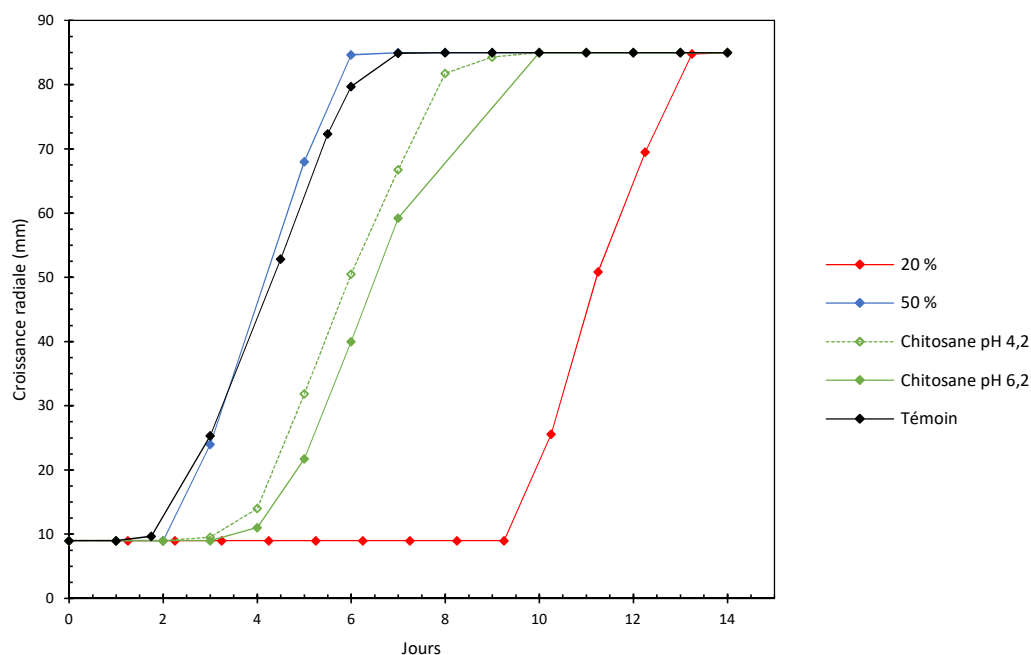


Figure 86 : Évolution de la croissance radiale de *C. globosum* pour les formulations contenant le PCC modifié.  
Milieu de culture : PDA (20 spores déposées).

Dans le cas de la seconde série de courbes, l'effet du pH sur la solution de chitosane est étudié car après ajout de PCC modifié, le pH est d'environ 6,2. La valeur du pH influence le nombre de fonctions ammonium présentes et donc l'activité antifongique du chitosane. Dans notre cas, en considérant le chitosane présentant un pKa proche de 6,5, le calcul du pourcentage de fonctions ammonium est de 100 % au pH de 4,2 contre environ 67 % au pH de 6,2 [185]. Or, les courbes correspondant au chitosane aux pH 4,2 et 6,2 ne montrent aucune différence significative. La variation du pH n'a donc pas d'effet sur le développement de la souche. Le chitosane possède un effet retardateur sur le temps de

germination de la souche fongique mais le taux de croissance n'est quant à lui pas affecté comme cela est reporté sur d'autres souches fongiques [175].

L'effet du PCC modifié est aussi testé en remplaçant dans la formulation initiale, le chitosane par de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), un dérivé de cellulose filmogène non bioactif. Un léger effet activateur sur la germination est observé probablement dû à la métabolisation de l'HPMC comme source de sucre. Le taux de croissance n'est lui que peu influencé.

Concernant la solution de chitosane à 20 % de PCC modifié, l'effet retardateur sur le temps de latence est fortement accentué. Comme décrit dans la partie bibliographique, les mécanismes antifongiques du chitosane ne sont pas encore totalement connus. Malgré tout, on peut faire l'hypothèse d'un effet synergique entre le chitosane et les ions bicarbonates présents, issus de la solubilisation partielle du PCC en milieu acide. Cet effet a déjà été mis en évidence sur la souche *Colletotrichum gloeosporioides* [276].

Tableau 34 : Activité antifongique des solutions filmogènes sur *C. globosum* (20 spores déposées).  
Les pourcentages d'inhibition sont donnés par rapport au témoin.

		Temps de latence (j)	Inhibition au jour 3 (%)	Taux de croissance (mm.j <sup>-1</sup> )	Inhibition au jour 11 (%)
Chitosane	20 % PCC	9	100	22,0 ± 1,9	40
	50 % PCC	2	6	20,5 ± 1,3	0
	pH 4,2	4	94	17,0 ± 0,4	0
	pH 6,2	4	100	16,3 ± 1,4	0
HPMC	20 % PCC	2	- 24	18,0 ± 1,3	0
	50 % PCC	2	- 16	18,5 ± 0,4	0
	pH 4,2	2	0	17,1 ± 0,4	0
	Témoin	2	/	18,4 ± 0,4	/

Le chitosane affecte la croissance mycélienne et la sporulation de plusieurs champignons en modifiant la perméabilité des parois cellulaires [203]. Les ions bicarbonates, quant à eux, modifient la pression hydrostatique intracellulaire, ce qui provoque une rupture des hyphes et réduit la sporulation [276]. Dans le cas des solutions à base d'HPMC, les ions bicarbonates pourraient présenter des difficultés à traverser la paroi cellulaire des champignons, ce qui limiterait leur bioactivité. En les combinant avec le chitosane, la diffusion des ions à l'intérieur des cellules serait meilleure et une concentration suffisante en chitosane pourrait améliorer son efficacité.

### III.6.2 Activité antifongique des papiers enduits

Les propriétés antifongiques des papiers ont été évaluées. Les courbes de croissance radiale et les mesures d'inhibition montrent une activité fongique légèrement différente que lors du test préliminaire sur les solutions filmogènes (Figure 87 et Tableau 35). Ce résultat était prévisible car la quantité déposée sur les papiers est plus faible que celle imbibant les papiers ayant été trempés dans les différentes solutions filmogènes.

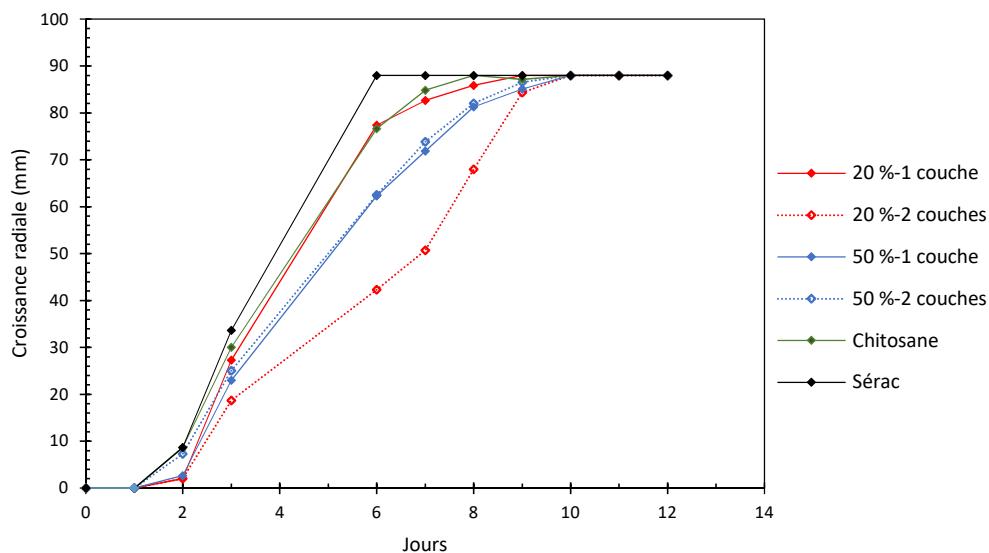


Figure 87 : Évolution de la croissance radiale fongique sur les papiers.  
Milieu de culture : PDA (20 spores déposées).

Par rapport à notre témoin, les enductions ne retardent pas le temps de latence et l'apparition des premières spores. Dans le cas des enductions, l'action inhibitrice du chitosane et des solutions à base de PCC modifié agit sur le taux de croissance de la souche fongique. Comme aucune différence sur le taux de croissance n'a été observée dans l'étude préliminaire, il est raisonnable de supposer que le taux de croissance est plus faible à cause d'une difficulté pour la souche fongique à accéder aux fibres et à les métaboliser. Le taux de croissance le plus faible est obtenu avec l'enduction 20 %-2 couches. Les taux de croissance apparents sur les enductions contenant 50 % de PCC modifié sont les mêmes, tout comme les taux de croissance sur les enductions de chitosane seul et 20 %-1 couche.

De manière étonnante, l'enduction 20 %-1 couche, n'a pas plus d'effet que l'enduction de chitosane, la quantité de chitosane déposée pouvant être trop faible. De plus, par rapport aux tests préliminaires, les enductions à 50 % de PCC sont plus actives que le chitosane seul. Les résultats précédents ont montré que ces enductions étaient mieux retenues à la surface des papiers et apportent de l'hydrophobie en surface. À quantité plus faible de chitosane, l'accès aux fibres reste plus difficile pour la souche fongique. Il y a donc un effet cumulé : une diminution du caractère hydrophile de la surface

des papiers et une action antifongique accentuée par la présence des particules de carbonate de calcium.

*Tableau 35 : Activité antifongique des papiers sur C. globosum (20 spores déposées).  
Les pourcentages d'inhibition sont donnés par rapport au Sérac.*

	Temps de latence (j)	Inhibition au jour 3 (%)	Taux de croissance (mm.j <sup>-1</sup> )	Inhibition au jour 11 (%)
20 %-1 couche	2	19	18,4 ± 1,7	0
20 %-2 couches	2	44	10,0 ± 0,8	0
50 %-1 couche	2	32	13,0 ± 0,8	0
50 %-2 couches	2	26	12,5 ± 0,5	0
Chitosane	2	11	16,7 ± 1,2	0
Sérac	2	/	23,5 ± 2,3	/

## IV. Conclusion et perspectives

La modification du PCC par l'acide stéarique rend les particules hydrophobes. Leur association avec le chitosane contribue à rendre les films plus rugueux et moins hydrophiles. Cependant, à partir d'une certaine quantité incorporée, les films perdent leur plasticité et deviennent cassants.

À partir de ces premiers résultats, deux formulations de solutions filmogènes sont utilisées pour réaliser des enductions en une ou deux couches sur le papier. Pour des faibles déposes, l'aspect colorimétrique des papiers n'est que faiblement affecté, la composante jaune apportée par le chitosane est contrebalancée par le PCC. Le PCC ne contribue pas de manière directe à une augmentation de l'opacité. La perte d'opacité plus importante a été obtenue après une seconde couche avec 20 % de PCC modifié.

Le PCC modifié contribue à augmenter la rugosité et à mieux retenir les enductions en surface des papiers en bouchant une partie des pores. Cette augmentation de la rugosité montre une augmentation de l'hydrophobie en surface et un retard dans le temps de mouillabilité des papiers enduits en comparaison d'une enduction de chitosane seul. L'ajout d'une seconde couche réduit cependant la rugosité, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'hydrophilie de surface mais sans qu'elle soit aussi élevée que pour l'enduction de chitosane.

L'absorption d'eau des papiers s'en trouve légèrement réduite mais aucune différence entre les enductions n'est observée. Les mesures de relaxométrie mettent en avant un recouvrement des fibres par le chitosane. Par conséquent, la réduction de l'absorption d'eau doit être due à une limitation physique de l'accessibilité de l'eau aux fibres. Grâce aux fortes interactions des fibres avec le chitosane et au PCC qui renforce la structure composite des enductions, les propriétés mécaniques des papiers enduits sont améliorées ; la contrainte à la rupture a par exemple augmenté.

Les propriétés antifongiques ont mis en avant un possible effet de synergie entre le chitosane et les ions carbonates présents dans le PCC. Cependant, l'activité antifongique des papiers enduits s'est révélée plus limitée que prévu. Les enductions contenant 50 % de PCC modifié sont moins bioactives que celle contenant 20 % en deux couches, probablement liée à la quantité de chitosane moindre. D'autre part, afin d'améliorer les propriétés antifongiques des enductions à base de chitosane, des modifications chimiques pourraient lui être apportées. Par exemple, le greffage de groupes portant des ammoniums quaternaires sur les fonctions hydroxyles pourrait augmenter sa bioactivité [177].

En conclusion, les résultats obtenus dans ce chapitre indiquent qu'avec le système chitosane/PCC modifié, un compromis doit être fait entre une hydrophobie de surface plus importante (50 % de PCC modifié), apportant notamment une plus faible perte d'opacité à l'état humide et un comportement

antifongique accentué (20 % de PCC modifié). Cependant, l'influence d'une dépose plus importante d'une monocouche avec 20 % de PCC modifié sur l'opacité n'a pas été testée. Dans ces conditions, peut-être que l'enduction resterait suffisamment en surface du papier pour ne pas trop dégrader les propriétés de résistance à l'eau et continuer à apporter des propriétés antifongiques.





---

# MODIFICATION DANS LA MASSE



# CHAPITRE VI

MODIFICATION PHYSICO-CHIMIQUE

DES FIBRES DE CELLULOSE

## Table des matières

<b>I.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>179</b>
<b>II.</b>	<b>FABRICATION D'UN PAPIER DE REFERENCE A L'ECHELLE LABORATOIRE.....</b>	<b>179</b>
II.1	COMPOSITION DU PAPIER ET PROPRIETES CONTROLEES.....	179
II.2	DIFFERENCES ENTRE L'ECHELLE LABORATOIRE ET L'ECHELLE INDUSTRIELLE.....	180
II.3	CARACTERISTIQUES MORPHOLOGIQUES.....	181
II.4	RESISTANCE A L'EAU LIQUIDE.....	183
II.4.1	<i>Résistance à l'eau des papiers.....</i>	<i>183</i>
II.4.2	<i>Mesure de la perte d'opacité à l'état humide.....</i>	<i>184</i>
II.4.3	<i>Mesure des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN.....</i>	<i>184</i>
II.5	PROPRIETES MECANIQUES.....	185
<b>III.</b>	<b>ÉTUDE PRELIMINAIRE SUR LA PRECIPITATION DE PCC IN SITU.....</b>	<b>186</b>
III.1	STRATEGIE D'HYBRIDATION DES FIBRES.....	186
III.2	PRECIPITATION DE PCC SUR LES FIBRES DE CELLULOSE.....	186
III.2.1	<i>Choix de la source de carbonates.....</i>	<i>186</i>
III.2.2	<i>Ajustement de la quantité de PCC in situ dans les papiers.....</i>	<i>189</i>
III.2.3	<i>Structure cristallographique du PCC synthétisé in situ.....</i>	<i>191</i>
<b>IV.</b>	<b>INFLUENCE DU POURCENTAGE DE STEARATE DE SODIUM.....</b>	<b>193</b>
IV.1	PROPRIETES MORPHOLOGIQUES DES FORMETTES.....	193
IV.2	RESISTANCE A L'EAU LIQUIDE.....	195
IV.2.1	<i>Absorption d'eau.....</i>	<i>196</i>
IV.2.2	<i>Pénétration dynamique de l'eau.....</i>	<i>197</i>
IV.2.3	<i>Quantification de l'AKD et du stéarate de sodium.....</i>	<i>198</i>
IV.2.4	<i>Étude des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN.....</i>	<i>199</i>
IV.2.5	<i>Mesure de la perte d'opacité à l'état humide.....</i>	<i>200</i>
IV.3	PROPRIETES MECANIQUES.....	201
<b>V.</b>	<b>ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU STEARATE DE SODIUM.....</b>	<b>202</b>
V.1	ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	202
V.2	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	204
V.3	ORGANISATION DU STEARATE DE CALCIUM.....	206
V.4	MODELE D'ADSORPTION DU STEARATE DE SODIUM.....	207
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>210</b>

## I. Introduction

Comme présenté dans la synthèse bibliographique, afin de réduire l'hydrophilie des fibres de cellulose des agents de collage comme l'AKD sont traditionnellement utilisés dans l'industrie papetière. Cependant, Karademir (2005) a démontré qu'au-delà de 2 mg d'AKD/g de fibres, cet additif n'est plus suffisant pour réduire le Cobb de manière significative [277]. Il est donc nécessaire d'utiliser une stratégie complémentaire pour limiter encore plus l'absorption d'eau.

La stratégie présentée dans nos travaux consiste à modifier de manière physico-chimique les fibres de cellulose par hybridation. Cette modification se réalise en deux étapes : (i) cristallisation d'un composé minéral en surface des fibres, (ii) ajout d'un composé hydrophobe interagissant avec le composé minéral (voir Chapitre I, partie « Autres stratégies utilisées pour réduire l'hydrophilie des fibres de cellulose » en p 53).

La modification des fibres doit apporter une amélioration des propriétés de résistance à l'eau liquide ainsi qu'une limitation de la perte d'opacité quand le papier est au contact de l'eau.

Dans le contexte d'une mise à l'échelle industrielle d'un papier produit au laboratoire, la première partie appréhende les différences existantes entre ces deux échelles. Un papier de référence, le papier support (Sérac) présenté dans le Chapitre III, a été fabriqué au laboratoire. La modification des fibres présentée par la suite, utilise la composition de ce papier.

## II. Fabrication d'un papier de référence à l'échelle laboratoire

### II.1 Composition du papier et propriétés contrôlées

Afin de pouvoir connaître l'influence des modifications effectuées sur les fibres, il est nécessaire d'avoir un papier servant de comparatif à l'échelle industrielle et à l'échelle laboratoire. Le Sérac étant un papier bien caractérisé dans les chapitres précédents, il a été produit au LCPO. Pour simplifier l'étude, le papier a été produit sans ajout de colorants, ni d'azurants (Tableau 36). Aucune étude colorimétrique ne sera donc développée par la suite. Les propriétés les plus importantes sont les propriétés de résistance à l'eau et la perte d'opacité à l'état humide.

La production de ce papier permet aussi de développer un protocole de préparation de formettes<sup>5</sup> à l'échelle laboratoire. Le protocole précis est détaillé dans le Chapitre II (voir partie « IV.2.1 Protocole pour la préparation des formettes de référence » p 90). Le papier de référence est produit pour un grammage proche du papier industriel (93 g.m<sup>-2</sup>).

Tableau 36 : Composition du papier utilisé comme référence (Sérac).

Matière sèche	% m/m de matière sèche	Masse utilisée pour une formette de 87 cm <sup>2</sup> (g)
Fibres longues (résineux)	21,3	0,188
Fibres courtes (feuillus)	55,6	0,492
Carbonate de calcium (GCC)	21,1	0,187
Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )	1,4	0,012
Carboxyméthylcellulose (CMC)	0,6	0,005
Additifs	% m/m de matière sèche	
Polyhydroxychlorure d'aluminium (PAC)	0,1	
Amidon cationique	0,5 .10 <sup>-3</sup>	
Alkyl Ketene Dimer (AKD)	0,2	
Silice colloïdale	0,4 .10 <sup>-1</sup>	
Polyamidoamine épichlorhydrine (PAE)	0,5	

## II.2 Différences entre l'échelle laboratoire et l'échelle industrielle

Plusieurs différences existent entre la préparation de papier à l'échelle laboratoire et l'échelle industrielle. Ces différences influencent les caractéristiques et les propriétés des papiers obtenus. Plusieurs étapes qui diffèrent entre les deux échelles sont rapportées par Jansson (2015) [278] :

- le raffinage : comme expliqué dans le Chapitre I, le raffinage est une étape importante pour augmenter les interactions entre les fibres, les charges et les additifs. Le raffinage influence donc les propriétés mécaniques, la rétention des charges et la porosité des papiers [4]. Au laboratoire, les fibres ne sont pas raffinées, le degré Schopper-Riegler est de 12°SR. Dans la papeterie Zuber Rieder, le degré de raffinage est proche de 30°SR.
- la dépose des fibres : lors de la fabrication du papier à l'échelle industrielle, les fibres sont principalement orientées dans le sens machine (sens de production). Les papiers ne présentent donc pas les mêmes propriétés (surtout mécaniques) entre le sens machine et le sens travers. Au

<sup>5</sup> Le mot « formette » est utilisé par la suite pour désigner un papier produit au laboratoire par opposition à un papier produit à l'échelle industrielle.

laboratoire, l'organisation des fibres est aléatoire car non contrôlée. Par ailleurs, les différences de composition entre les faces feutre et toile sont encore plus accentuées sur le papier industriel. Dans l'industrie, sous la toile de formation sont placées des éléments créant du vide afin d'améliorer l'écoulement de l'eau. Avec un écoulement d'eau plus accentué, plus de fibres et de charges sont entraînées dans les eaux sous-toile.

– le pressage : le pressage du papier humide pour évacuer l'eau en excès permet de rapprocher les fibres entre elles. À l'échelle industrielle, le papier circule entre des feutres dans la section des presses et subit une pression importante en un temps minimal, améliorant les interactions entre les fibres. Au laboratoire, la pression est moindre : les formettes humides sont placées entre deux feutres et pressées sous 2 bars entre deux rouleaux métalliques tournants.

– le séchage : le papier est chauffé en circulant entre les cylindres de la sécherie, la température augmente graduellement et les fibres se rétractent dans le sens machine. Plus cette rétractation sera importante, plus la contrainte à la rupture des papiers dans le sens machine sera importante. Au laboratoire, ce séchage est assuré en plaçant le papier dans un sécheur à 120°C. Les fibres dans les formettes sont réparties aléatoirement, il n'y a donc pas de rétractation dans un sens préférentiel.

D'autre part, à l'échelle industrielle l'ajout des différents additifs se fait en différents endroits en amont de la machine afin de contrôler leurs interactions avec les fibres et limiter les éventuelles incompatibilités qui pourraient exister entre eux. Enfin, la réutilisation des eaux sous-toile dans l'industrie permet de réintroduire en amont du procédé papetier les fibres, fines, charges et additifs qui n'ont pas été retenus dans le papier. Concernant les formettes préparées au LCPO, l'ajout des additifs se fait à quelques secondes d'intervalle et la réutilisation des eaux sous-toile lors des étapes de dilution n'a pas été effectuée.

## II.3 Caractéristiques morphologiques

Les propriétés caractéristiques des formettes sont reportées dans les Tableau 37 et Tableau 38. Plusieurs différences apparaissent entre les deux échelles.

Tableau 37 : Grammage, épaisseur, porosité, rétention et charges présents dans les papiers de référence.

	Grammage (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (µm)	Porosité calculée (%)	Rétention (%)	Résidu à 525°C (%)	% CaCO <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>
Sérac LCPO	94 ± 2	175 ± 3	64	82 ± 2	17,2	15,8	1,4
Sérac industriel	93 ± 1	127 ± 3	52	~90	20,0	16,3	3,7



À grammage équivalent, l'épaisseur est beaucoup plus importante pour la formette. À l'échelle industrielle, les papiers sont plus fortement pressés dans la machine à papier. Une plus grande épaisseur des papiers a pour conséquence d'augmenter la porosité et la perméabilité Bendtsen. La perméabilité Bendtsen et l'épaisseur sont aussi dépendantes du degré de raffinage des pâtes. Un degré de raffinage plus élevé réduit l'épaisseur des papiers et la perméabilité [123].

La rétention et le taux de charges sont plus importants pour le papier industriel et s'expliquent en grande partie par la réutilisation des eaux sous-toile et le raffinage des fibres.

D'autres différences morphologiques entre les deux papiers sont constatées par microscopie électronique à balayage. Les vues de la surface et de la tranche des papiers sont présentées en Figure 88. En comparaison du papier industriel, la surface de la formette montre les fibres de cellulose bien apparentes. Les fibres apparaissent moins liées entre elles, avec une porosité de surface qui semble plus élevée. La vue de la tranche de la formette confirme cette impression avec la présence de nombreuses fibres dépassants de la formette. L'organisation des fibres dans la formette semble également plus aléatoire en comparaison du Sérac industriel. Dans celui-ci, les fibres semblent s'être déposées par couches plus régulières.

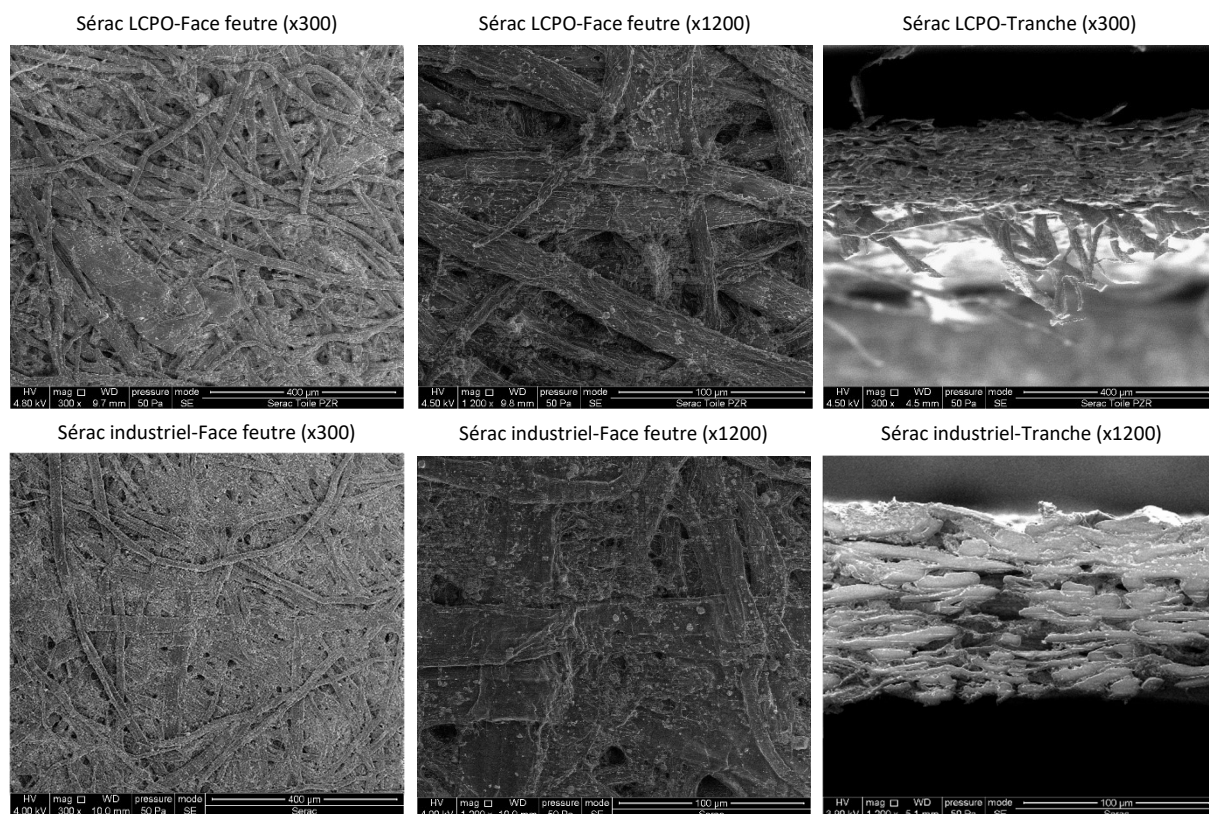


Figure 88 : Images MEB de la surface des papiers de référence.

## II.4 Résistance à l'eau liquide

### II.4.1 Résistance à l'eau des papiers

La résistance à l'eau liquide des papiers est évaluée par mesure du Cobb, de l'angle de contact et de la pénétration dynamique (Tableau 38). La valeur du Cobb des deux papiers est similaire. L'angle de contact du Sérac produit au LCPO est très supérieur à celui du Sérac industriel. L'angle de contact étant une mesure de surface, la surface de la formette est plus irrégulière et plusieurs fibres dépassent. La régularité de sa surface est fortement dépendante de la manière dont la formette se sépare du feutre sur lequel elle est transférée pendant les étapes de sa fabrication. La mesure de l'angle de contact est donc plus à considérer à titre indicatif.

Tableau 38 : Perméabilité, angle de contact, absorption d'eau et opacité des papiers de référence.

	Perméabilité Bendsen ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Cobb <sub>60</sub> ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Angle de contact- Face feutre (°)	Opacité sèche (%)	Opacité humide (%)	Perte d'opacité (%)
Sérac LCPO	21,0 ± 1,2	16,2 ± 0,4	127 ± 3	93,8 ± 0,2	89,8 ± 0,3	4,3
Sérac industriel	4,9 ± 0,4	16,7 ± 0,7	115 ± 2	95,0 ± 0,2	88,5 ± 0,8	6,8

Les courbes de pénétration dynamique de l'eau pour les deux papiers ont également été tracées en Figure 89. La courbe du Sérac LCPO est bien au-dessus de la courbe du Sérac industriel et les premiers points donnent un profil irrégulier à la courbe. Ces irrégularités sont attribuées à l'état de la surface : la présence de défauts et d'inhomogénéités locales modifie la pénétration de l'eau sur les premiers microns. Il n'est donc pas possible de déduire des informations fiables de ces premiers points.

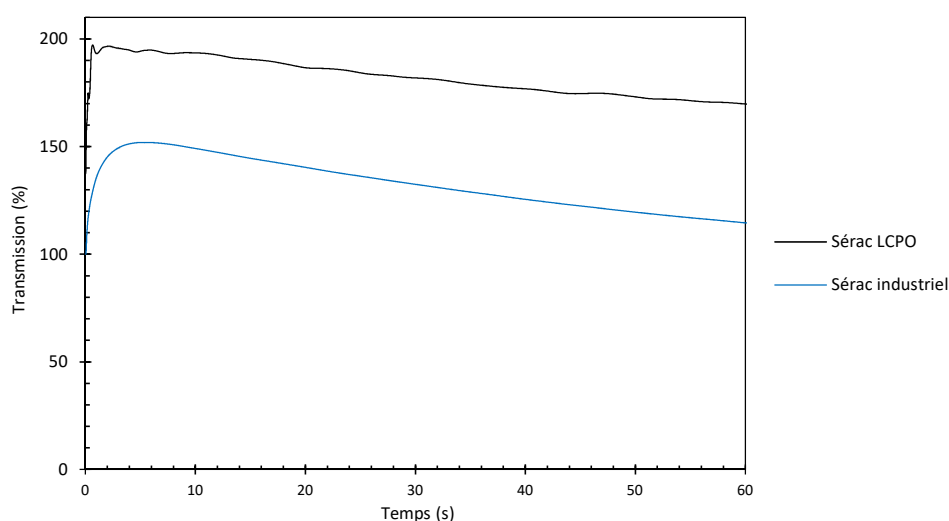


Figure 89 : Courbes de pénétration dynamique de l'eau dans les papiers de référence.

Toutefois, la pente des courbes peut être calculée et donner une information globale sur la pénétration de l'eau durant le temps de mesure. Les pentes ont été calculées sur les points compris entre 10 et 60

secondes. Pour le Sérac industriel, la pente est de  $-0,71 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$  et pour le Sérac LCPO, elle est de  $-0,49 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$ . À valeur de Cobb équivalente, l'eau pénètre donc légèrement moins vite dans les formettes. Cela est attribué avant tout à une organisation différente des fibres à l'intérieur du papier.

#### II.4.2 Mesure de la perte d'opacité à l'état humide

La pénétration de l'eau modifiant les propriétés optiques du papier, l'évaluation de la perte d'opacité à l'état humide du Sérac LCPO a été comparée à celle du Sérac industriel (Tableau 38). L'opacité sèche des formettes est légèrement plus faible que pour le Sérac industriel. Cela est avant tout attribué à une quantité de charges retenues moindre. La densité des papiers influence aussi l'opacité, plus celle-ci est faible, plus l'opacité l'est [48,218]. Quand le papier est sec, la lumière est diffractée aux interfaces air/fibres et air/charges. Un papier plus dense possède un nombre plus réduit d'interfaces.

À valeur d'absorption d'eau équivalente entre les deux papiers comparés, l'obtention d'une perte d'opacité moindre pour les formettes humides, provient certainement de sa densité plus faible. Comme montré dans le Chapitre III, les valeurs de l'opacité humide du Sérac industriel évoluent encore au-delà de 15 minutes de contact à l'eau, montrant que les fibres et les charges ne sont pas complètement mouillées. Il est donc concevable de penser qu'il existe des fibres et des charges ayant encore une très fine couche d'air sur leur surface 15 minutes après trempage. Dans ces conditions, la lumière qui traverse le papier, se réfracte sur cette interface. Ainsi, un papier humide présentant une densité plus faible pourra mieux réfracter la lumière car il possèdera plus d'interfaces air/eau, air/fibres et air/charges. La mesure de l'opacité humide sera ainsi plus dépendante de la présence d'interfaces supplémentaires par rapport à la mesure de l'opacité sèche.

#### II.4.3 Mesure des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN

La mesure des temps de relaxation des papiers est également réalisée (Tableau 39). Pour le Sérac LCPO, l'eau présente en surface des fibrilles interagit plus avec les fibrilles que pour le Sérac industriel. Le temps de relaxation,  $T_{2a}$ , est comparable à celui d'une formette ne contenant que des fibres. Le Sérac industriel est produit avec des fibres raffinées et les procédés de séchage diffèrent entre les deux échelles, les interactions de l'eau avec les fibres de cellulose peuvent donc être modifiées.

Tableau 39 : Temps de relaxation spin-spin et humidité des papiers à 23°C et 50 % HR.  $W_a$  et  $W_b$  représentent les pourcentages des différentes populations d'eau à  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$ .

	Humidité (%)	$T_{2a}$ (ms)	$\pm$	$W_a$ (%)	$T_{2b}$ (ms)	$\pm$	$W_b$ (%)
Sérac LCPO	5,4	0,83	0,01	88,3	13,30	0,40	11,7
Sérac industriel	4,3	1,00	0,01	92,3	13,20	0,50	7,7
Fibres	3,7	0,84	0,01	92,1	13,80	0,60	7,9

Les temps de relaxation  $T_{2b}$  sont proches, mais la répartition des populations d'eau n'est pas la même. La population d'eau relaxant à  $T_{2b}$  pour le Sérac LCPO est plus importante que dans le Sérac industriel ou la formette de fibres. L'humidité contenue dans le Sérac LCPO est aussi plus importante. Il est donc possible que les fibrilles de cellulose soient saturées d'eau et que l'eau en excès se dépose dans les pores des fibres. L'humidité la plus faible est obtenue pour la formette ne contenant que des fibres, sans doute car elle ne contient aucune charge. Les charges utilisées étant hydrophiles, elles peuvent retenir un peu d'eau.

## II.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des formettes ont été mesurées et comparées au Sérac industriel (Tableau 40). La déformation des formettes est du même ordre de grandeur que celle du papier industriel. Le module d'Young et la contrainte à la rupture sont toutefois beaucoup plus faibles pour les formettes, ce qui était attendu. Les différences sont dues au degré de raffinage, à une porosité plus importante (qui limite les interactions directes entre les fibres) et surtout à la disposition aléatoire des fibres dans les formettes.

Tableau 40 : Propriétés mécaniques des papiers de référence.

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)
Sérac LCPO	175 $\pm$ 3	0,95 $\pm$ 0,06	11,7 $\pm$ 1,1	3,3 $\pm$ 0,1
Sérac industriel	127 $\pm$ 3	3,8 $\pm$ 0,3	39,0 $\pm$ 3,4	2,8 $\pm$ 0,2

### III. Étude préliminaire sur la précipitation de PCC *in situ*

#### III.1 Stratégie d'hybridation des fibres

La modification par hybridation commence par la précipitation d'un composé minéral sur les fibres. Le carbonate de calcium est la principale charge utilisée dans le Sérac (Tableau 36). Il est donc intéressant d'utiliser ce composé minéral pour l'hybridation, en le synthétisant *in situ* à la surface des fibres.

Durant les procédés d'extraction et de blanchiment des fibres de cellulose, celles-ci sont légèrement modifiées et des fonctions chimiques sont créées. La plus courante est la fonction acide carboxylique, les fibres sont donc chargées négativement à pH neutre [16,30]. Les fibres peuvent ainsi interagir de manière électrostatique avec les ions calcium (Figure 90). L'ajout d'un sel de carbonate permet la précipitation de carbonate de calcium en surface des fibres. Par la suite, l'introduction d'un sel d'acide gras, comme le stéarate de sodium, apporte une réduction du caractère hydrophile par adsorption sur le carbonate de calcium.

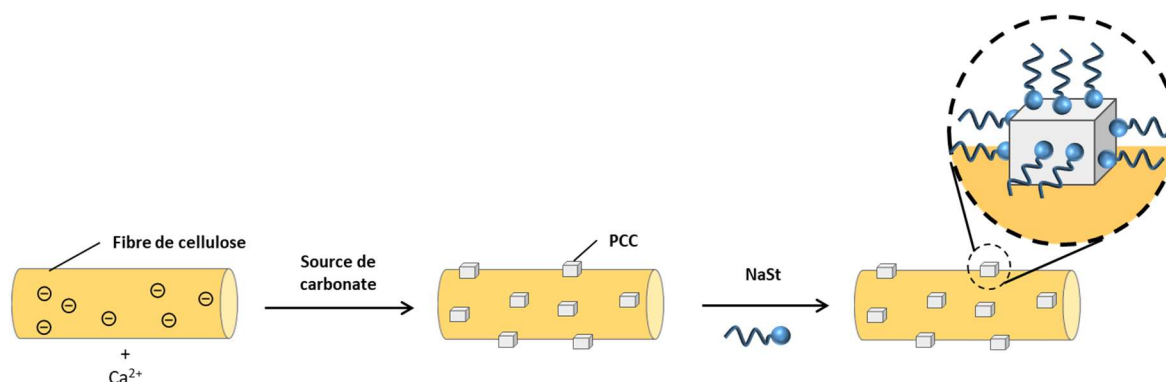


Figure 90 : Schéma de synthèse du PCC *in situ* et de sa modification par du stéarate de sodium (NaSt).

#### III.2 Précipitation de PCC sur les fibres de cellulose

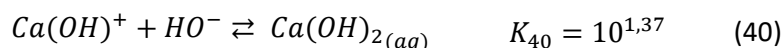
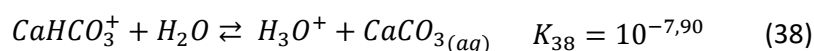
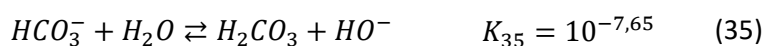
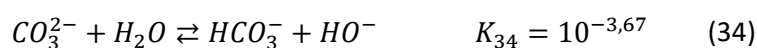
##### III.2.1 Choix de la source de carbonates

Afin de synthétiser le carbonate de calcium, deux procédés en milieu aqueux peuvent être utilisés soit par voie solide/liquide/gaz (procédé de carbonatation)<sup>6</sup>, soit par voie solide/liquide. Dans la première voie, du CO<sub>2</sub> est ajouté à une solution d'hydroxyde de calcium, Ca(OH)<sub>2</sub>. Il s'agit de la voie la plus utilisée dans l'industrie. Toutefois, dans ces conditions, la réaction de précipitation est plus lente car le carbonate est formé par dissolution de dioxyde de carbone, peu soluble dans l'eau [264]. Dans la seconde voie, les ions calcium Ca<sup>2+</sup> réagissent avec les ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en milieu aqueux. Pour

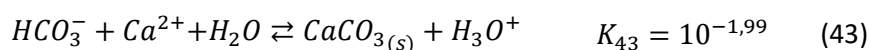
<sup>6</sup> Le PCC obtenu par cette voie de synthèse sera dénommé par la suite « PCC conventionnel ».

pouvoir utiliser l'hybridation à l'échelle industrielle et réduire le temps de réaction, la voie solide/liquide est la plus adéquate. De plus, ce procédé est rapporté comme permettant la meilleure rétention du PCC à la surface des fibres [165]. Cette piste d'étude a été choisie dans ces travaux.

Le chlorure de calcium est le sel de calcium le plus utilisé en voie solide/liquide. Plusieurs sels de carbonate sont disponibles et très facilement accessibles à l'échelle industrielle. Deux sources de carbonates ont été choisis pour comparaison : le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et le bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ). Plusieurs réactions se produisent pendant la précipitation de ces sels et les différentes équations sont données par la suite [279] :



Les réactions bilan et les constantes d'équilibre peuvent être déduites pour la précipitation du carbonate de calcium en présence de carbonate de sodium (42) et de bicarbonate de sodium (43) :



Les réactions de précipitation se déroulent à température ambiante. Au laboratoire, des solutions des différents sels de carbonate sont ajoutés à une solution de chlorure de calcium en proportions équimolaires. Directement après l'ajout de la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la solution devient laiteuse et opaque, indiquant que la réaction de précipitation a commencé. Dans le cas de  $\text{NaHCO}_3$ , le même changement visuel intervient après une dizaine de secondes, mais la solution est moins opaque. Un suivi de la réaction de précipitation est réalisé par mesure du pH de la solution au cours du temps (Figure 91). Le pH évolue différemment selon les sels de carbonates. Cependant, le pH tend à se stabiliser après quelques minutes indiquant que la majorité des ions carbonates a réagi avec le chlorure

de calcium. Dans le cas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , le pH est basique et se stabilise à 10,5 après quelques secondes. Dans le cas de  $\text{NaHCO}_3$ , le pH est acide, à 5,8. Dans ces deux cas, le pH final était attendu comme proche de la valeur des pKa des couples  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  (10,33) et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$  (6,35) [279]. Dans le cas de  $\text{CO}_3^{2-}$ , le pH basique s'explique par la réaction acido-basique (34). Dans le cas de  $\text{HCO}_3^{2-}$ , le pH acide s'explique par la production de  $\text{H}_3\text{O}^+$  au cours de la précipitation.

D'après les courbes de la Figure 91, le suivi du pH de la solution permet de montrer que la cinétique de précipitation en utilisant le carbonate de sodium est extrêmement rapide par rapport à celle issue du bicarbonate de sodium.

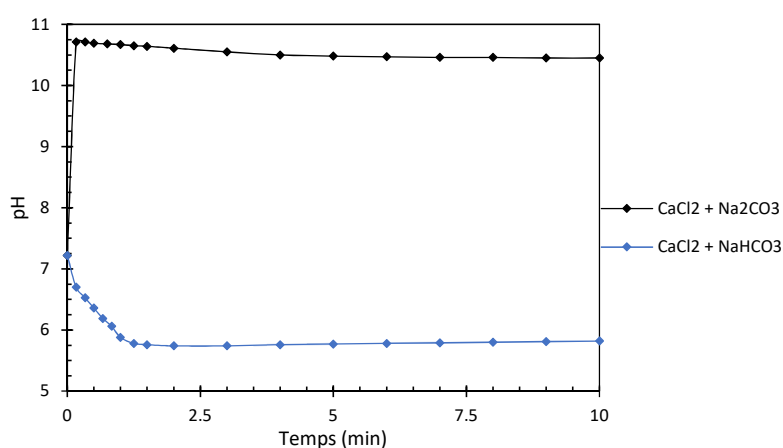


Figure 91 : Suivi pH-métrique de la réaction de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  pour différents sels de carbonate.

Le solide obtenu après 10 minutes de réaction est filtré, séché et pesé. La masse mesurée permet de remonter au rendement de la réaction (Tableau 41). Une différence très importante est observée entre les deux rendements. Le rendement avec le bicarbonate de sodium est beaucoup moins élevé, imputé à une constante thermodynamique très faible et à une réaction de décomposition du carbonate de calcium pouvant se produire en milieu acide.

Tableau 41 : Rendement des réactions de précipitation en fonction des sels de carbonate utilisés. Les solutions ont été filtrées après 10 min sur filtres en fibres de verre.

Source de carbonates	Rendement de précipitation (%)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	94
$\text{NaHCO}_3$	38

D'autre part, pour déterminer la taille des particules obtenues, une analyse granulométrique est réalisée (Figure 92). Il n'y a pas de différence significative dans la distribution granulométrique des particules obtenues avec les deux sels de carbonates. La taille des particules obtenues avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$  est respectivement de 165 nm (PDI = 0,23) et 162 nm (PDI = 0,23).

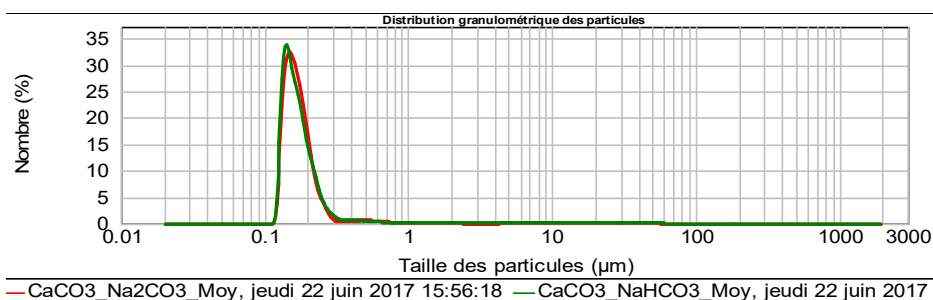


Figure 92 : Distribution granulométrique de particules de CaCO<sub>3</sub> en fonction des sels de carbonate utilisés.

L'utilisation de la source de carbonate nécessite une compatibilité avec le procédé industriel. Compte-tenu des rendements de précipitation et en considérant l'utilisation de l'AKD comme agent de collage présent dans le papier de référence, utilisable en milieu neutre ou basique, le sel de carbonate choisi est le carbonate de sodium.

### III.2.2 Ajustement de la quantité de PCC *in situ* dans les papiers

Le protocole d'hybridation est intégré dans le schéma global de préparation des formettes présenté en Figure 93.

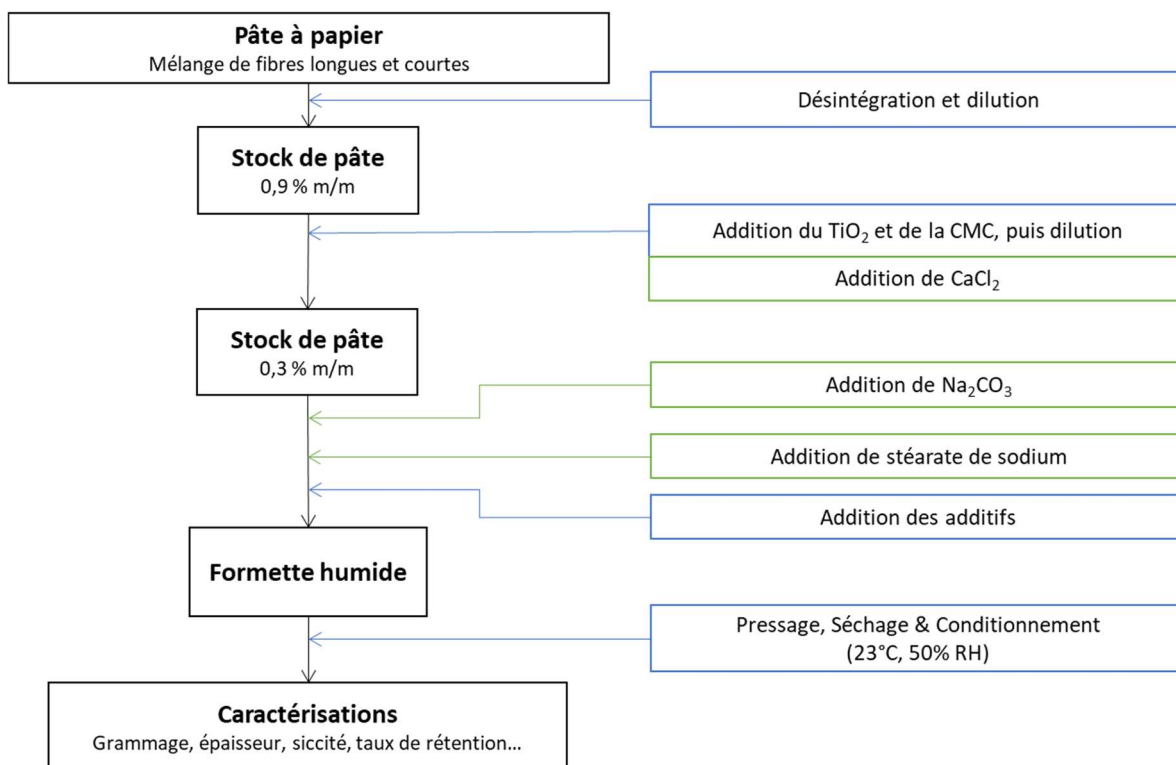


Figure 93 : Schéma de préparation des formettes par hybridation. Les encadrés verts correspondent aux modifications apportées au protocole initial de préparation des formettes.

Dans un premier temps, le GCC de la formulation du papier de référence est totalement substitué par le PCC préparé *in situ*, sans aucun ajout de stéarate de sodium. Le pH du milieu est suivi pendant la



réaction de précipitation du carbonate de calcium (Figure 94). La courbe de cinétique obtenue indique la fin de la réaction de précipitation par une stabilisation du pH après une dizaine de minutes. Par rapport à la courbe de la Figure 91, il est observé que la stabilisation du pH en fin de réaction n'atteint pas une valeur aussi élevée. Cela est certainement dû à un effet tampon des fonctions acides carboxyliques présentes sur les fibres et à la présence de différents sels minéraux dans l'eau du robinet utilisée lors des dilutions.

Les formettes obtenues dans ces conditions se délaminent très facilement lors du séchage. D'autre part, les eaux sous-toile sont très troubles, ce qui indique la présence de fibres et de charges non retenues sur la toile de formation. La quantité de charges retenues dans la formette est de 12,5 %, déterminée par analyse thermogravimétrique à 525°C.

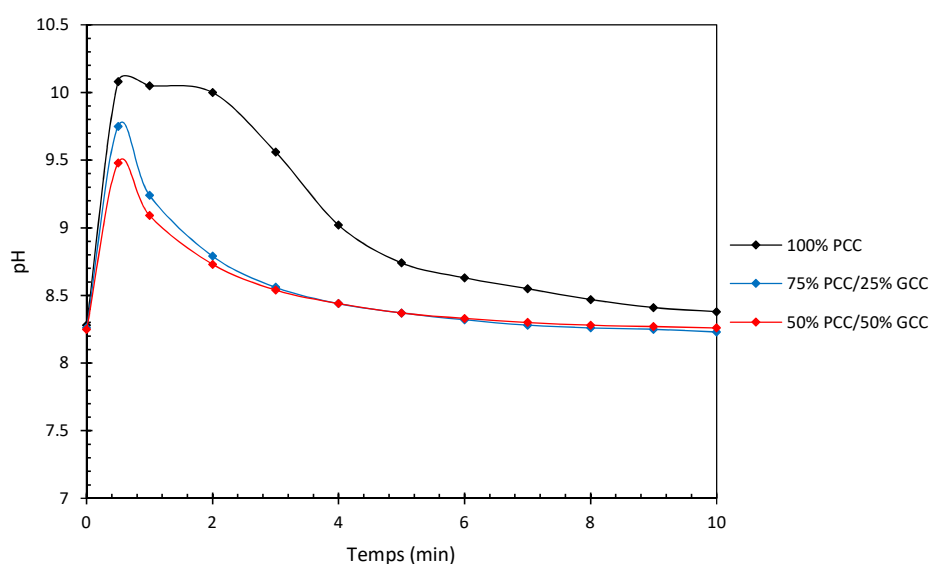


Figure 94 : Évolution du pH lors de la réaction de précipitation pour différentes quantités de PCC et GCC.

Une réduction de la quantité de PCC formée *in situ* est testée. Afin de conserver une quantité constante de carbonate de calcium dans la composition finale (21,1 %), du GCC est ajouté en compensation. Cet ajout se fait avec le  $\text{TiO}_2$  et la CMC (Figure 93). Le ratio PCC/GCC est testé à 50/50 et 75/25. Dans les deux cas, les formettes ne se délaminent plus au cours du séchage. Il est possible qu'un taux trop élevé de sels produits au cours de la réaction de précipitation interfère avec les additifs ajoutés, affectant la rétention. Une autre possibilité est qu'il puisse y avoir trop de particules de PCC à se former en surface des fibres, ce qui limite les interactions physiques entre elles. Un suivi du pH lors de la réaction indique que la stabilisation du pH intervient plus tôt que dans le premier cas avec 100 % de PCC (Figure 94). Ce résultat n'est guère étonnant car il y a moins de calcium disponible en solution pouvant réagir.

Par la suite, le ratio PCC/GCC le plus élevé (à 75/25) est conservé pour préparer les formettes. Dans ces conditions, la rétention de la matière sèche totale est de 70 % et la quantité de charges est déterminée à environ 18 %.

Des observations au microscope optique permettent également d'observer la précipitation du carbonate de calcium sur les fibres au cours de la préparation des formettes (Figure 95). La seconde image montre que les fibres n'interagissent que peu avec les charges ajoutées, ces dernières restent dispersées dans le milieu. Enfin, la troisième image permet de confirmer que l'ajout du carbonate de sodium conduit à la précipitation du carbonate de calcium en surface des fibres.

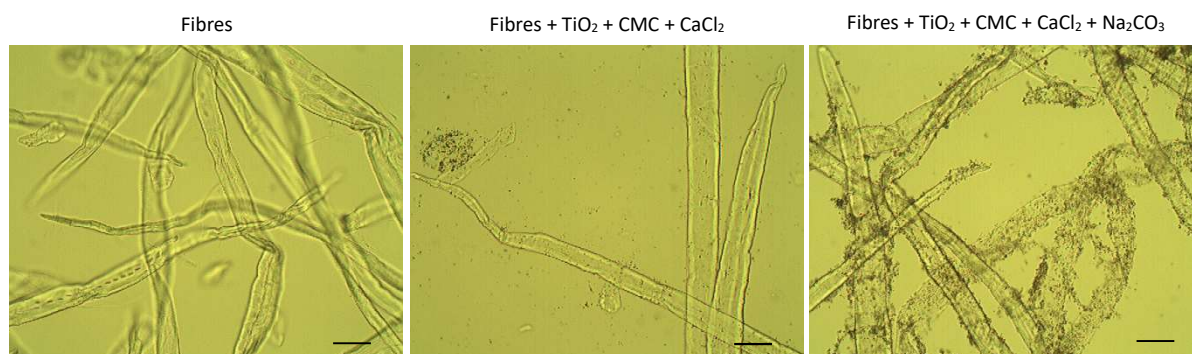


Figure 95 : Observations au microscope optique des fibres dispersées dans l'eau après ajout de différents composés. Grossissement x40. La barre noire représente 20  $\mu\text{m}$ .

### III.2.3 Structure cristallographique du PCC synthétisé *in situ*

Plusieurs formes cristallographiques peuvent être obtenues lors de la synthèse de PCC en fonction des conditions opératoires. Afin de déterminer la structure cristallographique du PCC synthétisé, une formette de cellulose à une composition de 75 % de PCC synthétisé *in situ* est réalisée. Cette formette est analysée par diffraction des rayons X (Figure 96).

Les plans cristallographiques observés sont caractéristiques des plans de la calcite. Dans la littérature, la calcite possède une structure trigonale dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  ( $a = b = 4,99 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,06 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) [280]. Cette structure cristallographique est très souvent obtenue en utilisant la voie de synthèse solide/liquide [264]. De manière complémentaire, la quantité totale de PCC dans les formettes a été évaluée par ATG à 11,8 %. La quantité maximale de PCC pouvant être formé est de 15,8 %, il y a donc près de 63 % de PCC qui a été retenu dans les formettes. Cette rétention de charges est beaucoup plus élevée que celle d'une formette contenant du GCC uniquement (6 %).

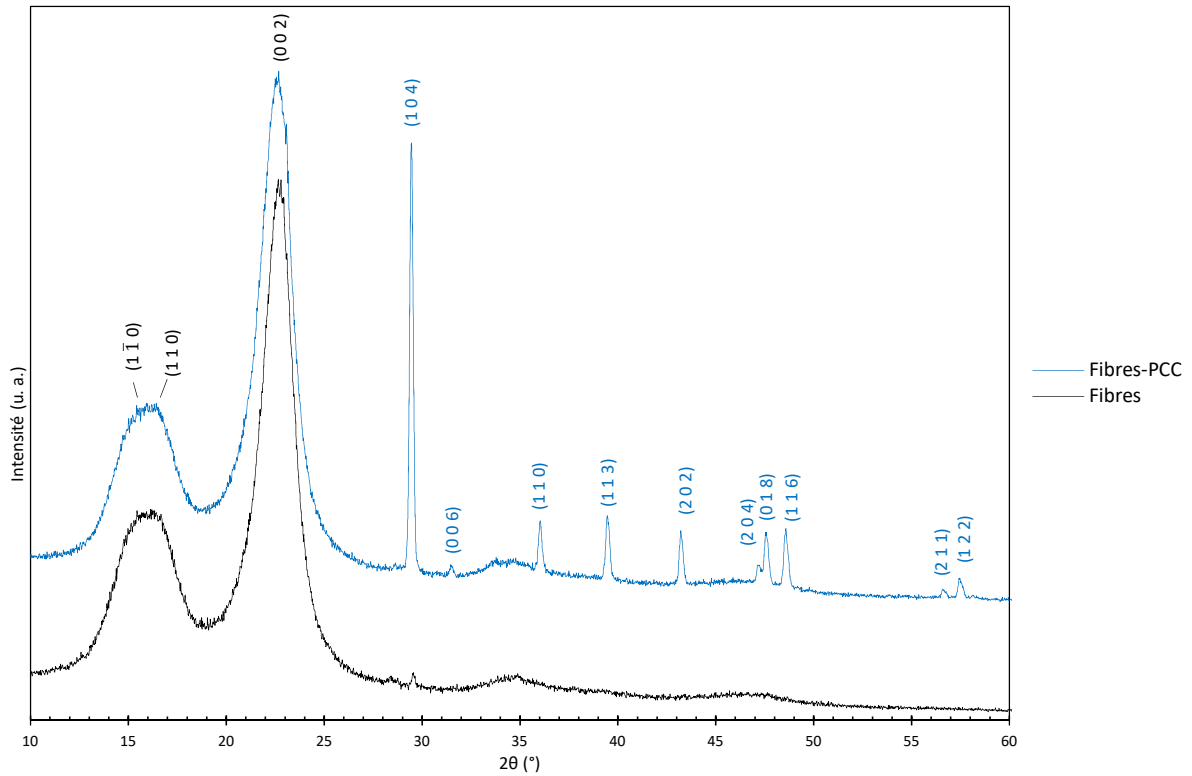


Figure 96 : Diffractogrammes de formettes de fibres et de fibres avec PCC in situ. Les spectres sont normalisés sur le pic de la cellulose à 22,7°. En noir sont représentés les plans cristallographiques de la cellulose et en bleu ceux de la calcite [78,111,160,238].

La Figure 97 montre l'aspect des particules rattachées à la surface des fibres lors de la synthèse. La taille des particules est assez variable, les plus grosses font entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ . Cette taille est assez proche de celle déjà observée par Kumar (2009) lors de la précipitation en voie solide/liquide [164]. Par ailleurs, plusieurs particules ont cristallisé en prenant une forme rhomboédrique autour d'un même centre de nucléation. D'autre part, plus les particules seront petites, plus elles pourront diffracter la lumière et plus le papier apparaîtra opaque [281].

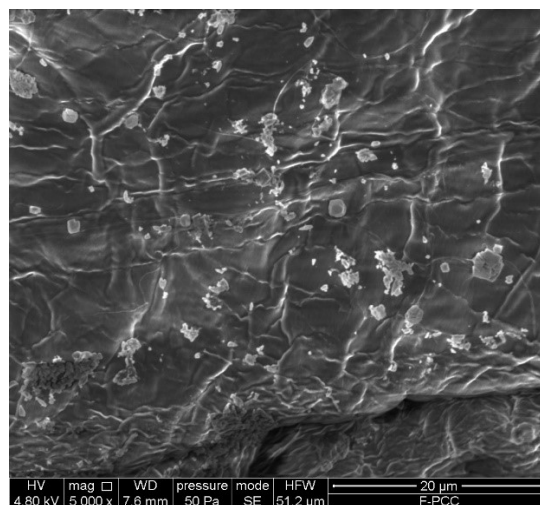


Figure 97 : Image MEB d'une fibre avec du PCC in situ. Grossissement x5000.

## IV. Influence du pourcentage de stéarate de sodium

### IV.1 Propriétés morphologiques des formettes

Pour apporter de l'hydrophobie aux particules de carbonate de calcium, du stéarate de sodium est introduit à la fin des 10 minutes nécessaires à la formation du PCC *in situ*. Le pourcentage de stéarate introduit est calculé par rapport à la quantité totale de carbonate de calcium présent dans la composition du papier de référence (Tableau 36).

Les principales propriétés morphologiques des formettes obtenues en faisant varier la quantité de stéarate sont présentées dans le Tableau 42. Par rapport au Sérac, les formettes possèdent dans l'ensemble une épaisseur, une porosité et une perméabilité Bendtsen plus importantes. Ces différences sont attribuées à un écartement des fibres causé par la présence de PCC en surface des fibres. Le passage d'air au travers des formettes est facilité par une épaisseur et une porosité élevées. L'évolution de ces propriétés est assez similaire à l'évolution de la quantité de  $\text{CaCO}_3$  dans les formettes.

Le pourcentage de résidus présents dans les formettes est affecté par le pourcentage en stéarate de sodium introduit. Le pourcentage des résidus à 525°C est de manière générale plus important que dans le Sérac. En décomposant ce pourcentage en quantités respectives de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ , il est constaté qu'à 2,8 % de stéarate coïncident un minimum de  $\text{CaCO}_3$  et un maximum de  $\text{TiO}_2$  retenus.

Le taux de rétention avec le PCC *in situ* est globalement constant quelle que soit la quantité de stéarate ajoutée. Toutefois, ces valeurs apparaissent plus faibles que dans le cas du Sérac. Le calcul de la rétention est réalisé en fonction de la concentration totale en matière sèche dans les eaux sous-toile. Or, au cours de la réaction de précipitation, du sel ( $\text{NaCl}$ ) se forme en sous-produit. Ce sel reste présent dans l'eau et est donc mesuré dans le taux de matière sèche, faisant baisser la valeur de la rétention. En tenant compte de la quantité de sel produite et en l'enlevant du calcul de la rétention, les valeurs de rétention sont proches de 80 %, similaires à celles obtenue pour le Sérac. Il n'y a donc pas de dégradation significative de la rétention.

Tableau 42 : Influence du pourcentage de stéarate sur différentes propriétés des formettes.  
 FF : Face feutre, FT : Face toile.

% NaSt	Grammage (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (µm)	Porosité calculée (%)	Rétention (%)	Résidu à 525°C (%)	% CaCO <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	Perméabilité Bendtsen (cm <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Humidité (%)	Angle de contact-FF (°)	Angle de contact-FT (°)	Opacité sèche (%)	Opacité humide (%)	Perte d'opacité (%)
0	96 ± 3	191 ± 5	66	70 ± 3	18,1	16,8	1,3	26,5 ± 1,4	4,3	132 ± 2	128 ± 3	93,8 ± 0,8	90,1 ± 1,4	3,6
2,3	98 ± 3	187 ± 4	65	67 ± 2	17,8	16,3	1,5	22,4 ± 1,0	4,9	134 ± 2	130 ± 2	94,7 ± 0,8	93,5 ± 0,5	1,3
2,5	96 ± 3	181 ± 4	65	70 ± 1	17,2	15,4	1,8	21,3 ± 1,0	3,8	128 ± 2	130 ± 3	94,5 ± 0,6	92,9 ± 0,8	1,7
2,8	92 ± 4	193 ± 5	68	69 ± 2	17,2	15,1	2,1	24,1 ± 1,0	4,4	132 ± 3	130 ± 2	94,3 ± 0,8	92,8 ± 0,8	1,7
5	92 ± 4	198 ± 4	69	70 ± 3	18,2	16,1	2,1	25,6 ± 1,1	4,3	130 ± 2	132 ± 3	94,7 ± 0,7	93,2 ± 0,3	1,6
7	90 ± 1	205 ± 5	70	70 ± 1	18,5	16,3	2,2	29,5 ± 1,3	4,8	131 ± 3	135 ± 3	94,3 ± 0,2	92,7 ± 0,3	1,7
10	89 ± 3	192 ± 4	69	69 ± 2	18,0	17,0	1,0	28,5 ± 1,3	3,7	134 ± 2	132 ± 2	94,4 ± 0,5	92,7 ± 0,4	1,8
15	97 ± 4	209 ± 3	69	68 ± 2	18,1	17,1	1,0	29,0 ± 1,3	4,0	134 ± 3	129 ± 2	94,4 ± 0,4	92,8 ± 1,2	1,7
Sérec LCPO	94 ± 2	175 ± 3	64	82 ± 2	17,2	15,8	1,4	21,0 ± 1,2	5,4	127 ± 3	129 ± 2	93,8 ± 0,2	89,8 ± 0,3	4,3

L'aspect des fibres et des charges a été observé par microscopie électronique à balayage (Figure 98). La comparaison de l'aspect de la surface du Sérac LCPO avec la formette à 2,8 % de stéarate montre pour cette dernière que les particules minérales sont bien définies et disposées en majorité le long des fibres. Pour le Sérac LCPO, les particules apparaissent plus agrégées et moins bien définies. Les images MEB confirment que la présence des particules en surface des fibres pourraient être la cause principale de l'augmentation de la porosité car les particules écarteraient les fibres.

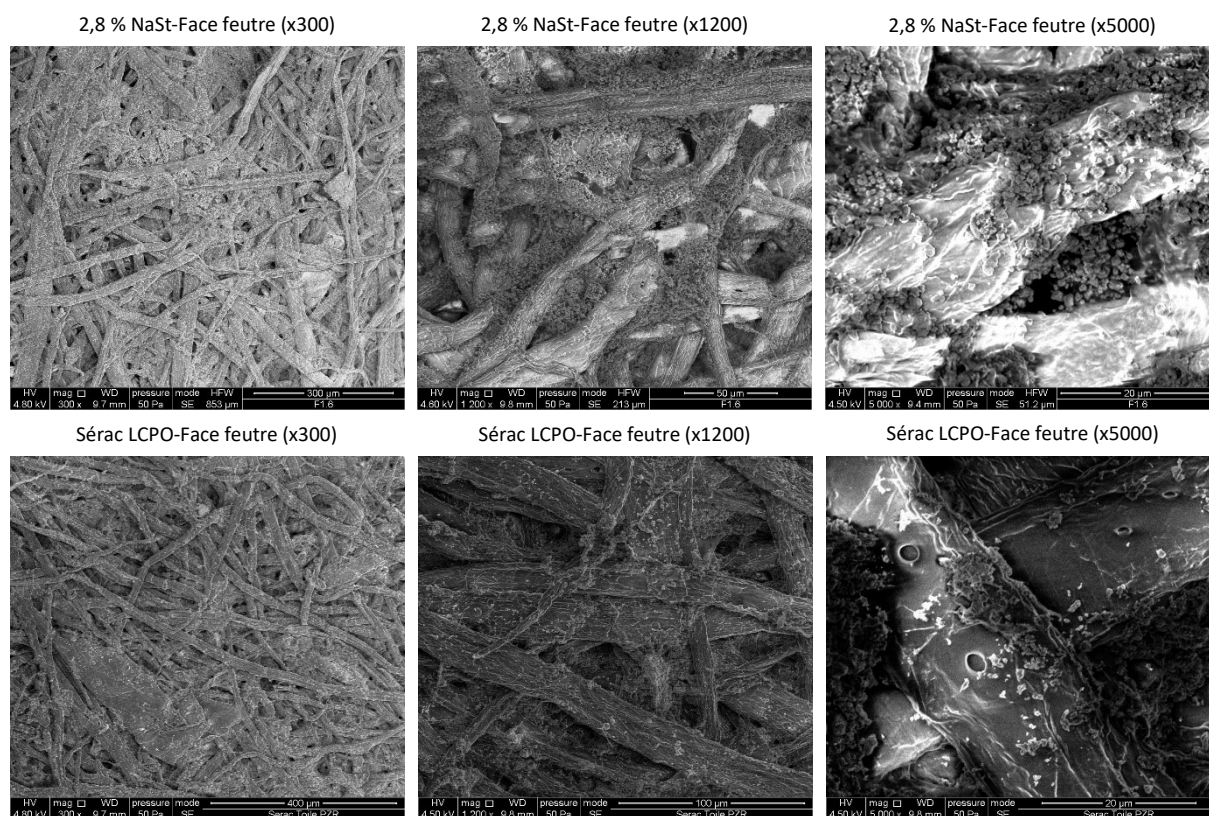


Figure 98 : Images MEB des faces feutres du Sérac LCPO et de la formette à 2,8 % NaSt.

## IV.2 Résistance à l'eau liquide

Les propriétés de résistance à l'eau liquide ont été déterminées pour les différents pourcentages en stéarate par mesure des angles de contact, du Cobb et de la pénétration de l'eau liquide dans les formettes. La mesure des angles de contact ne montre pas de différences significatives par rapport à la quantité de stéarate introduite ou par rapport au Sérac LCPO (Tableau 42). Les valeurs sont comprises entre 128° et 135°, indiquant une très forte hydrophobie de surface.

### IV.2.1 Absorption d'eau

La Figure 99 illustre l'évolution du Cobb en fonction de la quantité de stéarate de sodium ajoutée. Par rapport au Sérac LCPO, le Cobb reste inférieur quelle que soit la quantité de stéarate en solution. Une série de formettes a également été réalisée sans AKD, mais l'absorption d'eau mesurée était beaucoup plus élevée. La surface des fibres ne doit certainement pas être assez recouverte par le PCC pour que le stéarate soit suffisant pour réduire considérablement l'hydrophilie. L'AKD reste donc essentiel pour l'obtention d'une réduction suffisante de l'absorption d'eau.

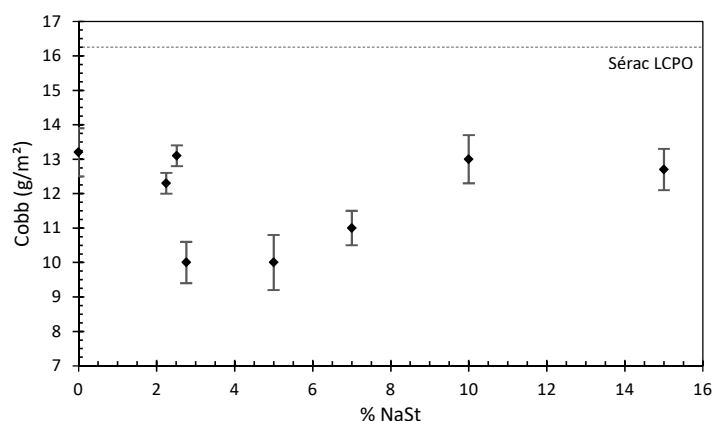


Figure 99 : Influence du pourcentage de stéarate de sodium sur l'absorption d'eau.  
La ligne en pointillé représente la valeur du Cobb<sub>60</sub> obtenue pour le Sérac LCPO.

Dans plusieurs articles, il est mentionné que le PCC conventionnel contribue à améliorer la rétention de l'AKD par adsorption physique dans les pores et/ou de manière électrostatique par rapport à d'autres composés minéraux [277,282]. Dans notre cas, la charge anionique d'un mélange de fibres et de fibres avec PCC *in situ* a pu être déterminée par titration colloïdale en retour. Pour un mélange de fibres de cellulose, la charge totale est évaluée à  $581 \pm 8 \mu\text{eq.g}^{-1}$ . La précipitation *in situ* de PCC conduit à une valeur plus basse, à  $453 \pm 10 \mu\text{eq.g}^{-1}$ , la matière en suspension possède une charge surfacique totale plus négative. Une partie de la réduction d'absorption d'eau observée peut donc être attribuée à une meilleure rétention par interaction électrostatique des particules d'AKD, chargées positivement, en surface du PCC *in situ* et des fibres, tous deux chargés négativement. D'autre part, pendant la précipitation du PCC, des ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) peuvent se former. Ces ions catalysent la réaction d'estérification de l'AKD sur les groupements hydroxyles de la cellulose [283]. Dans ces conditions, l'absorption d'eau sera plus faible.

La Figure 99 montre que l'absorption d'eau n'évolue pas de manière linéaire avec le pourcentage de stéarate introduit. Les valeurs de Cobb peuvent être réparties entre trois domaines en fonction de la quantité de stéarate de sodium introduite. Dans le premier domaine, pour des pourcentages inférieurs à 2,8 %, le Cobb est sensiblement constant, proche de  $13 \text{ g.m}^{-2}$ . Dans le second domaine, entre 2,8 et

5 % de stéarate, le Cobb a diminué à  $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , ce qui correspond au minimum d'absorption d'eau. Enfin, pour des pourcentages supérieurs, le Cobb réaugmente et se stabilise à une valeur de  $13 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . L'évolution du Cobb peut être expliquée par l'adsorption du stéarate sur les particules de carbonate de calcium. Les travaux de Zullig et Morse (1988) ont montré que pour des concentrations élevées en acide gras, il y avait formation de multicouches par interactions hydrophobes entre les chaînes aliphatiques. Sur la couche externe, la tête polaire de l'acide gras est tournée vers l'extérieur, ce qui apporte une hydrophilie en surface de la particule de carbonate de calcium [114]. Le minimum d'absorption d'eau serait ainsi concomitant avec la formation d'une monocouche. Le mécanisme d'adsorption est explicitée dans la partie « V. Étude de l'adsorption du stéarate de sodium » (p 202).

#### IV.2.2 Pénétration dynamique de l'eau

La pénétration dynamique de l'eau dans les formettes a été mesurée et les pentes de la décroissance de l'intensité du signal transmis ont été calculées (Figure 100).

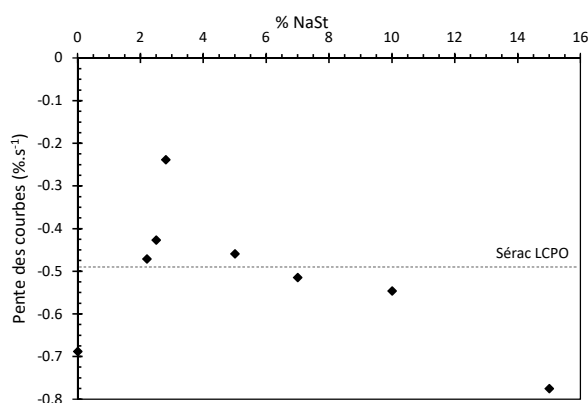


Figure 100 : Influence de la concentration en stéarate de sodium sur la pente des courbes de pénétration dynamique de l'eau. En pointillé est représentée la valeur de la pente du Sérac. La valeur des pentes a été déterminée avec une erreur de 0,6 %.

Au fur à mesure que le pourcentage en stéarate augmente, les pentes diminuent (en valeur absolue) jusqu'à atteindre un minimum à 2,8 %. Après cette valeur, une augmentation de la pente des courbes (en valeur absolue) est constatée, signifiant que la vitesse de pénétration de l'eau augmente. L'évolution des pentes des courbes présente un profil similaire à ce qui a déjà été observé avec les mesures d'absorption d'eau en fonction de la concentration en stéarate. Les vitesses de pénétration de l'eau semblent donc corrélées avec l'absorption d'eau des formettes. Pour ce système en particulier, la vitesse de pénétration de l'eau représentée par la pente des courbes pourrait permettre de classer les fibres selon leur hydrophobie. Cependant, ce constat ne peut être généralisé aussi facilement à d'autres systèmes. Par exemple, le Sérac LCPO possède une pente plus faible que d'autres



formettes sans que son absorption d'eau n'en soit plus faible. Au vu de ces premiers résultats, les propriétés de résistance à l'eau semblent donc meilleures à 2,8 % de stéarate.

### IV.2.3 Quantification de l'AKD et du stéarate de sodium

La quantification de l'AKD et du stéarate de sodium présents dans les formettes et les eaux sous-toile a été réalisée, après leur extraction, par GC-FID. Le protocole d'extraction a été adapté de la littérature [228] et les rendements d'extraction sont présentés dans le Tableau 43. De manière générale, il est constaté que le protocole d'extraction utilisé ne permet qu'une extraction partielle avec des rendements d'extraction globaux compris entre 31 et 66 % pour l'AKD et entre 13 et 33 % pour le stéarate de sodium. Ces faibles rendements d'extraction sont assez surprenants en comparaison de ceux obtenus dans la littérature, qui présentent des valeurs plus élevées. Les valeurs plus élevées en AKD extrait dans les eaux sous-toile à 0, 5 et 7 % en comparaison des autres concentrations en stéarate pourraient être en partie dues à un problème de répétabilité lors des extractions.

Il est possible que les faibles rendements puissent notamment s'expliquer par des interactions avec les additifs utilisés [226]. En effet, Jiang (2000) a, par exemple, observé des interactions fortes entre l'AKD et les sels d'aluminium en milieu basique. Ces interactions provoquent la formation de précipités qui deviennent insolubles dans les solvants usuels et ne peuvent pas non plus être dissous en milieu acide [283]. Parmi les additifs ajoutés, le PAC, qui est un sel d'aluminium pourrait causer une réduction des rendements d'extraction. Afin de s'en assurer, l'extraction de stéarate de sodium et d'AKD dispersés dans de l'eau, aux concentrations utilisées lors de la préparation des formettes, est réalisée. Les rendements d'extraction respectifs de l'AKD et du stéarate de sodium donnent les valeurs de 48 % et de 27 %. Ces valeurs sont donc très supérieures aux valeurs obtenues pour les extractions réalisées sur les eaux sous-toile. Cependant, elles restent très faibles, le protocole d'extraction n'est donc pas le plus adapté. Par manque de temps, les extractions de ces molécules présentes dans les formettes n'ont pas pu être réalisées dans d'autres conditions. De même, une extraction d'AKD et de stéarate de sodium solides (non dispersés dans l'eau) n'a pas pu être effectuée. Ces extractions auraient permis d'avoir une comparaison au cas d'une extraction de ces molécules à partir des formettes.

Malgré tout, si le rendement d'extraction est considéré comme similaire entre les formettes, alors la quantité d'AKD retenue varie peu. Elle est un peu plus grande à 0, 10 et 15 % de stéarate. À 0 % de stéarate, l'AKD pourrait fortement interagir avec le PCC par interaction électrostatique. Aux plus grandes concentrations en stéarate, l'AKD pourrait interagir par interactions hydrophobe ou électrostatique avec les molécules de stéarate présentes dans les multicouches en surface des particules de carbonate de calcium.

Tableau 43 : Rendements d'extraction du stéarate de sodium et de l'AKD pour les formettes.  
« EST » signifie « eaux sous-toile ». \* représente les valeurs n'ayant pu être répétées par manque de temps.

% NaSt	AKD ajouté (mg/g papier)	AKD extrait			NaSt ajouté (mg/g papier)	NaSt extrait		
		Papier (%)	EST (%)	Total (%)		Papier (%)	EST (%)	Total (%)
0	1,9	38*	28	66	0	/	/	/
2,3	1,9	30	1	31	4,3	27	1	28
2,5	1,9	31	9	40	4,8	8	5	13
2,8	1,9	34	7*	41	5,2	31	1*	32
5	1,9	29	23*	52	9,5	25	2*	27
7	1,9	31	22*	53	11,4	31	2*	33
10	1,9	40*	1*	41	19,0	14*	1*	15
15	1,9	46*	6*	52	28,4	14*	2*	16
Sérac LCPO	/	1,9	39	3	42	/	/	/

Dans le cas du stéarate de sodium retenu dans les formettes, les quantités mesurées sont un peu plus variables. Un minimum est mesuré pour la formette à 2,5 % de stéarate de sodium introduit. Malgré une extraction réalisée sur une autre formette provenant de la même série, une valeur proche (9 %) est obtenue. Ce résultat est assez surprenant : dans le cas d'une adsorption de stéarate de sodium sous forme de monocouche pour une concentration proche de 2,5-2,8 %, un maximum de stéarate devrait être retenu dans le papier (meilleur recouvrement des particules). Pour les concentrations en stéarate encadrant ce minimum, autour de 30 % de stéarate sont extraits des formettes. Cependant, pour les concentrations plus élevées, à 10 et 15 %, une réduction significative de la quantité de stéarate de sodium extraite est observée. Cette réduction est associée à une extraction plus importante d'AKD suggérant un effet du stéarate sur la quantité d'AKD retenue dans les formettes aux hautes concentrations en stéarate de sodium. Toutefois, en considérant les résultats précédents sur l'influence de la quantité de stéarate sur les propriétés de résistance à l'eau des formettes, aucune explication sur cette réduction de la quantité de stéarate extrait n'a pu être trouvée.

En conclusion, cette étude sur la quantification de l'AKD et du stéarate de sodium retenus dans les formettes montre que les différentes propriétés mesurées, notamment la résistance à l'eau, seraient reliées à la quantité de stéarate présent dans les formettes.

#### IV.2.4 Étude des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN

L'humidité des formettes est proche de celle du Sérac LCPO (Tableau 42). Néanmoins, la répartition des populations d'eau, étudiée par relaxométrie RMN, reste différente entre les formettes et le Sérac LCPO. Pour les formettes avec le PCC *in situ*, la population de molécules d'eau relaxants à T<sub>2b</sub>

représente près de 8 % alors que dans le cas du Sérac LCPO, elle est de 12 %. Avec les modifications apportées aux fibres de cellulose, des temps de relaxation différents de ceux du Sérac sont attendus. Dans les formettes qui contiennent du PCC *in situ*, la population de molécules d'eau relaxant à  $T_{2a}$ , correspond à 91-93 % de l'ensemble des molécules d'eau (contre 88,3 % pour le Sérac LCPO). Il n'y a pas d'écart important entre ces formettes. Les temps de relaxation  $T_{2a}$  observés sont très proches les uns des autres pour des pourcentages en stéarate introduits inférieurs à 10 % (Figure 101). Dans le cas de la valeur de  $T_{2a}$  à 10 %, celle-ci est beaucoup plus basse indiquant une plus grande affinité des fibrilles avec l'eau.

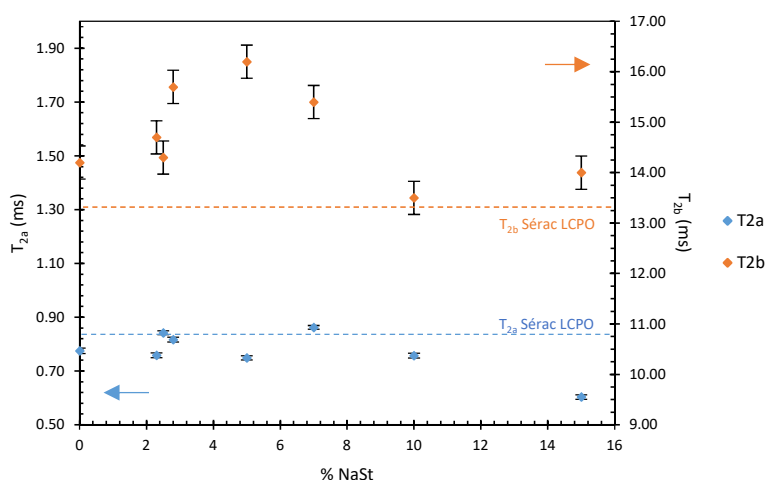


Figure 101 : Évolution des temps de relaxation spin-spin  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$  des formettes pour différents pourcentages en stéarate de sodium. Les formettes ont préalablement été conditionnées à 23°C et 50 % HR.

Cependant, des différences plus marquées sont observées sur les temps de relaxation les plus longs. Un profil d'évolution similaire à ce qui a déjà été observé sur les analyses précédentes met en évidence un temps de relaxation maximal vers 5 % de stéarate. Il semble donc qu'il y ait une corrélation entre les temps de relaxation et l'adsorption de stéarate de sodium : l'hydrophobie maximale est observée pour un pourcentage en stéarate proche de 5 %.

#### IV.2.5 Mesure de la perte d'opacité à l'état humide

Les mesures d'opacité sèche et humide sont présentées dans le Tableau 42. Par rapport au Sérac LCPO, la présence de PCC n'a pas d'influence sur l'opacité sèche. La quantité de charges présentes dans les papiers est assez proche. De plus, l'opacité sèche d'un papier à base de fibres de feuillus est rapportée comme pour très peu évoluer quand les quantités de carbonate de calcium sont proches, ce qui est notre cas [164]. D'autre part, le dioxyde de titane retenu contribue fortement à apporter de l'opacité au papier grâce à un indice de réfraction élevé ( $n_{TiO_2} = 2,55$  pour l'anatase [50]). La perte d'opacité à l'état humide des formettes incorporant le PCC *in situ* devient plus faible que pour le Sérac LCPO. Cette

perte d'opacité se trouve encore plus réduite après ajout de stéarate de sodium. Le stéarate en s'adsorbant sur les particules peut favoriser la présence d'une fine couche d'air sur leur surface quand le papier est humide, ce qui réfractera la lumière et augmentera l'opacité. Ces résultats sont très intéressants par rapport aux propriétés recherchées dans cette thèse.

### IV.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des formettes ont été évaluées (Tableau 44). Des variations sur le module d'Young, la contrainte à la rupture et la déformation sont relevées. Les propriétés mécaniques obtenues sont en général plus faibles que pour le Sérac LCPO.

Tableau 44 : Influence du pourcentage en stéarate de sodium sur les propriétés mécaniques des formettes.

	% NaSt	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)
PCC <i>in situ</i>	0	191 $\pm$ 5	823,7 $\pm$ 75,6	4,9 $\pm$ 2,4	1,8 $\pm$ 0,5
	2,3	187 $\pm$ 4	1 200,7 $\pm$ 140,9	6,4 $\pm$ 0,5	1,2 $\pm$ 0,2
	2,5	181 $\pm$ 4	1 159,3 $\pm$ 164,3	6,6 $\pm$ 1,1	1,6 $\pm$ 0,1
	2,8	193 $\pm$ 5	963,0 $\pm$ 25,7	6,7 $\pm$ 0,9	1,6 $\pm$ 0,3
	5	198 $\pm$ 4	700,1 $\pm$ 53,7	3,5 $\pm$ 0,8	0,8 $\pm$ 0,1
	7	205 $\pm$ 5	651,1 $\pm$ 107,9	3,5 $\pm$ 1,0	0,9 $\pm$ 0,1
	10	192 $\pm$ 4	738,9 $\pm$ 51,5	3,7 $\pm$ 0,9	0,8 $\pm$ 0,1
	15	209 $\pm$ 3	563,8 $\pm$ 130,5	3,1 $\pm$ 0,5	0,8 $\pm$ 0,2
Sérac LCPO	/	175 $\pm$ 3	950,8 $\pm$ 59,3	11,7 $\pm$ 1,1	3,3 $\pm$ 0,1

Cette réduction des propriétés mécaniques était attendue : la présence de charges en surface des fibres réduit les interactions directes entre les fibres [164,166]. D'autre part, la présence de PCC *in situ*, sur les fibres, et du stéarate de sodium pourraient affecter les interactions entre la PAE ajoutée et les fibres. La PAE contribue à améliorer les propriétés de résistance mécanique des formettes. Tout comme les particules d'AKD, la PAE est chargée positivement pour interagir avec les fibres lors de son ajout. Son adsorption est donc dépendante des différents éléments de charge négative présents dans la suspension.

Globalement, deux zones peuvent être délimitées en fonction de la concentration en stéarate de sodium ajoutée. Dans la première zone, pour des concentrations en stéarate inférieures à 2,8 %, les formettes présentent les modules d'Young, les contraintes et les déformations à la rupture parmi les plus élevés. Dans cette plage de concentration, l'ajout de stéarate apporte aux formettes de la rigidité et une augmentation de leur résistance mécanique. Au-delà de 5 %, dans la seconde zone, une baisse

significative des propriétés de résistance mécanique est observée. Les formettes présentent une réduction de près de moitié de leurs valeurs de contrainte à la rupture et de déformation à la rupture. Les modules d'Young sont également plus faibles. Les interactions entre les fibres sont donc considérablement dégradées. Cela ne peut pas être uniquement expliqué par la présence de PCC en surface des fibres. En effet, les variations entre les différentes quantités de carbonate de calcium retenues dans les formettes sont très faibles (Tableau 42). De plus, les quantités de  $\text{CaCO}_3$  dans les formettes à 2,3 et 7 % de stéarate de sodium sont les mêmes, alors que la résistance mécanique de ces formettes est différente. Dans ces conditions, un arrangement particulier des molécules de stéarate à la surface des particules de carbonate de calcium pourrait expliquer une baisse significative des propriétés de résistance mécanique au-delà de 2,8 % de stéarate de sodium.

En considérant, l'ensemble des résultats précédents, l'ajout de stéarate de sodium à une concentration de 2,8 % conduit au meilleur compromis entre les propriétés de résistance à l'eau, la rétention des charges et les propriétés de résistance mécanique.

## V. Étude de l'adsorption du stéarate de sodium

Pour pouvoir mieux comprendre les propriétés obtenues précédemment, il convient de s'intéresser au mécanisme d'adsorption du stéarate sur les particules de carbonate de calcium.

### V.1 Analyse par diffraction des rayons X

Une analyse par diffraction des rayons X des formettes montre la présence des pics précédemment identifiés correspondant à la calcite et à la cellulose (Figure 102).

Les pics du dioxyde de titane sous forme anatase sont repérés à  $2\theta = 25,4^\circ, 37,9^\circ, 48,2^\circ$ , ils correspondent aux plans cristallographiques (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) [158,284]. Les pics correspondant à l'acide stéarique ou au stéarate de sodium n'ont cependant pas pu être observés [161,285]. Les concentrations en stéarate restant très faibles, les pics caractéristiques peuvent être masqués dans le bruit de fond ou par d'autres pics comme celui de la cellulose.

Plusieurs travaux ont montré une adsorption préférentielle du stéarate sur le plan (1 0 4) de la calcite, avec pour conséquence une réduction de l'intensité du pic correspondant à  $29,5^\circ$  [238,286]. Le plan (1 0 4) correspond au plan principal, le plus stable de la calcite, il contient en proportion équimolaire les ions calcium et carbonate, il est donc de charge électrique nulle [287]. L'intensité du

pic à  $29,5^\circ$  a été normalisée par l'intensité de celui à  $36^\circ$  (plan (1 1 0)) et l'évolution de cette intensité est tracée en fonction du pourcentage de stéarate dans la Figure 103. Ce rapport d'intensité est utilisé ici pour remonter de manière qualitative à une densité d'adsorption de molécules sur le plan (1 0 4). Trois principaux domaines peuvent être définies en fonction de la quantité de stéarate de sodium introduite.

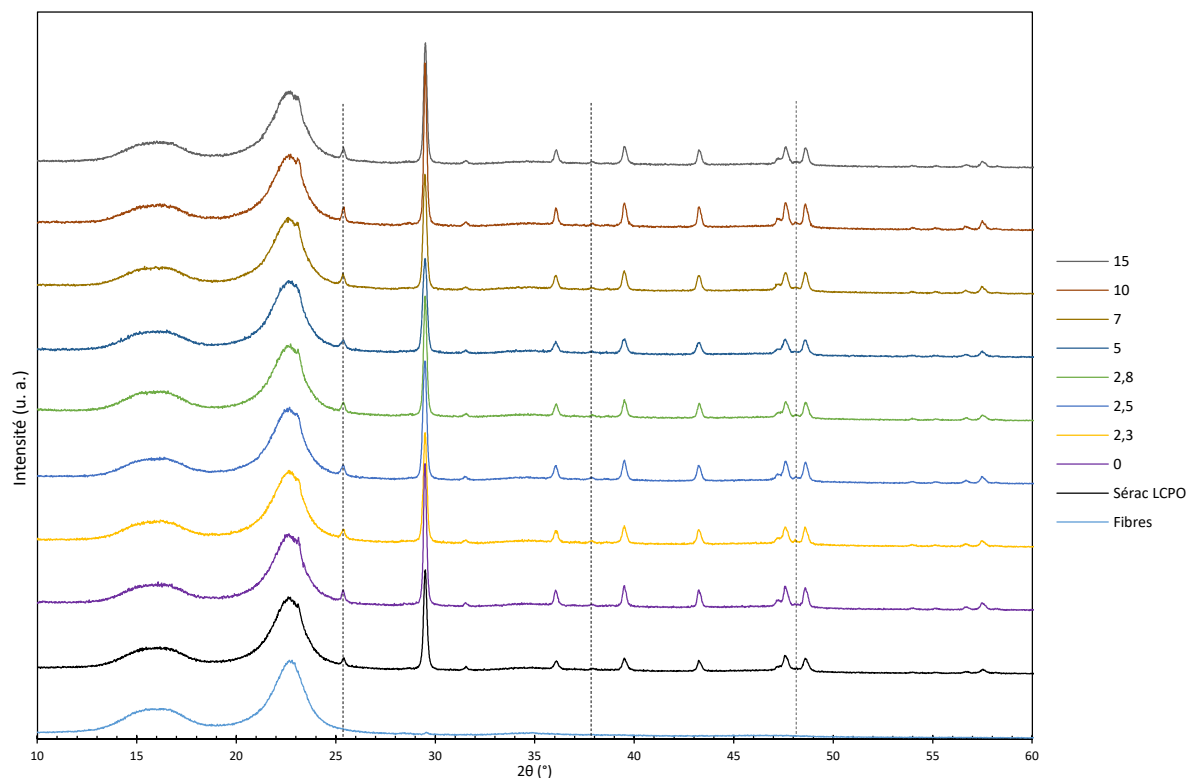


Figure 102 : Diffractogrammes des formettes à différents pourcentages de stéarate. Les pointillés indiquent les pics caractéristiques du  $\text{TiO}_2$  (anatase). Les diffractogrammes sont normalisés sur le pic de la cellulose à  $22,5^\circ$ .

Dans le premier domaine, le rapport  $I_{(1\ 0\ 4)}/I_{(1\ 1\ 0)}$  diminue pour des pourcentages en stéarate inférieurs à 2,8 %. Le second domaine correspond à un minimum qui semble être proche de 5 %. Ce domaine coïnciderait ainsi avec la formation d'une monocouche dense en surface du plan (1 0 4). Au-dessus de ce pourcentage, moins de molécules s'adsorbent. Au-delà de 10 %, le rapport d'intensité semble plutôt constant, traduisant une stabilisation de la densité surfacique des molécules adsorbées. De prime abord, cette réduction de la densité surfacique apparaît comme étonnante. Néanmoins, les travaux de Young (2000) rapportent qu'à haute concentration en ions oléate, une physisorption préférentielle de dioléate de calcium est observée sur de la calcite [288]. L'oléate possédant une structure très proche du stéarate, un parallèle peut être réalisé par rapport aux études décrites dans la littérature. La constante de solubilité dans l'eau du stéarate de calcium à  $25^\circ\text{C}$  est de  $10^{-14,4}$  [289]. Comme il est quasiment insoluble dans l'eau, une fois formé, il se dépose très rapidement à la surface de la calcite. Son adsorption est bien trop rapide pour permettre un recouvrement dense et très organisé.

Un effet du pH sur cette adsorption est aussi observé par Lu (1998) sur la physisorption du dioléate de calcium. Un pH à 9,5 favorise la formation du dioléate de calcium à hautes concentrations par rapport à un pH de 8 [290]. La formation de stéarate de calcium pour des hautes concentrations en stéarate de sodium introduites est donc tout à fait possible.

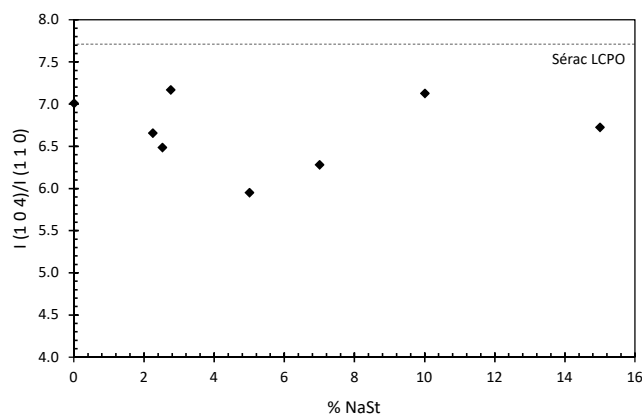


Figure 103 : Influence de la concentration en stéarate de sodium sur le rapport des intensités des pics de la calcite à 29,5° (1 0 4) et à 36° (1 1 0).

L'évolution du rapport  $I_{(104)}/I_{(110)}$  indique une corrélation avec l'évolution des propriétés de résistance à l'eau observées précédemment : le rapport minimal est obtenu entre 3 et 5 %. En prenant en compte le fait que l'AKD puisse s'adsorber sur le PCC, l'adsorption de stéarate influence l'absorption d'eau. Le stéarate en saturant la surface du carbonate de calcium peut concurrencer l'adsorption d'AKD sur le minéral. L'AKD peut alors plus aisément se fixer sur les fibres, les rendant de ce fait plus hydrophobes. La densité maximale d'adsorption correspond ainsi à l'obtention de la plus grande hydrophobie. La réduction des propriétés hydrophobes aux hautes concentrations en stéarate pourrait être due à la dépose de stéarate de calcium sur les fibres, ce qui limite l'accès de l'AKD aux fibres.

Dans la littérature, la quantité d'acide stéarique nécessaire à l'obtention d'un recouvrement des particules de carbonate de sodium par une monocouche est variable car elle dépend de la surface spécifique des particules utilisées. Les estimations les plus basses indiquent une monocouche dès 0,5 % m/m (par rapport à la masse introduite de  $\text{CaCO}_3$ ), mais les concentrations les plus souvent rapportées sont proches de 3 à 4 % [106,107,112,113,115]. L'identification dans notre cas d'une monocouche entre 3 et 5 % de stéarate est donc en cohérence avec les valeurs rencontrées dans la littérature.

## V.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Afin de savoir si du stéarate de calcium est présent dans les formettes, une analyse de la face feutre des formettes a été réalisée par spectroscopie infrarouge à réflexion (Figure 104). Les spectres des

formettes montrent l'évolution de l'intensité de différentes bandes infrarouges en fonction de la concentration en stéarate de sodium introduite.

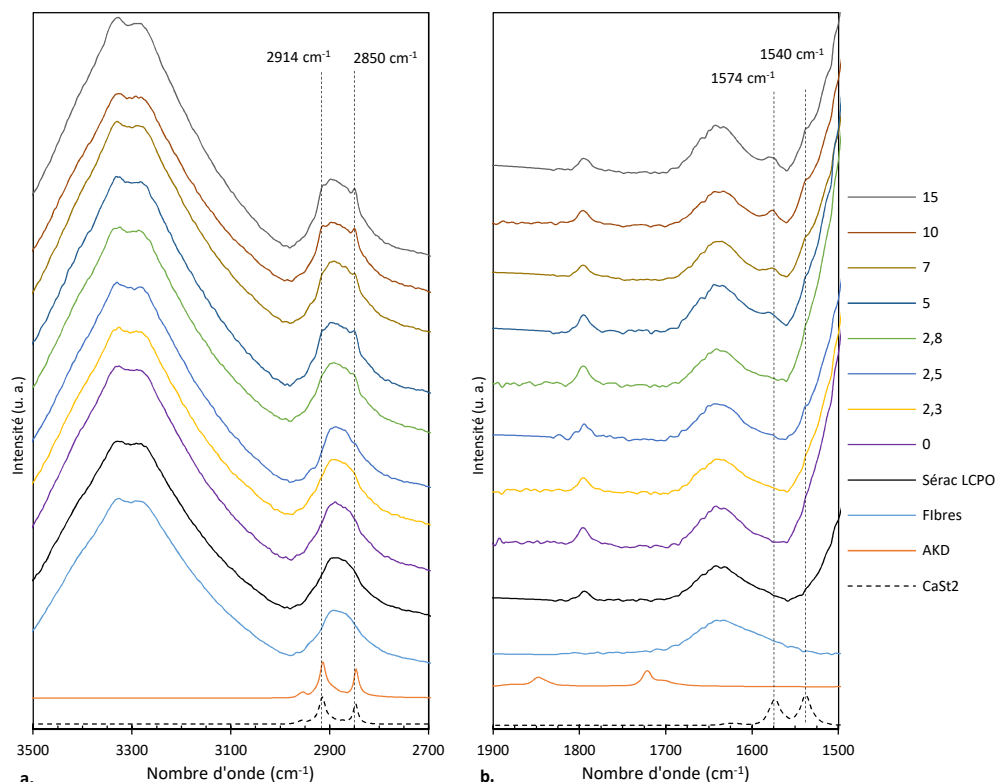


Figure 104 : Spectres infrarouges (ATR) des formettes (face feutre) agrandis entre 2700 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  (a.) et entre 1500 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  (b.). Les spectres des formettes sont normalisés sur la bande de la liaison glycosidique à 895  $\text{cm}^{-1}$ .

À partir d'une concentration supérieure à 2,8 %, les spectres présentent plusieurs des bandes infrarouges caractéristiques du stéarate de calcium. Les bandes les plus intenses sont situées à : 2914 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  (élongations symétrique et asymétrique des liaisons C-H) ; 1574 et 1540  $\text{cm}^{-1}$  (élongation antisymétrique du groupement  $\text{COO}^-$ ) [291]. Au fur à mesure que la quantité de stéarate introduite dans le milieu augmente, ces bandes deviennent de plus en plus intenses indiquant une quantité croissante de stéarate de calcium dans les formettes. Cette observation confirme l'hypothèse avancée dans l'analyse des diffractogrammes, en faveur d'une forte augmentation de la quantité en stéarate de calcium produite lors de l'adsorption. Enfin, cette analyse infrarouge est également en accord avec l'étude de Filippova *et al.* (2018) qui s'est intéressée à la flottation de la calcite par utilisation d'ions oléate. Filippova a observé l'apparition de bandes à 1573 et 1538  $\text{cm}^{-1}$  uniquement sur des minéraux modifiés par une quantité d'oléate supérieure à la quantité nécessaire à la formation d'une monocouche. À ces concentrations, du dioléate de calcium s'est donc formé. La présence de dioléate de calcium sur les particules de calcite facilite le procédé de flottation, plus de calcite est récupérée [292]. La présence de stéarate de calcium aux plus fortes concentrations permet d'expliquer la



réduction de la quantité de stéarate extraite. En effet, le stéarate de calcium est très peu soluble dans le chloroforme, il ne sera qu'extrait en faible quantité [291].

Par ailleurs, afin d'expliquer l'évolution de la quantité de charges retenues dans les formettes, il est observé que le maximum d'hydrophobie correspond à l'obtention d'une quantité minimale de particules de carbonate de calcium retenues (Tableau 42). Une partie des particules de  $\text{CaCO}_3$  n'étant pas fixée en surface des fibres, le stéarate adsorbé sur les particules peut limiter leurs interactions avec les fibres et les additifs. Ces particules seront ainsi moins bien retenues. D'autre part, si ces particules n'interagissent que faiblement avec les additifs, ces derniers peuvent alors plus facilement retenir le dioxyde de titane.

### V.3 Organisation du stéarate de calcium

L'organisation du stéarate de calcium dans les papiers est observée par la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS). Les diffractogrammes obtenus sont tracés en Figure 105. Les courbes montrent l'apparition de trois pics de diffraction à partir de 5 % de stéarate de sodium. Ces pics indiquent donc la présence d'une couche structurée en surface des particules de carbonate de calcium. L'analyse par spectroscopie infrarouge semble indiquer que cette couche peut être associée au stéarate de calcium se formant aux hauts pourcentages de stéarate introduit. Du stéarate de calcium est synthétisé puis analysé par diffraction aux petits angles pour confirmer une correspondance structurale.

Les trois pics de diffractions situés à  $2\theta = 1,8^\circ$ ,  $3,7^\circ$  et  $5,5^\circ$  correspondent aux 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> ordre de diffraction [291]. En utilisant la loi de Bragg, la distance interplanaire est calculée à  $48,7 \text{ \AA}$ . Dans la littérature, le stéarate de calcium en conformation totalement linéaire présente une valeur de  $50,5 \text{ \AA}$  [221]. La différence observée peut être due à des défauts dans la répartition des molécules, à la présence en faible quantité de molécules autres que le stéarate de calcium (AKD ou acide stéarique par exemple) ou à une inclinaison des molécules par rapport à la normale à la surface. Une telle organisation est conforme à la description faite par Shi en 2011 [117].

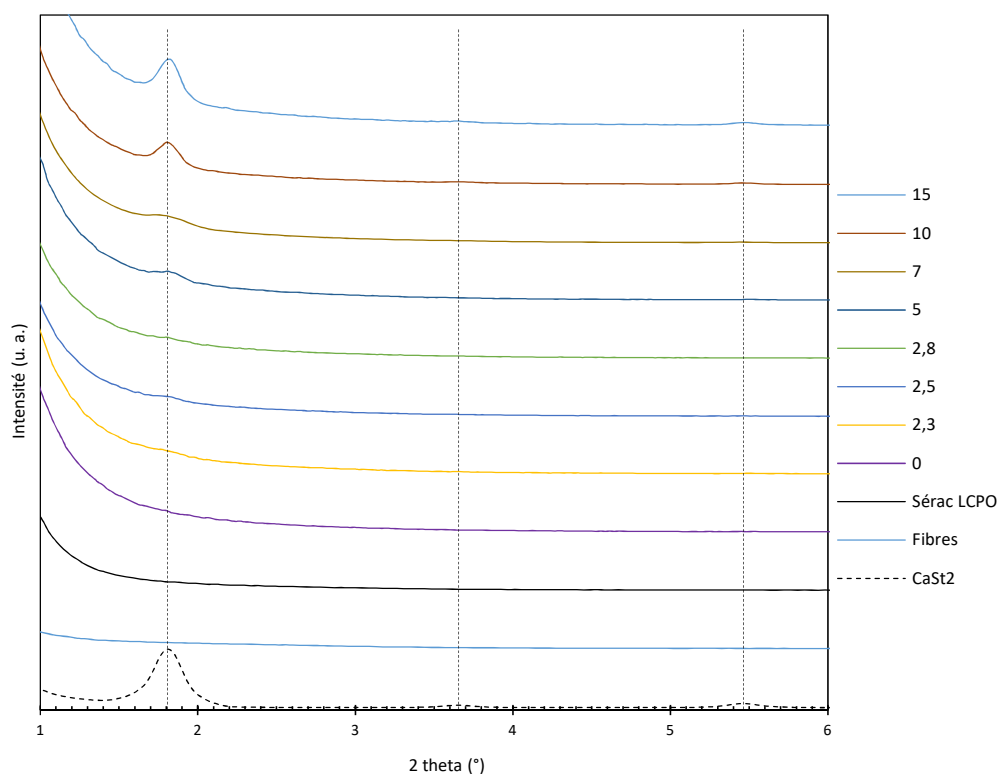


Figure 105 : Diffractogrammes des formettes aux petits angles. Les pointillés indiquent les pics caractéristiques du stéarate de calcium. Les diffractogrammes sont normalisés sur le pic de la cellulose à 22,5°.

D'après ces résultats, la nette dégradation des propriétés mécaniques observée à partir de 5 % de stéarate de sodium est donc imputée à la présence de couches de stéarate de calcium. Le stéarate de calcium est notamment utilisé dans l'industrie pour ses propriétés lubrifiantes [123]. Sa présence sur les fibres et sur les particules de carbonate de calcium apporte une réduction du frottement entre les fibres.

#### V.4 Modèle d'adsorption du stéarate de sodium

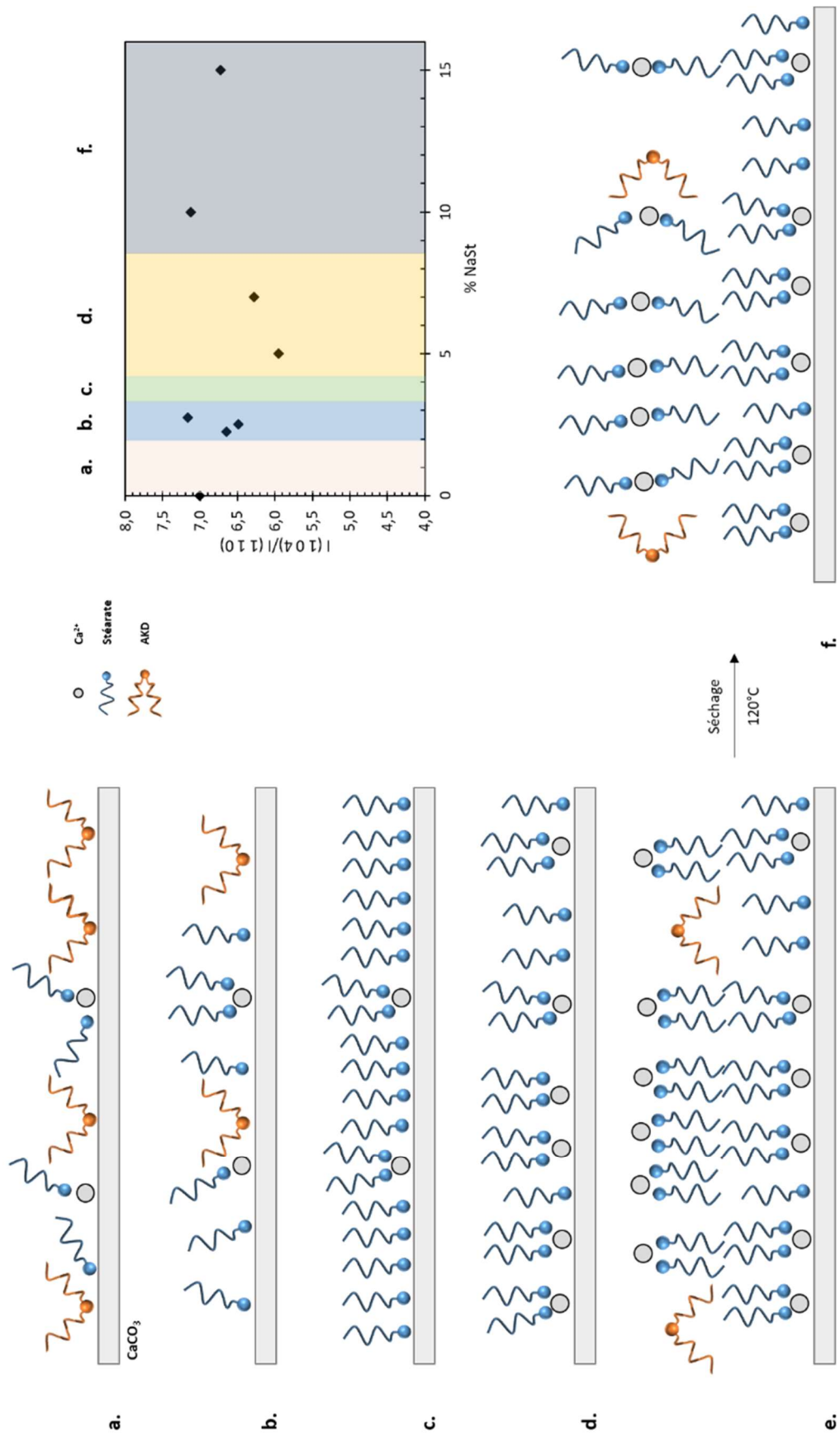
Compte-tenu des résultats précédents, un schéma de l'adsorption du stéarate à la surface des particules est proposé dans la Figure 106. Pour faciliter la lecture, ce schéma est mis en perspective avec la Figure 103 qui relie de manière semi-quantitative la densité d'adsorption du stéarate en surface des particules de  $\text{CaCO}_3$  avec la concentration en stéarate de sodium introduite.

Le stéarate interagit avec la surface de la calcite à la fois par chimisorption et par physisorption, sous forme de stéarate de calcium [117]. Aux faibles pourcentages, l'adsorption par chimisorption est majoritaire [288]. Comme le stéarate ne recouvre pas toute la surface de la calcite, il y a aussi une adsorption d'AKD par interaction électrostatique (Figure 106, a.). Au fur et à mesure que la quantité de stéarate introduite augmente, le stéarate s'adsorbe de plus en plus. La densité surfacique

d'adsorption augmente, laissant moins de place pour l'AKD (Figure 106, **b.**). La densité d'adsorption devient maximale avec la formation d'une monocouche de stéarate entre 3 et 5 %. La formation d'une monocouche de stéarate « passive » la surface de la calcite [288,290], empêchant une adsorption d'AKD en surface de la calcite (Figure 106, **c.**). À partir de 5 % de stéarate introduit, la cinétique de chimisorption du stéarate devient faible devant la cinétique de physisorption du stéarate de calcium. La surface recouverte devient moins importante, la densité d'adsorption s'en trouve réduite (Figure 106, **d.**). Enfin, pour des pourcentages très élevés, un excès de stéarate de calcium s'adsorbe dans un arrangement multicouche.

On peut supposer que l'arrangement multicouche du stéarate de calcium correspond à sa phase hydratée  $\alpha$ , dont la tête polaire est orientée vers la phase aqueuse [117]. La structure chimique du stéarate de calcium dans la phase  $\alpha$  étant assez proche de celle de l'AKD, ce dernier peut assez facilement s'insérer grâce à des interactions avec les chaînes aliphatiques dans l'arrangement multicouche présent en surface des particules. Cette insertion réduit la densité de molécules dans la deuxième couche (Figure 106, **e.**). Un séchage du papier à 120°C, permet un réarrangement des chaînes carbonées du stéarate de calcium. Ce réarrangement est dû à un chauffage au-dessus de la température de transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow$  cristal liquide [117] (Figure 106, **f.**). Pour privilégier une plus grande stabilité thermodynamique, les molécules d'AKD peuvent également se réarranger. La densité de la seconde couche étant réduite par la présence d'AKD, sa résistance à l'eau reste assez faible. La couche adsorbée directement à la surface des particules assure donc principalement ce rôle. La densité d'adsorption de cette dernière couche étant comparable à la densité obtenue pour de faibles concentrations en stéarate de sodium, les propriétés de résistance à l'eau sont donc très proches.

Figure 106 : Schéma proposé de l'adsorption de stéarate de sodium à la surface de carbonate de calcium.  
 La Figure 103 est également représentée avec une différenciation des domaines décrits.



## VI. Conclusion et perspectives

Dans le but de procéder à la modification des fibres de cellulose, il a été nécessaire de développer un protocole de fabrication de formettes de Sérac à l'échelle laboratoire. Ce procédé a permis d'étudier sur un papier de référence les principales différences entre l'échelle laboratoire et l'échelle industrielle. Les caractéristiques des papiers les plus affectées par un changement d'échelle sont : l'épaisseur, la porosité, la perméabilité, la rugosité, la quantité de charges et les propriétés mécaniques. Les propriétés de résistance à l'eau qui ont été mesurées sont conservées.

En produisant un papier de référence au laboratoire, il a ainsi été possible d'avoir un comparatif pour évaluer les propriétés du papier après modification des fibres de cellulose.

La modification physico-chimique des fibres de cellulose par hybridation a été étudiée. L'hybridation a été réalisée en utilisant du carbonate de calcium comme charge précipitée sur les fibres, l'introduction de stéarate de sodium dans un second temps a permis sa modification.

Afin de mieux comprendre et contrôler le processus d'hybridation, l'étude a été divisée en deux parties. Une première partie a été consacrée à la précipitation de PCC *in situ* et la seconde à la modification induite par le stéarate de sodium.

La précipitation de PCC s'est réalisée par voie solide/liquide en faisant réagir du chlorure de calcium avec du carbonate de sodium. La réaction a pu être suivie par mesure du pH. La réaction est terminée au bout de 10 minutes. Les particules sont bien retenues à la surface des fibres (63 % de rétention). Cependant, il a été nécessaire de réduire la quantité de PCC dans les formettes pour permettre la formation des formettes de façon satisfaisante.

La modification du PCC *in situ* par du stéarate de sodium a été entreprise en variant la concentration de sel d'acide gras ajouté. Un maximum pour l'hydrophobie est observé entre 2,8 et 5 % de stéarate ajouté. Les analyses par diffraction des rayons X ont montré qu'une monocouche de stéarate se forme à la surface des particules de carbonate de calcium dans cette gamme de concentration. Pour des concentrations plus élevées, il se forme du stéarate de calcium qui se dépose sur les particules de carbonate de calcium et sur les fibres. Ce stéarate de calcium possède des propriétés lubrifiantes qui dégradent notamment les propriétés mécaniques des formettes. Des analyses complémentaires ont permis de proposer un modèle rendant compte de l'adsorption du stéarate sur les particules de carbonate de calcium. Les propriétés morphologiques, mécaniques et de résistance à l'eau sont ainsi mieux comprises à la lumière de ce modèle.

Compte-tenu des résultats obtenus dans ce chapitre, il a été décidé avec le partenaire industriel de réaliser la mise à l'échelle industrielle du procédé d'hybridation.

# CHAPITRE VII

## ÉTUDE POUR UNE MISE À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE

## Table des matières

<b>I.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>213</b>
<b>II.</b>	<b>ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS POUR UNE MISE A L'ECHELLE INDUSTRIELLE .....</b>	<b>213</b>
II.1	INFLUENCE DU TEMPS D'AGITATION APRES AJOUT DU STEARATE DE SODIUM .....	213
II.1.1	<i>Propriétés morphologiques .....</i>	214
II.1.2	<i>Résistance à l'eau.....</i>	215
II.1.3	<i>Étude des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN .....</i>	215
II.1.4	<i>Mesure de la perte d'opacité à l'état humide .....</i>	216
II.1.5	<i>Propriétés mécaniques .....</i>	216
II.1.6	<i>Présence et organisation du stéarate de calcium.....</i>	217
II.1.7	<i>Conclusion .....</i>	218
II.2	PCC <i>IN SITU</i> VS PCC CONVENTIONNEL .....	219
II.2.1	<i>Propriétés morphologiques .....</i>	219
II.2.2	<i>Propriétés de résistance à l'eau.....</i>	221
II.2.3	<i>Étude des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN .....</i>	222
II.2.4	<i>Mesure de la perte d'opacité à l'état humide .....</i>	223
II.2.5	<i>Propriétés mécaniques .....</i>	223
II.2.6	<i>Présence et organisation de stéarate de calcium.....</i>	224
II.2.7	<i>Conclusion .....</i>	225
II.3	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES ADDITIFS LORS DE LEUR AJOUT .....	226
II.3.1	<i>Propriétés morphologiques des formettes .....</i>	227
II.3.2	<i>Résistance à l'eau liquide, perte d'opacité à l'état humide et interactions eau-cellulose.....</i>	230
II.3.3	<i>Propriétés mécaniques .....</i>	232
II.3.4	<i>Présence et organisation du stéarate de calcium.....</i>	233
II.3.5	<i>Conclusion .....</i>	234
II.4	SUBSTITUTION DU STEARATE DE SODIUM PAR DU STEARATE DE POTASSIUM .....	235
II.4.1	<i>Propriétés morphologiques .....</i>	236
II.4.2	<i>Résistance à l'eau liquide et perte d'opacité à l'état humide.....</i>	236
II.4.3	<i>Interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN.....</i>	237
II.4.4	<i>Propriétés mécaniques .....</i>	238
II.4.5	<i>Présence et organisation du stéarate de calcium.....</i>	238
II.4.6	<i>Conclusion .....</i>	240
<b>III.</b>	<b>ESSAI INDUSTRIEL .....</b>	<b>241</b>
III.1	PRESENTATION DU DEROULE DE L'ESSAI.....	241
III.2	CARACTERISATIONS DU PAPIER .....	241
III.2.1	<i>Propriétés morphologiques.....</i>	241
III.2.2	<i>Absorption et pénétration de l'eau liquide .....</i>	243
III.2.3	<i>Dosage de l'AKD et du stéarate de potassium .....</i>	244
III.2.4	<i>Migration de l'AKD.....</i>	245
III.2.5	<i>Interactions eau-cellulose .....</i>	245
III.2.6	<i>Mesure de la perte d'opacité à l'état humide.....</i>	246
III.2.7	<i>Propriétés mécaniques.....</i>	247
III.2.8	<i>Analyse infrarouge.....</i>	248
III.2.9	<i>Analyse par diffraction des rayons X aux petits angles.....</i>	249
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>251</b>

## I. Introduction

Le chapitre précédent a mis en avant qu'une modification des fibres par hybridation renforce les propriétés de résistance à l'eau des papiers : l'absorption d'eau n'est pas seulement réduite, la perte d'opacité l'est également. Le meilleur compromis entre les propriétés de résistance à l'eau, la rétention des charges et la résistance mécanique a été obtenu pour la composition contenant 2,8 % de stéarate de sodium. Une formette, préparée avec cette composition, servira de référence par la suite. Les caractéristiques du Sérac LCPO seront, elles, données à titre indicatif.

Dans ce chapitre, l'étude se concentre sur la mise à l'échelle industrielle du procédé d'hybridation. Par conséquent, il convient de s'interroger sur l'influence de plusieurs paramètres : temps d'agitation, utilisation de PCC conventionnels, concentration des solutions de carbonate et de stéarate de sodium et substitution du stéarate de sodium par du stéarate de potassium (plus soluble). Les propriétés de résistance à l'eau liquide sont les propriétés qui sont principalement mesurées et mises en avant dans cette première partie.

La détermination de l'influence de ces différents facteurs a donné lieu à choisir les meilleures conditions pour un passage à une échelle industrielle. En fin de chapitre, sont présentés les résultats d'un essai industriel du procédé d'hybridation réalisé sur une **échelle de 2 tonnes de pâte à papier**.

## II. Étude de l'influence de différents facteurs pour une mise à l'échelle industrielle

### II.1 Influence du temps d'agitation après ajout du stéarate de sodium

Cette première étude est destinée à mieux appréhender l'effet du temps d'agitation après ajout de la solution de stéarate de sodium sur les propriétés de résistance à l'eau des formettes. En effet, il est raisonnable de penser qu'en attendant un temps suffisamment long, l'adsorption du stéarate de sodium atteindra un équilibre et éventuellement se réorganisera à la surface des particules de carbonate de calcium. Si cette adsorption est maximale, cela pourrait permettre d'avoir une bonne résistance à l'eau.



### II.1.1 Propriétés morphologiques

Les principales propriétés morphologiques des formettes sont présentées dans le Tableau 45. L'agitation plus longue a pour principale influence de conduire à la formation de formettes présentant une quantité de charges moindre (résidus à 525 °C). En calculant la quantité de carbonate de calcium et de dioxyde de titane dans les formettes, il se trouve que la rétention du TiO<sub>2</sub> n'est pas influencée par le temps d'agitation contrairement au CaCO<sub>3</sub> (Tableau 45). Cette moins bonne rétention des particules de carbonate de calcium est attribuée à leur détachement au cours du temps de la surface des fibres. Elles ne seraient pas retenues dans les formettes comme l'ont déjà constaté Kim *et al.* en 2012 [163]. Une réduction de l'épaisseur moyenne des formettes avec l'agitation est notamment observée, en particulier pour la composition à 2,8 % de stéarate de sodium. Cette observation peut confirmer la réduction de la quantité de PCC en surface des fibres. En effet, si les fibres sont moins recouvertes de particules, elles peuvent plus facilement se rapprocher et interagir entre elles. La conséquence directe est une légère réduction de la porosité des formettes, les formettes sont donc plus denses. Les valeurs de perméabilité Bendtsen mesurées semblent contradictoires avec cette augmentation de la densité (Tableau 46). Cependant, la réduction de la quantité de charges retenues peut apporter une meilleure perméabilité à l'air en réduisant le nombre de pores bouchés.

Tableau 45 : Influence du temps d'agitation sur le grammage, l'épaisseur, la porosité, la rétention et la quantité de charges.

	Temps d'agitation	% NaSt	Grammage (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (μm)	Porosité (%)	Rétention (%)	Résidus à 525°C (%)	% CaCO <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>
PCC <i>in situ</i>	5 min	2,8	92 ± 4	193 ± 5	68	70 ± 1	17,2	15,1	2,1
	30 min		94 ± 3	181 ± 2	65	71 ± 2	16,0	13,8	2,2
	5 min	5	92 ± 4	198 ± 4	69	70 ± 3	18,2	16,1	2,1
	30 min		94 ± 3	195 ± 3	68	71 ± 2	16,9	15,0	1,9
Sérac LCPO	/	/	94 ± 2	175 ± 3	64	84 ± 2	17,2	15,8	1,4

Enfin, la quantité de matière sèche dans les eaux sous-toile n'est pas fortement affectée par le détachement des particules de carbonate de calcium car les valeurs de rétention restent très proches. Pour un grammage équivalent, il est raisonnable de penser que les fibres sont mieux retenues, au détriment du CaCO<sub>3</sub>, car elles peuvent mieux interagir entre elles et avec les additifs. L'effet d'une agitation plus longue sur les propriétés morphologiques ne semble donc pas fortement dépendre de la concentration en stéarate de sodium.

### II.1.2 Résistance à l'eau

Concernant les propriétés de résistance à l'eau, les résultats sont donnés dans le Tableau 46. En rallongeant le temps d'agitation, la valeur du Cobb reste stable, les formettes absorbent donc une quantité équivalente d'eau. Toutefois, la valeur de la pente des courbes d'analyse dynamique de pénétration de l'eau (ADP) est plus importante (en valeur absolue) montrant une cinétique d'absorption de l'eau plus élevée. Ceci peut notamment s'expliquer par une perméabilité Bendtsen plus importante pour des temps d'agitation plus longs.

Tableau 46 : Influence de l'agitation sur la perméabilité, l'absorption d'eau, la vitesse de pénétration de l'eau et l'opacité.

	Temps d'agitation	% NaSt	Perméabilité Bendtsen (cm <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Cobb <sub>60</sub> (g.m <sup>-2</sup> )	Pente des courbes d'ADP (%.s <sup>-1</sup> )	Opacité sèche (%)	Opacité humide (%)	Perte d'opacité (%)
PCC <i>in situ</i>	5 min	2,8	24,1 ± 1,0	10,7 ± 0,6	-0,24	94,3 ± 0,8	92,8 ± 0,8	1,7
	30 min		28,6 ± 1,0	11,1 ± 0,5	-0,58	93,1 ± 0,7	89,9 ± 0,6	3,4
	5 min	5	25,6 ± 1,1	10,1 ± 0,8	-0,46	94,7 ± 0,7	93,2 ± 0,3	1,6
	30 min		29,7 ± 0,8	11,2 ± 0,3	-1,47	93,3 ± 0,6	91,1 ± 0,4	2,4
Sérac LCPO	/	/	21,0 ± 1,2	16,0 ± 1,0	-0,49	93,8 ± 0,2	89,8 ± 0,3	4,3

### II.1.3 Étude des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN

L'influence du temps d'agitation sur les interactions des fibres de cellulose avec l'eau est étudiée par relaxométrie RMN (Tableau 47). Avec une agitation plus longue, une faible réduction des temps de relaxation est observée pour la concentration à 2,8 %, traduisant un caractère légèrement plus hydrophile des fibres. Pour 5 % de stéarate, les fibrilles ont un caractère moins hydrophile (augmentation de T<sub>2a</sub>), alors que les pores des fibres sont légèrement plus hydrophiles. Cela peut avoir une incidence sur la perte d'opacité des formettes en facilitant la pénétration de l'eau dans les fibres au travers des pores. D'autre part, il est constaté que les molécules d'eau sont plus présentes à la surface des fibrilles que lors d'un temps d'agitation plus court. Il est possible qu'un temps d'agitation plus long contribue à une redistribution des molécules apportant de l'hydrophobie (AKD, stéarate de calcium, stéarate de sodium) au sein des fibres de cellulose. Par ailleurs, le Chapitre VI a mis en évidence la présence de stéarate de calcium en quantité plus importante pour 5 % de stéarate de sodium introduit. Sa présence en plus grande quantité pourrait expliquer les différences de comportement pour des temps d'agitation plus longs entre les formettes à 2,8 et 5 %.

Tableau 47 : Influence du temps d'agitation sur le temps de relaxation spin-spin et l'humidité des formettes à 23°C et 50 % HR.  $W_a$  et  $W_b$  représentent les pourcentages des différentes populations d'eau à  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$ .

	Temps d'agitation	% NaSt	Humidité (%)	$T_{2a}$ (ms)	±	$W_a$ (%)	$T_{2b}$ (ms)	±	$W_b$ (%)
PCC <i>in situ</i>	5 min	2,8	4,4	0,82	0,01	91,7	15,70	0,70	8,3
	30 min		4,4	0,77	0,01	92,9	15,50	0,60	7,1
	5 min	5	4,3	0,75	0,01	92,5	16,20	0,70	7,5
	30 min		4,6	1,22	0,01	93,9	15,70	0,70	6,1
Sérac LCPO	/	/	5,4	0,83	0,01	88,3	13,30	0,40	11,7

### II.1.4 Mesure de la perte d'opacité à l'état humide

La réduction de la quantité de charges causée par une agitation plus longue a pour conséquence directe la réduction de l'opacité sèche et humide (Tableau 46). La perte d'opacité des formettes humides devient beaucoup plus importante : respectivement 3,4 et 2,4 % pour les concentrations à 2,8 et 5 %. Ce résultat est en cohérence avec un détachement de PCC *in situ* de la surface des fibres. Si les particules de PCC ne sont pas fixées sur les fibres, elles ne peuvent pas contribuer à réduire les interactions des fibres avec l'eau. La surface des fibres pourra plus facilement être mouillée, par conséquent la réfraction sera plus faible. La différence de perte d'opacité des formettes humides est plus grande pour la concentration à 2,8 % et est attribuée à une augmentation plus marquée de la densité (i. e. réduction de la porosité) comparativement à la concentration à 5 % [48].

### II.1.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécanique des formettes après un temps d'agitation plus long sont modifiées par rapport aux temps d'agitation plus courts (Tableau 48). Par exemple, les modules d'Young des formettes sont devenus légèrement plus faibles, le papier présente un comportement un peu plus plastique quelle que soit la concentration en stéarate de sodium. Toutefois, comme l'ont mis en évidence les résultats du Chapitre VI, les modules d'Young présentent de fortes variations en comparaison des valeurs de contraintes à la rupture. Les modules d'Young des formettes doivent probablement être extrêmement sensibles à la moindre variation dans les interactions entre les fibres. Concernant le comportement de la contrainte à la rupture lors d'une agitation plus longue, elle est réduite de près de 28 % pour la concentration à 2,8 % ; alors qu'à 5 %, il n'y a pas de changement significatif. Comme observé dans le Chapitre VI, à 5 % de stéarate de sodium introduit se forme du stéarate de calcium en quantité assez importante pour dégrader fortement les propriétés de résistance

mécanique des formettes. Par rapport à l'influence de l'organisation du réseau de fibres sur les propriétés de résistance mécanique, la présence de stéarate de calcium doit modifier de manière plus importante ces dernières. Ainsi, dans le cas de la concentration à 5 % de stéarate de sodium, les différences sont moins marquées. Dans le cas de la concentration à 2,8 %, il n'y a pas de stéarate de calcium en quantité suffisante et c'est l'organisation du réseau de fibres qui régit les propriétés de résistance mécanique.

Tableau 48 : Influence du temps d'agitation sur les propriétés mécaniques des formettes.

	Temps d'agitation	% NaSt	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)
PCC <i>in situ</i>	5 min	2,8	193 $\pm$ 5	963,0 $\pm$ 25,7	6,7 $\pm$ 0,9	1,6 $\pm$ 0,3
	30 min		181 $\pm$ 2	768,1 $\pm$ 48,4	4,9 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,1
	5 min	5	198 $\pm$ 4	700,1 $\pm$ 53,7	3,5 $\pm$ 0,8	0,8 $\pm$ 0,1
	30 min		195 $\pm$ 3	656,0 $\pm$ 62,2	4,3 $\pm$ 0,3	1,4 $\pm$ 0,3
Sérac LCPO	/	/	175 $\pm$ 3	950,8 $\pm$ 59,3	11,7 $\pm$ 1,1	3,3 $\pm$ 0,1

## II.1.6 Présence et organisation du stéarate de calcium

Les spectres infrarouges indiquent la présence de stéarate de calcium uniquement pour les formettes avec 5 % de stéarate de sodium (Figure 107). Pour un temps d'agitation de 30 minutes, les bandes du stéarate de calcium sont moins intenses que pour une agitation plus courte. La quantité de stéarate de calcium semble donc bien liée à la quantité de carbonate de calcium retenue (pour une concentration en stéarate de sodium donnée).

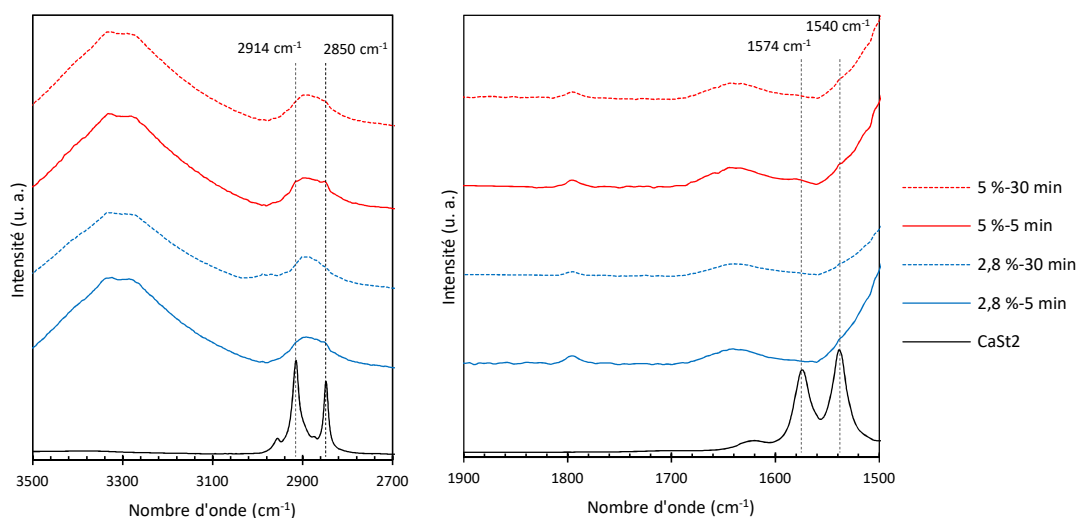


Figure 107 : Spectres infrarouges (ATR) des formettes (face feutre) agrandis entre 2700 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  (a.) et entre 1500 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  (b.). Les spectres des formettes sont normalisés sur la bande de la liaison glycosidique à 895  $\text{cm}^{-1}$ .

Cela signifie que la présence de stéarate de calcium est bien conditionnée par la concentration en stéarate de sodium introduite et non par un temps d'adsorption plus important. Les analyses SAXS confirment les analyses infrarouges : une baisse de l'intensité du pic de diffraction du stéarate de calcium s'observe pour une concentration de 5 % en stéarate de sodium et pour un temps d'agitation plus long (Figure 108). La réduction de la quantité de stéarate de calcium dans les formettes est bien corrélée à une baisse de la quantité de carbonate de calcium retenu. Ainsi, le stéarate de calcium s'adsorbe en priorité sur les particules de carbonate de calcium plus que sur les fibres. D'autre part, il n'y a pas de décalage du pic de diffraction pour une agitation plus longue. L'organisation du stéarate de calcium sur les particules reste donc la même. Une agitation plus longue ne contribue pas non plus à une réorganisation des molécules de stéarate de calcium en surface des particules. La très faible solubilité du stéarate de calcium dans l'eau (constante de solubilité de  $10^{-14,4}$  [289]) pourrait constituer une barrière thermodynamique trop importante, l'empêchant de se réorganiser une fois déposé.

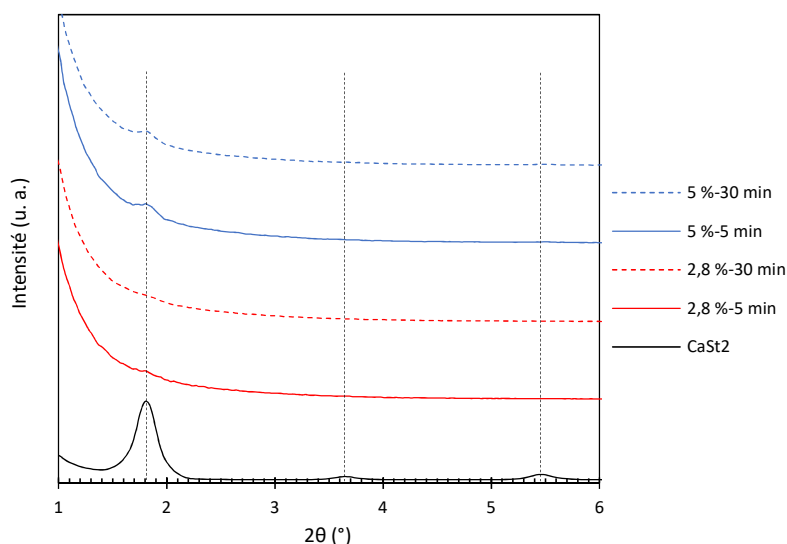


Figure 108 : Diffractogrammes des formettes aux petits angles. Les pointillés indiquent les pics caractéristiques du stéarate de calcium. Les diffractogrammes sont normalisés sur le pic de la cellulose à 22,5°.

### II.1.7 Conclusion

Les analyses effectuées ont mis en évidence qu'un temps d'agitation plus long contribue à réduire la quantité de carbonate de calcium retenu dans les formettes. Cette diminution est attribuée à un détachement des particules de PCC préalablement formées en surface des fibres. La réduction de la quantité de carbonate de calcium dans les formettes a des conséquences sur les propriétés de résistance à l'eau liquide : le Cobb et la vitesse de pénétration de l'eau dans les formettes sont plus élevées. Cela a pour résultat une augmentation de la perte d'opacité des formettes humides. Des différences entre les concentrations en stéarate de sodium à 2,8 et 5 % sont observées sur les

interactions eau-cellulose et sur les propriétés de résistance mécanique. Ces différences sont attribuées à la présence de stéarate de calcium en plus grande quantité dans les formettes à 5 %. D'autre part, les analyses de spectroscopie infrarouge et SAXS confirment une adsorption préférentielle du stéarate de calcium sur les particules de carbonate de calcium. De plus, le stéarate de calcium possède la même structure quel que soit le temps d'agitation.

En conclusion, dans les conditions de l'étude, il n'est pas nécessaire de prolonger au-delà de 5 minutes le temps d'agitation après l'ajout du stéarate de sodium.

## II.2 PCC *in situ* vs PCC conventionnel

Afin de pouvoir connaître plus précisément l'impact du PCC *in situ* sur les propriétés des formettes, il a été décidé de les comparer avec du PCC conventionnel. Dans ce contexte, le PCC conventionnel tel que celui décrit et utilisé dans le Chapitre V est introduit dans la composition des formettes. Il remplace dans les mêmes proportions le PCC produit *in situ* ; le stéarate de sodium est quant à lui, ajouté à hauteur de 2,8 % pour comparaison avec le papier de référence.

### II.2.1 Propriétés morphologiques

L'ajout de PCC conventionnel aux formettes sans stéarate augmente légèrement les valeurs de la porosité, bien que les valeurs de perméabilité Bendtsen restent très proches (Tableau 49 et Tableau 50). La rétention des fibres et charges reste meilleure avec le PCC *in situ* par rapport au PCC conventionnel (calculée à environ 84 % en ne comptant pas la présence de sel formé lors de la précipitation). Cette différence dans la valeur de rétention est en cohérence avec une quantité de charges retenues plus faibles. La rétention du carbonate de calcium dans les formettes avec le PCC *in situ* est bien meilleure que pour le PCC conventionnel, due à leur précipitation directement à la surface des fibres. Toutefois, pour les formettes sans stéarate contenant le PCC conventionnel, la rétention du dioxyde de titane est bien meilleure. L'ajout de stéarate de sodium dégrade significativement la rétention des fibres et des charges dans le cas du PCC conventionnel par comparaison au PCC *in situ*. Les quantités de carbonate de calcium et de dioxyde de titane dans les formettes deviennent alors beaucoup plus faibles. Les images MEB de la Figure 109 montrent clairement que les charges sont avant tout présentes entre les fibres dans le cas du PCC conventionnel.

Tableau 49 : Influence de la nature du PCC et de sa modification sur les propriétés morphologiques, la composition en charges des formettes et la rétention de la matière sèche.

	% NaSt	Grammage (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (μm)	Porosité (%)	Rétention (%)	Résidus à 525°C (%)	% CaCO <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>
<i>In situ</i>	0	96 ± 3	191 ± 5	66	70 ± 3	18,1	16,8	1,3
	2,8	92 ± 4	193 ± 5	68	69 ± 2	17,2	15,1	2,1
Conventionnel	0	92 ± 2	191 ± 4	68	84 ± 2	17,6	15,7	1,9
	2,8	94 ± 1	202 ± 4	69	79 ± 2	15,9	14,3	1,7
Conventionnel modifié en amont	2,8	91 ± 2	181 ± 3	66	72 ± 2	8,5	6,6	1,9
Sérac LCPO	/	94 ± 2	175 ± 3	64	82 ± 2	17,2	15,8	1,4

Dans le cas du PCC conventionnel modifié en amont, la rétention des charges est extrêmement faible. Les interactions entre les additifs, aidant à la rétention des charges, et le PCC modifié doivent être trop faibles pour permettre une bonne rétention. À contrario, le dioxyde de titane est très bien retenu. La faible quantité de charges présentes dans ces formettes conduit à une plus faible porosité que pour le PCC conventionnel.

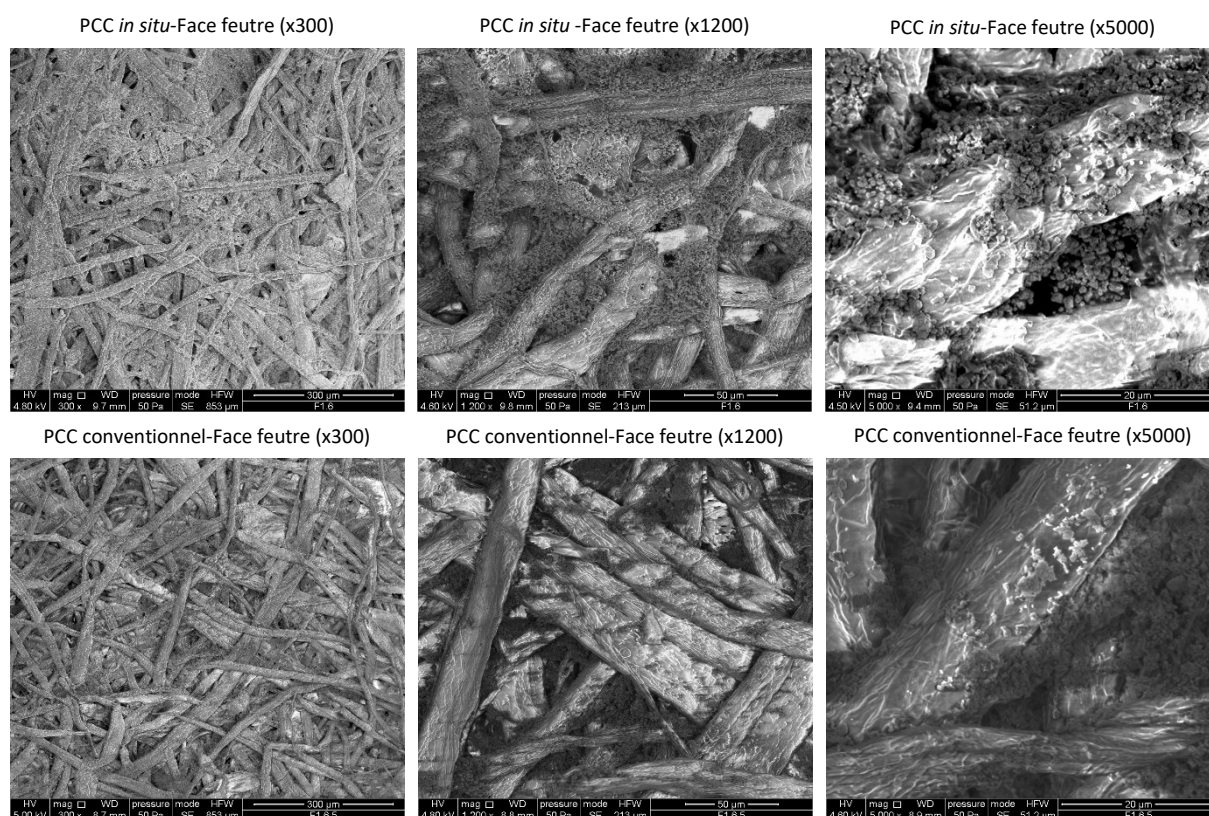


Figure 109 : Images MEB des formettes (face feutre) préparées avec le PCC *in situ* ou le PCC conventionnel en présence de 2,8 % de stéarate de sodium.

De manière générale, les formettes préparées avec le PCC *in situ*, possèdent une porosité moins importante qu'avec le PCC conventionnel, observable au MEB (Figure 109). Lors de la formation des

formettes, l'organisation structurale du papier est en partie dépendante de la formation de « floccs », des agrégats de fibres, fines, charges et particules colloïdales [150]. L'ajout d'additifs comme le PAC, l'amidon cationique et la silice colloïdale, pendant la préparation de la pâte à papier, permet de contrôler la formation de ces floccs et leur vitesse de décantation. Dans le cas du PCC *in situ*, après ajout de carbonate de sodium dans la suspension fibreuse, la formation de petits floccs est observée. La formation des floccs intervient donc avant l'ajout des additifs papetiers, ce qui n'est pas le cas avec le PCC conventionnel et va influencer la dépose des fibres sur la toile de formation. L'ajout du stéarate de sodium avec le PCC conventionnel participe également à modifier la formation des floccs en créant des interactions hydrophobes avec la chaîne grasse. La formation des formettes a une incidence par la suite sur la pénétration de l'eau et sur les propriétés mécaniques.

### II.2.2 Propriétés de résistance à l'eau

Les formettes avec le PCC conventionnel présentent les mêmes valeurs de Cobb que pour le PCC *in situ* (Tableau 50). L'absorption d'eau est réduite en présence de stéarate de sodium. Par contre, la pente des courbes d'ADP (i.e. la vitesse de pénétration de l'eau dans les formettes) est beaucoup plus élevée (en valeur absolue) : elle est attribuée à une organisation différente des fibres au sein des formettes et à une porosité un peu plus importante.

Pour les formettes avec le PCC conventionnel déjà modifié, l'absorption d'eau est équivalente à celle de formettes contenant du PCC sans stéarate. La vitesse de pénétration de l'eau est assez importante et proche de celle du PCC conventionnel sans stéarate.

Tableau 50 : Influence de la nature du PCC sur la perméabilité et les propriétés de résistance à l'eau.

	% NaSt	Perméabilité Bendtsen ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Cobb <sub>60</sub> ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Pente des courbes d'ADP ( $\% \cdot \text{s}^{-1}$ )	Opacité sèche (%)	Opacité humide (%)	Perte d'opacité (%)
<i>In situ</i>	0	26,5 ± 1,4	13,2 ± 0,7	-0,69	93,8 ± 0,8	90,1 ± 1,4	3,6
	2,8	24,1 ± 1,0	10,7 ± 0,6	-0,24	94,3 ± 0,8	92,8 ± 0,8	1,7
Conventionnel	0	23,9 ± 0,7	13,3 ± 0,4	-3,21	94,1 ± 0,4	91,0 ± 0,6	3,3
	2,8	26,2 ± 1,0	10,6 ± 0,4	-0,98	93,8 ± 0,3	91,7 ± 0,5	2,2
Conventionnel modifié en amont	2,8	25,6 ± 1,0	13,1 ± 0,4	-2,82	91,9 ± 0,3	87,5 ± 0,5	4,8
Sérac LCPO	/	21,0 ± 1,2	16,2 ± 0,4	-0,49	93,8 ± 0,2	89,8 ± 0,3	4,3

Globalement, la nature du PCC n'influence pas l'absorption d'eau, mais elle a un effet sur la cinétique de pénétration de l'eau dans les formettes.



### II.2.3 Étude des interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN

Les interactions eau-cellulose sont évaluées par relaxométrie RMN et les résultats du temps de relaxation spin-spin sont présentés dans le Tableau 51. Les temps de relaxation mesurés pour les formettes avec le PCC conventionnel, indiquent un caractère un peu moins hydrophile. En effet,  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$  présentent des valeurs plus élevées que dans le cas des PCC *in situ*. La surface du PCC conventionnel est en général de charge positive [293], son interaction avec les particules d'AKD, chargées positivement, est donc plus faible. Les particules d'AKD pourront donc plus facilement se fixer sur les fibres de cellulose que sur le PCC conventionnel par des interactions électrostatiques. L'augmentation de  $T_{2a}$  pour la formette incorporant le PCC conventionnel en présence de stéarate montre que les fibrilles de cellulose interagissent moins avec l'eau. La réduction des interactions entre l'eau et les fibres est encore plus marquée pour le PCC conventionnel modifié en amont. La faible rétention des charges doit sans doute permettre de bonnes interactions entre l'AKD et les fibres.

Tableau 51 : Temps de relaxation spin-spin et humidité des formettes à 23°C et 50 % HR.  $W_a$  et  $W_b$  représentent les pourcentages des différentes populations d'eau à  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$ .

	% NaSt	Humidité (%)	$T_{2a}$ (ms)	±	$W_a$ (%)	$T_{2b}$ (ms)	±	$W_b$ (%)
<i>In situ</i>	0	4,3	0,78	0,01	91,1	14,20	0,60	8,9
	2,8	4,4	0,82	0,01	91,7	15,70	0,70	8,3
Conventionnel	0	4,6	0,91	0,01	93,0	16,10	0,70	7,0
	2,8	4,6	1,02	0,01	93,0	16,10	0,70	7,0
Conventionnel modifié en amont	2,8	5,1	0,89	0,01	92,8	16,50	0,70	7,2
Sérac LCPO	/	5,4	0,83	0,01	88,3	13,30	0,40	11,7

Les différences d'interactions de l'AKD avec le PCC *in situ* et conventionnel se traduisent par des différences dans les temps de relaxation avec une incidence sur l'hydrophilie des fibres. La relaxométrie RMN montre que les interactions à l'eau mesurées à l'échelle macroscopique diffèrent de celles mesurées à plus petite échelle. Malgré des temps de relaxation plus importants pour les formettes contenant le PCC conventionnel, les propriétés d'absorption d'eau et d'opacité sont similaires à celles des formettes préparées avec le PCC *in situ*. Pour des compositions très proches, ces propriétés sont avant tout dépendantes de l'organisation sur réseau fibreux, de la quantité de charges dans les formettes et de la présence de stéarate de sodium.

### II.2.4 Mesure de la perte d'opacité à l'état humide

Les mesures d'opacité sèche sont très proches entre les différentes formettes. Seul la formette avec le PCC conventionnel modifié en amont possède une opacité sèche un peu plus faible. Compte-tenu de la quantité de charges retenues dans cette formette, l'opacité sèche n'est pas réduite de manière conséquente par rapport aux autres formettes. Cette faible variation est sans doute expliquée par une bonne rétention du dioxyde de titane qui apporte beaucoup d'opacité. Toutefois, la perte d'opacité des formettes à l'état humide reste élevée, encore plus que celle du Sérac LCPO.

Concernant le PCC conventionnel, pour lequel le stéarate de sodium est ajouté pendant la préparation des formettes, la perte d'opacité humide est plus faible que sans stéarate. De manière générale, les valeurs obtenues pour le PCC conventionnel sont très proches de celle des formettes avec le PCC *in situ*. La quantité moindre de charges dans les formettes n'a pas d'effet négatif marqué. Il est possible que la plus petite taille et la morphologie différente du PCC conventionnel par rapport au PCC *in situ* entraînent une meilleure opacité [281]. La substitution du PCC *in situ* par le PCC conventionnel est donc tout à fait envisageable si l'on ne compare que les pertes d'opacité des formettes à l'état humide.

### II.2.5 Propriétés mécaniques

La comparaison des propriétés mécaniques entre les différents PCC sans ajout de stéarate montre une légère augmentation du module d'Young et une augmentation plus marquée de la contrainte à la rupture avec le PCC conventionnel. Les valeurs de déformation à la rupture sont équivalentes. Le PCC conventionnel apporte une amélioration de la résistance mécanique et une plus grande rigidité au papier par rapport au PCC *in situ*. Ce résultat est cohérent avec les travaux de Ryu (2008) et Kumar (2009) qui ont mis en évidence une réduction de la résistance mécanique des papiers contenant du PCC *in situ* par rapport au PCC conventionnel [164,294]. Kumar suggère que la précipitation du PCC en surface des fibres conduit à de mauvaises interactions entre elles [164]. À l'opposé, Mohamadzadeh-Saghavaz (2014) observe de meilleures propriétés mécaniques avec le PCC *in situ* qu'il attribue à une distribution plus uniforme des particules de PCC sur les microfibrilles de cellulose [166]. La différence de propriétés mécaniques entre ces résultats est certainement liée aux procédés de précipitation des particules de PCC qui sont différents, aux différences propres entre les fibres de cellulose et les microfibrilles (surface spécifique, taille...), mais aussi aux pâtes de cellulose utilisées. En effet, Kumar a par exemple montré une réduction de la résistance mécanique plus marquée dans le cas des fibres de feuillus que pour la bagasse suite à la précipitation de PCC [164].

Toutefois, dans notre cas, après ajout de stéarate de sodium au PCC conventionnel, il y a une forte réduction du module d'Young (-44 %) et de la contrainte à la rupture (-42 %) en opposition au

comportement observé pour le PCC *in situ*. Cette différence pourrait être due à une organisation différente des fibres dans les formettes ou à la présence de stéarate de calcium. De plus, la PAE, utilisée pour renforcer les propriétés mécaniques des papiers, est un polyélectrolyte de charge positive. Les différences de charge de surface entre le PCC conventionnel (positif) et le PCC *in situ* (négatif) pourraient également influencer les interactions avec la PAE.

Tableau 52 : Influence de la nature du PCC sur les propriétés mécaniques des formettes.

	% NaSt	Épaisseur (µm)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)
<i>In situ</i>	0	191 ± 5	823,7 ± 75,6	4,9 ± 2,4	1,8 ± 0,5
	2,8	193 ± 5	963,0 ± 25,7	6,7 ± 0,9	1,6 ± 0,3
Conventionnel	0	191 ± 4	945,6 ± 22,0	7,4 ± 0,9	1,5 ± 0,3
	2,8	202 ± 4	529,5 ± 75,0	4,3 ± 0,4	1,1 ± 0,4
Conventionnel modifié en amont	2,8	181 ± 3	717,5 ± 43,9	9,0 ± 0,5	2,6 ± 0,2
Sérac LCPO	/	175 ± 3	950,8 ± 59,3	11,7 ± 1,1	3,3 ± 0,1

Quand le PCC conventionnel est modifié en amont, il est observé une réduction drastique de la quantité de charges ainsi qu'une réduction de la porosité (Tableau 49). Les interactions entre les fibres sont donc plus importantes, ce qui contribue à augmenter le module d'Young et la contrainte à la rupture. Cette augmentation de la résistance mécanique conduit également à une déformation plus importante.

## II.2.6 Présence et organisation de stéarate de calcium

Pour savoir si la diminution des propriétés de résistance mécanique est due à la présence de stéarate de calcium dans le cas du PCC conventionnel, une analyse par spectroscopie infrarouge est réalisée (Figure 110). Celle-ci ne montre aucune des bandes caractéristiques du stéarate de calcium. Une analyse SAXS a également été réalisée sur les formettes avec le PCC *in situ* et conventionnel modifié par le stéarate de sodium pendant la préparation des formettes (Figure 111). Si du stéarate de calcium se forme et qu'il précipite en quantité suffisante sur les particules de carbonate de calcium, la technique SAXS sera plus sensible que la spectroscopie infrarouge pour la détection de ce composé. Cependant, aucun pic de diffraction n'est relevé sur les diffractogrammes, attestant qu'il n'y a pas de stéarate de calcium précipité. La perte des propriétés mécaniques peut donc être attribuée principalement à une organisation différente des fibres dans les formettes.

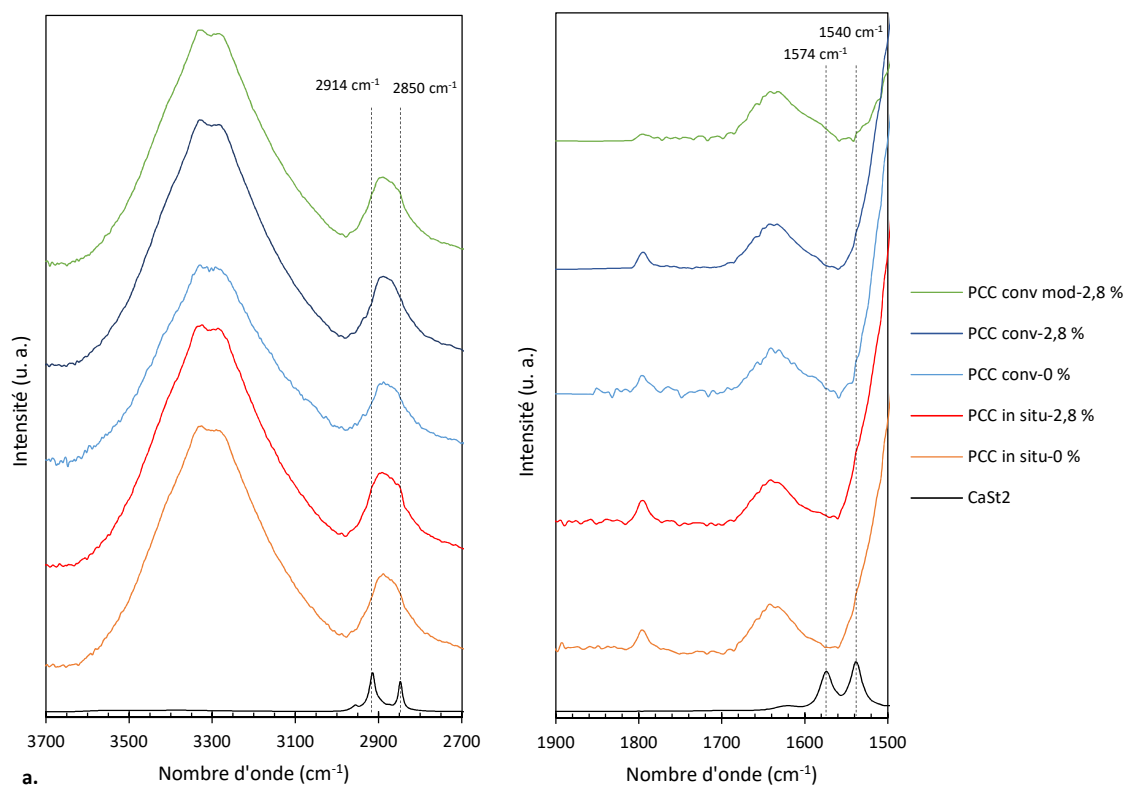


Figure 110 : Spectres infrarouges (ATR) des formettes (face feutre) agrandis entre 2700 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  (a.) et entre 1500 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  (b.). Les spectres des formettes sont normalisés sur la bande de la liaison glycosidique à 895  $\text{cm}^{-1}$ .

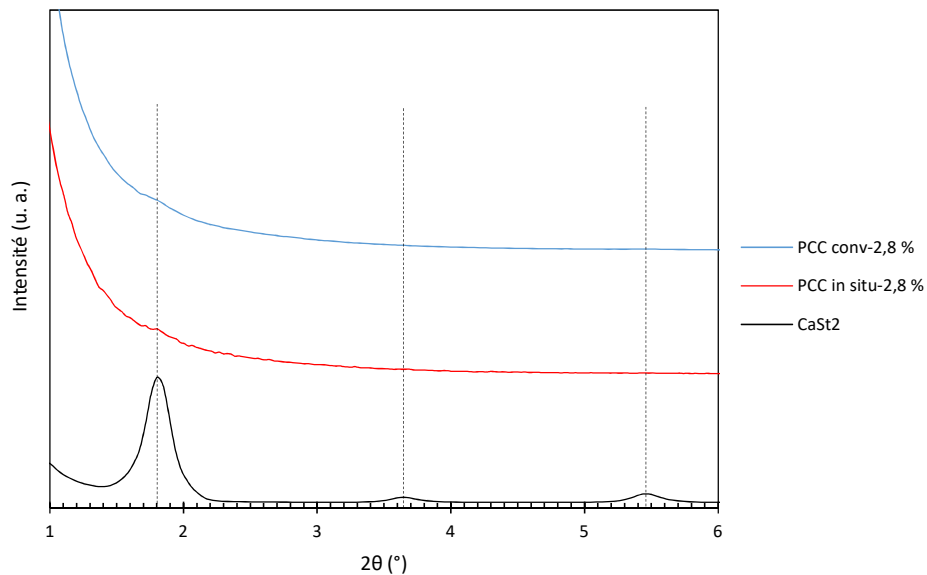


Figure 111 : Diffractogrammes des formettes aux petits angles. Les pointillés indiquent les pics caractéristiques du stéarate de calcium. Les diffractogrammes sont normalisés sur le pic de la cellulose à 22,5°.

## II.2.7 Conclusion

De manière générale, les caractéristiques morphologiques des formettes obtenues avec le PCC conventionnel sont très proches de celles des formettes préparées avec le PCC *in situ* et ayant eu une

agitation plus longue (voir la partie II.1 « Influence du temps d'agitation après ajout du stéarate de sodium » p 213). Ainsi, la quantité de carbonate de calcium retenue est un peu plus faible, la porosité un peu plus importante et la perméabilité également. Les observations MEB ont montré que l'ajout de PCC conventionnel ne conduisait pas tout à fait à la même organisation des fibres dans les formettes par comparaison au PCC *in situ*. La modification en amont du PCC conventionnel conduit à leur très mauvaise rétention et à des formettes plus denses. Ces résultats apportent des informations complémentaires pour confirmer que la rétention du PCC *in situ* dans les papiers est avant tout due à leur fixation à la surface des fibres de cellulose. La mesure d'absorption d'eau des formettes montre un comportement identique à celui du PCC *in situ*. Cependant, les cinétiques de pénétration de l'eau et la perte d'opacité à l'état humide sont plus élevées. D'autre part, la mesure des propriétés mécaniques a montré des comportements différents entre les deux types de PCC probablement dus à l'organisation des fibres dans les formettes. Ainsi, dans le cas du PCC conventionnel, l'ajout de stéarate de sodium conduit à une dégradation du module d'Young et de la contrainte à la rupture. Ce comportement est à l'opposé de celui observé pour le PCC *in situ*.

Cette étude montre donc qu'une substitution du PCC *in situ* par le PCC conventionnel pourrait être réalisée mais avec une rétention en PCC moindre, une perte d'opacité un peu plus élevée et une résistance mécanique légèrement plus faible.

### II.3 Influence de la concentration des additifs lors de leur ajout

Pour une mise à l'échelle industrielle du procédé d'hybridation, il faut tenir compte de l'utilisation d'un procédé en batch, en amont d'une production sur la machine à papier qui est un procédé en continu. Dans la papeterie Zuber Rieder, un procédé batch est en général utilisé après l'étape de raffinage pour mélanger ensemble, dans le cuvier pilote, les flux de pâtes et ajouter des colorants. Cette étape de mélange est suffisamment rapide pour ne pas influencer de manière excessive le débit de pâte envoyée sur la machine ; principalement en début de production où la consommation de pâte est la plus importante. D'autre part, le passage d'un procédé batch à continu est aussi facilité par des cuves intermédiaires entre le cuvier pilote et la machine, permettant de « tamponner » et d'adapter le flux de matière (cuvier gouverneur...).

Au laboratoire, les concentrations des solutions mères de carbonate de sodium ( $19,3 \text{ g.L}^{-1}$ ) et de stéarate de sodium ( $1,08 \text{ g.L}^{-1}$ ) ont été choisies dans le souci de manipuler plus facilement des volumes de quelques millilitres. En utilisant ces mêmes concentrations à l'échelle industrielle, les volumes qui seraient ajoutés seraient de l'ordre de plusieurs mètres cubes. Comme la manipulation de tels volumes est difficile à l'échelle pilote, les additifs seront ajoutés sous une forme

plus concentrée. Ceci permet de travailler avec une quantité de pâte plus importante dans un même volume et d'accélérer l'ajout des additifs. Enfin, pour pouvoir ajouter la solution de stéarate de sodium, il est nécessaire de la chauffer. Chauffer plusieurs mètres cubes d'eau consomme beaucoup d'énergie et demande beaucoup de temps.

### II.3.1 Propriétés morphologiques des formettes

Au laboratoire, le carbonate de sodium a donc été ajouté à la suspension fibreuse soit sous forme solide, soit à une concentration de 300 g.L<sup>-1</sup>, proche de sa limite de solubilité dans l'eau à 25°C (307 g.L<sup>-1</sup> [295]). Concernant le stéarate de sodium, celui-ci est ajouté à une concentration dix fois supérieure à la concentration initialement utilisée. Pour les différentes conditions, les principales propriétés morphologiques des formettes sont détaillées dans le Tableau 53.

Tableau 53 : Influence de la concentration des additifs sur les propriétés morphologiques, la composition en charges des formettes et la rétention de la matière sèche. \*Formette préparée avec 19,3 g.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 1,08 g.L<sup>-1</sup> de NaSt.

Modification	Concentration additif	% NaSt	Grammage (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (μm)	Porosité (%)	Rétention (%)	Résidus à 525°C (%)	% CaCO <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>
/	/*	2,8	92 ± 4	193 ± 5	68	69 ± 2	17,2	15,1	2,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300 g.L <sup>-1</sup>	2,8	85 ± 2	184 ± 4	69	67 ± 2	16,4	15,0	1,4
	Solide	2,8	86 ± 2	192 ± 4	70	60 ± 1	16,0	14,2	1,8
NaSt	10,7 g.L <sup>-1</sup>	2,8	92 ± 2	201 ± 3	69	69 ± 1	16,1	15,3	0,8
Sérac LCPO	/	/	94 ± 2	175 ± 3	64	82 ± 2	17,2	15,8	1,4

- Modification lors de l'ajout du carbonate de sodium

La modification de la concentration en carbonate de sodium influence fortement le taux de charges. En comparaison avec la formette sans modification, l'ajout d'une solution mère plus concentrée, ne permet pas de retenir autant de dioxyde de titane. La quantité de carbonate de calcium dans les fibres reste identique à la formette sans modification. L'ajout de carbonate de sodium sous forme solide réduit quant à elle, la quantité de charges. Le carbonate de calcium est moins retenu dans les formettes ce qui dégrade fortement la valeur de la rétention.

Le carbonate de sodium ajouté permet la formation et la précipitation du PCC en présence de chlorure de calcium. Par conséquent, il influence la morphologie des particules obtenues. Les images MEB de la Figure 112 montrent des différences entre les deux formettes présentées. Un ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sous forme solide donne des fibres qui sont moins bien recouvertes par les particules de PCC. D'autre part, une grande majorité de ces dernières reste dans les formettes sous forme d'agrégats. Les particules

composant ces agrégats sont également plus grosses que dans le cas d'un ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sous forme diluée. Les particules les plus grosses ont une taille d'environ 2 à 3  $\mu\text{m}$ , soit à peu près deux fois supérieures à celles obtenues avec la solution la plus diluée (environ 1,5  $\mu\text{m}$ ). Au laboratoire, il a été observé lors de la préparation des solutions mères de carbonate de sodium que le solide ne se dissout pas directement dans l'eau. Sa solubilisation nécessite une forte agitation pendant quelques minutes. Quand le carbonate de sodium est ajouté à la pâte sous forme solide, la disponibilité des ions carbonates dans le milieu n'est donc pas aussi rapide qu'un ajout sous forme diluée. Dans ces conditions, la formation d'agrégats et de grosses particules est favorisée : les ions carbonates, qui se solubilisent petit à petit, réagissent à proximité des particules de carbonate de sodium.

L'ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à des concentrations plus élevées conduit à un changement dans la structure interne des formettes. La porosité devient un peu plus importante, tout comme la perméabilité Bendtsen (Tableau 54). En reprenant les différences précédemment observées entre le PCC conventionnel par rapport au PCC *in situ*, l'ajout du carbonate de sodium va modifier la formation des floccs lors de son introduction. Plus la concentration en carbonate de sodium sera importante, plus les floccs qui se formeront seront gros et conduiront à des formettes de porosité importante.

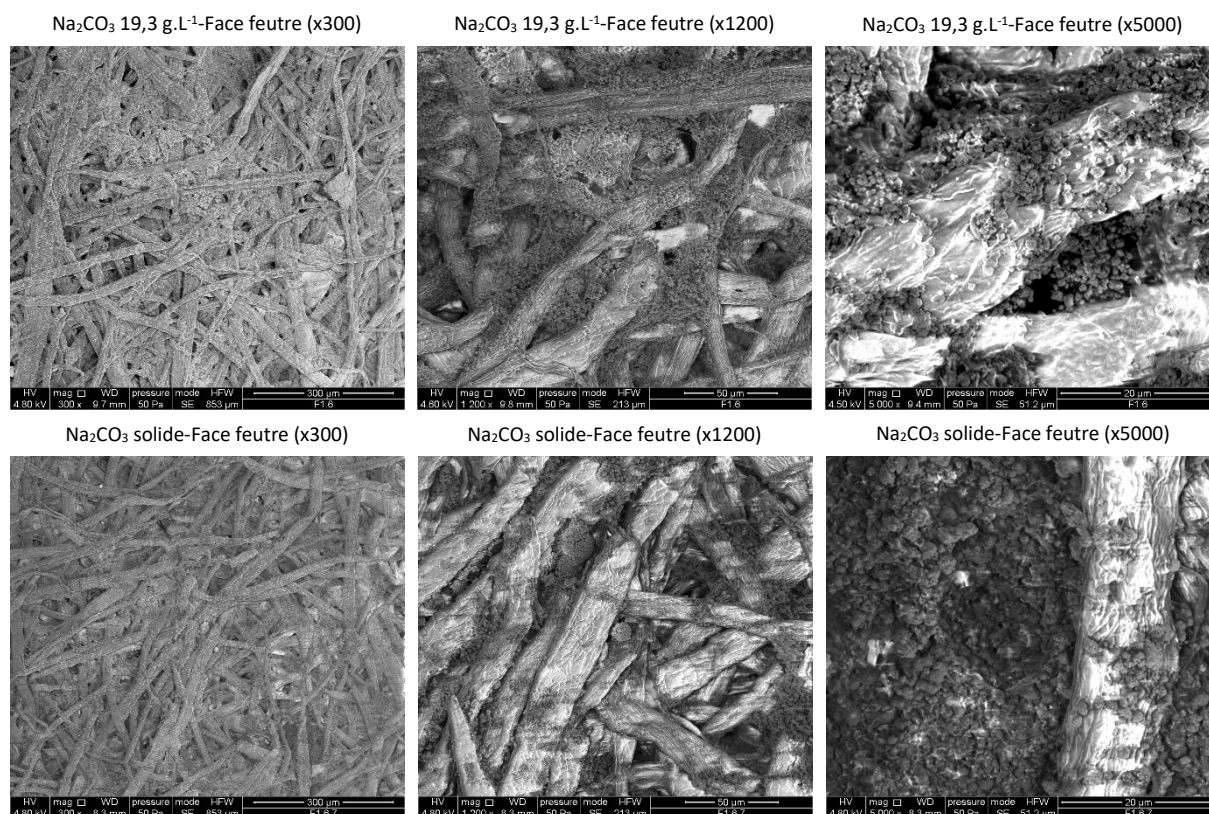


Figure 112 : Images MEB des faces feutres des formettes préparées avec du carbonate de sodium dilué à 19,3 g.L<sup>-1</sup> et sous forme solide.

- Modification lors de l'ajout du stéarate de sodium

Dans le cas de la préparation de formettes avec une solution mère de stéarate de sodium plus concentrée, les effets sur la morphologie des formettes sont similaires au cas de la solution à  $300 \text{ g.L}^{-1}$  de carbonate de sodium. La principale différence entre les deux réside dans la quantité de dioxyde de titane retenue qui est presque deux fois moindre pour  $10,7 \text{ g.L}^{-1}$  de stéarate de sodium. Le Chapitre VI a montré que la concentration en stéarate de sodium dans la suspension fibreuse avait une influence sur la quantité de dioxyde de titane retenue. Ici, la concentration en stéarate de sodium reste la même, cependant, sa dispersion dans le milieu pourrait expliquer les différences observées.

Le stéarate de sodium est une molécule amphiphile, il appartient à la catégorie des tensioactifs ioniques. Deux constantes sont généralement associées à cette catégorie de tensioactif : la concentration micellaire critique (c.m.c.) et la température de Krafft. La concentration micellaire critique représente la concentration minimale en tensioactif permettant la formation de micelles. La température de Krafft est définie comme la température minimale permettant la formation de micelles. Généralement, à la température de Krafft, la concentration minimale de solubilisation du tensioactif correspond à la c.m.c.. Pour le stéarate de sodium, sa c.m.c. est de  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $80^\circ\text{C}$  [296] (température de préparation des solutions) et sa température de Krafft est proche de  $67^\circ\text{C}$  [296].

Pour l'utilisation des solutions de stéarate de sodium, ces dernières sont chauffées à  $80^\circ\text{C}$ , soit au-dessus de la température de Krafft. La solution la plus diluée, possède une concentration de  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , inférieure à la c.m.c. ; la solution la plus concentrée, possède une concentration de  $35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , supérieure à la c.m.c..

Quand la solution mère de stéarate de sodium est ajoutée au goutte-à-goutte à la suspension fibreuse, les effets de la température et de la concentration s'opposent dans les premières minutes. D'une part, les gouttes qui tombent dans le milieu prennent la température de la suspension fibreuse (température ambiante). Cette température est inférieure à la température de Krafft, le stéarate de sodium peut former des précipités. D'autre part, la concentration finale de l'additif dans le milieu est d'environ

$31,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est-à-dire bien inférieure à sa limite de solubilité dans l'eau ( $< 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  [296]).

Le stéarate de sodium peut donc complètement se solubiliser dans la suspension fibreuse. Dans ces conditions, il est donc attendu que la solution la moins concentrée sera celle qui pourra le plus facilement se disperser ; l'effet d'une chute de la température sera moins marquée. Si la concentration est plus élevée, il y a une plus forte possibilité de formation de gros agrégats, qui se solubilisent moins rapidement.



L'effet de la concentration en stéarate de sodium dans la solution mère est intéressant à considérer dans notre étude en comparaison des travaux effectués dans la littérature. Dans de très nombreux articles, la modification des particules de carbonate de calcium se déroule à des concentrations supérieures à la c.m.c. du stéarate de sodium et à des températures élevées pour solubiliser le stéarate de sodium [112]. Les mécanismes d'adsorption des molécules de stéarate sur les particules de carbonate de calcium pourraient donc être différents.

### II.3.2 Résistance à l'eau liquide, perte d'opacité à l'état humide et interactions eau-cellulose

L'évaluation de la résistance à l'eau liquide est notamment réalisée par mesure du Cobb et de la pénétration dynamique de l'eau dans les formettes (Tableau 54).

Tableau 54 : Influence de la concentration des additifs sur la perméabilité et les propriétés de résistance à l'eau.  
\*Formette préparée avec 19,3 g.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 1,08 g.L<sup>-1</sup> de NaSt.

Modification	Concentration additif	% NaSt	Perméabilité Bendtsen (cm <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Cobb <sub>60</sub> (g.m <sup>-2</sup> )	Pente des courbes d'ADP (%.s <sup>-1</sup> )	Opacité sèche (%)	Opacité humide (%)	Perte d'opacité (%)
/	/*	2,8	24,1 ± 1,0	10,7 ± 0,6	-0,24	94,3 ± 0,8	92,8 ± 0,8	1,7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300 g.L <sup>-1</sup>	2,8	30,7 ± 0,3	10,0 ± 0,5	-0,73	92,1 ± 0,5	90,7 ± 0,3	1,5
	Solide	2,8	30,7 ± 0,3	11,8 ± 0,2	-0,42	92,7 ± 0,3	89,3 ± 0,6	3,7
NaSt	10,7 g.L <sup>-1</sup>	2,8	29,7 ± 0,3	11,6 ± 0,5	-0,68	92,9 ± 0,3	90,0 ± 0,4	3,1
Sérac LCPO	/	/	21,0 ± 1,2	16,2 ± 0,4	-0,49	93,8 ± 0,2	89,8 ± 0,3	4,3

- Modification lors de l'ajout du carbonate de sodium

Quand le carbonate de sodium est en solution, il n'y a pas de modification de l'absorption d'eau. Cependant, il est constaté que la valeur des pentes des courbes d'ADP devient plus grande (en valeur absolue) pour la solution la plus concentrée. La cinétique d'absorption d'eau est trois fois plus rapide avec une concentration à 300 g.L<sup>-1</sup>. Dans ces conditions, la perméabilité Bendtsen et la porosité présentent des valeurs plus importantes, ce qui peut faciliter la pénétration de l'eau dans la formette.

Dans le cas d'un ajout sous forme solide, la valeur du Cobb est plus importante, bien que la vitesse de pénétration soit moindre que pour la solution à 300 g.L<sup>-1</sup>. D'après les observations précédentes, l'ajout de carbonate de sodium solide conduit à la formation de particules de carbonate de calcium plus grosses et moins présentes à la surface des fibres. D'autre part, la porosité étant plus grande, il y a plus d'espace libre pour absorber l'eau. Les pertes d'opacité à l'état humide concordent avec le Cobb et la quantité de carbonate de calcium retenu. La vitesse de pénétration de l'eau dans le papier dans les

premières secondes est fortement dépendante de l'organisation des fibres et des charges dans le papier. L'ajout des additifs sous forme plus concentrée ayant modifié le réseau de fibres, il est normal que la vitesse de pénétration de l'eau en soit également modifiée.

Concernant la mesure des temps de relaxation par relaxométrie RMN, il n'y a pas de différences très marquées (Tableau 55). Pour les formettes préparées par ajout de solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , le temps de relaxation  $T_{2a}$  de la population d'eau en surface des fibrilles de cellulose augmente quand la concentration en carbonate devient importante. Les fibrilles de cellulose présentent donc un comportement moins hydrophile. Le temps  $T_{2b}$ , associé aux pores des fibres, ne change pas. En revanche, un ajout de carbonate de sodium solide conduit à l'obtention de fibres possédant un comportement plus hydrophile avec des temps de relaxation plus courts. Ici, les interactions eau-cellulose mesurées par relaxométrie RMN sont en corrélation avec la résistance à l'eau des formettes relevée dans le Tableau 54 (valeurs de Cobb).

Tableau 55 : Temps de relaxation spin-spin et humidité des formettes à 23°C et 50 % HR.  
 $W_a$  et  $W_b$  représentent les pourcentages des différentes populations d'eau à  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$ .  
 \*Formette préparée avec  $19,3 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $1,08 \text{ g.L}^{-1}$  de NaSt.

Modification	Concentration additif	% NaSt	Humidité (%)	$T_{2a}$ (ms)	$\pm$	$W_a$ (%)	$T_{2b}$ (ms)	$\pm$	$W_b$ (%)
/	/*	2,8	4,4	0,82	0,01	91,7	15,70	0,70	8,3
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	300 $\text{g.L}^{-1}$	2,8	4,4	0,88	0,01	92,9	15,70	0,60	7,1
	Solide	2,8	4,4	0,74	0,01	91,9	14,80	0,50	8,1
NaSt	10,7 $\text{g.L}^{-1}$	2,8	4,5	0,86	0,01	92,4	15,40	0,60	7,6
Sérac LCPO	/	/	5,4	0,83	0,01	88,3	13,30	0,40	11,7

- Modification lors de l'ajout du stéarate de sodium

Les formettes préparées avec une solution de stéarate de sodium à  $10,7 \text{ g.L}^{-1}$  présentent une valeur de Cobb un peu plus élevée que la formette préparée avec une concentration plus faible (Tableau 54). La pente des courbes d'ADP montre une cinétique de pénétration de l'eau liquide similaire au cas de la solution de carbonate de sodium à  $300 \text{ g.L}^{-1}$ . La quantité de carbonate de calcium retenue est la même tout comme la porosité et la perméabilité Bendtsen : l'organisation structurelle du papier doit probablement être assez semblable pour justifier d'une même cinétique de pénétration de l'eau.

Cependant, une forte différence est constatée sur la perte d'opacité de la formette humide par rapport à une formette préparée avec une solution moins concentrée en stéarate de sodium. Cette perte d'opacité plus élevée peut s'expliquer par un Cobb plus faible et aussi par une rétention beaucoup moins importante de  $\text{TiO}_2$  dans les formettes en accord avec les données du Tableau 54.

Les mesures de temps de relaxation, de distribution des molécules d'eau entre les fibrilles et les pores des fibres présentent des valeurs extrêmement proches de celles de la formette préparée avec une concentration en stéarate de sodium plus faible (Tableau 55). Par conséquent, les interactions directes entre les molécules d'eau et les fibres de cellulose sont les mêmes. Les différences constatées sur la résistance à l'eau sont donc attribuées avant tout à une organisation structurale différente des formettes.

### II.3.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des formettes ont été évaluées pour déterminer l'influence de la concentration des additifs (Tableau 56). Globalement, l'ajout d'additifs sous forme plus concentrée dégrade la contrainte à la rupture et conduit à une réduction du module d'Young et de la déformation. Les formettes sont donc plus fragiles.

Tableau 56 : Influence de la concentration des additifs sur les propriétés mécaniques des formettes.  
\*Formette préparée avec 19,3 g.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 1,08 g.L<sup>-1</sup> de NaSt.

Modification	Concentration additif	% NaSt	Épaisseur (µm)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)
/	/*	2,8	193 ± 5	963,0 ± 25,7	6,7 ± 0,9	1,6 ± 0,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300 g.L <sup>-1</sup>	2,8	184 ± 4	554,7 ± 46,2	2,8 ± 0,3	0,8 ± 0,1
	Solide	2,8	192 ± 4	596,2 ± 50,0	3,8 ± 0,3	0,9 ± 0,2
NaSt	10,7 g.L <sup>-1</sup>	2,8	201 ± 3	651,0 ± 50,6	4,2 ± 0,4	1,2 ± 0,4
Sérac LCPO	/	/	175 ± 3	950,8 ± 59,3	11,7 ± 1,1	3,3 ± 0,1

- Modification lors de l'ajout du carbonate de sodium

L'ajout de carbonate de sodium à une concentration de 300 g.L<sup>-1</sup> ou sous forme solide réduit le module d'Young d'environ 40 %, conduisant à des formettes ayant un comportement plus plastique. La contrainte à la rupture est fortement réduite de 58 % et 37 %, respectivement pour les formettes préparées avec du carbonate de sodium à 300 g.L<sup>-1</sup> et sous forme solide. La dégradation de la contrainte à la rupture s'accompagne d'une déformation près de deux fois plus faible que pour la formette préparée avec une concentration à 19,3 g.L<sup>-1</sup>.

- Modification lors de l'ajout du stéarate de sodium

Les propriétés de résistance mécanique des formettes sont très proches des propriétés obtenues avec l'ajout de carbonate de sodium sous forme solide. Le module d'Young est du même ordre de grandeur, tout comme la déformation à la rupture. La contrainte à la rupture se trouve réduite de

37 % en comparaison avec la formette préparée avec une concentration de  $10,7 \text{ g.L}^{-1}$  de stéarate de sodium. La similarité du comportement de ces formettes soumises au test de traction mécanique semble indiquer des interactions semblables entre les fibres.

### II.3.4 Présence et organisation du stéarate de calcium

Les analyses spectroscopiques infrarouge et SAXS présentées en Figure 113 et Figure 114 permettent de déterminer si du stéarate de calcium est formé et de surcroît, sous une forme cristalline.

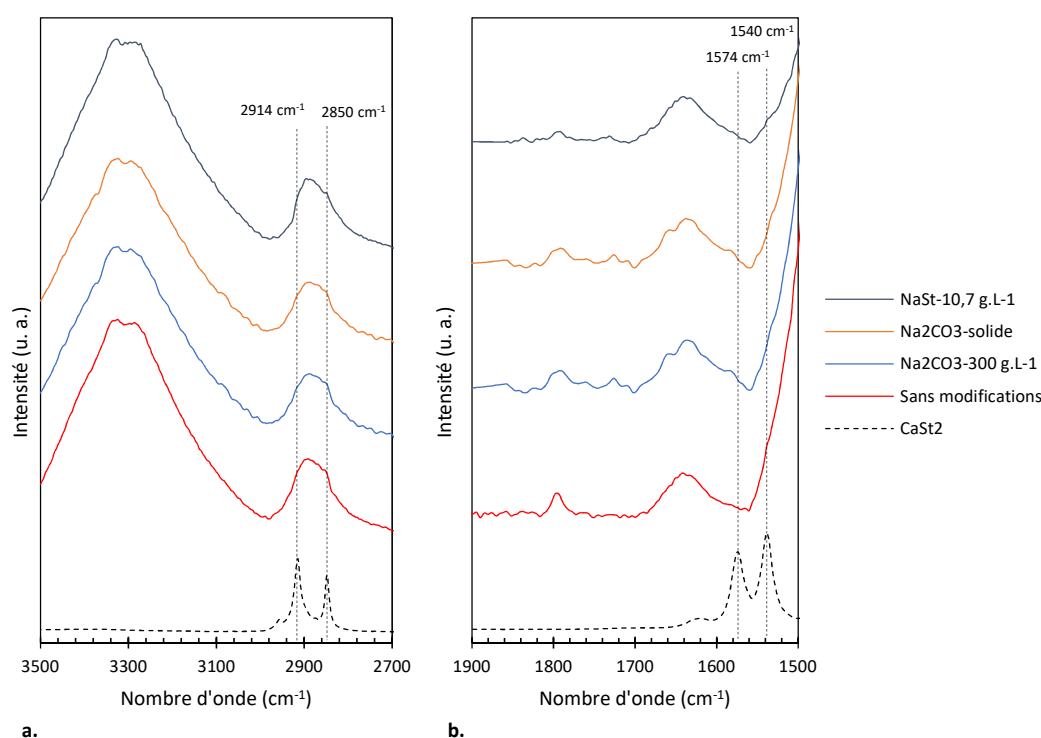


Figure 113 : Spectres infrarouges (ATR) des formettes (face feutre) agrandis entre  $2700$  et  $3500 \text{ cm}^{-1}$  (a.) et entre  $1500$  et  $1850 \text{ cm}^{-1}$  (b.). Les spectres des formettes sont normalisés sur la bande de la liaison glycosidique à  $895 \text{ cm}^{-1}$ . La formette sans modifications est préparée avec  $19,3 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $1,08 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{NaSt}$ .

Il n'y a que pour la solution de stéarate de sodium plus concentrée que de très légers épaulements, correspondant au stéarate de calcium, sont visibles sur les spectres infrarouges à  $1540$  et  $2850 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 113). Le diffractogramme de la Figure 114 peut confirmer la présence de stéarate de calcium précipité par un léger épaulement à  $1,8^\circ$ . Les propriétés mécaniques mesurées dans le cas des solutions de carbonate sont donc avant tout liées à une organisation différente des fibres et aux interactions entre les fibres et la PAE. Dans le cas d'un ajout de stéarate de sodium plus concentré, un potentiel effet lubrifiant du stéarate de calcium peut participer à dégrader la résistance mécanique des formettes [297].

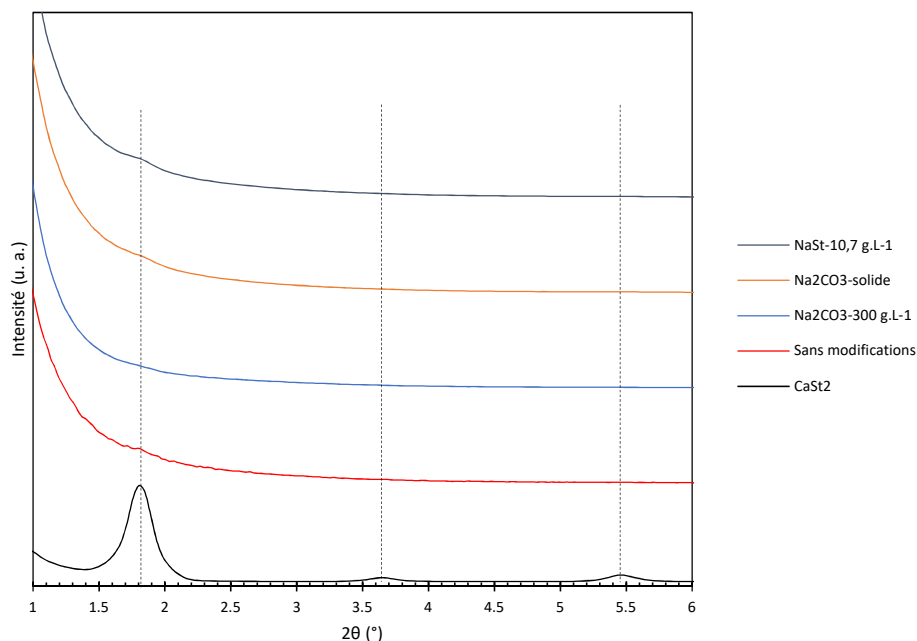


Figure 114 : Diffractogrammes des formettes aux petits angles. Les pointillés indiquent les pics caractéristiques du stéarate de calcium. Les diffractogrammes sont normalisés sur le pic de la cellulose à 22,5°. La formette sans modifications est préparée avec 19,3 g.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 1,08 g.L<sup>-1</sup> de NaSt.

### II.3.5 Conclusion

De manière générale, augmenter la concentration d'ajout du carbonate et du stéarate de sodium conduira à une réduction de la quantité de charges retenues, qui sera encore plus marquée pour le dioxyde de titane dans le cas de la solution de stéarate à 10,7 g.L<sup>-1</sup>. D'autre part, une légère augmentation de la porosité, de la perméabilité et les observations MEB montrent une organisation différente dans les formettes. Un ajout d'additifs sous forme plus concentrée doit sans doute influencer la formation de floccs et donc la dépose des fibres sur la toile de formation. Les valeurs de Cobb mesurées sont un peu plus élevées dans le cas d'un ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solide ou de stéarate de sodium à 10,7 g.L<sup>-1</sup>. La cinétique de pénétration de l'eau dans les formettes ainsi que la perte d'opacité humide sont affectées par les concentration des additifs utilisés. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la solution de carbonate de sodium à 300 g.L<sup>-1</sup>. Les mesures des propriétés de résistance mécanique montrent des formettes plus rigides, moins déformables, ainsi qu'une réduction de la contrainte à la rupture.

Pour une mise à l'échelle industrielle, il faudrait donc privilégier l'utilisation d'une solution de carbonate de sodium à 300 g.L<sup>-1</sup>, plutôt qu'un ajout sous forme solide. Par contre, l'utilisation d'une solution très concentrée en stéarate de sodium est à éviter puisque la perte d'opacité trop élevée à l'état humide et la très faible quantité de dioxyde de titane retenue ne permettraient pas d'obtenir un papier valorisable par le partenaire industriel.

## II.4 Substitution du stéarate de sodium par du stéarate de potassium

D'après les résultats obtenus précédemment, une augmentation de la concentration en stéarate de sodium conduit à une dégradation des propriétés de résistance à l'eau (absorption d'eau et perte d'opacité à l'état humide), ainsi qu'à une mauvaise rétention en dioxyde de titane. Lors de l'ajout de la solution de stéarate de sodium à  $10,7 \text{ g.L}^{-1}$  au mélange de fibres et de charges, la formation de petits agrégats a été observée. Ceux-ci peuvent être causés par une mauvaise dispersion du stéarate de sodium dans l'eau, ne conduisant qu'à une solubilisation partielle au moment de son ajout.

Afin de limiter la formation d'agrégats, il est possible de substituer le stéarate de sodium par un sel plus soluble dans l'eau : le stéarate de potassium, dont la température de Krafft est plus basse et la c.m.c. plus élevée (Tableau 57).

Tableau 57 : Propriétés physico-chimiques de l'acide stéarique et de ses sels de sodium et potassium.  
\*non trouvé dans la littérature.

	Acide Stéarique (HSt)	Stéarate de sodium (NaSt)	Stéarate de potassium (KSt)
Formule brute	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{K}^+$
Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	284,48	306,48	322,57
Solubilité dans l'eau à $25^\circ\text{C}$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$1,2 \cdot 10^{-3}$ [295]	$< 1,6 \cdot 10^{-3}$ [298]	*
c.m.c. ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	/	$4,5 \cdot 10^{-3}$ [296]	$19,5 \cdot 10^{-3}$ [299]
c.m.c. ( $\text{g.L}^{-1}$ )	/	1,4	6,3
Température de Krafft à la CMC ( $^\circ\text{C}$ )	/	67 [296]	$\sim 60$ [298]

Il a été défini avec le partenaire industriel que la concentration minimale en stéarate de potassium pouvant être utilisée à l'échelle industrielle était de  $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ ; ceci afin de ne pas réduire de manière conséquente la vitesse de production du papier sur la machine. Plusieurs solutions à des concentrations plus élevées sont préparées au laboratoire afin d'appréhender l'influence de la concentration sur les propriétés des formettes.

Au laboratoire, les solutions aqueuses de stéarate de potassium sont préparées en mélangeant de l'acide stéarique avec un excès d'hydroxyde de potassium à  $80^\circ\text{C}$  (rapport molaire : 1,0 HSt/1,3 KOH). Par la suite, les solutions sont utilisées à environ  $55^\circ\text{C}$ . Cet excès d'hydroxyde de potassium augmente le pH et empêche la protonation du stéarate de potassium, et permet une réduction de près de  $10^\circ\text{C}$  de sa température de solubilisation car il devient plus soluble [298,300].

### II.4.1 Propriétés morphologiques

Les valeurs caractéristiques des propriétés morphologiques des formettes sont présentées dans le Tableau 58. Par rapport à la formette témoin à 2,8 % de stéarate de sodium, les différences d'épaisseur, de porosité et de rétention ne sont pas significatives. Le stéarate de potassium contribue à améliorer la rétention du carbonate de calcium dans les formettes. Cependant, cela se fait au détriment du dioxyde de titane, qui est moins bien retenu. Ce constat avait déjà été observé pour la solution plus concentrée de stéarate de sodium dans la partie précédente.

Tableau 58 : Influence de la concentration en stéarate de potassium sur les propriétés morphologiques, la composition en charges des formettes et la rétention de la matière sèche.

	Concentration KSt (g.L <sup>-1</sup> )	% Stéarate	Grammage (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (μm)	Porosité (%)	Rétention (%)	Résidus à 525°C (%)	% CaCO <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>
NaSt	/	2,8	92 ± 4	193 ± 5	68	69 ± 2	17,2	15,1	2,1
KSt	7,5	2,8	90 ± 1	189 ± 2	68	67 ± 2	18,0	16,7	1,3
	8	2,8	90 ± 1	203 ± 3	70	66 ± 2	18,4	16,9	1,5
	9	2,8	93 ± 3	195 ± 3	68	71 ± 2	19,7	17,9	1,8
	10	2,8	95 ± 1	195 ± 4	68	69 ± 2	19,3	17,9	1,4
Sérac LCPO	/	/	94 ± 2	175 ± 3	64	82 ± 2	17,2	15,8	1,4

Les mesures de perméabilité Bendtsen données dans le Tableau 59 montrent son augmentation significative, en comparaison à la valeur obtenue avec la formette préparée avec le stéarate de sodium. Malgré une porosité proche, les valeurs de perméabilité des formettes sont assez différentes, l'organisation des fibres et des charges à l'intérieur des formettes doit donc également l'être.

### II.4.2 Résistance à l'eau liquide et perte d'opacité à l'état humide

L'absorption d'eau des formettes est influencée par la concentration en stéarate de potassium (Tableau 59). Celle-ci est la plus faible pour une concentration de 8 g.L<sup>-1</sup>. À cette concentration, la vitesse de pénétration de l'eau est également la plus faible (en valeur absolue), calculée à -1,32 %.s<sup>-1</sup>, soit une valeur supérieure (en valeur absolue) à celle obtenue avec le stéarate de sodium à 1,08 g.L<sup>-1</sup>. Cette plus faible vitesse de pénétration de l'eau coïncide également avec une plus faible perte d'opacité à l'état humide. Les propriétés de résistance à l'eau des formettes sont un peu plus faibles quand les concentrations sont éloignées de 8 g.L<sup>-1</sup>.

Tableau 59 : Influence du stéarate de potassium sur la perméabilité et résistance à l'eau.

	Concentration KSt (g.L <sup>-1</sup> )	% Stéarate	Perméabilité Bendtsen (cm <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Cobb <sub>60</sub> (g.m <sup>-2</sup> )	Pente des courbes d'ADP (%.s <sup>-1</sup> )	Opacité sèche (%)	Opacité humide (%)	Perte d'opacité (%)
NaSt		2,8	24,1 ± 1,0	10,7 ± 0,6	-0,24	94,3 ± 0,8	92,8 ± 0,8	1,7
KSt	7,5	2,8	29,9 ± 0,7	11,2 ± 0,6	-3,44	93,0 ± 0,5	91,1 ± 0,6	2,0
	8	2,8	30,5 ± 0,7	10,5 ± 0,3	-1,32	93,4 ± 0,4	91,8 ± 0,5	1,7
	9	2,8	28,4 ± 0,5	11,7 ± 0,6	-4,38	93,3 ± 0,5	91,6 ± 0,6	1,8
	10	2,8	27,7 ± 0,9	12,3 ± 0,8	-5,67	93,8 ± 0,5	91,6 ± 0,5	2,3
Sérac LCPO	/	/	21,0 ± 1,2	16,2 ± 0,4	-0,49	93,8 ± 0,2	89,8 ± 0,3	4,3

### II.4.3 Interactions eau-cellulose par relaxométrie RMN

Les mesures des temps de relaxation des protons des molécules d'eau dans les formettes par relaxométrie RMN montrent des valeurs similaires pour la composante  $T_{2b}$  quelle que soit la concentration en stéarate de potassium (Figure 115).

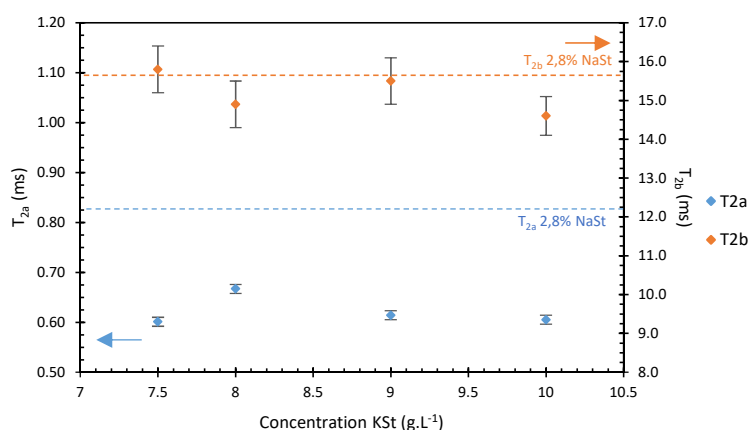


Figure 115 : Évolution des temps de relaxation spin-spin  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$  des formettes pour différentes concentrations en stéarate de potassium. Les formettes ont été préalablement conditionnées à 23°C et 50 % HR.

De plus, les temps  $T_{2b}$  sont très proches de celui relevé pour la formette avec du stéarate de sodium à 2,8 %. Les pores des fibres de cellulose présentent donc un caractère hydrophobe équivalent à la formette préparée avec le stéarate de sodium. Le temps de relaxation  $T_{2a}$ , présente une valeur très faible. Les fibrilles de cellulose interagissent de manière plus importante avec les molécules d'eau. Le pourcentage de la population de molécules d'eau en contact avec les fibrilles représente près de 90 % contre près de 92 % pour la formette avec le stéarate de sodium. La substitution du stéarate de sodium par du stéarate de potassium n'a donc pas grandement affecté l'hydrophilie des fibres de cellulose malgré des temps de relaxation  $T_{2a}$  plus courts. Les taux d'humidité des formettes sont également proches de celui obtenu dans le cas de l'utilisation du stéarate de sodium, c'est-à-dire environ 4,2 % (4,4 % pour NaSt).



#### II.4.4 Propriétés mécaniques

La mesure des propriétés mécaniques ne montre que peu d'écart entre les différentes concentrations (Tableau 60). Dans l'ensemble, l'ajout de stéarate de potassium conduit à l'obtention d'un papier possédant un comportement plus plastique, le module d'Young étant près de trois fois plus faible. De plus, les formettes sont plus fragiles : il est constaté une réduction de la contrainte à la rupture de près de 60 % de la valeur obtenue pour le stéarate de sodium. La déformation à la rupture est également plus faible d'environ 40 % pour les concentrations au-dessus de 7,5 g.L<sup>-1</sup>. Les valeurs de contrainte à la rupture sont légèrement plus faibles que rapportées dans le chapitre précédent quand les concentrations en stéarate de sodium étaient supérieures à 5 %. La présence de stéarate de calcium pourrait expliquer une perte de résistance mécanique.

Tableau 60 : Influence de la concentration en stéarate de potassium sur les propriétés mécaniques des formettes.

	Concentration KSt (g.L <sup>-1</sup> )	% Stéarate	Épaisseur (μm)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)
NaSt		2,8	193 ± 5	963,0 ± 25,7	6,7 ± 0,9	1,6 ± 0,3
KSt	7,5	3,0	189 ± 2	307,1 ± 22,1	3,0 ± 0,7	1,7 ± 0,5
	8	3,0	203 ± 3	281,9 ± 25,0	2,6 ± 0,7	1,2 ± 0,3
	9	3,0	195 ± 3	341,0 ± 6,4	2,5 ± 0,3	1,0 ± 0,3
	10	3,0	195 ± 4	341,0 ± 7,3	2,6 ± 0,5	1,0 ± 0,4
Sérac LCPO	/	/	175 ± 3	950,8 ± 59,3	11,7 ± 1,1	3,3 ± 0,1

#### II.4.5 Présence et organisation du stéarate de calcium

L'analyse spectroscopique infrarouge représentée en Figure 116 ne montre que de très légers épaulements correspondant aux bandes du stéarate de calcium. Le stéarate de calcium formé ne serait donc présent qu'en très faible quantité. Cependant, l'analyse infrarouge n'est pas aussi sensible que d'autres techniques d'analyses et ne peut analyser qu'à une profondeur maximale de 5 μm (à 400 cm<sup>-1</sup>). En complétant ces résultats par une analyse SAXS, plusieurs pics de diffraction apparaissent aux concentrations supérieures à 7,5 g.L<sup>-1</sup> (Figure 117).

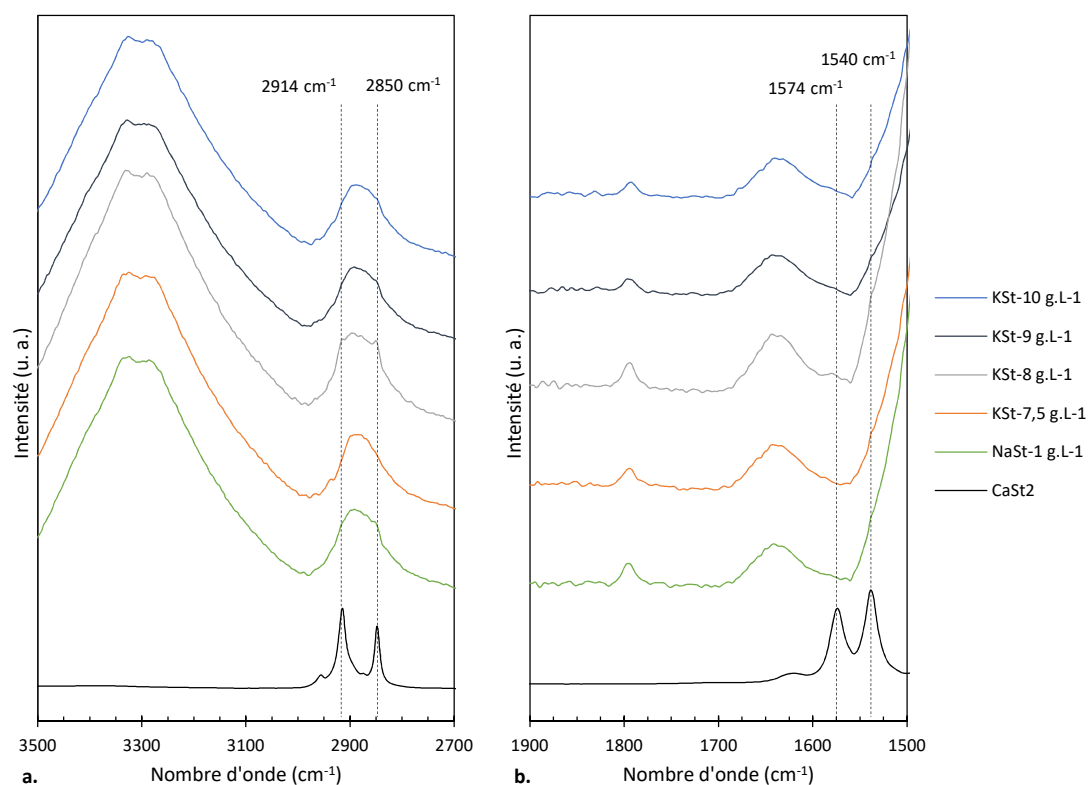


Figure 116 : Spectres infrarouges (ATR) des formettes (face feutre) agrandis entre 2700 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  (a.) et entre 1500 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  (b.). Les spectres des formettes sont normalisés sur la bande de la liaison glycosidique à 895  $\text{cm}^{-1}$ .

Les diffractogrammes de la Figure 117 indiquent la présence d'une organisation lamellaire des molécules de stéarate de calcium en surface du carbonate de calcium à partir d'une concentration à 8  $\text{g.L}^{-1}$ . L'intensité des pics de diffraction augmente avec la concentration, indiquant une quantité croissante de stéarate de calcium qui s'organise.

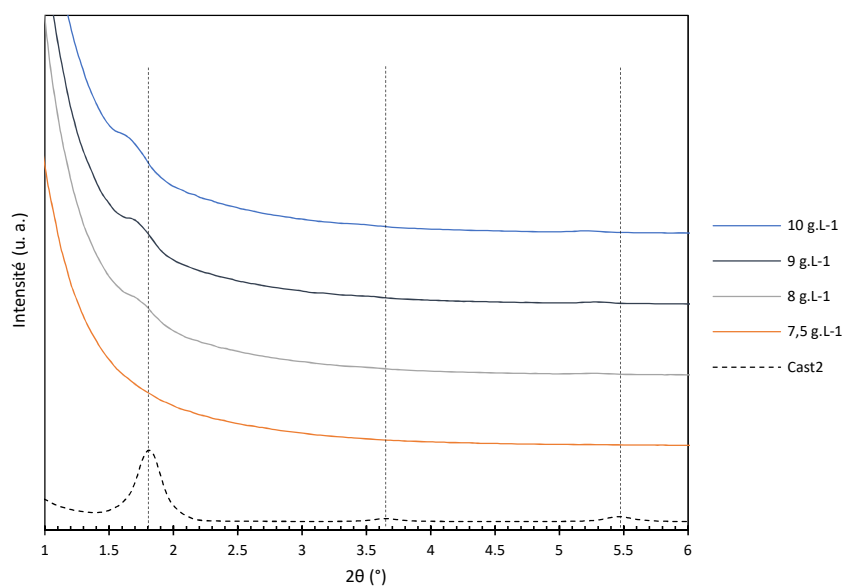


Figure 117 : Diffractogrammes des formettes aux petits angles. Les pointillés indiquent les pics caractéristiques du stéarate de calcium. Les diffractogrammes sont normalisés sur le pic de la cellulose à 22,5°.

D'autre part, un décalage des pics de diffraction vers des angles plus faibles est observé. Le calcul de la distance interplanaire donne une valeur d'environ 50,3 Å, supérieure à la valeur du stéarate de calcium de référence (48,6 Å). D'après les travaux de Garnier *et al.* (1988), cette valeur de distance interplanaire correspond à la phase  $\beta'$  anhydre du stéarate de calcium. Cette phase dans laquelle le stéarate de calcium est cristallisé dans une unité orthorhombique apparaît suite à un traitement thermique, lors du séchage du papier. Au-dessus de 104°C, la transition de phase  $\beta' \rightarrow C2$  a lieu. Dans cette phase, la distance interplanaire change rapidement. Lors d'un refroidissement en dessous de 104°C, la phase C2 reste encore observable. Puis la phase  $\beta'$  apparaît de nouveau pour une température inférieure à 65°C [221]. En comparaison des résultats obtenus avec le stéarate de sodium, il semble que l'ajout de stéarate de potassium favorise la formation de stéarate de calcium anhydre de phase  $\beta'$ . Dans les conditions testées précédemment, en se basant sur le modèle proposé dans le Chapitre VI et les travaux de Shi (2011) [117], le stéarate de calcium qui précipite n'était pas dans la phase  $\beta'$ . Le stéarate de calcium serait plus désorganisé, sous une forme de cristal liquide. Cet arrangement sous la forme de cristal liquide est attribué par Shi à un traitement thermique autour de 120°C.

L'utilisation du stéarate de potassium à de hautes concentrations favoriserait donc la formation de stéarate de calcium de phase  $\beta'$ . Malgré un traitement thermique à 120°C pendant 5 minutes pour toutes les formettes réalisées au LCPO, l'apparition d'une phase  $\beta'$  uniquement pour ces conditions reste encore inexplicée. Cette organisation particulière du stéarate de calcium pourrait expliquer la dégradation significative des propriétés mécaniques des formettes.

#### II.4.6 Conclusion

La substitution du stéarate de sodium par du stéarate de potassium a permis d'obtenir de bien meilleures propriétés que dans le cas de l'utilisation d'une solution plus concentrée de stéarate de sodium. En faisant varier la concentration de la solution de stéarate de potassium introduite lors de la préparation des formettes, plusieurs différences ont été observées. Une concentration à 8 g.L<sup>-1</sup> semble être un bon compromis pour l'obtention d'une bonne rétention des charges, un Cobb proche de 10 g.m<sup>-2</sup> et une perte d'opacité pas trop élevée. Cependant, l'utilisation des solutions de stéarate de potassium réduit les propriétés de résistance mécanique des papiers. L'analyse SAXS a montré la formation de stéarate de calcium, sous la forme  $\beta'$ , dans les formettes, pouvant expliquer cette plus grande fragilité.

### III. Essai industriel

#### III.1 Présentation du déroulé de l'essai

Les résultats précédents ont permis la réalisation d'une mise à l'échelle industrielle du procédé d'hybridation. Près de 2 tonnes de pâte de cellulose ont été utilisées pour la production de papier. Les solutions de carbonate de sodium ( $300 \text{ g.L}^{-1}$ ) et de stéarate de potassium ( $8 \text{ g.L}^{-1}$ ) ont été introduites avec la pâte au cuvier pilote après leur préparation respective dans des cuves séparées. Le stéarate de potassium a été ajouté à hauteur de 3,0 % massique par rapport au carbonate de calcium total.

L'objectif de l'essai était axé sur la production du papier à l'échelle industrielle. Les propriétés de résistance à l'eau étant la finalité de ce papier, l'ajustement strict de la coloration au cours du procédé, pour l'obtention d'un papier blanc, n'a pas été réalisé. Par conséquent, aucune analyse colorimétrique ne sera présentée dans cette partie.

Les papiers comparés et caractérisés dans cette partie sont des papiers récupérés juste après la pré-sècherie, ils n'ont donc pas eu d'enduction en size press.

#### III.2 Caractérisations du papier

##### III.2.1 Propriétés morphologiques

Le Tableau 61 présente les propriétés morphologiques caractéristiques des papiers fabriqués au cours de l'essai industriel. Il n'y a pas de grandes différences concernant les valeurs de porosité et de rugosité. L'épaisseur est légèrement plus faible pour le Sérac « non sizé » (Sérac NS), ce qui lui apporte une perméabilité Bendtsen plus importante. La quantité des charges est différente entre le papier de l'essai et le Sérac NS. Par rapport au Sérac NS, le papier de l'essai contient plus de carbonate de calcium et deux fois moins de dioxyde de titane. La rétention en carbonate de calcium indique donc que le rendement de précipitation doit être élevé et que le PCC *in situ* a bien été retenu.

Tableau 61 : Propriétés morphologiques et composition en charges pour les papiers industriels non sizés.

	Grammage ( $\text{g.m}^{-2}$ )	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Porosité calculée (%)	Rugosité ( $\text{mL.min}^{-1}$ )	Perméabilité Bendtsen ( $\text{cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	Résidus à 525°C	% $\text{CaCO}_3$	% $\text{TiO}_2$
Essai NS	$109 \pm 2$	$154 \pm 2$	53	$1\ 050 \pm 50$	$4,4 \pm 0,2$	19,7	18,1	1,6
Sérac NS	$101 \pm 2$	$140 \pm 2$	52	$1\ 150 \pm 50$	$6,8 \pm 0,2$	20,1	16,8	3,3

Observations au MEB

Les images MEB de la face feutre du papier de l'essai montrent que la surface des fibres de cellulose est saturée par les particules de carbonate de calcium (Figure 118).

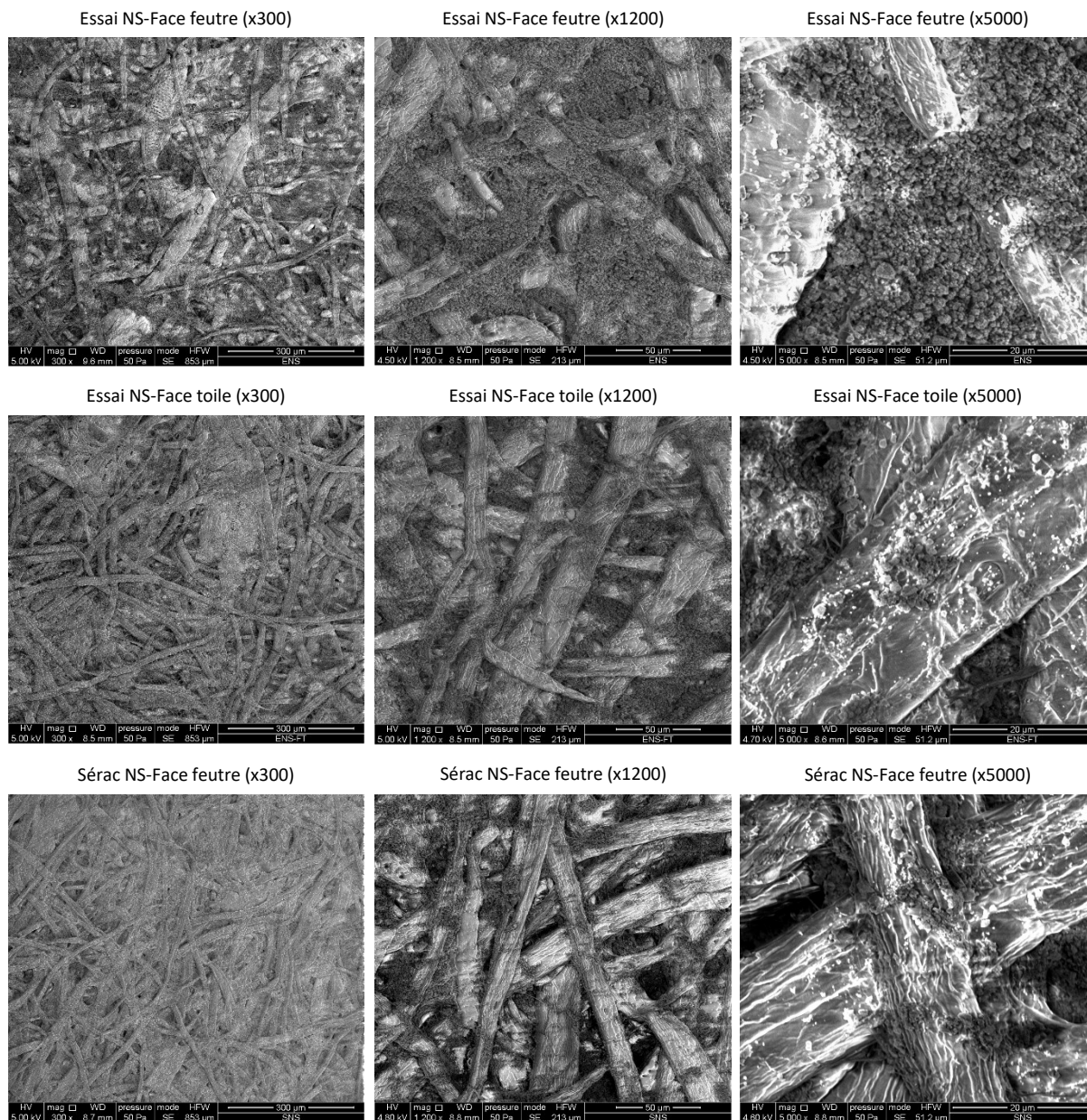


Figure 118 : Observations MEB de la surface des papiers industriels à différents grossissements.

Beaucoup de particules apparaissent également entre les fibres, ce qui permet d'expliquer la baisse de la perméabilité Bendtsen par une baisse de la porosité. Les particules de PCC présentent une distribution de taille apparente assez variable. Les particules les plus grosses atteignent 1 à 2 μm. Les particules semblent un peu plus agrégées et moins bien retenues à la surface des fibres que dans le cas des formettes préparées au LCPO. Les fibres étant soumises à de nombreuses contraintes mécaniques au cours de l'essai industriel après la précipitation du PCC, les particules peuvent plus

facilement se détacher. En comparaison, les images de la face toile du papier de l'essai, montrent une face moins saturée par les particules. Toutefois, les fibres restent fortement recouvertes par les particules de PCC. Les différences entre les images de la référence (Sérac NS) et l'Essai NS sont très marquées. La précipitation des particules de PCC *in situ* a donc bien été réussie à l'échelle industrielle.

### III.2.2 Absorption et pénétration de l'eau liquide

La résistance à l'eau liquide des papiers a été évaluée par mesure des angles de contact, de l'absorption d'eau et de la pénétration dynamique de l'eau (Tableau 62 et Figure 119).

Tableau 62 : Angles de contact, absorption d'eau et temps de mouillage des papiers industriels.

	Angle de contact-FF (°)	Angle de contact-FT (°)	Cobb <sub>60</sub> (g.m <sup>-2</sup> )	Temps de mouillage (s)
Essai NS	131 ± 2	130 ± 1	14,9 ± 0,3	5,0
Sérac NS	127 ± 1	124 ± 1	14,9 ± 0,5	2,4

Les valeurs des angles de contact sont légèrement plus élevées pour l'Essai NS que pour le Sérac NS avec des valeurs de rugosité très proches (Tableau 61). La surface du papier de l'essai présente donc une hydrophobie un peu plus marquée que pour le Sérac NS. Cette observation est confirmée par un temps de mouillage de la surface de l'Essai NS deux fois plus important.

Cependant, tout comme dans le Chapitre V, l'augmentation de la rugosité de surface n'est pas suffisante pour fortement influencer l'absorption d'eau. Les valeurs de Cobb mesurées sont toutes les deux à 14,9 g.m<sup>-2</sup>. La valeur du Cobb n'est pas aussi faible que celles obtenues au laboratoire. Les courbes de pénétration dynamique de l'eau en Figure 119, montrent que l'eau pénètre dans les papiers avec une vitesse identique, une dizaine de secondes après mouillage.

Dans la littérature, il est rapporté qu'une réduction de l'efficacité du collage peut être observée pour des papiers contenant du PCC à cause d'une réaction d'hydrolyse de l'agent de collage (AKD) [118,277,282,283]. Toutefois, ces observations ont été réalisées sur des papiers contenant du PCC conventionnel. Le PCC conventionnel est produit par carbonatation de l'hydroxyde de calcium en présence de dioxyde de carbone. La présence d'hydroxyde de calcium résiduel, n'ayant pas réagi, peut entraîner l'hydrolyse de l'AKD [283]. Afin de vérifier si une telle hydrolyse pouvait se produire sur l'Essai NS, des mesures de Cobb ont été réalisées près de cinq mois après l'essai sans montrer de perte de collage.

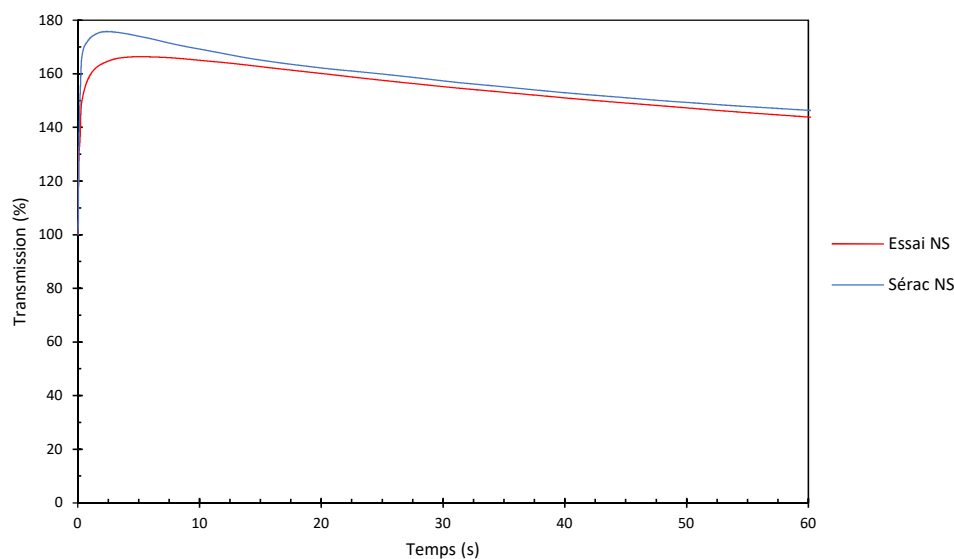


Figure 119 : Courbes de pénétration dynamique de l'eau pour les papiers industriels non sizés.

### III.2.3 Dosage de l'AKD et du stéarate de potassium

Pour connaître la quantité d'AKD et de stéarate de potassium dans les papiers, leur dosage a été réalisé par GC-FID après extraction (Tableau 63). Les valeurs mesurées, moyennées sur trois extractions, sont encore plus variables que dans le cas des formettes réalisées au laboratoire. Pourtant les conditions d'extraction sont exactement les mêmes. Les quantités d'AKD et de stéarate de potassium extraites sont bien supérieures à 100 %, ce qui doit être avant tout dû à la recirculation des eaux sous-toile pendant la production de papier. L'AKD extrait dans le papier de l'essai présente une valeur supérieure à celle du Sérac NS. Il semble donc que l'AKD soit mieux retenu dans le papier de l'essai. Malgré tout, sa valeur de Cobb reste équivalente au Sérac NS. Ce constat est en accord avec les travaux de Karademir (2005) qui constatait qu'à partir de 2 mg d'AKD/g de fibres, il n'y avait plus d'évolution du Cobb [277].

Tableau 63 : Valeurs mesurées pour l'extraction de l'AKD et du stéarate de potassium dans les papiers non sizés.

	AKD ajouté (mg/g papier)	KSt ajouté (mg/g papier)	AKD extrait du papier (%)	KSt extrait du papier (%)
Essai NS	1,9	6,3	420 ± 55	165 ± 70
Sérac NS	1,9	/	329 ± 40	/

### III.2.4 Migration de l'AKD

Comme détaillé dans le Chapitre I, l'AKD réduit l'absorption d'eau des papiers selon deux mécanismes principaux : par réaction chimique avec les fibres de cellulose (AKD lié) ou par dépôt sur les fibres et les charges de sels d'AKD (AKD non lié). Afin de mieux comprendre la valeur du  $Cobb_{60}$  pour le papier de l'essai industriel, une étude sur la migration de l'AKD non lié aux fibres est réalisée. La migration de l'AKD a été évaluée en immergeant, à température ambiante, les papiers dans une solution d'acide ou d'eau osmosée pendant 18 h. Les papiers sont par la suite placés dans un sécheur à 120°C pendant 5 min et conditionnés 48 h à 23°C et 50 % HR. Le traitement acide permet de dissoudre les particules de carbonate de calcium présentes dans les papiers (confirmation par analyse thermogravimétrique). L'AKD qui se serait déposé sur les particules est ainsi libéré et redistribué sur les fibres, ce qui conduit à une diminution de l'absorption d'eau [293]. Dans le cas du papier de l'essai, une réduction moins importante du  $Cobb$  serait attendue par rapport au Sérac NS car le carbonate de calcium présent dans le papier est déjà recouvert de stéarate.

La mesure du  $Cobb$  sur les papiers traités est donnée dans le Tableau 64. Il est constaté une diminution du  $Cobb$  pour le Sérac NS plus importante que pour le papier de l'essai contrairement à ce qui était attendu. Comme l'ont précédemment montré les quantifications d'AKD et de carbonate de calcium, ceux-ci sont mieux retenus dans le papier de l'essai. Les valeurs de  $Cobb$  des papiers après redistribution de l'AKD étant malgré tout très proches, la proportion d'AKD non lié déposé sur les charges doit être du même ordre de grandeur dans le cas du Sérac NS et de l'Essai NS. Ce résultat permet de mieux comprendre la similarité des mesures de  $Cobb$  (Tableau 62) et de la cinétique de pénétration de l'eau dans les papiers (Figure 119). La modification des particules de carbonate de calcium par le stéarate de potassium n'aurait pas considérablement modifié l'adsorption d'AKD par ces mêmes particules en comparaison du Sérac NS.

Tableau 64 : Effet d'une immersion en présence d'eau osmosée ou de HCl (0,1M) sur l'absorption d'eau.

	$Cobb_{60}$ initial(g.m <sup>-2</sup> )	$Cobb_{60}$ (g.m <sup>-2</sup> )-H <sub>2</sub> O	$Cobb_{60}$ (g.m <sup>-2</sup> )-HCl
Essai NS	14,9 ± 0,3	14,7 ± 0,9	11,7 ± 0,3
Sérac NS	14,9 ± 0,5	14,5 ± 0,5	12,9 ± 0,6

### III.2.5 Interactions eau-cellulose

Les interactions eau-cellulose sont évaluées par mesure du temps de relaxation (Tableau 65). La modification des fibres a très légèrement contribué à augmenter le temps de relaxation  $T_{2b}$  et la



proportion de la population d'eau se relaxant dans les pores. Le temps de relaxation  $T_{2a}$  n'a pas sensiblement été affecté. Malgré un taux d'humidité plus élevé, le papier de l'essai présente donc des interactions avec l'eau assez proches du Sérac NS confirmant les mesures de collage.

Tableau 65 : Temps de relaxation spin-spin et humidité des papiers industriels à 23°C et 50 % HR.  $W_a$  et  $W_b$  représentent les pourcentages des différentes populations d'eau à  $T_{2a}$  et  $T_{2b}$ .

	Humidité (%)	$T_{2a}$ (ms)	$\pm$	$W_a$ (%)	$T_{2b}$ (ms)	$\pm$	$W_b$ (%)
Essai NS	5,4	0,75	0,01	90,7	15,70	0,70	9,3
Sérac NS	4,7	0,80	0,01	91,6	14,90	0,60	8,4

### III.2.6 Mesure de la perte d'opacité à l'état humide

Les valeurs d'opacité et d'absorption d'eau à différents temps de mouillage ont été tracées sur le même graphique (Figure 120). Dans cette partie, les valeurs d'absorption d'eau ont été réalisées en immergeant les papiers dans un bécher rempli d'eau et en les pesant à différents temps après avoir enlevé l'excès d'eau entre deux buvards. Les valeurs d'absorption d'eau présentées ici permettent de comparer entre eux les différents papiers dans le contexte d'une mesure d'opacité à l'état humide pour laquelle les papiers sont totalement immergés.

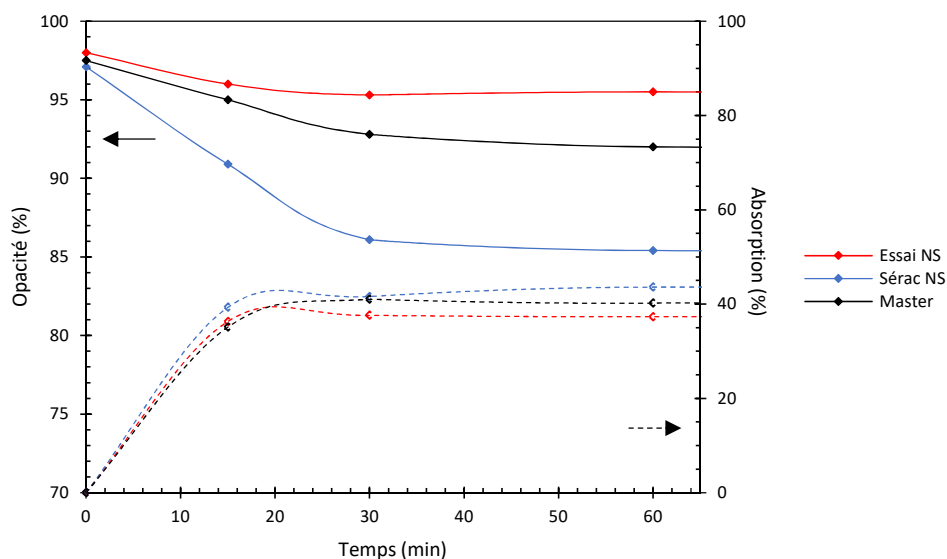


Figure 120 : Courbes d'opacité et d'absorption d'eau pour les différents papiers.

Les courbes de la Figure 120 indiquent que les papiers présentent une absorption d'eau similaire dans le cas d'une immersion complète. Au bout de 15 minutes d'immersion, les papiers sont complètement saturés d'eau. Les courbes d'absorption n'évoluent quasiment plus. Pour les temps d'immersion supérieurs à 15 minutes, la surface des fibres et des charges se mouille. Puis, l'eau pénètre par porosité

dans les fibres [20]. Les valeurs d'opacité mesurées dépendent des étapes de pénétration de l'eau dans les papiers. Ainsi après 15 minutes d'immersion, l'opacité sera uniquement dépendante des mécanismes de mouillage des fibres et des charges quel que soit le papier considéré.

La comparaison entre les papiers sur leurs valeurs d'opacité à différents temps est très marquée. L'opacité sèche des papiers est proche de 97 %, la valeur la plus haute est obtenue pour le papier issu de l'essai. Après 15 minutes d'immersion, l'écart d'opacité entre les papiers commence à devenir important. Malgré une quantité plus faible en dioxyde de titane, la présence de PCC *in situ* modifié par le stéarate apporte une stabilisation de la valeur d'opacité du papier passé ce délai d'immersion. La présence du stéarate permet notamment d'éviter aux charges d'être mouillées. Pour les autres papiers, la stabilisation de l'opacité commence à partir de 30 minutes mais l'opacité est beaucoup plus faible que pour l'Essai NS. Le Master malgré sa couche opacifiante, composée de dioxyde de titane, reste bien en-dessous de l'Essai NS.

Pour des temps d'immersion encore plus longs (24 h) utilisés pour des tests comparatifs à l'international, les valeurs d'absorption et d'opacité de l'Essai NS et du Sérac NS n'évoluent pas par rapport à leurs valeurs mesurées au bout d'une heure. Le traitement du PCC par le stéarate de potassium permet donc de stabiliser rapidement la perte d'opacité du papier à l'état humide et de conserver une opacité très élevée.

Dans le cas du Master, après 24 h d'immersion, l'absorption d'eau atteint les 60 % et l'opacité chute à 85,6 %, soit une valeur d'opacité très proche de celle du Sérac NS (84,8 %). Les mesures effectuées sur des temps longs montrent ainsi les limites de l'association d'une couche hydrophobe et d'une couche opacifiante appliquées en surface. L'absorption d'eau très importante pour le Master au bout de 24 h est certainement due à de l'eau piégée entre le papier et les enductions de la face toile. Cette eau piégée contribue à réduire considérablement l'opacité. Dans le cas des papiers non enduits, l'eau absorbée en excès peut plus facilement être évacuée par les deux faces et ne réduira pas l'opacité.

### III.2.7 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont évaluées pour les papiers industriels (Tableau 66). Pour les papiers secs, les valeurs mesurées montrent que la contrainte à la rupture et la déformation sont similaires. Le module d'Young du papier issu de l'essai est légèrement plus faible que pour le Sérac NS. Avec un module d'Young plus faible, le papier de l'essai présente donc un comportement un peu plus plastique. Ce comportement est attendu du fait de la présence de charges écartant les fibres et de la possible formation de stéarate de calcium au cours de l'hybridation.

Les propriétés mécaniques d'un papier humide sont également importantes pour l'entreprise. En effet, lors de certaines transformations ultérieures du papier (collage ou enductions), celui-ci est souvent humidifié et perd en résistance mécanique. Un papier trop fragile pourra casser lors de sa transformation. La papeterie Zuber Rieder mesure le taux de résistance à l'état humide (taux REH, en pourcentage) d'un papier en le plongeant pendant 1 h dans de l'eau. Le papier est par la suite très légèrement séché entre deux buvards, puis ses propriétés mécaniques sont mesurées. L'entreprise Zuber Rieder garantit à ses clients un taux REH supérieur à 12 %.

Les valeurs du Tableau 66 indiquent une perte des propriétés mécaniques des papiers quand ceux-ci sont trempés dans l'eau. Le papier de l'essai garde un module d'Young 66 % plus élevé que le Sérac NS. La rigidité plus importante du papier de l'essai montre ainsi que les fibres doivent être moins flexibles car moins humides que celles du Sérac NS. En parallèle, la déformation du papier de l'essai humide sera comparativement similaire à celle du papier sec. Concernant la contrainte à la rupture, celle-ci n'est pas significativement différente entre les papiers humides. Enfin, le calcul du taux REH conduit à une valeur de 20 % comme pour le Sérac NS. La mesure du taux REH permet également de déterminer l'efficacité des interactions entre la PAE et les fibres. Comme les taux REH sont similaires entre les papiers, la PAE est donc supposée être toujours efficace malgré les modifications apportées aux fibres. Le taux de REH mesuré est également bien supérieur aux 12 % du cahier des charges de la papeterie. Ces résultats confirment donc que le procédé d'hybridation n'a pas détérioré les propriétés de résistance mécanique du papier sec et humide par comparaison au Sérac NS.

Tableau 66 : Propriétés mécaniques sèche et humide des papiers non sizés.

		Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)	Taux REH (%)
Essai NS	Sec	154 $\pm$ 2	4,4 $\pm$ 0,1	31,9 $\pm$ 2,2	1,8 $\pm$ 0,1	
	Humide	/	0,38 $\pm$ 0,02	5,0 $\pm$ 0,4	1,6 $\pm$ 0,2	20,0
Sérac NS	Sec	140 $\pm$ 2	5,4 $\pm$ 0,3	32,4 $\pm$ 3,1	1,7 $\pm$ 0,2	
	Humide	/	0,13 $\pm$ 0,01	4,6 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,2	19,9

### III.2.8 Analyse infrarouge

L'analyse infrarouge des faces feutre et toile des papiers a été réalisée et les spectres infrarouges sont présentés en Figure 121. La présence de stéarate de calcium est observée par apparition de ses bandes d'absorption caractéristiques. Ainsi tout comme pour l'étude précédente évaluant l'influence de la concentration en stéarate de potassium : en choisissant un ajout à 8 g.L<sup>-1</sup>, les conditions ont été réunies pour la formation de stéarate de calcium. Heureusement, malgré sa formation dans la suspension

fibreuse, sa présence n'a pas entraîné de dégradation des propriétés mécaniques contrairement à ce qui avait pu être observé dans les études précédentes.

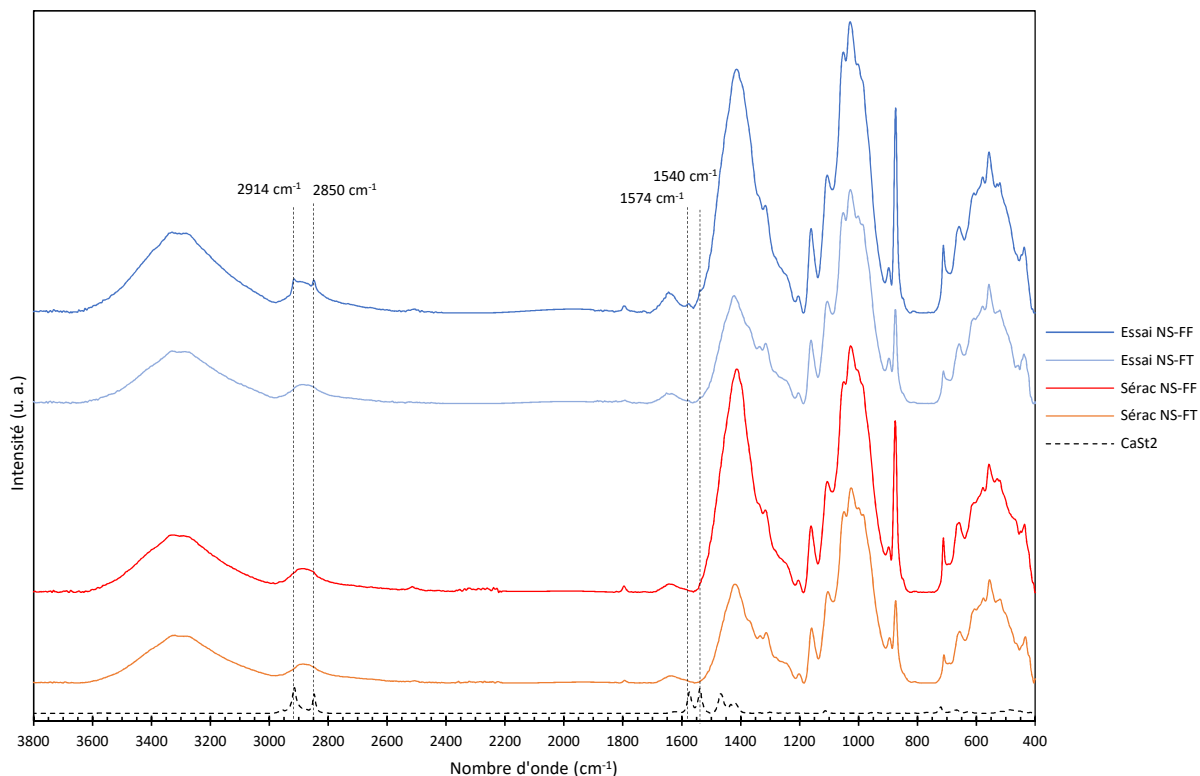


Figure 121 : Spectres infrarouge (ATR) des papiers industriels, face feutre (FF) et face toile (FT).  
 Les spectres des papiers sont normalisés sur la bande de la liaison glycosidique à 895  $\text{cm}^{-1}$ .  
 Les lignes en pointillés correspondent à différentes bandes du stéarate de calcium.

La différence entre les deux faces est particulièrement visible pour le papier de l'essai. Les bandes d'absorption caractéristiques du stéarate de calcium présentent en effet une intensité plus importante sur la face feutre. Cependant, la face feutre est également la face qui retient le plus de particules de carbonate de calcium, la bande à 873  $\text{cm}^{-1}$  est plus intense. Il est donc normal qu'il y ait plus de stéarate de calcium du côté de la face feutre. Ces différences permettent d'envisager une bonne adsorption du stéarate de calcium à la surface des particules de carbonate de calcium. Par ailleurs, la grande différence d'intensité de la bande à 873  $\text{cm}^{-1}$  entre les deux faces, montre qu'une grande quantité des particules de PCC synthétisé n'est pas fixée sur les fibres mais est juste retenue. L'analyse infrarouge confirme donc les observations faites au MEB sur le papier de l'essai.

### III.2.9 Analyse par diffraction des rayons X aux petits angles

L'analyse par diffraction des rayons X aux petits angles apporte un regard complémentaire par rapport à l'analyse des papiers par spectroscopie infrarouge. La diffraction des rayons X est une technique de

mesure sur toute une section du papier alors que la spectroscopie infrarouge en réflexion utilise un laser infrarouge dont la profondeur maximale de pénétration est de  $5\ \mu\text{m}$  (à  $400\ \text{cm}^{-1}$ ).

L'analyse des papiers aux petits angles informe sur une organisation multicouche du stéarate de calcium dans le papier de l'essai (Figure 122). Les pics de diffraction aux 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> ordre sont presque imperceptibles, indiquant que la quantité de stéarate de calcium organisé en multicouche est très faible. Par rapport à l'échantillon de stéarate de calcium, un léger décalage des pics de diffraction vers des angles plus grands est observé, la distance interplanaire est donc un peu plus faible. Le calcul de cette distance conduit à la valeur de  $48,1\ \text{Å}$  proche de la valeur de  $48,7\ \text{Å}$  obtenue dans le chapitre précédent. Par ailleurs, en comparaison de la partie II.4 «Substitution du stéarate de sodium par du stéarate de potassium » (p 235), l'utilisation du stéarate de potassium n'a pas conduit à la formation d'une phase  $\beta'$ . Il est possible que ce soit dû à une densité d'absorption du stéarate à la surface des particules de carbonate de calcium qui soit différente.

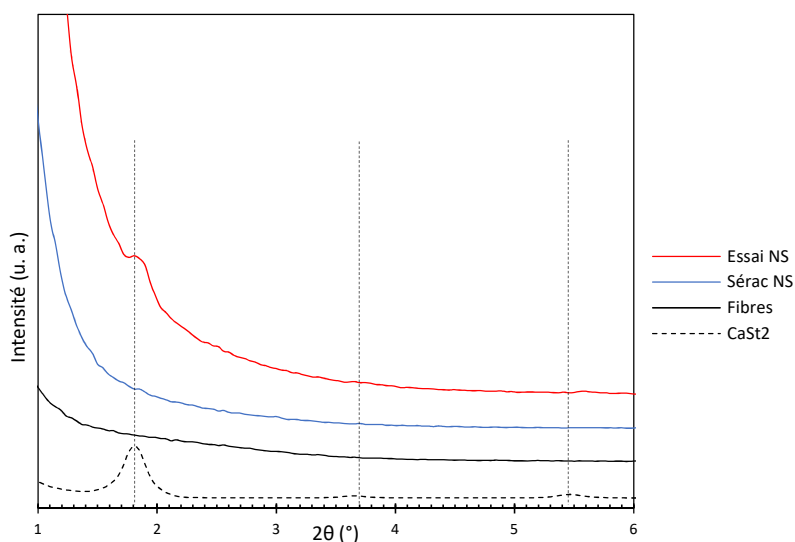


Figure 122 : Diffractogrammes des papiers industriels aux petits angles.  
Les lignes en pointillées indiquent les trois premiers ordres de diffraction du stéarate de calcium ( $1,8^\circ$ ,  $3,7^\circ$  et  $5,5^\circ$ ).  
Les diffractogrammes sont normalisés sur le pic de la cellulose à  $22,5^\circ$ .

## IV. Conclusion et perspectives

La première partie de ce chapitre s'est concentrée sur l'étude de l'influence de différents paramètres afin de préparer un essai industriel. Pour adapter le procédé d'hybridation à l'échelle industrielle, il a été nécessaire de trouver des compromis entre les propriétés recherchées (principalement : faible valeur de Cobb, bonne opacité et bonne rétention des charges) et la concentration des différents additifs.

Les paramètres étudiés ont été les suivants : temps d'agitation après ajout du stéarate de sodium, utilisation de PCC conventionnel, augmentation de la concentration des additifs ajoutés et utilisation d'un sel de stéarate plus soluble. L'étude de ces différents paramètres a permis de dégager des conditions plus adaptées pour la mise à l'échelle industrielle : utilisation des solutions de carbonate de sodium à  $300 \text{ g.L}^{-1}$  et de stéarate de potassium à  $8 \text{ g.L}^{-1}$ .

Suite à cette première partie, un essai industriel a été réalisé dans la papeterie Zuber Rieder sur plus de 2 tonnes de pâte à papier. Les résultats obtenus sur le papier de l'essai non sizé ont mis en évidence la réussite du procédé d'hybridation à l'échelle industrielle malgré des conditions moins bien contrôlées qu'à l'échelle laboratoire. Les principales caractéristiques obtenues sont résumées dans le Tableau 67. L'absorption d'eau ne s'est pas révélée aussi faible qu'attendue mais les différentes caractérisations ont montré l'obtention de plusieurs des propriétés recherchées : bonne rétention des charges, réduction de la perte d'opacité à l'état humide et non dégradation des propriétés de résistance mécanique sèche et humide par rapport au Sérac NS.

Ces premiers résultats encourageants ont donné lieu, durant le mois de mai 2019, à un second essai industriel dont les premières caractérisations montrent la bonne répétabilité du procédé. Des essais d'imprimabilité et de collage seront notamment nécessaires afin de compléter les données des deux essais industriels.

Tableau 67 : Bilan des principales caractérisations obtenues sur le papier de l'essai industriel.

Temps d'immersion (h)	Grammage (g.m <sup>-2</sup> )	Épaisseur (µm)	Rugosité (mL.min <sup>-1</sup> )	Perméabilité Bendsen (cm <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Résidus à 525°C	% CaCO <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	Cobb <sub>60</sub> (g.m <sup>-2</sup> )	Angle de contact-FF (°)	Temps de mouillage (s)	Opacité (%)	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)	Taux REH (%)
0	109 ± 2	154 ± 2	1 050 ± 50	4,4 ± 0,2	19,7	18,1	1,6	14,9 ± 0,3	131 ± 2	5,0	98,0 ± 0,3	4,4 ± 0,1	31,9 ± 2,2	1,8 ± 0,1	
0,25											96,0 ± 0,3				
1											95,5 ± 0,3	0,38 ± 0,02	5,0 ± 0,4	1,6 ± 0,2	20,0
24											95,8 ± 0,3				
0	101 ± 2	140 ± 2	1 150 ± 50	6,8 ± 0,2	20,1	16,8	3,3	14,9 ± 0,5	127 ± 1	2,4	97,1 ± 0,3	5,4 ± 0,3	32,4 ± 3,1	1,7 ± 0,2	
0,25											90,9 ± 0,7				
1											85,4 ± 0,4	0,13 ± 0,01	4,6 ± 0,2	2,2 ± 0,2	19,9
24											84,8 ± 0,8				

---



# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES



Le but de ces travaux de thèse était d'utiliser des composés biosourcés afin d'améliorer la résistance à l'eau des papiers et d'induire des propriétés antifongiques. De plus, les procédés de modifications devaient être adaptables à une production à l'échelle industrielle. Pour l'obtention des propriétés recherchées, deux approches ont été étudiées : la modification en surface par enduction (Chapitre IV et Chapitre V) et la modification dans la masse des fibres de cellulose (Chapitre VI et Chapitre VII).

#### *Modification en surface*

- Résistance à l'eau

Dans le Chapitre IV, un latex d'hévéa a été utilisé pour améliorer les propriétés de résistance à l'eau liquide du papier. La problématique associée à cette étude concernait la substitution du polymère pétrosourcé présent dans la top couche du Master par un composé biosourcé. Un latex d'hévéa naturel a été choisi car le polyisoprène qui le compose est hydrophobe et possède des propriétés filmogènes. D'autre part, très peu d'études à notre connaissance se sont intéressées à son utilisation pour des enductions de papier.

Le latex d'hévéa a tout d'abord dû être prévulcanisé pour pouvoir stabiliser ses propriétés chimiques et mécaniques. L'effet de la dilution sur la prévulcanisation a été étudié et le taux de réticulation a été mesuré au cours du temps. Plus la concentration est importante, plus la réaction de prévulcanisation est rapide. Pour l'utilisation finale du latex sous forme diluée, il vaut donc mieux effectuer la prévulcanisation avant la dilution. Par la suite, les latex prévulcanisés aux différentes concentrations ont été utilisés en enduction. Une réduction de la rugosité de surface a été observée en corrélation avec la dépose de matière sèche. Les mesures d'angles de contact suggèrent un changement du régime de mouillabilité de Cassie-Baxter à Wenzel. Les interactions à l'eau liquide des papiers enduits par le latex seront donc avant tout dépendantes de l'énergie de surface plutôt que de la rugosité. La pénétration de l'eau liquide dans le papier en est affectée. Plus la dépose de latex est importante, moins l'absorption d'eau sera élevée. Les meilleures propriétés de résistance à l'eau sont ainsi obtenues pour l'enduction diluée à 30 % de latex. Par ailleurs, l'effet de l'ajout d'une seconde couche de latex à 10 % a également été étudiée et montre des propriétés de résistance à l'eau liquide similaire au cas d'une monocouche à 20 %. La résistance des papiers à la souche fongique cible *C. globosum* a également été testée et met en avant une augmentation du délai de germination des spores et une légère réduction de la croissance fongique. Cela peut s'expliquer par une limitation de l'accès des spores au papier et au milieu nutritif. Les papiers présentant les Cobb les plus bas ont eu un effet plus prononcé. D'autre part, concernant l'aspect final des papiers, les déposes sèches de latex sont assez faibles (< 5 g.m<sup>-2</sup>), n'altérant que faiblement la couleur du papier. Enfin, il est observé que les propriétés de résistance mécaniques sont améliorées par les enductions.

Par rapport à la problématique de la papeterie, ce chapitre a permis de valider l'utilisation du latex d'hévéa pour l'apport de propriétés de résistance à l'eau des papiers.

De plus, avec sa résistance à l'eau importante, la substitution complète des trois enductions déposées sur le papier support par une monocouche composée notamment du latex d'hévéa est envisageable.

- Développement de propriétés antifongiques

Le but du Chapitre V était d'apporter par enduction des propriétés antifongiques au papier industriel, tout en conservant une bonne résistance à l'eau liquide et une bonne opacité à l'état humide. Parmi les composés biosourcés pouvant être utilisés, le chitosane a été sélectionné car il s'agit d'un polysaccharide filmogène possédant des propriétés antifongiques intrinsèques. Le chitosane étant un polymère hydrophile, la stratégie a consisté à augmenter la rugosité de surface après enduction pour réduire la mouillabilité. Des expériences préliminaires ont été menées sur des films et ont montré que l'association de chitosane avec des particules de carbonate de calcium, préalablement modifiées, permettait d'augmenter l'hydrophobie de surface.

À partir de ces expériences, deux formulations de solutions filmogènes ont été choisies pour l'enduction du papier industriel support et déposées en une ou deux couches. La présence de PCC a montré que les enductions étaient mieux retenues à la surface des papiers et augmentait la rugosité. Cela a contribué à rendre plus hydrophobe la surface des papiers enduits, plus particulièrement avec la formulation avec 50 % de PCC modifié. Cette hydrophobie de surface a réduit la mouillabilité des papiers mais n'a pas eu un effet très marqué sur l'absorption d'eau. La réduction de l'absorption d'eau a principalement été imputée à la formation d'un hydrogel de chitosane en présence d'eau, permettant le bouchage des pores. Par ailleurs, l'ajout d'une seconde couche réduit la rugosité, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'hydrophilie de surface mais sans qu'elle ne soit aussi élevée que pour une enduction de chitosane seul. Dans le cas de la formulation avec 20 % de PCC, la seconde couche a fortement augmenté l'hydrophilie en modifiant le régime de mouillabilité des enductions (passage d'un régime de Cassie-Baxter à un régime de Wenzel). De plus, les mesures de relaxométrie RMN confirment un recouvrement des fibres par le chitosane pour toutes les enductions, ce qui contribue à augmenter l'hydrophilie de ces dernières. Ce recouvrement des fibres a également pour conséquence d'améliorer la résistance mécanique des papiers. Concernant l'aspect optique des papiers enduits, les déposes de matière sèche restent suffisamment faibles pour ne pas affecter sensiblement la saturation. Le PCC contrebalance l'augmentation de la couleur jaune apportée par le chitosane. Toutefois, le PCC n'apporte pas d'opacité au papier. Les pertes d'opacité des papiers à l'état

humide semblent plutôt relever de la profondeur de pénétration des enductions et de la vitesse de pénétration de l'eau dans le papier.

Enfin, les propriétés antifongiques ont permis de mettre en avant un possible effet de synergie entre le chitosane et les ions bicarbonates présents dans le PCC. Malheureusement, l'activité antifongique des papiers enduits s'est révélée plus limitée que prévue, certainement due à une faible quantité d'enduction déposée. Les enductions avec le plus de chitosane et contenant 20 % de PCC sont les plus efficaces pour retarder la germination et la croissance des spores. Pour répondre à la problématique principale de ce chapitre et augmenter l'activité antifongique des enductions, la modification chimique du chitosane pour obtenir des groupements ammonium indépendants du pH pourrait être une solution, en complément d'une dépose plus importante. Dans ces conditions, les enductions avec 50 % de PCC, présentant une meilleure hydrophobie de surface, pourraient également développer une bioactivité plus importante.

Cette première partie du travail de thèse sur la modification en surface des papiers a montré que même si les enductions pouvaient apporter une forte résistance à l'eau au papier support, elles n'apportaient pas une protection complète. Une fois les enductions franchies par l'eau, celle-ci peut continuer sa progression dans le papier. Afin de pallier à cela, il a donc été nécessaire d'étudier la modification des fibres de cellulose pour apporter une réduction de l'absorption d'eau et de la perte d'opacité à l'état humide encore plus importante.

#### *Modification dans la masse*

La seconde partie de ce travail de thèse avait donc pour objectif la modification des fibres de cellulose dans le but d'apporter de meilleures propriétés de résistance à l'eau ainsi qu'une réduction de la perte d'opacité des papiers à l'état humide. D'autre part, pour pouvoir être utilisable à l'échelle industrielle, cette modification devait intervenir en milieu aqueux, tout en évitant le chauffage de la suspension fibreuse. Pour répondre à ces principaux critères, la modification des fibres par voie physico-chimique a été privilégiée.

À cet égard, le Chapitre VI a étudié les conditions nécessaires pour réaliser une hybridation des fibres de cellulose. Cette modification n'a que peu été décrite dans la littérature et s'appuie sur deux étapes : (i) synthèse de particules minérales en surface des fibres ; (ii) modification de ces particules à l'aide d'un composé organique. Pour disposer d'une comparaison entre une échelle laboratoire et une échelle industrielle et servir de référence, le papier support industriel (Sérac) a tout d'abord été produit au laboratoire. La fabrication d'une référence permet, d'une part, de mettre au point un procédé de

fabrication de formettes ; d'autre part, de connaître l'influence du procédé d'hybridation sur les propriétés finales des formettes. De plus, les principales caractéristiques les plus affectées par le changement d'échelle ont été déterminées : épaisseur, porosité, perméabilité, rugosité, quantité de charges et résistance mécanique. Les propriétés de résistance à l'eau sont conservées.

Pour l'hybridation des fibres de cellulose, le carbonate de calcium a été choisi comme composé minéral car il s'agit de la principale charge utilisée dans le papier de référence et qu'elle peut être modifiée dans l'eau par ajout d'un acide gras. Le carbonate de calcium est synthétisé *in situ* par voie solide/liquide en utilisant du chlorure de calcium et du carbonate de sodium. La cinétique de réaction est suivie par mesure du pH et est terminée en 10 minutes. La première partie de l'étude a été consacrée à trouver un compromis entre la quantité de particules de carbonate de calcium (sous forme PCC) formées *in situ* en surface des fibres et une bonne formation des formettes. Ce compromis a été trouvé pour un ratio 75 % PCC/25 % GCC.

Par la suite, la modification des particules de carbonate de calcium a été réalisée grâce à une solution de stéarate de sodium en faisant varier la quantité d'acide gras ajoutée. Les formettes ont montré un comportement plus hydrophobe entre 2,8 et 5 % de stéarate ajouté (Cobb proche de 10 g.m<sup>-2</sup>). Les analyses spectroscopiques infrarouges et par diffraction des rayons X ont mis en évidence la formation d'une monocouche dans cette gamme de concentration. En s'appuyant sur les analyses effectuées dans le Chapitre VI et la littérature, un modèle d'adsorption du stéarate de sodium sur les particules de carbonate de calcium a été proposé. D'autre part, une très faible perte d'opacité des formettes a été observée après hybridation. Par rapport au cahier des charges, ces résultats ont rempli les objectifs de résistance à l'eau et de perte d'opacité à l'état humide.

En conséquence, une mise à l'échelle industrielle du procédé d'hybridation est étudiée. Pour répondre plus précisément aux problématiques qui y sont associées, il a été décidé d'étudier l'influence de plusieurs facteurs sur l'hybridation : temps d'agitation après ajout de stéarate de sodium, influence de la nature du PCC, concentration des additifs ajoutés et substitution du stéarate de sodium par un sel plus soluble.

L'étude de ces paramètres a ainsi dégagé les conditions les plus adaptées pour une utilisation dans l'industrie du procédé d'hybridation. Ainsi, les conclusions montrent qu'il vaut mieux réduire le temps d'agitation après la formation du PCC pour éviter leur détachement de la surface des fibres. D'autre part, la substitution du PCC produit *in situ* par du PCC conventionnel peut être réalisée mais les particules seront moins bien retenues et les propriétés de résistance mécanique seront plus faibles. Toutefois, la résistance à l'eau et la perte d'opacité des formettes à l'état humide seront assez similaires au cas du PCC *in situ*. Concernant l'ajout du carbonate de sodium, celui-ci peut être ajouté à

une concentration de 300 g.L<sup>-1</sup> sans trop dégrader les propriétés recherchées. Par contre, l'ajout de stéarate de sodium sous forme plus concentrée conduit à une mauvaise rétention en dioxyde de titane et à une moins bonne résistance à l'eau. Globalement, l'ajout des différents additifs sous forme plus concentrée donne des résultats moins bons, probablement en raison d'une mauvaise dispersion dans la suspension fibreuse aux premiers instants après leur introduction. Pour répondre à cette problématique avec le stéarate de sodium, le choix s'est porté sur l'utilisation du stéarate de potassium qui est plus soluble. Les meilleures propriétés de résistance à l'eau ont ainsi été obtenues pour une concentration de 8 g.L<sup>-1</sup>. Cependant, par rapport aux formettes préparées avec le stéarate de sodium, les propriétés de résistance mécaniques sont plus faibles. L'analyse SAXS a montré la formation de stéarate de calcium de phase  $\beta'$  qui pourrait expliquer ce résultat.

En tenant compte des observations réalisées dans le Chapitre VII, les paramètres sélectionnés pour un essai industriel sont les suivants : concentrations en carbonate de sodium à 300 g.L<sup>-1</sup> et en stéarate de potassium à 8 g.L<sup>-1</sup>. L'essai industriel a eu lieu sur la partie « Modifications dans la masse » car au cours de la thèse, des développements en interne d'enductions, ont permis à la papeterie l'obtention de papiers avec une absorption d'eau très faible. La modification des fibres dans la masse présentait donc un intérêt plus marqué pour le partenaire industriel.

L'essai industriel s'est déroulé à la papeterie Zuber Rieder sur 2 tonnes de pâte à papier. Une comparaison a été effectuée entre le Sérac et le papier de l'essai, tous deux prélevés directement après la size press. Les mesures effectuées ont mis en évidence la réussite du procédé d'hybridation à une échelle bien supérieure à l'échelle laboratoire. Cependant, l'absorption d'eau n'a pas été aussi faible que dans le cas des formettes. Toutefois, en comparaison du Sérac, le papier de l'essai a montré une très bonne rétention des charges, une forte réduction de la perte d'opacité à l'état humide. Les propriétés mécaniques des deux papiers n'ont pas montré de fortes différences. Il sera nécessaire de tester l'imprimabilité et le collage du papier de l'essai non sizé par la suite.

En conclusion, le procédé de modification des fibres de cellulose par hybridation constitue une réponse originale et innovante à la problématique posée pour une modification dans la masse. Les enductions étudiées dans la première partie de la thèse pourraient être déposées sur ce papier pour l'obtention d'un système présentant à la fois une forte résistance à l'eau liquide et un comportement bioactif.

---



RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] O.J. Rojas, M.A. Hubbe, The dispersion science of papermaking, *J. Dispers. Sci. Technol.* 25 (2004) 713–732. doi:10.1081/DIS-200035485.
- [2] R.S.J. Alkasir, M. Ornatska, S. Andreescu, Colorimetric paper bioassay for the detection of phenolic compounds, *Anal. Chem.* 84 (2012) 9729–9737. doi:10.1021/ac301110d.
- [3] A. Walther, I. Bjurhager, J.M. Malho, J. Pere, J. Ruokolainen, L.A. Berglund, O. Ikkala, Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathways, *Nano Lett.* 10 (2010) 2742–2748. doi:10.1021/nl1003224.
- [4] O. Cherkas, T. Beuvier, S. Fall, A. Gibaud, X-ray absorption and diffraction analysis for determination of the amount of calcium carbonate and porosity in paper sheets, *Cellulose*. 23 (2016) 2831–2840. doi:10.1007/s10570-016-1001-3.
- [5] M.N. Belgacem, A. Pizzi, eds., *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook-Renewable Materials for Today’s Environment*, Wiley, 2016.
- [6] Y. Picó, D. Barceló, Analysis and prevention of microplastics pollution in water: Current perspectives and future directions, *ACS Omega*. 4 (2019) 6709–6719. doi:10.1021/acsomega.9b00222.
- [7] A. Michaelsen, F. Pinzari, N. Barbabietola, G. Piñar, Monitoring the effects of different conservation treatments on paper-infecting fungi, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 84 (2013) 333–341. doi:10.1016/j.ibiod.2012.08.005.
- [8] S.O. Sequeira, A.J.L. Phillips, E.J. Cabrita, M.F. Macedo, Antifungal treatment of paper with calcium propionate and parabens: Short-term and long-term effects, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 120 (2017) 203–215. doi:10.1016/j.ibiod.2017.03.005.
- [9] S. Pérez, D. Samain, Structure and Engineering of Celluloses, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 64 (2010) 25–116. doi:10.1016/S0065-2318(10)64003-6.
- [10] E.J. Siqueira, Polyamidoamine epichlorohydrin-based papers: mechanisms of wet strength development and paper repulping, Thèse de l’Université de Grenoble. (2014).
- [11] O.J. Rojas, ed., *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, Springer, 2016.
- [12] A. Kuila, V. Sharma, *Principles and Applications of Fermentation Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2018. doi:10.1002/9781119460381.
- [13] C. Campano, A. Balea, A. Blanco, C. Negro, Enhancement of the fermentation process and properties of bacterial cellulose: a review, *Cellulose*. 23 (2016) 57–91. doi:10.1007/s10570-015-0802-0.
- [14] Y. Zhao, Y. Zhang, M.E. Lindström, J. Li, Tunicate cellulose nanocrystals: Preparation, neat films and nanocomposite films with glucomannans, *Carbohydr. Polym.* 117 (2015) 286–296. doi:10.1016/j.carbpol.2014.09.020.
- [15] M.J. Dunlop, B. Acharya, R. Bissessur, Isolation of nanocrystalline cellulose from tunicates, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 4408–4412. doi:10.1016/j.jece.2018.06.056.
- [16] H. Sixta, *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH, 2006.
- [17] C. Marulier, Étude multi-échelles des couplages entre les propriétés hygroélastiques des papiers et leur microstructure, Thèse de l’Université de Grenoble. (2013).
- [18] N. Labbé, Mise au Point d’une Nouvelle Méthode de Dosage de l’Eau dans le Bois et Caractérisation des Composés Organiques du Pin Maritime par Résonance Magnétique

- Nucléaire Domaine Temps, Thèse de l'Université de Bordeaux. (2002).
- [19] F. Avat, Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques, Thèse l'École Natl. Supérieure Des Mines Saint-Étienne l'École Natl. Supérieure Des Mines Paris. (1993). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00831249>.
- [20] P. Samyn, Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 6455–6498. doi:10.1007/s10853-013-7519-y.
- [21] A.C. O'Sullivan, Cellulose: the structure slowly unravels, *Cellulose.* 4 (1997) 173–207.
- [22] N. Odabas, U. Henniges, A. Potthast, T. Rosenau, Cellulosic fines: Properties and effects, *Prog. Mater. Sci.* 83 (2016) 574–594. doi:10.1016/J.PMATSCI.2016.07.006.
- [23] S. Gharekhani, E. Sadeghinezhad, S.N. Kazi, H. Yarmand, A. Badarudin, M.R. Safaei, M.N.M. Zubir, Basic effects of pulp refining on fiber properties - A review, *Carbohydr. Polym.* 115 (2015) 785–803. doi:10.1016/j.carbpol.2014.08.047.
- [24] M. Chemin, Valorisation des xylanes du bois : vers la synthèse de copolymères amphiphiles bio-sourcés, Thèse de l'Université de Bordeaux. (2014). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01152890>.
- [25] T. Heinze, Polysaccharides I - Structure, Characterization and Use, Springer, 2005.
- [26] E. Sjöström, R. Alén, eds., Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [27] R.C. Pettersen, The Chemical Composition of Wood, in: *Chem. Solid Wood*, American Chemical Society, 1984: pp. 57–126. doi:10.1021/ba-1984-0207.ch002.
- [28] K. Mazeau, C. Vergelati, Atomistic modeling of the adsorption of benzophenone onto cellulosic surfaces, *Langmuir.* 18 (2002) 1919–1927. doi:10.1021/la010792q.
- [29] K. Missoum, Modification chimique de surface de NanoFibrilles de Cellulose (NFC), Thèse de l'Université de Grenoble. (2014). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01072240>.
- [30] P. Fardim, T. Moreno, B. Holmbom, Anionic groups on cellulosic fiber surfaces investigated by XPS, FTIR-ATR, and different sorption methods, *J. Colloid Interface Sci.* 290 (2005) 383–391. doi:10.1016/j.jcis.2005.04.067.
- [31] Liquid Penetration Dynamics Analyzer Manual, Emtex Electron. GmbH. (1997).
- [32] A. Nilghaz, L. Zhang, W. Shen, Coffee stains on paper, *Chem. Eng. Sci.* 129 (2015) 34–41. doi:10.1016/j.ces.2015.02.017.
- [33] E.L. Lindh, M. Bergenstråhle-Wohlert, C. Terenzi, L. Salmén, I. Furó, Non-exchanging hydroxyl groups on the surface of cellulose fibrils: The role of interaction with water, *Carbohydr. Res.* 434 (2016) 136–142. doi:10.1016/j.carres.2016.09.006.
- [34] K. Mazeau, The hygroscopic power of amorphous cellulose: A modeling study, *Carbohydr. Polym.* 117 (2015) 585–591. doi:10.1016/j.carbpol.2014.09.095.
- [35] T. Bechtold, A.P. Manian, H.B. Öztürk, U. Paul, B. Široká, J. Široký, H. Soliman, L.T.T. Vo, H. Vu-Manh, Ion-interactions as driving force in polysaccharide assembly, *Carbohydr. Polym.* 93 (2013) 316–323. doi:10.1016/J.CARBPOL.2012.01.064.
- [36] F. Pinzari, G. Pasquariello, A. De Mico, Biodeterioration of paper: A SEM study of fungal spoilage reproduced under controlled conditions, *Macromol. Symp.* 238 (2006) 57–66.



- doi:10.1002/masy.200650609.
- [37] A.J. Stamm, L.A. Hansen, Minimizing Wood Shrinkage and Swelling, *Ind. Eng. Chem.* 29 (1935) 831–833. doi:10.1021/ie50312a022.
- [38] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart, Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan, *Powder Technol.* 157 (2005) 48–56. doi:10.1016/j.powtec.2005.05.009.
- [39] S. Despond, E. Espuche, N. Cartier, A. Domard, Hydration mechanism of polysaccharides: A comparative study, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 43 (2005) 48–58. doi:10.1002/polb.20277.
- [40] T. Maloney, T.C. Maloney, H. Paulapuro, The Formation of Pores in the Cell Wall, *J. Pulp Pap. Sci.* 25 (1999) 430–436. <https://www.researchgate.net/publication/260133600>.
- [41] U. Weise, T. Maloney, H. Paulapuro, Quantification of interaction of water in different states with wood pulp fibres, *Cellulose.* 3 (1996) 189–202.
- [42] E.L. Perkins, W.J. Batchelor, Water interaction in paper cellulose fibres as investigated by NMR pulsed field gradient, *Carbohydr. Polym.* 87 (2012) 361–367. doi:10.1016/j.carbpol.2011.07.065.
- [43] D. Topgaard, O. Söderman, Changes of cellulose fiber wall structure during drying investigated using NMR self-diffusion and relaxation experiments, *Cellulose.* 9 (2002) 139–147. doi:10.1023/A:1020158524621.
- [44] C. Felby, L.G. Thygesen, J.B. Kristensen, H. Jørgensen, T. Elder, Cellulose-water interactions during enzymatic hydrolysis as studied by time domain NMR, *Cellulose.* 15 (2008) 703–710. doi:10.1007/s10570-008-9222-8.
- [45] P. Ji, J. Jin, X. Chen, C. Wang, H. Wang, Characterization of water state and distribution in fibre materials by low-field nuclear magnetic resonance, *RSC Adv.* 6 (2016) 11492–11500. doi:10.1039/c5ra21018f.
- [46] L. Savoye, Réduction de l’impact environnemental du blanchiment au peroxyde d’hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques, Thèse de l’Université de Grenoble. (2011).
- [47] A. Lemaître, Procédés papetiers-Préparation des pâtes, *Tech. l’Ingénieur. Génie des* (2003).
- [48] W.W. Sampson, Materials properties of paper as influenced by its fibrous architecture, *Int. Mater. Rev.* 54 (2009) 134–156. doi:10.1179/174328009X411154.
- [49] O. Paquet, Modification de la surface de la cellulose par les organosilanes, Thèse de l’Université de Grenoble. (2012). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01017164>.
- [50] C.O. Au, I. Thorn, eds., *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, Springer-Science+Business Media, B.V., 1995. doi:10.1007/978-94-017-0756-5.
- [51] J.-Y. Lee, C.-H. Kim, J.-Y. Lee, H.-S. Jo, H.-G. Nam, H.-H. Park, G.-S. Lee, Automatic Sizing Test by Analysis of Liquid Penetration and Liquid Surface Behaviour, *Appita J. J. Tech. Assoc. Aust. New Zeal. Pulp Pap. Ind.* 3 (2015) 228–236.
- [52] M.A. Hubbe, D.J. Gardner, W. Shen, Contact angles and wettability of cellulosic surfaces: A review of proposed mechanisms and test strategies, *BioResources.* 10 (2015) 8657–8749. doi:10.15376/biores.10.4.Hubbe\_Gardner\_Shen.
- [53] H. Teisala, M. Tuominen, J. Kuusipalo, Superhydrophobic Coatings on Cellulose-Based Materials: Fabrication, Properties, and Applications, *Adv. Mater. Interfaces.* (2014). doi:10.1002/admi.201300026.

- [54] N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, M.I. Newton, An introduction to superhydrophobicity, *Adv. Colloid Interface Sci.* 161 (2010) 124–138. doi:10.1016/j.cis.2009.11.001.
- [55] S. Yu, Z. Guo, W. Liu, Biomimetic transparent and superhydrophobic coatings: From nature and beyond nature, *Chem. Commun.* 51 (2015) 1775–1794. doi:10.1039/c4cc06868h.
- [56] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, The Lowest Surface Free Energy Based on –CF<sub>3</sub> Alignment, *Langmuir*. 15 (1999) 4321–4323. doi:10.1021/la981727s.
- [57] A.J.B. Milne, A. Amirfazli, The Cassie equation: How it is meant to be used, *Adv. Colloid Interface Sci.* 170 (2012) 48–55. doi:10.1016/j.cis.2011.12.001.
- [58] J. Song, O.J. Rojas, Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A Review, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 28 (2013) 216–238.
- [59] B.N. Sahoo, B. Kandasubramanian, Recent progress in fabrication and characterisation of hierarchical biomimetic superhydrophobic structures, *RSC Adv.* 4 (2014) 22053–22093. doi:10.1039/c4ra00506f.
- [60] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, Super Water Repellent Fractal Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 12 (1996) 2125–2127. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [61] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19512–19517. doi:10.1021/jp9616728.
- [62] T. Trombetta, P. Iengo, S. Turri, Fluorinated segmented polyurethane anionomers for water-oil repellent surface treatments of cellulosic substrates, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 1364–1372. doi:10.1002/app.22283.
- [63] Y.H. Guo, J.J. Guo, S.C. Li, X. Li, G.S. Wang, Z. Huang, Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 427 (2013) 53–61. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.03.017.
- [64] Y.H. Guo, J.J. Guo, H. Miao, L.J. Teng, Z. Huang, Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with isophorone diisocyanate, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 988–996. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.02.003.
- [65] K. Zhu, X. Li, H. Wang, G. Fei, J. Li, Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane microemulsions: Effects of extender, cross-linker, and polyol, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 1–11. doi:10.1002/app.43211.
- [66] H. Wang, J. Fan, G. Fei, J. Lan, Z. Zhao, Preparation and property of waterborne UV-curable chain-extended polyurethane surface sizing agent: Strengthening and waterproofing mechanism for cellulose fiber paper, *J. Appl. Polym. Sci.* 42354 (2015) 1–11. doi:10.1002/app.42354.
- [67] M.A.R. Meier, O. Metzger, U.S. Schubert, Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 1788–1802. doi:10.1039/b703294c.
- [68] M. Alam, D. Akram, E. Sharmin, F. Zafar, S. Ahmad, Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 469–479. doi:10.1016/j.arabjc.2013.12.023.
- [69] V. Ca, G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galia, Renewable polymeric materials from vegetable oils : a perspective, *Mater. Today.* 16 (2013) 337–343. doi:10.1016/j.mattod.2013.08.016.
- [70] C. Tambe, D. Graiver, R. Narayan, Moisture resistance coating of packaging paper from biobased silylated soybean oil, *Prog. Org. Coatings.* 101 (2016) 270–278. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.08.016.

- [71] S. Ni, C. Wang, H. Bian, Z. Yu, L. Jiao, G. Fang, H. Dai, Enhancing physical performance and hydrophobicity of paper-based cellulosic material via impregnation with starch and PEI-KH560, *Cellulose*. 25 (2018) 1365–1375. doi:10.1007/s10570-017-1630-1.
- [72] G.F. Fanta, F.C. Felker, W.T. Hay, G.W. Selling, Increased water resistance of paper treated with amylose-fatty ammonium salt inclusion complexes, *Ind. Crops Prod.* 105 (2017) 231–237. doi:10.1016/j.indcrop.2017.04.060.
- [73] N. Bordenave, S. Grelier, V. Coma, Hydrophobization and antimicrobial activity of chitosan and paper-based packaging material, *Biomacromolecules*. 11 (2010) 88–96. doi:10.1021/bm9009528.
- [74] R. Nicu, M. Lupei, T. Balan, E. Bobu, Alkyl – Chitosan As Paper Coating Material To Improve Water Barrier Properties, *Cellul. Chem. Technol.* 47 (2013) 623–630.
- [75] Y. Tang, X. Hu, X. Zhang, D. Guo, J. Zhang, F. Kong, Chitosan/titanium dioxide nanocomposite coatings: Rheological behavior and surface application to cellulosic paper, *Carbohydr. Polym.* 151 (2016) 752–759. doi:10.1016/j.carbpol.2016.06.023.
- [76] U.V. Brodnjak, Experimental investigation of novel curdlan/chitosan coatings on packaging paper, *Prog. Org. Coatings*. 112 (2017) 86–92. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.06.030.
- [77] A.B. Reis, C.M.P. Yoshida, A.P.C. Reis, T.T. Franco, Application of chitosan emulsion as a coating on Kraft paper, *Polym. Int.* 60 (2011) 963–969. doi:10.1002/pi.3023.
- [78] M. He, M. Xu, L. Zhang, Controllable stearic acid crystal induced high hydrophobicity on cellulose film surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 585–591. doi:10.1021/am3026536.
- [79] S. Wang, J. Sha, W. Wang, C. Qin, W. Li, C. Qin, Superhydrophobic surfaces generated by one-pot spray-coating of chitosan-based nanoparticles, *Carbohydr. Polym.* 195 (2018) 39–44. doi:10.1016/j.carbpol.2018.04.068.
- [80] A. Geissler, F. Loyal, M. Biesalski, K. Zhang, Thermo-responsive superhydrophobic paper using nanostructured cellulose stearyl ester, *Cellulose*. 21 (2014) 357–366. doi:10.1007/s10570-013-0160-8.
- [81] P. Samyn, G. Schoukens, D. Stanssens, L. Vonck, H. Van den Abbeele, Hydrophobic waterborne coating for cellulose containing hybrid organic nanoparticle pigments with vegetable oils, *Cellulose*. 20 (2013) 2625–2646. doi:10.1007/s10570-013-0003-7.
- [82] W. Zhang, P. Lu, L. Qian, H. Xiao, Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating, *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 431–436. doi:10.1016/j.cej.2014.04.050.
- [83] C.P. Neto, T. Trindade, P.A.A.P. Marques, A. Gandini, G. Gonçalves, Superhydrophobic cellulose nanocomposites, *J. Colloid Interface Sci.* 324 (2008) 42–46. doi:10.1016/j.jcis.2008.04.066.
- [84] G. Chen, P. Zhu, Y. Kuang, Y. Liu, D. Lin, C. Peng, Z. Wen, Z. Fang, Durable superhydrophobic paper enabled by surface sizing of starch-based composite films, *Appl. Surf. Sci.* 409 (2017) 45–51. doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.201.
- [85] S. Ni, H. Zhang, P.M. Godwin, H. Dai, H. Xiao, ZnO nanoparticles enhanced hydrophobicity for starch film and paper, *Mater. Lett.* 230 (2018) 207–210. doi:10.1016/j.matlet.2018.07.075.
- [86] S. Ni, H. Zhang, H. Dai, H. Xiao, Starch-Based Flexible Coating for Food Packaging Paper with Exceptional Hydrophobicity and Antimicrobial Activity, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 1260–1275. doi:10.3390/polym10111260.
- [87] Z. Hu, X. Zen, J. Gong, Y. Deng, Water resistance improvement of paper by superhydrophobic

- modification with micro-sized CaCO<sub>3</sub> and fatty acid coating, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 351 (2009) 65–70. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.09.036.
- [88] T. Arbatan, L. Zhang, X.Y. Fang, W. Shen, Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper, *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 74–79. doi:10.1016/j.cej.2012.08.074.
- [89] Z. Wang, M. Yi, Z. Zhang, M. Guo, P. Lu, Z. Chen, S. Wang, Fabrication of highly water-repelling paper by surface coating with stearic acid modified calcium carbonate particles and reactive biopolymers, *J. Bioresour. Bioprod.* 2 (2017) 89–92.
- [90] V.K. Rastogi, P. Samyn, Bio-Based Coatings for Paper Applications, *Coatings.* 5 (2015) 887–930. doi:10.3390/coatings5040887.
- [91] A. Swerin, M. Sundin, M. Wåhlander, One-pot waterborne superhydrophobic pigment coatings at high solids with improved scratch and water resistance, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 495 (2016) 79–86. doi:10.1016/J.COLSURFA.2016.01.058.
- [92] X. Yu, P. Bian, Y. Xue, X. Qian, H. Yu, W. Chen, X. Hu, P. Wang, D. Wu, Q. Duan, L. Li, J. Shen, Y. Ni, Combination of micro-sized mineral particles and rosin as a basis for converting cellulosic fibers into “ sticky ” superhydrophobic paper, *Carbohydr. Polym.* 174 (2017) 95–102. doi:10.1016/j.carbpol.2017.06.038.
- [93] H. Wang, L. Tang, X. Wu, W. Dai, Y. Qiu, Fabrication and anti-frosting performance of super hydrophobic coating based on modified nano-sized calcium carbonate and ordinary polyacrylate, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8818–8824. doi:10.1016/J.APSUSC.2007.04.006.
- [94] H. Zhang, X. Zeng, Y. Gao, F. Shi, P. Zhang, J.F. Chen, A facile method to prepare superhydrophobic coatings by calcium carbonate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 3089–3094. doi:10.1021/ie102149y.
- [95] Y. Zheng, Y. He, Y. Qing, C. Hu, Q. Mo, Preparation of superhydrophobic coating using modified CaCO<sub>3</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 532–536. doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.040.
- [96] C.G. Obeso, M.P. Sousa, W. Song, M.A. Rodriguez-Pérez, B. Bhushan, J.F. Mano, Modification of paper using polyhydroxybutyrate to obtain biomimetic superhydrophobic substrates, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 416 (2013) 51–55. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.09.052.
- [97] V.P. Cyras, C.M. Soledad, V. Analía, Biocomposites based on renewable resource: Acetylated and non acetylated cellulose cardboard coated with polyhydroxybutyrate, *Polymer (Guildf).* 50 (2009) 6274–6280. doi:10.1016/j.polymer.2009.10.065.
- [98] P. Bian, Y. Dai, X. Qian, W. Chen, H. Yu, J. Li, J. Shen, A process of converting cellulosic fibers to a superhydrophobic fiber product by internal and surface applications of calcium carbonate in combination with bio-wax post-treatment, *RSC Adv.* 4 (2014) 52680–52685. doi:10.1039/C4RA08437C.
- [99] M. Gällstedt, M.S. Hedenqvist, Packaging-Related Properties of Alkyd-Coated, Wax- Coated, and Buffered Chitosan and Whey Protein Films, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 60–67.
- [100] S. Despond, E. Espuche, N. Cartier, A. Domard, Barrier properties of paper-chitosan and paper-chitosan-carnauba wax films, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 704–710. doi:10.1002/app.21754.
- [101] X. Zhang, W. Batchelor, W. Shen, Building Dual-Scale Roughness Using Inorganic Pigments for Fabrication of Superhydrophobic Paper, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 3618–3628. doi:10.1021/acs.iecr.7b00225.
- [102] C. Reverdy, N. Belgacem, M.S. Moghaddam, M. Sundin, A. Swerin, J. Bras, One-step superhydrophobic coating using hydrophobized cellulose nanofibrils, *Colloids Surfaces A*

- Physicochem. Eng. Asp. 544 (2018) 152–158. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.12.059.
- [103] D.W. Kim, J.Y. Lee, S.M. Lee, J.C. Lim, Surface modification of calcium carbonate nanoparticles by fluorosurfactant, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 536 (2018) 213–223. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.05.002.
- [104] E.M. Song, D.W. Kim, B.J. Kim, J.C. Lim, Surface modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by alkylbenzene sulfonic acid surfactant, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 461 (2014) 1–10. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.07.020.
- [105] M.A. Osman, U.W. Suter, Surface treatment of calcite with fatty acids: Structure and properties of the organic monolayer, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4408–4415. doi:10.1021/cm021222u.
- [106] Z. Hu, Y. Deng, Superhydrophobic surface fabricated from fatty acid-modified precipitated calcium carbonate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5625–5630. doi:10.1021/ie901944n.
- [107] S. Mihajlović, Ž. Sekulić, A. Daković, D. Vučinić, V. Jovanović, J. Stojanović, Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid, *Ceram. - Silikaty.* 53 (2009) 268–275.
- [108] S.R. Mihajlović, D.R. Vučinić, Ž.T. Sekulić, S.Z. Milićević, B.M. Kolonja, Mechanism of stearic acid adsorption to calcite, *Powder Technol.* 245 (2013) 208–216. doi:10.1016/j.powtec.2013.04.041.
- [109] C. Wang, C. Piao, X. Zhai, F.N. Hickman, J. Li, Synthesis and characterization of hydrophobic calcium carbonate particles via a dodecanoic acid inducing process, *Powder Technol.* 198 (2010) 131–134. doi:10.1016/j.powtec.2009.10.026.
- [110] C. Wang, Y. Sheng, X. Zhao, Y. Pan, Z. Wang, Synthesis of hydrophobic CaCO<sub>3</sub> nanoparticles, *Mater. Lett.* 60 (2005) 854–857. doi:10.1016/j.matlet.2005.10.035.
- [111] C. Wang, Y. Sheng, Hari-Bala, X. Zhao, J. Zhao, X. Ma, Z. Wang, A novel aqueous-phase route to synthesize hydrophobic CaCO<sub>3</sub> particles in situ, *Mater. Sci. Eng. C.* 27 (2007) 42–45. doi:10.1016/j.msec.2006.01.003.
- [112] Y. Liang, K. Yu, Q. Zheng, J. Xie, T.-J. Wang, Thermal treatment to improve the hydrophobicity of ground CaCO<sub>3</sub> particles modified with sodium stearate, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 832–838. doi:10.1016/J.APSUSC.2017.12.023.
- [113] X. Shi, R. Rosa, A. Lazzeri, On the coating of precipitated calcium carbonate with stearic acid in aqueous medium, *Langmuir.* 26 (2010) 8474–8482. doi:10.1021/la904914h.
- [114] J.J. Zullig, J.W. Morse, Interaction of organic acids with carbonate mineral surfaces in seawater and related solutions: I. Fatty acid adsorption, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 52 (1988) 1667–1678. doi:10.1016/0016-7037(88)90235-9.
- [115] E. Fekete, B. Pukánszky, A. Tóth, I. Bertóti, Surface modification and characterization of particulate mineral fillers, *J. Colloid Interface Sci.* 135 (1990) 200–208. doi:10.1016/0021-9797(90)90300-D.
- [116] K.A. Rezaei Gomari, A.A. Hamouda, Effect of fatty acids, water composition and pH on the wettability alteration of calcite surface, *J. Pet. Sci. Eng.* 50 (2006) 140–150. doi:10.1016/j.petrol.2005.10.007.
- [117] X. Shi, I. Bertóti, B. Pukánszky, R. Rosa, A. Lazzeri, Structure and surface coverage of water-based stearate coatings on calcium carbonate nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 67–73. doi:10.1016/J.JCIS.2011.06.025.
- [118] M.A. Hubbe, Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their

- effects, *Bioressources*. 2 (2006) 106–145.
- [119] T. Heinze, T. Liebert, Unconventional methods in cellulose functionalization, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1689–1762. [www.elsevier.com/locate/ppolysci](http://www.elsevier.com/locate/ppolysci).
- [120] X. Wen, H. Wang, Y. Wei, X. Wang, C. Liu, Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification, *Carbohydr. Polym.* 168 (2017) 247–254. doi:10.1016/j.carbpol.2017.03.074.
- [121] A. Karademir, S. Karahan, C. Aydemir, Pre-treatment of cellulosic fibres with some chemicals for effective sizing, *O Pap.* 72 (2011) 63–65.
- [122] W. Shen, H. Zhang, R. Ettl, Chemical composition of “AKD vapour” and its implication to AKD vapour sizing, *Cellulose*. (2005) 641–652. doi:10.1007/s10570-005-9010-7.
- [123] P. Bajpai, ed., *Pulp and Paper Industry: Chemicals*, in: *Pulp Pap. Ind. Chem. Recover.*, Elsevier, 2015: pp. 25–273. doi:10.1016/B978-0-12-803408-8.00003-2.
- [124] B.W. Mobley, S.K. Ayer, T.E. Adkins, S.R. Boone, J. Fotie, Highly Hydrophobic N-Alkylmaleimide and Succinic Anhydride Derivatives of Anthracene as Potential Sizing Agents for the Paper Industry, *Cellul. Chem. Technol.* 52 (2018) 299–310.
- [125] E. Lackinger, L. Schmid, J. Sartori, A. Isogai, A. Potthast, T. Rosenau, Novel paper sizing agents from renewables. Part 1: Preparation of a paper sizing agent derived from natural plant oils, *Holzforschung*. 65 (2011) 3–11. doi:10.1515/HF.2011.007.
- [126] E. Lackinger, L. Schmid, J. Sartori, A. Isogai, A. Potthast, T. Rosenau, Novel paper sizing agents from renewables. Part 2: Characterization of maleated high oleic sunflower oil (MSOHO), *Holzforschung*. 65 (2011) 13–19. doi:10.1515/HF.2011.006.
- [127] E. Lackinger, A. Isogai, L. Schmid, J. Sartori, A. Potthast, T. Rosenau, Novel paper sizing agents from renewables. Part 3: Emulsion stability and hydrolysis behavior compared to conventional sizes, *Holzforschung*. 65 (2011) 21–27. doi:10.1515/HF.2011.012.
- [128] E. Lackinger, L. Schmid, J. Sartori, A. Potthast, T. Rosenau, Novel paper sizing agents based on renewables. Part 4: Application properties in comparison to conventional ASA sizes, *Holzforschung*. 65 (2011) 171–176. doi:10.1515/HF.2011.027.
- [129] E. Lackinger, J. Fallmann, J. Sartori, A. Potthast, T. Rosenau, Novel paper sizing agents based on renewables. Part 5: characterization of maleated oleates by ozonolysis, *J. Wood Chem. Technol.* 66 (2012) 1–8. doi:10.1080/02773813.2011.599468.
- [130] E. Lackinger, J. Fallmann, J. Sartori, A. Potthast, T. Rosenau, Novel paper sizing agents based on renewables. Part 6: Sizing properties of maleated high oleic sunflower oil, *J. Wood Chem. Technol.* 32 (2012) 42–53. doi:10.1080/02773813.2011.599468.
- [131] P. Uschanov, L.S. Johansson, S.L. Maunu, J. Laine, Heterogeneous modification of various celluloses with fatty acids, *Cellulose*. 18 (2011) 393–404. doi:10.1007/s10570-010-9478-7.
- [132] K. Lee, J. Hwang, Y. Ahn, Fabrication of superhydrophobic surface on a cellulose-based material via chemical modification, *Bull. Korean Chem. Soc.* 35 (2014) 1545–1548. doi:10.5012/bkcs.2014.35.5.1545.
- [133] J. Hafrén, A. Córdova, Direct organocatalytic polymerization from cellulose fibers, *Macromol. Rapid Commun.* (2005) 82–86. doi:10.1002/marc.200400470.
- [134] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, M.N. Belgacem, A. Gandini, Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of

- esterification and fiber properties, *J. Appl. Polym. Sci.* (2006) 1093–1102. doi:10.1002/app.23454.
- [135] X. Wang, K. Zhang, G. Buntkowsky, Y. Wang, H. Breitzke, L.-O. Heim, Superhydrophobic surfaces from surface-hydrophobized cellulose fibers with stearyl groups, *Cellulose*. 22 (2014) 289–299. doi:10.1007/s10570-014-0505-y.
- [136] T.A. Dankovich, Y. Lo Hsieh, Surface modification of cellulose with plant triglycerides for hydrophobicity, *Cellulose*. 14 (2007) 469–480. doi:10.1007/s10570-007-9132-1.
- [137] G. Antova, P. Vasvasova, M. Zlatanov, Studies upon the synthesis of cellulose stearate under microwave heating, *Carbohydr. Polym.* 57 (2004) 131–134. doi:10.1016/j.carbpol.2004.01.013.
- [138] B. Dhuiège, G. Pecastaings, G. Sèbe, Sustainable Approach for the Direct Functionalization of Cellulose Nanocrystals Dispersed in Water by Transesterification of Vinyl Acetate, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2018) 187–196. doi:10.1021/acssuschemeng.8b02833.
- [139] B. Dhuiège, Acylation des Nanocelluloses en Milieu Aqueux par Transestérification des Esters de Vinyle et Utilisation comme Charge dans le Caoutchouc Naturel, Thèse de l'Université de Bordeaux. (2017).
- [140] K.N. Onwukamike, S. Grelier, E. Grau, H. Cramail, M.A.R. Meier, Sustainable Transesterification of Cellulose with High Oleic Sunflower Oil in a DBU-CO<sub>2</sub> Switchable Solvent, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 8826–8835. doi:10.1021/acssuschemeng.8b01186.
- [141] C. Goussé, H. Chanzy, G. Excoffier, L. Soubeyrand, E. Fleury, Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 2645–2651. doi:10.1016/S0032-3861(02)00051-4.
- [142] M.J. Oh, S.Y. Lee, K.H. Paik, Preparation of hydrophobic self-assembled monolayers on paper surface with silanes, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 149–153. doi:10.1016/j.jiec.2010.12.014.
- [143] M.P. Adinugraha, D.W. Marseno, Haryadi, Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT), *Carbohydr. Polym.* 62 (2005) 164–169. doi:10.1016/j.carbpol.2005.07.019.
- [144] S.M. Shang, Z. Li, Y. Xing, J.H. Xin, X.M. Tao, Preparation of durable hydrophobic cellulose fabric from water glass and mixed organosilanes, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1495–1499. doi:10.1016/j.apsusc.2010.08.081.
- [145] M. Saraji, B. Farajmand, Chemically modified cellulose paper as a thin film microextraction phase, *J. Chromatogr. A*. 1314 (2013) 24–30. doi:10.1016/j.chroma.2013.09.018.
- [146] V.K. Rastogi, P. Samyn, Novel production method for in-situ hydrophobization of a microfibrillated cellulose network, *Mater. Lett.* 120 (2014) 196–199. doi:10.1016/j.matlet.2014.01.060.
- [147] E. V. Bryuzgin, V. V. Klimov, O. V. Dvoretzkaya, L.D. Man', A. V. Navrotskiy, I.A. Novakov, Hydrophobization of cellulose-containing materials with fluoroacrylic polymers and fatty carboxylic acids, *Russ. J. Appl. Chem.* 87 (2014) 1119–1125. doi:10.1134/S1070427214080187.
- [148] Y. Yoo, J.P. Youngblood, Green one-pot synthesis of surface hydrophobized cellulose nanocrystals in aqueous medium, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 3927–3938. doi:10.1021/acssuschemeng.6b00781.
- [149] P. Stenstad, M. Andresen, B.S. Tanem, P. Stenius, Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose, *Cellulose*. 15 (2008) 35–45. doi:10.1007/s10570-007-9143-y.

- [150] J.C. Roberts, ed., Paper Chemistry-2nd Edition, Springer-Science+Business Media, B.V., 1996.
- [151] M. Rom, J. Dutkiewicz, B. Fryczkowska, R. Fryczkowski, The Hydrophobization of Cellulose Pulp, *Fibres Text. East. Eur.* 15 (2007) 141–144.
- [152] N. Yang, Y. Deng, Paper Sizing Agents from Micelle-Like Aggregates of Polystyrene-Based Cationic Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 2067–2073. doi:10.1002/1097-4628(20000829)77:9<2067::AID-APP24>3.0.CO;2-2.
- [153] H. Li, Y. He, J. Yang, X. Wang, T. Lan, L. Peng, Fabrication of food-safe superhydrophobic cellulose paper with improved moisture and air barrier properties, *Carbohydr. Polym.* 211 (2019) 22–30. doi:10.1016/j.carbpol.2019.01.107.
- [154] J. Yang, H. Li, T. Lan, L. Peng, R. Cui, H. Yang, Preparation, characterization, and properties of fluorine-free superhydrophobic paper based on layer-by-layer assembly, *Carbohydr. Polym.* 178 (2017) 228–237. doi:10.1016/j.carbpol.2017.09.040.
- [155] M.M. Ibrahim, F. Mobarak, E.I.S. El-din, A.E.E. Ebaid, M.A. Youssef, Modified Egyptian talc as internal sizing agent for papermaking, *Carbohydr. Polym.* 75 (2009) 130–134. doi:10.1016/j.carbpol.2008.07.007.
- [156] Y. Si, Z. Guo, Eco-friendly functionalized superhydrophobic recycled paper with enhanced flame-retardancy, *J. Colloid Interface Sci.* 477 (2016) 74–82. doi:10.1016/j.jcis.2016.05.044.
- [157] L. Sobhana, L. Kesavan, J. Gustafsson, P. Fardim, Topochemical engineering of composite hybrid fibers using layered double hydroxides and abietic acid, *Beilstein J. Nanotechnol.* 10 (2019) 589–605. doi:10.3762/bjnano.10.60.
- [158] P.A.A.P. Marques, T. Trindade, C.P. Neto, Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1038–1044. doi:10.1016/j.compscitech.2005.07.029.
- [159] H. Yang, Y. Liu, J.H. Xin, H. Lu, X. Chen, X. Zhou, In-situ growth of silica nanoparticles on cellulose and application of hierarchical structure in biomimetic hydrophobicity, *Cellulose.* 17 (2010) 1103–1113. doi:10.1007/s10570-010-9445-3.
- [160] S. Wu, Z. Tang, Z. Jiang, Z. Yu, L. Wang, Preparation and characterization of hydrophobic cotton fiber for water/oil separation by electroless plating combined with chemical corrosion, *Int. Res. J. Public Environ. Heal.* 2 (2015) 144–150. doi:10.15739/irjpeh.032.
- [161] S.S.L. Sobhana, X. Zhang, L. Kesavan, P. Liias, P. Fardim, Layered double hydroxide interfaced stearic acid – Cellulose fibres: A new class of super-hydrophobic hybrid materials, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 522 (2017) 416–424. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.03.025.
- [162] R. Subramanian, H. Fordsmand, H. Paulapuro, Precipitated calcium carbonate (PCC) - Cellulose composite fillers; effect of PCC particle structure on the production and properties of uncoated fine paper, *BioResources.* 2 (2007) 91–105.
- [163] J.J. Kim, J.W. Ahn, M.W. Lee, J.K. Lee, S.B. Yung, Improving recycled fibres in printing paper by application of an in-situ CaCO<sub>3</sub> formation method. I. Process effects, *Appita J. J. Tech. Assoc. Aust. New Zeal. Pulp Pap. Ind.* 65 (2012) 347–351.
- [164] P. Kumar, S.K. Gautam, V. Kumar, S.P. Singh, Enhancement of optical properties of bagasse pulp by in-situ filler precipitation, *BioResources.* 4 (2009) 1635–1646.
- [165] M. Ciobanu, E. Bobu, F. Ciolacu, In-situ Cellulose Fibres Loading with Calcium Carbonate Precipitated by Different Methods., *Cellul. Chem. Technol.* 44 (2010) 379–387.



- [166] K. Mohamadzadeh-Saghavaz, H. Resalati, A. Ghasemian, Cellulose-precipitated calcium carbonate composites and their effect on paper properties, *Chem. Pap.* 6 (2014) 774–781. doi:10.2478/s11696-013-0513-7.
- [167] H. Zhang, Z. Chang, X. Qian, X. An, In situ preparation, characterization and performance of magnesium carbonate whiskers/cellulose fibers hybrid paper, *Cellulose*. 21 (2014) 4633–4641. doi:10.1007/s10570-014-0462-5.
- [168] S. Sequeira, E.J. Cabrita, M.F. Macedo, Antifungals on paper conservation: An overview, *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 74 (2012) 67–86. doi:10.1016/J.IBIOD.2012.07.011.
- [169] S. Manente, A. Micheluz, R. Ganzerla, G. Ravagnan, A. Gambaro, Chemical and biological characterization of paper: A case study using a proposed methodological approach, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 74 (2012) 99–108. doi:10.1016/j.ibiod.2012.03.008.
- [170] J. Szulc, A. Otlewska, T. Ruman, K. Kubiak, J. Karbowska-Berent, T. Kozielc, B. Gutarowska, Analysis of paper foxing by newly available omics techniques, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 132 (2018) 157–165. doi:10.1016/j.ibiod.2018.03.005.
- [171] A.C. Mallo, D.S. Nitiu, L.A. Elíades, M.C.N. Saparrat, Fungal Degradation of Cellulosic Materials Used as Support for Cultural Heritage, *Int. J. Conserv. Sci.* 8 (2017) 619–632. www.ijcs.uaic.ro.
- [172] A.A. Ariafar, M. Afsharpour, K. Samanian, Use of TiO<sub>2</sub>/chitosan nanoparticles for enhancing the preservative effects of carboxymethyl cellulose in paper-art-works against biodeterioration, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 131 (2018) 67–77. doi:10.1016/j.ibiod.2017.04.025.
- [173] G. De Filpo, A.M. Palermo, R. Tolmino, P. Formoso, F.P. Nicoletta, Gellan gum hybrid hydrogels for the cleaning of paper artworks contaminated with *Aspergillus versicolor*, *Cellulose*. 23 (2016) 3265–3279. doi:10.1007/s10570-016-1021-z.
- [174] S. Kundu, M. Farooque Abdullah, A. Das, A. Basu, A. Halder, M. Das, A. Samanta, A. Mukherjee, Antifungal ouzo nanoparticles from guar gum propionate, *RSC Adv.* 6 (2016) 106563–106571. doi:10.1039/c6ra19658f.
- [175] N. Nguyen Van Long, C. Joly, P. Dantigny, Active Packaging with Antifungal Activities, *Int. J. Food Microbiol.* 220 (2016) 73–90. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2016.01.001.
- [176] L.J.R. Foster, J. Butt, Chitosan films are NOT antimicrobial, *Biotechnol. Lett.* 33 (2011) 417–421. doi:10.1007/s10529-010-0435-1.
- [177] P. Sahariah, M. Másson, Antimicrobial Chitosan and Chitosan Derivatives: A Review of the Structure-Activity Relationship, *Biomacromolecules*. 18 (2017) 3846–3868. doi:10.1021/acs.biomac.7b01058.
- [178] R. Belalia, S. Grelier, M. Benaissa, V. Coma, New Bioactive Biomaterials Based on Quaternized Chitosan, *J. Agric. Food Chem.* (2008) 1582–1588. doi:10.1021/jf071717+.
- [179] D. Raafat, H.G. Sahl, Chitosan and its antimicrobial potential - A critical literature survey, *Microb. Biotechnol.* 2 (2009) 186–201. doi:10.1111/j.1751-7915.2008.00080.x.
- [180] P.K. Bajpai, J.K. Bhatia, N. Butchosa, S. Furtado, K. Georgios, S. Gopi, M. Hasan, *Biodegradable Green Composites*, Wiley, 2016.
- [181] M.N.V.R. Kumar, M.N.. Ravi Kumar, A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Polym.* 46 (2000) 1–27. doi:10.1016/S1381-5148(00)00038-9.
- [182] C.K.S. Pillai, W. Paul, C.P. Sharma, Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 641–678. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001.

- [183] S. Demarger-Andre, A. Domard, Chitosan carboxylic acid salts in solution and in the solid state, *Carbohydr. Polym.* 23 (1994) 211–219. doi:10.1016/0144-8617(94)90104-X.
- [184] A. Zimoch-Korzycka, C. Gardrat, M. Al Kharboutly, A. Castellan, I. Pianet, A. Jarmoluk, V. Coma, Chemical characterization, antioxidant and anti-listerial activity of non-animal chitosan-glucan complexes, *Food Hydrocoll.* 61 (2016) 338–343. doi:10.1016/j.foodhyd.2016.05.019.
- [185] P. Sorlier, A. Denuzière, C. Viton, A. Domard, Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan, *Biomacromolecules.* 2 (2001) 765–772. doi:10.1021/bm015531+.
- [186] P.C. Schulz, M.S. Rodríguez, L.F. Del Blanco, M. Pistonesi, E. Agulló, Emulsification properties of chitosan, *Colloid Polym. Sci.* 276 (1998) 1159–1165. doi:10.1007/s003960050359.
- [187] M.S. Rodríguez, L.A. Albertengo, E. Agulló, Emulsification capacity of chitosan, *Carbohydr. Polym.* 48 (2002) 271–276. doi:10.1016/S0144-8617(01)00258-2.
- [188] H. Parra-Barraza, M.G. Burboa, M. Sánchez-Vázquez, J. Juárez, F.M. Goycoolea, M.A. Valdez, Chitosan-cholesterol and chitosan-stearic acid interactions at the air-water interface, *Biomacromolecules.* 6 (2005) 2416–2426. doi:10.1021/bm050106s.
- [189] P. Wydro, B. Krajewska, K. Hąc-Wydro, Chitosan as a lipid binder: A langmuir monolayer study of chitosan-lipid interactions, *Biomacromolecules.* 8 (2007) 2611–2617. doi:10.1021/bm700453x.
- [190] D.W.S. Wong, F. a. Gastineau, K.S. Gregorski, S.J. Tillin, A.E. Pavlath, Chitosan-lipid films: microstructure and surface energy, *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992) 540–544. doi:10.1021/jf00016a002.
- [191] R.Y. Aguirre-Loredo, A.I. Rodríguez-Hernández, N. Chavarría-Hernández, Physical properties of emulsified films based on chitosan and oleic acid, *Int. J. Biol. Macromol.* 12 (2014) 305–312. doi:10.1080/19476337.2013.853207.
- [192] I. Ruzaina, F. Zhong, N. Abd. Rashid, W. Jia, Y. Li, H. Zahrah Mohamed Som, C. Chong Seng, A. Md. Sikin, N. Ab. Wahab, M. Zahid Abidin, Effect of Different Degree of Deacetylation, Molecular Weight of Chitosan and Palm Stearin and Palm Kernel Olein Concentration on Chitosan as Edible Packaging for Cherry Tomato, *J. Food Process. Preserv.* 41 (2017) 1–12. doi:10.1111/jfpp.13090.
- [193] T. Sun, Q. Yao, D. Zhou, F. Mao, Antioxidant activity of N-carboxymethyl chitosan oligosaccharides, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 18 (2008) 5774–5776. doi:10.1016/j.bmcl.2008.09.072.
- [194] P.J. Park, J.Y. Je, S.K. Kim, Free radical scavenging activities of differently deacetylated chitosans using an ESR spectrometer, *Carbohydr. Polym.* 55 (2004) 17–22. doi:10.1016/j.carbpol.2003.05.002.
- [195] J.Y.V.A. Kamil, Y.-J. Jeon, F. Shahidi, Antioxidative Activity of Chitosans of Different Viscosity in Cooked Comminuted Flesh of Herring (*Clupea Harengus*), *Food Chem.* 79 (2002) 69–77.
- [196] M. Friedman, V.K. Juneja, Review of Antimicrobial and Antioxidative Activities of Chitosans in Food, *J. Food Prot.* 73 (2010) 1737–1761.
- [197] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 43–74. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.004.
- [198] F. Ham-Pichavant, G. Sèbe, P. Pardon, V. Coma, Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications, *Carbohydr. Polym.* 61 (2005) 259–265.

- doi:10.1016/j.carbpol.2005.01.020.
- [199] M. Kong, X.G. Chen, K. Xing, H.J. Park, Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review, *Int. J. Food Microbiol.* 144 (2010) 51–63. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012.
- [200] E.I. Rabea, M.E.T. Badawy, C. V. Stevens, G. Smagghe, W. Steurbaut, Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action, *Biomacromolecules.* 4 (2003) 1457–1465. doi:10.1021/bm034130m.
- [201] A. Verlee, S. Mincke, C. V. Stevens, Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives, *Carbohydr. Polym.* 164 (2017) 268–283. doi:10.1016/j.carbpol.2017.02.001.
- [202] M.G. Velázquez-del Valle, Chitosan as an alternative to control phytopathogenic fungi on fruits and vegetables in Mexico, *African J. Microbiol. Res.* 6 (2012) 6606–6611. doi:10.5897/AJMR12.1164.
- [203] A. El Ghaouth, J. Arul, A. Asselin, N. Benhamou, Antifungal activity of chitosan on post-harvest pathogens: induction of morphological and cytological alterations in *Rhizopus stolonifer*, *Mycol. Res.* 96 (1992) 769–779. doi:10.1016/S0953-7562(09)80447-4.
- [204] I.C. Alfaro-Gutiérrez, M.G. Guerra-Sánchez, A.N. Hernández-Lauzardo, M.G. Velázquez-del Valle, Morphological and Physiological Changes on *Rhizopus stolonifer* by Effect of Chitosan, Oligochitosan or Essential Oils, *J. Phytopathol.* 162 (2014) 723–730. doi:10.1111/jph.12252.
- [205] J. Palma-Guerrero, J.A. Lopez-Jimenez, A.J. Pérez-Berná, I.C. Huang, H.B. Jansson, J. Salinas, J. Villalaín, N.D. Read, L. V. Lopez-Llorca, Membrane fluidity determines sensitivity of filamentous fungi to chitosan, *Mol. Microbiol.* 75 (2010) 1021–1032. doi:10.1111/j.1365-2958.2009.07039.x.
- [206] N. Ben-Shalom, R. Ardi, R. Pinto, C. Aki, E. Fallik, Controlling gray mould caused by *Botrytis cinerea* in cucumber plants by means of chitosan, *Crop Prot.* 22 (2003) 285–290.
- [207] I. Younes, S. Sellimi, M. Rinaudo, K. Jellouli, M. Nasri, Influence of acetylation degree and molecular weight of homogeneous chitosans on antibacterial and antifungal activities, *Int. J. Food Microbiol.* 185 (2014) 57–63. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2014.04.029.
- [208] J. Xu, X. Zhao, X. Han, Y. Du, Antifungal activity of oligochitosan against *Phytophthora capsici* and other plant pathogenic fungi in vitro, *Pestic. Biochem. Physiol.* 87 (2007) 220–228. doi:10.1016/j.pestbp.2006.07.013.
- [209] Y.-C. Li, X.-J. Sun, Y. Bi, Y.-H. Ge, Y. Wang, Antifungal Activity of Chitosan on *Fusarium sulphureum* in Relation to Dry Rot of Potato Tuber, *Agric. Sci. China.* 8 (2009) 597–604. doi:10.1016/S1671-2927(08)60251-5.
- [210] L. Gritsch, C. Lovell, W.H. Goldmann, A.R. Boccaccini, Fabrication and characterization of copper(II)-chitosan complexes as antibiotic-free antibacterial biomaterial, *Carbohydr. Polym.* 179 (2018) 370–378. doi:10.1016/j.carbpol.2017.09.095.
- [211] L.Y. Zheng, J.F. Zhu, Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights, *Carbohydr. Polym.* 54 (2003) 527–530. doi:10.1016/j.carbpol.2003.07.009.
- [212] J. Li, Y. Wu, L. Zhao, Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra high molecular weight, *Carbohydr. Polym.* 148 (2016) 200–205. doi:10.1016/j.carbpol.2016.04.025.
- [213] I. Sebti, A. Martial-Gros, A. Carnet-Pantiez, S. Grelier, V. Coma, Chitosan Polymer as Bioactive Coating and Film against *Aspergillus niger* Contamination, *J. Food Sci.* 70 (2005). www.ift.org.

- [214] H. Möller, S. Grelier, P. Pardon, V. Coma, Antimicrobial and Physicochemical Properties of Chitosan – HPMC-Based Films, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 6585–6591. doi:10.1021/jf0306690.
- [215] J. Vartiainen, R. Motion, H. Kulonen, M. Rättö, E. Skyttä, R. Ahvenainen, Chitosan-coated paper: Effects of nisin and different acids on the antimicrobial activity, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 986–993. doi:10.1002/app.20701.
- [216] M. Del Pilar Ponce-Jimenez, F.A. Lopez-Dellamary Toral, H. Gutierrez-Pulido, Antifungal Protection and Sizing of Paper with Chitosan Salts and Cellulose Ethers. Part 2, Antifungal Effects, *J. Am. Inst. Conserv.* 41 (2002) 255–268.
- [217] M. Del Pilar Ponce-jimenez, F.A. Lopez-dellamary Toral, E. Delgado Fornue, Antifungal Protection and Sizing of Paper with Chitosan Salts and Cellulose Ethers. Part 1, Physical Effects, *J. Am. Inst. Conserv.* 41 (2002) 243–254.
- [218] M.A. Hubbe, J.J. Pawlak, A.A. Koukoulas, Paper's appearance: A review, *BioResources.* (2008) 627–665.
- [219] H. Zhao, Q. Hou, Y. Hong, W. Liu, Y. Li, F. Tong, Determination of calcium carbonate and styrene-butadiene latex content in the coating layer of coated paper, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1571–1576. doi:10.1016/j.jiec.2013.07.049.
- [220] A. Céline, O. Gonçalves, F. Jacquemin, S. Fréour, Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Polym.* 101 (2014) 163–170. doi:10.1016/j.carbpol.2013.09.023.
- [221] P. Garnier, P. Gregoire, P. Montmitonnet, F. Delamare, Polymorphism of crystalline phases of calcium stearate, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 3225–3231. doi:10.1007/BF00551298.
- [222] R.D. Vold, J.D. Grandine, M.J. Vold, Polymorphic transformations of Calcium Stearate and Calcium Stearate Monohydrate, *J. Colloid Sci.* 3 (1948) 339–361.
- [223] C. Kim, A. Deratani, F. Bonfils, Determination of the refractive index increment of natural and synthetic poly(cis-1,4-isoprene) solutions and its effect on structural parameters, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 33 (2010) 37–45. doi:10.1080/10826070903427072.
- [224] P. Tangboriboonrat, C. Lerthittrakul, Morphology of natural rubber latex particles prevulcanised by sulphur and peroxide systems, *Colloid Polym. Sci.* 280 (2002) 1097–1103. doi:10.1007/s00396-002-0654-7.
- [225] K. Sae-heng, N. Iso, K. Kosugi, S. Kawahara, Prevlcanization of isoprene rubber latex, *Colloid Polym. Sci.* 293 (2015) 1457–1464. doi:10.1007/s00396-015-3513-z.
- [226] J. Zule, J. Dolenc, Determination of AKD sizing agents in papermaking systems by gas chromatography, *Acta Chim. Slov.* 50 (2003) 115–122.
- [227] X. Song, F. Chen, F. Liu, Preparation and characterization of alkyl ketene dimer (AKD) modified cellulose composite membrane, *Carbohydr. Polym.* 88 (2012) 417–421. doi:10.1016/j.carbpol.2011.10.062.
- [228] B. Bruce Sitholé, S. Nyarku, L.H. Allen, Chromatographic methods for the determination of alkylketene dimer in pulp and paper matrices, *Analyst.* 120 (1995) 1163–1169. doi:10.1039/AN9952001163.
- [229] N. Aarne, A.H. Vesterinen, E. Kontturi, J. Seppälä, J. Laine, A systematic study of noncross-linking wet strength agents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 12010–12017. doi:10.1021/ie401417e.

- [230] M.J. Moura, P.J. Ferreira, M.M. Figueiredo, The Use of Mercury Intrusion Porosimetry to the Characterization of Eucalyptus Wood, Pulp and Paper, *Congr. Iberoam. Investig. En Celul. Y Pap.* (2002).
- [231] M.J. Moura, P.J. Ferreira, M.M. Figueiredo, Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology, *Powder Technol.* 160 (2005) 61–66. doi:10.1016/j.powtec.2005.08.033.
- [232] L. Li, X. Huang, W. Liu, W. Shen, Control performance of paper-based blood analysis devices through paper structure design, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 21624–21631. doi:10.1021/am506618c.
- [233] H. Giesche, Mercury porosimetry: A general (practical) overview, *Part. Part. Syst. Charact.* 23 (2006) 9–19. doi:10.1002/ppsc.200601009.
- [234] F. Carstens, J.A.F. Gamelas, S. Schabel, Engineering microfluidic papers: determination of fibre source and paper sheet properties and their influence on capillary-driven fluid flow, *Cellulose.* 24 (2017) 295–309. doi:10.1007/s10570-016-1079-7.
- [235] J. Brand, Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose, Thèse de l'Université de Bordeaux. (2016). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01424226>.
- [236] K.K. Pandey, A.J. Pitman, FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 52 (2003) 151–160. doi:10.1016/S0964-8305(03)00052-0.
- [237] L. Tolvaj, O. Faix, Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L\*a\*b\* Color Measurements 1. Effect of UV Light\*, *Holzforschung.* 49 (1995) 397–404.
- [238] H. Vinh Tran, L. Dai Tran, H. Dinh Vu, H. Thai, Facile surface modification of nanoprecipitated calcium carbonate by adsorption of sodium stearate in aqueous solution, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 366 (2010) 95–103.
- [239] A.S. Orlov, S.A. Kiselev, E.A. Kiseleva, A. V. Budeeva, V.I. Mashukov, Determination of styrene-butadiene rubber composition by attenuated total internal reflection infrared spectroscopy, *J. Appl. Spectrosc.* 80 (2013) 47–53. doi:10.1007/s10812-013-9719-2.
- [240] S.B. Munteanu, C. Vasile, Spectral and thermal characterization of styrene-butadiene copolymers with different architectures, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 7 (2005) 3135–3148. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.037.
- [241] M. Özdemir, M. Özdemir Alp, A. Aytaç, V. Deniz, A study of the properties of paper sized with styrene-butyl acrylate copolymers, *Acta Phys. Pol. A.* 132 (2017) 1098–1101. doi:10.12693/APhysPolA.132.1098.
- [242] C. Xu, W. Wu, J. Nie, L. Fu, B. Lin, Preparation of carboxylic styrene butadiene rubber/chitosan composites with dense supramolecular network via solution mixing process, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 117 (2019) 116–124. doi:10.1016/j.compositesa.2018.11.014.
- [243] M. Hoerter, A. Oprea, N. Bârsan, U. Weimar, Chemical interaction of gaseous ammonia and water vapour with polyacrylic acid layers, *Sensors Actuators, B Chem.* (2008). doi:10.1016/j.snb.2008.06.026.
- [244] M. Stankovská, J. Gigac, M. Letko, E. Opálená, The Effect of Surface Sizing on Paper Wettability and on Properties of Inkjet Prints, *Wood Res.* 59 (2014) 67–76.
- [245] N. Bordenave, S. Grelier, F. Pichavant, V. Coma, Water and moisture susceptibility of chitosan and paper-based materials: Structure-property relationships, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007)

- 9479–9488. doi:10.1021/jf070595i.
- [246] J.F. Matthews, C.E. Skopec, P.E. Mason, P. Zuccato, R.W. Torget, J. Sugiyama, M.E. Himmel, J.W. Brady, Computer simulation studies of microcrystalline cellulose I $\beta$ , *Carbohydr. Res.* 341 (2006) 138–152. doi:10.1016/j.carres.2005.09.028.
- [247] Y.H. Xie, Z.H. Xue, Understanding of Water Sorption Mechanism in Cellulose-Water System: The Perspective of NMR, *Appl. Mech. Mater.* 737 (2015) 388–392. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.737.388.
- [248] M. Alava, K. Niskanen, The physics of paper, *Reports Prog. Phys.* 69 (2006) 669–723. doi:10.1088/0034-4885/69/3/R03.
- [249] J. Keckes, I. Burgert, K. Frühmann, M. Müller, K. Kölln, M. Hamilton, M. Burghammer, S. V. Roth, S. Stanzl-Tschegg, P. Fratzl, Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood, *Nat. Mater.* 2 (2003) 810–814. doi:10.1038/nmat1019.
- [250] L. Köhler, Biphasic mechanical behaviour of plant tissues, *Mater. Sci. Eng. C.* 11 (2000) 51–56. doi:10.1016/S0928-4931(00)00140-5.
- [251] L. Köhler, H.C. Spatz, Micromechanics of plant tissues beyond the linear-elastic range, *Planta.* (2002). doi:10.1007/s00425-001-0718-9.
- [252] F. Alousque, Étude de la stabilité colloïdale du latex de caoutchouc naturel, Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie. (2014).
- [253] J.B. Van Beilen, Y. Poirier, Guayule and Russian dandelion as alternative sources of natural rubber, *Crit. Rev. Biotechnol.* 27 (2007) 217–231. doi:10.1080/07388550701775927.
- [254] R.F. Ohm, Rubber Chemicals, in: I. John Wiley & Sons (Ed.), *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 2000: pp. 1–20.
- [255] N. Hansupalak, S. Srisuk, P. Wiroonpochit, Y. Chisti, Sulfur-Free Pre vulcanization of Natural Rubber Latex by Ultraviolet Irradiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 3974–3981. doi:10.1021/acs.iecr.6b00076.
- [256] K.K. Sasidharan, S. Palaty, K.S. Gopalakrishnan, K.E. George, R. Joseph, Room temperature pre vulcanization of natural rubber latex using xanthate, *J. Appl. Polym. Sci.* (2004) 1164–1174. doi:10.1002/app.21025.
- [257] A.Y. Coran, Vulcanization, in: *Sci. Technol. Rubber*, 2013. doi:10.1016/B978-0-12-394584-6.00007-8.
- [258] M. Akiba, A.S. Hashim, Vulcanization and crosslinking in elastomers, *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 475–521. doi:10.1016/S0079-6700(96)00015-9.
- [259] M. Porter, R. Rawi, S.A. Rahim, Chemistry of the Latex Pre vulcanisation Process. Part 1. Migration of Reactants from the Solid Phase into Rubber Particles, *J. Nat. Rubber Res.* 7 (1992) 85–101.
- [260] C.C. Ho, M.C. Khew, Surface morphology of pre vulcanized natural rubber latex films by atomic force microscopy: New insight into the pre vulcanization mechanism, *Langmuir.* 15 (1999) 6208–6219. doi:10.1021/la981601v.
- [261] K.K. Sasidharan, R. Joseph, S. Palaty, K.S. Gopalakrishnan, G. Rajammal, P.V. Pillai, Effect of the vulcanization time and storage on the stability and physical properties of sulfur-pre vulcanized natural rubber latex, *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 1804–1811. doi:10.1002/app.21918.
- [262] M.M. Rippel, L.-T. Lee, C.A. Leite, F. Galembeck, Skim and cream natural rubber particles:

- colloidal properties, coalescence and film formation, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 330–340. doi:10.1016/J.JCIS.2003.07.046.
- [263] J. Brander, I. Thorn, eds., *Surface Application of Paper Chemicals*, Blackie Academic & Professional, 1997.
- [264] O.A. Jimoh, K.S. Arrifin, H. Bin Hussin, A.E. Temitope, Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review, *Carbonates Evaporites*. 33 (2017) 331–346. doi:10.1007/s13146-017-0341-x.
- [265] B. Benaissa, M. Bouhenguel, A. Bouchemma, Interaction of C10, C11 and C18 Fatty Acids with Calcite Surface as revealed by IR Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Atomic Force Microscopy., *Eur. J. Chem.* 7 (2016) 187–191.
- [266] Y. Li, Z. fu Zhao, Y.T.R. Lau, Y. Lin, C. ming Chan, Preparation and characterization of coverage-controlled CaCO<sub>3</sub> nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 168–173. doi:10.1016/j.jcis.2010.01.080.
- [267] S.C.M. Fernandes, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, J. Desbrières, A. Gandini, C.P. Neto, Production of coated papers with improved properties by using a water-soluble chitosan derivative, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6432–6438. doi:10.1021/ie100573z.
- [268] Y. Boonsongrit, B.W. Mueller, A. Mitrevej, Characterization of drug-chitosan interaction by <sup>1</sup>H NMR, FTIR and isothermal titration calorimetry, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 69 (2008) 388–395. doi:10.1016/j.ejpb.2007.11.008.
- [269] L. Balau, G. Lisa, M. Popa, V. Tura, V. Melnig, Physico-chemical properties of Chitosan films, *Open Chem.* 2 (2004) 638–647. doi:10.2478/BF02482727.
- [270] A.M. Youssef, S.M. El-Sayed, H.S. El-Sayed, H.H. Salama, A. Dufresne, Enhancement of Egyptian soft white cheese shelf life using a novel chitosan/carboxymethyl cellulose/zinc oxide bionanocomposite film, *Carbohydr. Polym.* 151 (2016) 9–19. doi:10.1016/j.carbpol.2016.05.023.
- [271] G.Q. Ying, W.Y. Xiong, H. Wang, Y. Sun, H.Z. Liu, Preparation, water solubility and antioxidant activity of branched-chain chitosan derivatives, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 1787–1796. doi:10.1016/j.carbpol.2010.10.037.
- [272] M.F. Queiroz, K.R.T. Melo, D.A. Sabry, G.L. Sasaki, H.A.O. Rocha, Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?, *Mar. Drugs*. 13 (2015) 141–158. doi:10.3390/md13010141.
- [273] H. Kjellgren, M. Gällstedt, G. Engström, L. Järnström, Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper, *Carbohydr. Polym.* 65 (2006) 453–460. doi:10.1016/j.carbpol.2006.02.005.
- [274] G.M. Bosmans, B. Lagrain, L.J. Deleu, E. Fierens, B.P. Hills, J.A. Delcour, Assignments of proton populations in dough and bread using NMR relaxometry of starch, gluten, and flour model systems, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 5461–5470. doi:10.1021/jf3008508.
- [275] R.H. Chen, H.D. Hwa, Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane, *Carbohydr. Polym.* 29 (1996) 353–358. doi:10.1016/S0144-8617(96)00007-0.
- [276] D. Sivakumar, Y. Sultanbawa, N. Ranasingh, P. Kumara, R.L.C. Wijesundera, Effect of the combined application of chitosan and carbonate salts on the incidence of anthracnose and on the quality of papaya during storage, *J. Hortic. Sci. Biotechnol.* 80 (2005) 447–452.

- doi:10.1080/14620316.2005.11511958.
- [277] A. Karademir, Y.S. Chew, R.W. Hoyland, H. Xiao, Influence of Fillers on Sizing Efficiency and Hydrolysis of Alkyl Ketene Dimer, *Can. J. Chem. Eng.* 83 (2005) 603–606.
- [278] J. Jansson, The influence of pH on fiber and paper properties, *Diss. Karlstad Univ.* (2015) 1–53.
- [279] P. Somasundaran, G.E.E. Agar, The zero point of charge of calcite, *J. Colloid Interface Sci.* 24 (1967) 433–440. doi:10.1016/0021-9797(67)90241-X.
- [280] N.H. de Leeuw, S.C. Parker, Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 2914–2922. doi:10.1021/jp973210f.
- [281] M.A. Hubbe, Filler Particle Shape vs. Paper Properties – A Review, in: *TAPPI, Spring Tech. Conf., Atlanta, 2004*: pp. 7–3.
- [282] A. Karademir, Quantitative Determination of Alkyl Ketene Dimer (AKD) Retention in Paper Made on a Pilot Paper Machine, *Turkish J. Agric. For.* 26 (2002) 253–260.
- [283] H. Jiang, Y. Deng, The Effects of Inorganic Salts and Precipitated Calcium Carbonate Filler on the Hydrolysis Kinetics of Alkylketene Dimer, *J. Pulp Pap. Sci.* 26 (2000).
- [284] N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichphant, Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method, *Mater. Lett.* 82 (2012) 195–198. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.092.
- [285] J. Liang, Y. Ma, B. Chen, E.J. Munson, H.T. Davis, D. Binder, H.T. Chang, S. Abbas, F.L. Hsu, Solvent modulated polymorphism of sodium stearate crystals studied by X-ray diffraction, solid-state NMR, and cryo-SEM, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 9653–9662. doi:10.1021/jp010532h.
- [286] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, Precipitation of different calcite crystal morphologies in the presence of sodium stearate, *J. Colloid Interface Sci.* 329 (2009) 89–96. doi:10.1016/j.jcis.2008.09.045.
- [287] C. Zhang, J. Zhang, X. Feng, W. Li, Y. Zhao, B. Han, Influence of surfactants on the morphologies of CaCO<sub>3</sub> by carbonation route with compressed CO<sub>2</sub>, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 324 (2008) 167–170. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.04.010.
- [288] C.A. Young, J.D. Miller, Effect of temperature on oleate adsorption at a calcite surface: An FT-NIR/IRS study and review, *Int. J. Miner. Process.* 58 (2000) 331–350. doi:10.1016/S0301-7516(99)00057-5.
- [289] D. Beneventi, B. Carré, A. Gandini, Precipitation and Solubility of Calcium Soaps in Basic Aqueous Media, *J. Colloid Interface Sci.* 237 (2001) 142–144. doi:10.1006/JCIS.2001.7431.
- [290] Y. Lu, J. Drelich, J.D. Miller, Oleate adsorption at an apatite surface studied by ex-situ FTIR internal reflection spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 202 (1998) 462–476. doi:10.1006/jcis.1998.5466.
- [291] M. Gönen, S. Öztürk, D. Balköse, S. Okur, S. Ülkü, Preparation and characterization of calcium stearate powders and films prepared by precipitation and Langmuir-Blodgett techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 1732–1736. doi:10.1021/ie901437d.
- [292] I. V. Filippova, L.O. Filippov, Z. Lafhaj, O. Barres, D. Fornasiero, Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 545 (2018) 157–166. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.02.059.



- [293] J. Wang, M. Dang, C. Duan, L. Qian, Further understanding on the mechanism of alkyl ketene dimer sizing on the causticized calcium carbonate filled paper and its improvements, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 4822–4827. doi:10.1007/s11356-016-8078-y.
- [294] M. Ryu, H. Kim, J.-W. Ahn, Effect of Shape and Application Process of Precipitated Calcium Carbonate on Optical and Mechanical Properties of Recycled Paper, *Geosystem Eng.* 114 (2008) 69–74. doi:10.1080/12269328.2008.10541288.
- [295] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., 2003.
- [296] M.N.G. De Mul, H.T. Davis, D.F. Evans, A. V. Bhave, J.R. Wagner, Solution phase behavior and solid phase structure of long-chain sodium soap mixtures, *Langmuir.* 16 (2000) 8276–8284. doi:10.1021/la000467n.
- [297] P. Bajpai, *Pulp and Paper Industry: Chemicals*, 2015. doi:10.1016/C2014-0-02795-5.
- [298] J.W. McBain, W.C. Sierichs, The solubility of sodium and potassium soaps and the phase diagrams of aqueous potassium soaps, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 25 (1948) 221–225. doi:10.1007/BF02645899.
- [299] I.Y. Averko-Antonovich, L.R. Ziganshina, A.P. Rakhmatullina, R.A. Akhmed'yanova, Surface Activity of Fatty Acid Salts in Aqueous Solutions, *Russ. J. Appl. Chem.* 77 (2004) 595–598.
- [300] R. Klein, M. Kellermeier, M. Drechsler, D. Touraud, W. Kunz, Solubilisation of stearic acid by the organic base choline hydroxide, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 338 (2009) 129–134. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.04.049.