

N° d'ordre : 2665

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Jérôme LE ROUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

**MODIFICATION DES FIBRES CELLULOSIQUES
AMELIORATION DES PROPRIETES HYDROPHILES DES PATES
BISULFITES**

Date de soutenance : 14 Mars 2003

Après avis de: MM Dr. Gérard MORTHA
Pr. Pierre KRAUSZ

Rapporteurs

M **Alain CASTELLAN**, Professeur, Université Bordeaux I
M **Gérard MORTHA**, Docteur, EFG
M **Pierre KRAUSZ**, Professeur, Université de Limoges
M **Stéphane GRELIER**, Professeur, Université Bordeaux I
Mme **Frédérique HAM-PICHAVANT**, Docteur, Université Bordeaux I
M **Denis SENS**, Directeur R&D Tembec-Tartas

Président
Rapporteur
Rapporteur

I. CHAPITRE I <i>Rappels bibliographiques</i>	17
A. Introduction	17
B. Procédé bisulfite	18
C. Les fibres cellulosiques	21
1. Les fibres cellulosiques d'un point de vue macroscopique.....	21
2. Polymère et structure.	23
a) Biosynthèse de la cellulose.....	23
b) Structure de la cellulose.....	27
(1) <i>Polymorphisme de la cellulose</i>	27
(2) <i>Mercerisation</i>	29
(3) <i>Liaisons hydrogène</i>	29
D. Matériaux cellulosiques.	30
1. Pâtes spéciales	31
2. Accessibilité et réactivité de la cellulose	32
a) Ethérisation	33
(1) <i>Méthylcellulose</i>	34
(2) <i>Les Carboxyméthylcelluloses (CMC)</i>	36
(3) <i>Hydroxyéthyléthers de cellulose (HEC)</i>	38
b) Estérisation.....	38
(1) <i>Nitrate de cellulose</i>	39
(2) <i>Nitrites de cellulose</i>	39
(3) <i>Sulfates de cellulose</i>	40
(4) <i>Procédé viscose</i>	41
(5) <i>Acétates de cellulose</i>	42
3. Matériaux cellulosiques absorbants.....	43
a) Matériau absorbant (Fluff).....	43
b) Intérêt et positionnement sur le marché mondial	44
c) Description et évolution du change bébé.....	45
(1) <i>Concept et évolution</i>	45
(2) <i>Réticulation intra-fibres</i>	48
4. Intérêt des dérivés cellulosiques	51
E. Amélioration des matériaux fibreux : Un esprit d'innovation	52
1. Principales compagnies.	52
2. Oxydation de la cellulose	53
a) Oxydation au periodate de sodium.....	54
b) Oxydation au N_2O_4	57
c) Oxydation à l'oxygène et au peroxyde d'hydrogène.....	58
d) Oxydation à l'hypochlorite de sodium	60
e) L'oxydation à l'ozone	61
f) Oxydation au TEMPO.....	63
3. Approche physique.	65
a) Les plasmas : Généralités	65
b) Corona	66
c) Plasma froid.....	67
F. Fibres « auto-réticulables »	69
II. CHAPITRE II Influence des plasmas froids sur les fibres	
cellulosiques	73
A. Introduction	73
B. Préparation et caractérisation des échantillons	73
1. Mise en feuille	73
2. Caractérisations physico-chimiques	74
C. Mouillabilité des matériaux cellulosiques	74
1. Porosité et angle de contact	74

2.	Equation de LUCAS-WASHBURN.....	76
D.	Modification de surface par décharges corona.....	77
1.	Rôle du grammage.....	78
2.	Traitement corona et densité des matériaux.....	79
3.	Influence du temps de traitement.....	81
4.	Modifications chimiques.....	83
5.	Réticulation.....	86
a)	Procédé.....	87
b)	Plan d'expérience.....	87
6.	Hydrophilie des pâtes contenant des additifs de défibrage et traitement corona.....	91
7.	Application sur l'Air-Laid.....	93
8.	Traitement corona dans la zone de décharge.....	94
E.	Essais plasma froid oxygène.....	97
1.	Présentation et principe.....	97
2.	Réalisation des échantillons.....	98
3.	Influence du temps de traitement.....	99
4.	Résultats sur les pâtes défibrées à sec.....	102
a)	Pâte commerciale.....	103
b)	Formettes 100 g/m ²	103
5.	Essais sur l'Air-Laid.....	103
6.	Vieillessement des pâtes.....	105
F.	Conclusions.....	106
III.	CHAPITRE III oxydation de la cellulose : approche chimique.....	111
A.	Introduction.....	111
B.	Oxydation des alcools secondaires.....	114
1.	Oxydation au periodate de sodium.....	114
a)	Influence des paramètres.....	115
(1)	Temps de traitement.....	115
(2)	Rôle de la température.....	117
(3)	Rôle du pH.....	118
(4)	Evolution des viscosités.....	119
(5)	Influence de la cristallinité.....	120
b)	Caractéristiques physico-chimiques des pâtes défibrées à sec.....	121
(1)	Energie de défibrage.....	121
(2)	Etude morphologique des fibres.....	122
2.	Combinaison avec un traitement au peroxyde d'hydrogène.....	123
a)	Essais préliminaires.....	123
b)	Rôle de l'EDTA.....	124
c)	Cas particulier : Gel de cellulose.....	125
3.	Oxydation des fonctions aldéhyde au chlorite de sodium/Peroxyde d'hydrogène.....	126
a)	Evolution des viscosités.....	128
b)	Traitement thermique.....	129
c)	Caractéristiques physico-chimiques des pâtes défibrées à sec.....	130
(1)	Energie de défibrage.....	130
(2)	Etude morphologique des fibres.....	130
(3)	Détermination du WRV.....	132
(4)	Propriétés hydrophile et caractéristiques physiques des pâtes défibrées à sec.....	133
C.	Oxydation des alcools primaires.....	135
1.	Oxydation et régénération du catalyseur par voie chimique.....	137
a)	Influence du pH.....	137
b)	Valorisation du produit.....	137
2.	Oxydation et régénération du catalyseur par voie électrochimique.....	140
a)	Influence des conditions expérimentales.....	141

b)	Régulation du pH par un milieu tamponné	143
c)	Incidence sur les viscosités	144
d)	Utilisation et intérêt du NaI	146
(1)	<i>Incidence sur les viscosités</i>	147
(2)	<i>Morphologie des fibres</i>	148
(3)	<i>Propriétés hydrophiles et caractéristiques physiques</i>	149
(4)	<i>Réticulation thermique</i>	149
D.	Conclusions	150
IV.	CHAPITRE IV Matériels et méthodes	155
A.	Procédures générales	155
1.	Dosages chimiques.	155
a)	Fonctions aldéhydes.	155
(1)	<i>Indice de cuivre</i>	155
(2)	<i>Dosage des fonctions carbonyles par le cyanure de sodium</i>	156
b)	Fonctions acides carboxyliques.	158
2.	Détermination des viscosités.	159
3.	Infrarouge.	162
4.	Procédés de réticulation.	162
5.	Caractérisations physiques.	164
a)	Bouffant sec et humide, temps et capacité d'absorption.	164
(1)	<i>Formation des éprouvettes de mesure</i>	164
(2)	<i>Mesure</i>	165
b)	KAMAS	166
c)	Détermination de la qualité du défibrage	167
d)	WRV	169
B.	Procédures liées au traitement de surface	170
1.	Mise en feuille.	170
2.	Traitement corona.	171
3.	Détermination de l'angle de contact.	171
a)	Détermination de la tension superficielle d'un liquide	172
b)	Détermination de l'angle de contact	173
C.	Réduction des fonctions aldéhyde au borohydrure de sodium	175
D.	Traitements d'oxydation	176
1.	Periodate de sodium.	176
2.	Peroxyde d'hydrogène.	177
3.	Chlorite de sodium.	177
4.	Oxydation au TEMPO assistée chimiquement	178
5.	Oxydation au TEMPO assistée par électrochimie	178
V.	CONCLUSION GENERALE	185

La procédure standard est la suivante:

- Echantillon (Eprouvette) de 5cm de large et de 20 cm de long climatisé à 23°C et à 50% d'humidité relative.
- Vitesse de rotation : 70% max (3500 tours/mn)
- Alimentation : 80% max (13 Kg de fluff/heures)

Grammage:

Mesure effectuée sur une feuille de pâte. Poids/m² généralement exprimé en g/m².

Indice de viscosité limite (IVL) :

Moyen de mesure exprimé en ml/g qui permet d'accéder à la valeur du DP (Degré de polymérisation moyen) des fibres de cellulose.

$IVL = \lim_{C \rightarrow 0} (t - t_0) / (t_0 C)$ Avec C : Concentration de la solution g/mol

C → 0

t : Temps d'écoulement de la solution s

t₀ : Temps d'écoulement du solvant

On utilise l'un des deux solvants suivant :

- Hydroxyde de cupri éthylène diamine (CED)
- Hydroxyde de cuprammonium (CuAm)

Deux normes sont en vigueur

Norme	Solvant	Concentration %	Température °C	Résultat
ISO 5351/1 (NF T 12005)	CED	0,09 à 0,5	25	IVL ml/g
TAPPI 206	CuAm	1	20	V ₂ mPa.s (CP)

Et DP= IVL/0,75 (Issus du test selon la norme ISO 5351/1)

Kappa (Indice):

Donne une idée sur le taux de lignine dans la pâte. La norme officielle est la suivante : Nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium 0,02 mol/l consommés dans les conditions spécifiées par gramme de pâte (Calculée sur la base sèche à l'étuve). Les résultats sont ramenés à une valeur correspondant à celle obtenue lorsque 50%(Masse/masse) du permanganate est consommé lors de l'essai.

Kraft (Procédé) :

Procédé visant à produire de la pâte de cellulose à partir du bois (Elimination de lignine et d'extractibles)

- Principaux protagonistes -Soude NaOH
 -Sulfure de sodium Na₂S
- pH de la lessive : 13
- Température de cuisson : 170-180°C
- Temps de cuisson : 2 à 4 heures

Matons et poussières (Fines) :

Au cours du défibrage toutes les fibres ne sont individualisées. On a aussi :

- Matons : Amas de fibres non individualisées.
- Poussières ou fines : Fibres très courtes ou coupées

Rendement de défibrage, classage des matons, taux de fines :

On mesure sur du fluff les différentes proportions de matons et de fines.

- Classage des matons : 5g de fluff sur tamis 0,9 mm. Exprimé en %
- Taux de fines : 1g de fluff sur tamis 63µm. Exprimé en %
- Rendement de défibrage: Poids initial de fluff- classage de matons - taux de fines. Exprimé en %.

Tenue de nappe :

Force qu'il faut exercer sur un tampon de fluff pour le transpercer. Cela donne une idée sur la cohésion du réseau fibreux.

Vitesse d'absorption (TA):

Selon la procédure SCAN C3380 (Citée plus haut) on regarde le temps que met le liquide à monter par capillarité jusqu'au sommet du tampon

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans plusieurs laboratoires de recherche dont le laboratoire de RACIO-Institut du Pin, celui du LCSV et au centre de recherche Tembec/Tartas R&D.

Je remercie tout d'abord le professeur Pierre Krausz du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et le docteur Gérard Mortha de l'Ecole Française de Papeterie et des Arts Graphiques d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur.

Je remercie le professeur Alain Castellan de l'Université Bordeaux I (directeur du LCSV) d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'avoir également présidé mon jury de thèse ainsi que m'avoir permis de travailler au sein du laboratoire, et d'avoir mis à ma disposition les moyens administratifs et techniques nécessaires pour réaliser efficacement ce travail.

Je remercie particulièrement le groupe TEMBEC/TARTAS d'avoir assuré mon salaire de thèse et d'avoir supporté financièrement l'ensemble du projet.

Je remercie profondément monsieur Denis Sens, directeur R&D du groupe Tembec/Tartas, qui m'a permis de m'intégrer pleinement au sein de l'entreprise et me faire participer à toutes les manifestations concernant la vie du groupe et pour son aide précieuse dans la connaissance des produits cellulosiques.

Je remercie fortement madame Ham-Pichavant du RACIO-Institut du Pin qui s'est investi pleinement dans ce travail en me permettant de travailler avec l'ensemble du personnel ainsi qu'en m'apportant une aide précieuse tant à la réalisation du travail qu'à la correction du manuscrit.

Je remercie profondément monsieur Stéphane Grelier du LCSV, directeur de cette thèse, qui s'est investi pleinement dans ce travail et m'a apporté une aide précieuse par sa grande connaissance en chimie organique ainsi qu'une aide déterminante dans la correction du manuscrit.

Je tiens à remercier l'ensemble des techniciens du RACIO-Institut du Pin, plus particulièrement Martine Destouesse, Françoise Mercier et Eric Virol pour leur soutien et leur aide au sein du laboratoire ainsi que pour l'ambiance chaleureuse qu'ils m'ont communiqué. Je remercie monsieur Christian Baudry pour son aide précieuse au niveau informatique.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble du personnel du centre de recherche Tembec/Tartas R&D. En particulier Jean-Pierre Debord et Eric Tieblin pour leurs conseils tant que techniques que sur l'aspect commercial, Viviane Girard pour les services rendus au niveau administratif. Mes remerciements vont directement à l'attention de Sophie Vétorel, Florence Luccarini, Alain Niqué et Philippe Deschepper pour leur accueil amical au centre de recherche et leur aide technique que se soit au niveau de la chimie que de l'informatique.

Mes remerciements ne seraient pas absolus sans oublier l'intervention de stagiaires qui m'ont apporté une aide déterminante dans la réalisation du projet, plus précisément je tiens à remercier Laurent Doignie qui, à deux reprises, j'ai eu le privilège d'encadrer.

Je veux enfin remercier ma famille, mes amis qui m'ont apporté un soutien capital dans les différentes phases de ce travail.

INTRODUCTION

Introduction

La cellulose est un bio-polymère issu d'une ressource renouvelable qui fait plus que jamais l'objet de très nombreuses études scientifiques. Utilisée pour ses caractéristiques fibreuses en papeterie, la cellulose est aussi une matière première importante de l'industrie chimique. La première synthèse d'un dérivé cellulosique remonte à un peu plus d'un siècle avec la mise au point de la production industrielle de la nitrocellulose, qui a ouvert la voie au développement de nombreux autres dérivés, tels que les éthers cellulosiques ou encore les acétates de cellulose.

L'usine de Tembec-Tartas, située dans les Landes, produit des celluloses à partir de pin maritime selon le procédé bisulfite. Deux gammes de produit sont fabriquées. Les celluloses à usages spéciaux, de haute pureté pour l'industrie chimique (nitrocellulose, éthers cellulosiques) et les pâtes fluff qui, après transformation, constituent les coussins fibreux absorbants des produits jetables (couches bébé, hygiène féminine, incontinence adulte...)

En un peu plus de trente ans, les performances des produits d'hygiène n'ont cessé de s'améliorer et le rôle attribué aux fibres de cellulose a donc beaucoup évolué.

De constituant unique des coussins absorbants, la cellulose ('fluff') est maintenant utilisée en combinaison avec des polymères super-absorbants poudreux (SAP). Dans ces conditions, la fonction du fluff n'est plus d'absorber les fluides mais d'aider à la diffusion au sein du coussin absorbant. Aussi, dans la structure absorbante d'une couche bébé on distingue désormais plusieurs zones ayant des fonctions spécifiques : acquisition, diffusion et stockage des liquides.

Pour la mise au point d'une architecture de ce type, un seul type de fibre n'est plus suffisant ; en particulier, pour obtenir une vitesse élevée d'acquisition des fluides même après plusieurs mictions, des celluloses modifiées chimiquement ont été mises au point : c'est le cas d'un produit commercial Curly Fibre[®] qui est une cellulose réticulée à l'aide d'un acide polycarboxylique.

D'un simple matelas de pâte fluff défibrée à sec, ces produits ont évolué vers des matériaux stratifiés beaucoup plus complexes qui incluent plusieurs zones. Chacune de ces zones occupe une fonction particulière comme l'absorption, la diffusion, la rétention des liquides. La cellulose ne fait plus partie intégrante de ces produits, plusieurs autres matériaux rentrent en jeu comme des polymères synthétiques, des non-tissés, de la cellulose modifiée chimiquement, des super-absorbants synthétiques (SAP). Ce concept permet de réaliser des produits de plus en plus minces et qui absorbent toujours de plus grandes quantités de liquide,

Introduction

notamment avec l'utilisation systématique de SAP. Cette évolution a pour conséquence de donner à la cellulose une place de moins en moins importante dans ce secteur d'activité.

Ce constat permet de mettre en avant deux points essentiels. La cellulose en temps que bio-polymère occupe une place de plus en plus restreinte dans le marché des produits d'hygiène jetables. Elle est sévèrement concurrencée par l'utilisation massive de super-absorbants synthétiques. De plus il est demandé aux celluloses des caractéristiques de plus en plus spécifiques.

C'est sur ce dernier aspect que s'inscrivent les travaux de recherche menés.

L'objectif est de modifier la fibre cellulosique de pin maritime afin de lui conférer des propriétés singulières. En particulier, les recherches porteront sur l'amélioration des caractéristiques d'absorption (vitesse et capacité) et de diffusion par oxydation ménagée.

La cellulose poly-fonctionnelle ouvre un large champ d'applications. Concernant les propriétés hydrophiles, la création de fonctions polaires, tels les acides carboxyliques, permettrait d'accroître la capacité à retenir les liquides dans la matrice fibreuse. L'autre possibilité ouverte est l'utilisation de ces fonctions afin de réaliser des réactions chimiques.

Le premier chapitre concernera une approche bibliographique de la cellulose de manière générale mais aussi une synthèse sur les méthodes existantes visant à modifier le bio-polymère d'origine. Cette étude exposera un état de l'art sur le sujet en insistant sur la faisabilité, d'un point de vue industriel, des procédés mis en avant. Les principales méthodes chimiques d'oxydation seront abordées avec une approche physique du procédé.

Le deuxième chapitre traitera d'un domaine assez peu exploité dans les procédés de modifications de la cellulose, à savoir les plasmas froids. Cette approche physique sera utilisée et plusieurs moyens techniques seront mis en œuvre. Un intérêt tout particulier sera porté sur les modifications chimiques d'une part mais aussi sur les évolutions de mouillabilité de matériaux celluloses.

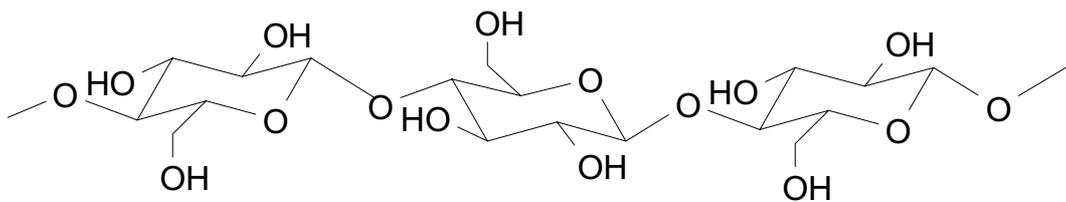
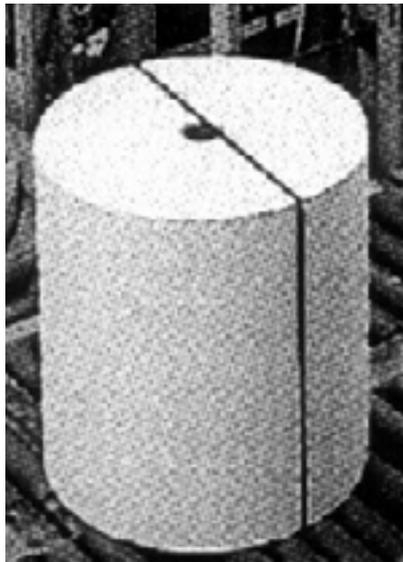
Le troisième chapitre portera sur la voie chimique, approche plus classique. Deux grandes parties seront discernées correspondant aux deux principaux types d'oxydations réalisables, l'oxydation des alcools secondaires et celle des alcools primaires. L'utilisation de réactifs en quantité catalytique et de systèmes électrochimiques permettront d'ouvrir de nouvelles applications.

Le dernier chapitre constitue la partie expérimentale qui détaille les différentes techniques et méthodes employées pour traiter et caractériser la cellulose.

Enfin, une conclusion générale permet de résumer les résultats des travaux présentés et d'ouvrir de nouvelles perspectives de développement.

CHAPITRE I

Rappels bibliographiques



I. CHAPITRE I Rappels bibliographiques

A. Introduction

Il y a un peu plus de 150 ans, Anselme Payen découvrait et isolait de la cellulose à partir de plantes vertes. Depuis de nombreuses recherches ont donné lieu à d'innombrables revues concernant ce polymère naturel. La cellulose reste le bio-polymère le plus abondant sur la planète et est largement exploitée dans le monde. On estime que la production annuelle de cellulose synthétisée naturellement est de l'ordre de 10^{11} - 10^{12} t. Ce bio-polymère peut se présenter sous une forme pure, comme dans le coton ou combiné avec de la lignine et autres polysaccharides pour former les parois cellulaires des arbres et autres plantes lignocellulosiques.

De manière générale, le bois contient 70% d'hydrates de carbone, 25% de lignine et 5% d'extraits, tels que les acides résiniques et acides gras, pour les résineux. La cellulose présente à 45% dans les hydrates de carbone peut être utilisée telle quelle ou extraite du bois via des procédés chimiques.

Les procédés mécaniques consistent en un défilage global du bois et une succession de lavages à l'eau. Avec ce type de procédé, le rendement est de 100%, mais les pâtes qui contiennent en plus de la cellulose, des hemicelluloses et de la lignine possèdent de très mauvaises tenues mécaniques et présentent des problèmes de jaunissement.

L'autre principale voie exploitée est l'utilisation de procédés chimiques. L'extraction de la cellulose se fait à partir du bois, et s'opère par étapes successives d'élimination de la lignine (cuisson, blanchiment). Les procédés chimiques possèdent l'avantage de donner des pâtes possédant des puretés plus grandes en cellulose.

Les principales ressources en fibres cellulosiques se divisent en 4 grandes catégories. Les résineux essentiellement constitués de pins, sapins, épicéas et cèdres. Les feuillus consistés principalement de chênes, hêtres, chataignier et eucalyptus. Les plantes annuelles dont les applications concernent l'alfa, la bagasse, le bambou, les céréales et le coton, et la dernière principale ressource en fibres concerne le secteur des fibres recyclées.

De gros tonnages de production de fibres cellulosiques sont issus de la cuisson de résineux et feuillus. Parmi les des procédés de cuisson très sollicités au niveau industriel, la cuisson bisulfite reste le procédé de choix pour l'obtention de fibres relativement pures en cellulose.

B. Procédé bisulfite

Dans l'industrie du bois, plusieurs procédés sont mis en œuvre pour l'obtention de pâtes cellulosiques. Les plus grands tonnages de pâte concernent les procédés Kraft, basés sur une cuisson en milieu basique et les procédés bisulfite, basés sur une cuisson en milieu acide (Tableau 1).

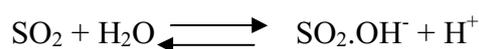
	Kraft	Bisulfite acide
Réactifs	Soude NaOH Sulfure de sodium Na ₂ S	Acide sulfureux H ₂ SO ₃ Bisulfite d'ammonium NH ₄ (HSO ₃)
pH lessive	13	1-2
Température de cuisson	170°C-180°C	130°C-140°C
Temps de cuisson	2-4 heures	6-8 heures

Tableau 1 Différences au niveau des conditions de cuisson Kraft et bisulfite

Au moment de la cuisson, le bois, qui est mis en contact avec les différents protagonistes, subit des modifications chimiques et physiques importantes. Le but est d'extraire les fibres de cellulose par dissolution de la lignine.

Le procédé bisulfite.¹ repose sur l'utilisation de l'espèce « Acide sulfureux » qui n'existe pas à l'état stable. Cependant, l'emploi du couple SO₂, H₂O permet la création de l'espèce active. L'acidité du milieu est due à la présence d'ions H⁺ et de l'ion bisulfite HSO₃⁻ formés à partir de SO₂ hydraté (SO₂.H₂O, SO₂aq).

Le mécanisme peut être direct par association avec l'ion hydroxyle (Equation 1):



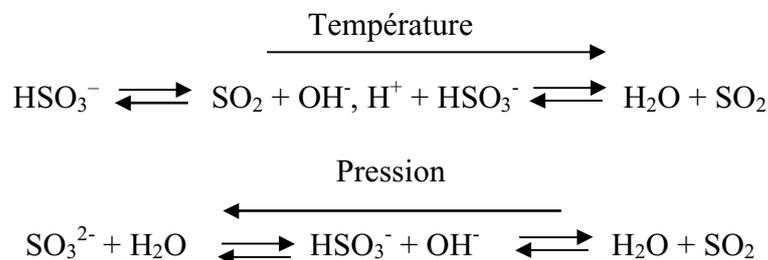
Equation 1 Association directe SO₂,OH

La production d'ions H⁺ peut être indirecte par l'intermédiaire de SO₂ hydraté²(Équation 2):



Équation 2 Production de H⁺ par l'hydrate de SO₂

La pression et la température conditionnent la stabilité thermodynamique des différentes espèces présentes, à savoir SO_2 et HSO_3^- (Équation 3).



Équation 3 Stabilité thermodynamique des espèces HSO_3^- et SO_2 .

Au cours de la cuisson, la principale réaction mise en jeu est la sulfonation de la lignine. Cette réaction permet, d'une part, de dépolymériser la lignine et d'autre part, de la rendre hydrosoluble selon la réaction suivante.³ (Figure 1).

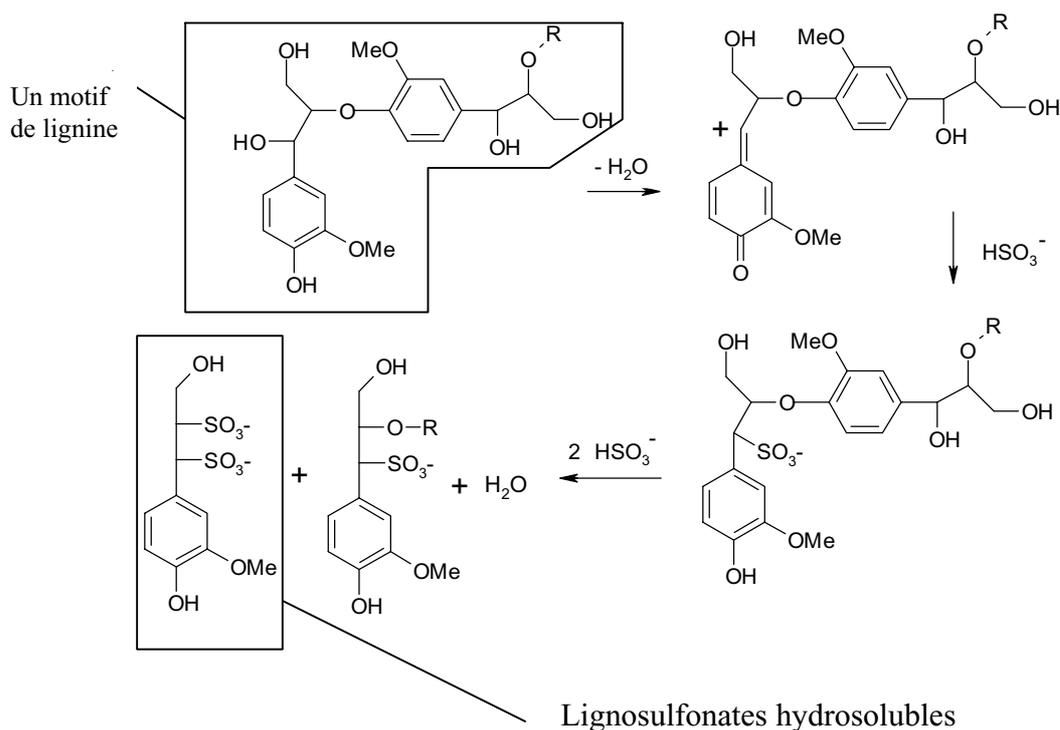


Figure 1 Sulfonation de la lignine.

Au niveau des carbohydrates, le procédé bisulfite joue un rôle non négligeable. La cellulose et les hémicelluloses subissent des modifications sous l'action du bisulfite. De manière générale, les hémicelluloses les plus répandues chez les résineux sont de type

Galactoglucomannane et glucomannane et chez les feuillus de type glucuronoxylane (Figure 2) ⁴.

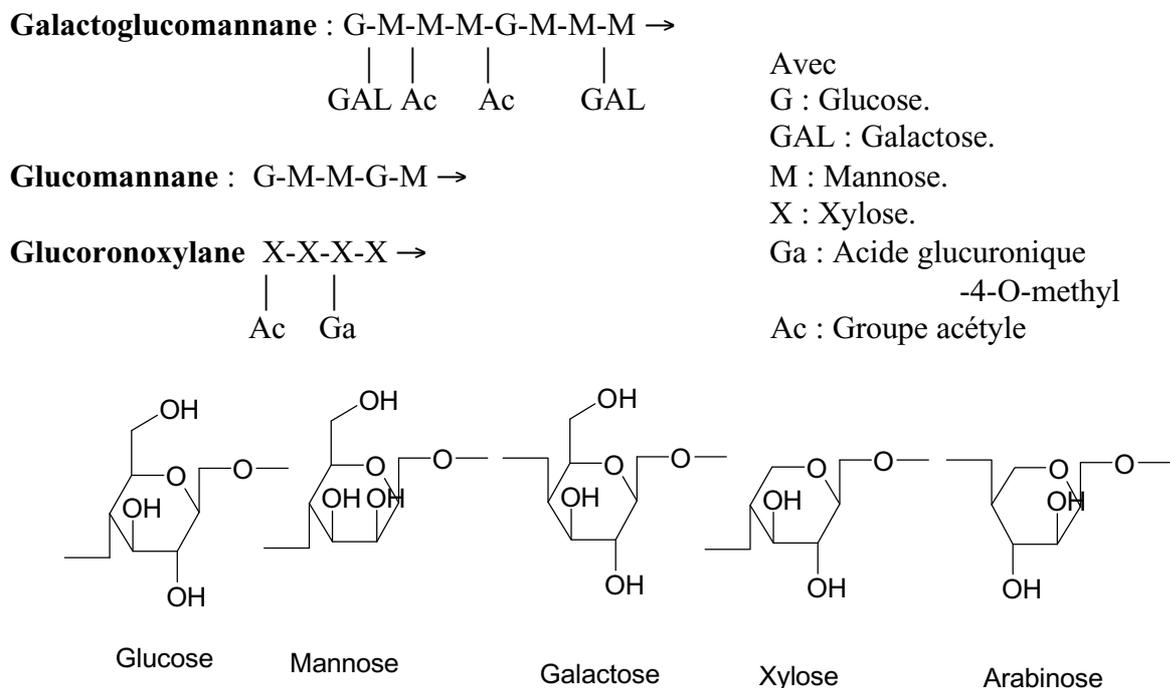


Figure 2 Principaux monomères de hémicelluloses

Au cours de la cuisson, les principales réactions mises en jeu sont des réactions d'hydrolyse et de réduction de chaînes. De manière générale, il est observé une diminution de 50 à 60 unités glucose. Les xylanes sont sensibles aux hydrolyses acides lors de la cuisson, d'ailleurs le xylose est le sucre dominant retrouvé dans les liqueurs. En comparaison, les unités acide glucuronique et les groupes acétyle sont beaucoup plus résistants à la cuisson bisulfite. Pour la production de pâtes riches en hémicelluloses, généralement des pâtes papetières, il est préférable d'adopter une stratégie en milieu faiblement acide, voire neutre. La préservation du xylane est importante lors du procédé sulfite neutre car il confère aux pâtes une excellente résistance mécanique. En milieu acide, des ruptures de chaînes sont occasionnées par hydrolyse, ce qui rend les fibres plus fragiles. En revanche, il y a moins d'hémicelluloses.

Les pâtes bisulfites, sur le marché mondial, ne rentrent pas ou peu en concurrence avec les pâtes Kraft car elles présentent leurs propres caractéristiques. Les pâtes kraft possédant de bonnes propriétés mécaniques, seront privilégiées pour la production de papier d'impression et d'emballage. Les pâtes bisulfites plus pures chimiquement, occuperont une place de choix dans le secteur des dérivés cellulodiques. L'industrie de pâtes bisulfites, occupe une place

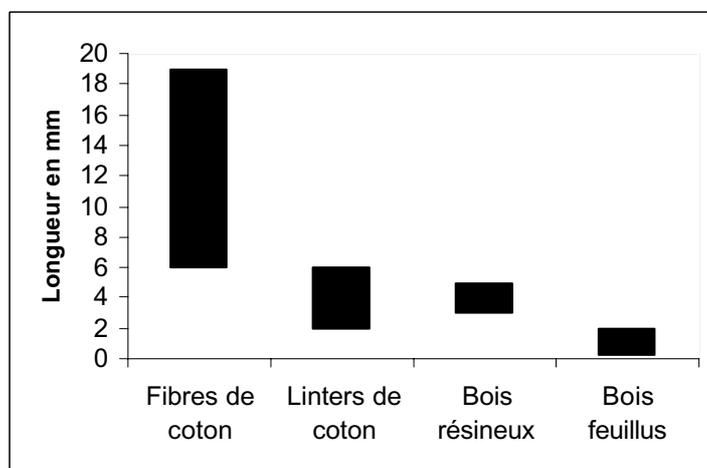
prépondérante sur le marché mondial : la production de pâtes Fluff concerne le marché de produits hygiéniques jetables et la production de pâtes spéciales est destinée à un usage chimique.

La qualité des fibres produites conditionne la qualité du produit final, ces caractéristiques étant en partie liées à leur origine. Par exemple, des fibres longues aux parois épaisses seront privilégiées pour la réalisation de produits d'hygiène jetables.

C. Les fibres cellulosiques

1. Les fibres cellulosiques d'un point de vue macroscopique

La fibre cellulosique peut être assimilée à un long tube creux fermé aux deux extrémités. La provenance des fibres cellulosiques conditionne leurs caractéristiques propres, notamment les longueurs. Selon leur origine, les répartitions des longueurs moyennes de fibres peuvent varier (graphique 1).



graphique 1 Répartition des longueurs moyennes de fibres en mm.

Pour une même espèce végétale, les fibres peuvent posséder des différences au niveau structural.. La croissance de l'arbre est ponctuée par les différentes saisons tout au long de l'année, ce qui a pour conséquence de modifier considérablement la morphologie des fibres (Schéma 1).

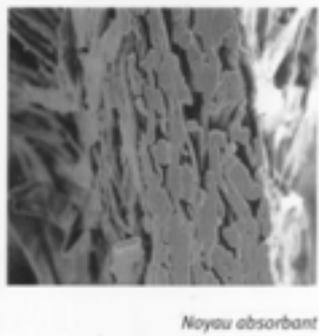
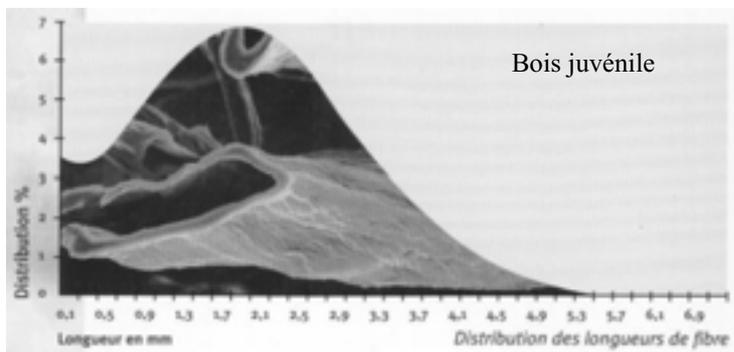
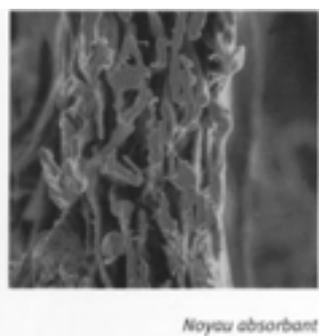
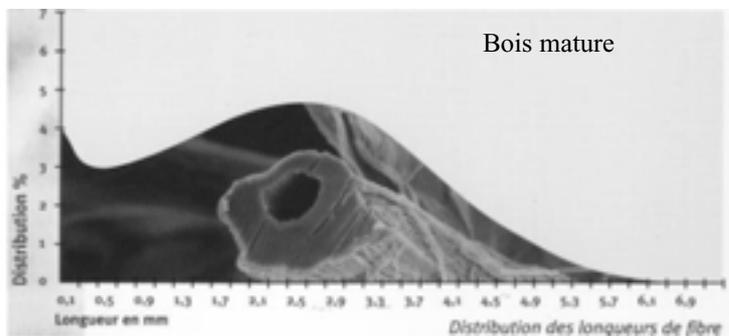
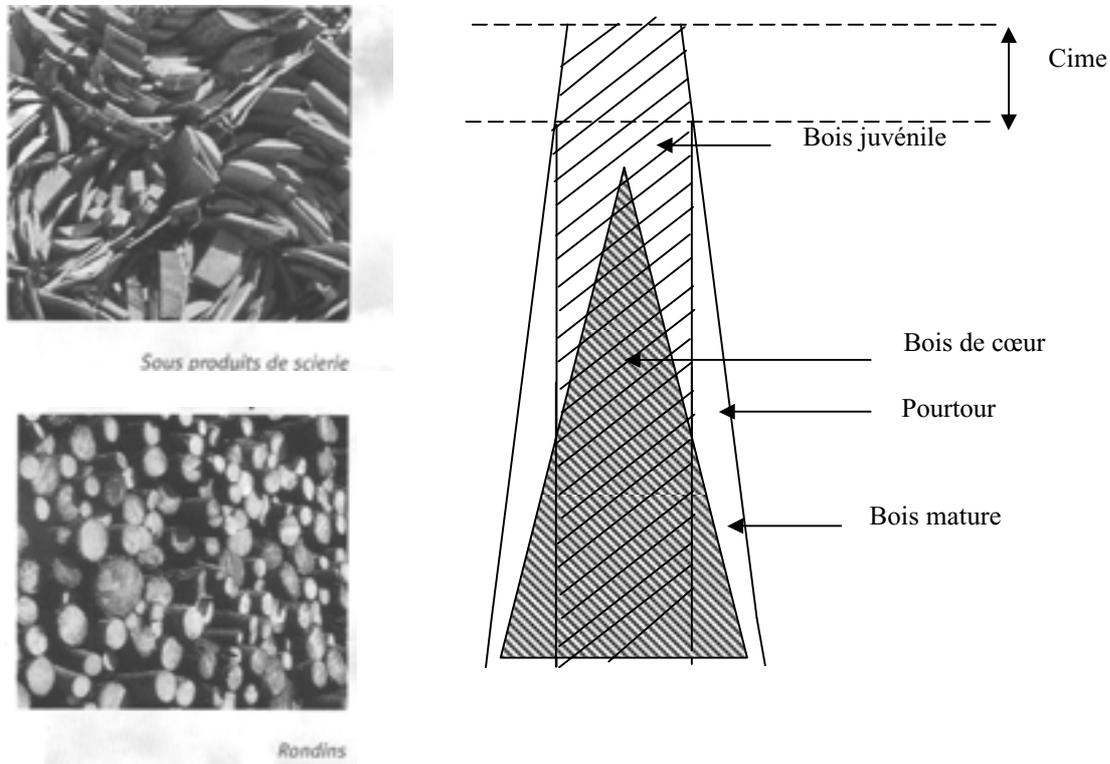


Schéma 1 Différentiation des fibres sur une coupe de bois.

A la base du tronc d'un arbre âgé, les fibres sont longues avec des parois relativement épaisses, c'est le bois mature. En revanche, sur le sommet de l'arbre, les fibres sont plus courtes et possèdent des parois très fines, c'est le bois juvénile. Entre ces deux types de bois, il existe une zone appelée zone de transition qui possède des caractéristiques intermédiaires.

L'industrie papetière exploite les sous produits de sciage comme matière première, ce qui a pour conséquence de fournir une quantité non négligeable de fibres issues de bois mature. Ces fibres longues et épaisses possèdent les conditions requises pour la réalisation de produits absorbants.

Au niveau de la structure des fibres, l'aspect morphologique n'est pas unique. Les aspects moléculaires et supra moléculaires rentrent aussi en compte dans les propriétés finales des produits fibreux.

2. Polymère et structure.

La fibre cellulosique ne se résume pas à une vision macroscopique de la cellulose. Une vision plus intimiste rend compte d'assemblages de microfibrilles appelées micro-fibrilles, elles-mêmes produit de l'architecture supra moléculaire du bio-polymère de base, la cellulose. Afin de mieux comprendre les lois qui régissent l'arrangement des chaînes cellulosiques au sein de la fibre, il est indispensable de s'attarder sur la création même de la cellulose par les systèmes biologiques.

a) Biosynthèse de la cellulose.

La biosynthèse est un phénomène très complexe qui rend compte de deux processus liés : la formation de chaînes β -1-4-D-glucopynanose par la polymérisation du glucose (Figure 3), et l'organisation de l'architecture supra moléculaire fibrillaire, qui conduit à la formation de la structure cristalline des micro-fibrilles.

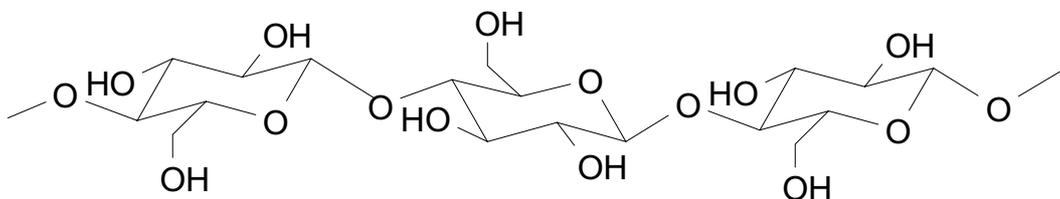


Figure 3 Motif de la chaîne de β -1-4-D-glucopynanose

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les cellules végétales. Elle est directement élaborée dans la paroi de ces cellules au niveau de la membrane plasmique. La polymérisation du glucose est assurée par un système d'enzymes

dont la principale famille se nomme *cellulose synthase* (CS). Cette famille d'enzyme ne peut fonctionner sans la présence d'une autre classe d'enzymes appelée SUSY (*Sucrose Synthase*). La SUSY assure un apport continu en UDP-Glucose (Uridine DiPhosphate-Glucose), indispensable au fonctionnement (Figure 4).

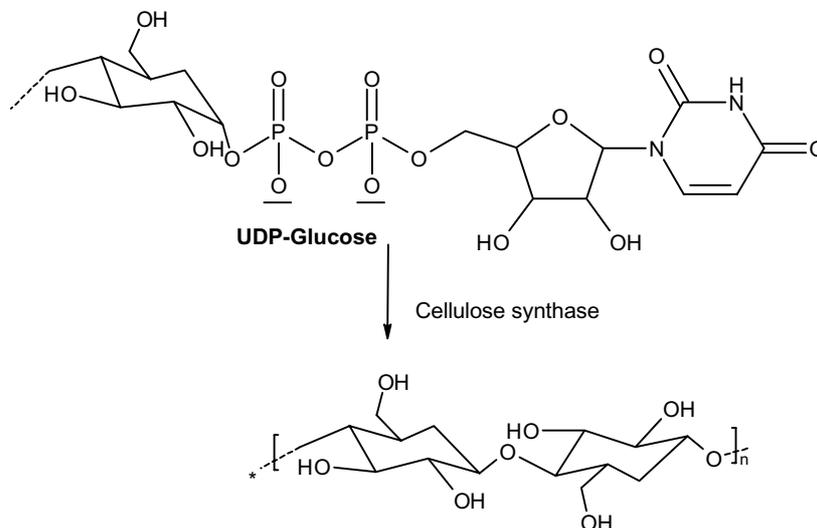


Figure 4 Structure UDP-Glucose

En présence de cellulose synthase, l'unité UDP-Glucose amorce le processus de polymérisation par perte de l'unité UDP et dimérisation du glucose. Cette réaction a été observée *In-vitro* et propose une vue générale de la synthèse enzymatique de la cellulose à partir de l'UDP-Glucose (Figure 4)⁵.

De nombreuses études ont été entreprises afin de créer *in-vitro* la polymérisation du glucose. La biosynthèse de la cellulose utilisant des bactéries, notamment l'*Acetobacter xylinium*, a été réalisée en 1985 et conduit à la synthèse de fibrilles *In vitro* par des celluloses synthases solubilisées en présence d'*Acetobacter xylinium*.⁶

Au sein même de la cellule végétale le modèle de Delmer et Amor⁷ proposé en 1995 (Schéma 2), représente le complexe de protéines à travers la membrane cytoplasmique. Le modèle décrit la croissance des chaînes glycosidiques et le rôle catalytique des principales enzymes.

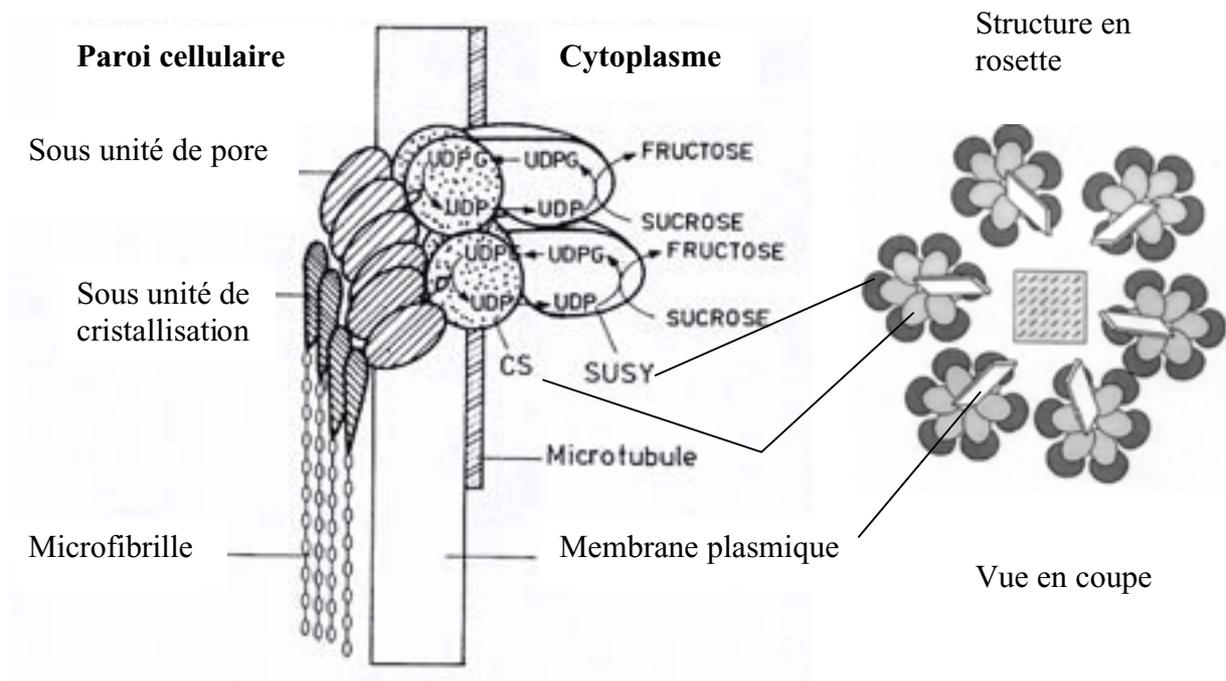


Schéma 2 Système enzymatique de polymérisation du glucose à travers la membrane cytoplasmique.

La SUSY (*Sucrose Synthase*) hydrolyse le sucrose en fructose en créant une unité UDP-Glucose et c'est au sein du site de la CS que la polymérisation s'opère. Cette observation montre que les lots de micro fibrilles croissent dans un seul et même plan de symétrie. Une vue en coupe montre que ces mêmes plans sont organisés sous forme de rosette⁸.

Cette vue simplifiée ne rend pas compte de la totalité du phénomène : la *Cellulose Synthase* n'est pas une seule et même enzyme mais en renferme plusieurs et des études récentes les classent en grandes familles de cellulose synthase⁹. En effet, il n'y a probablement pas de réaction biochimique chez les plantes qui soit à la fois si importante et si mal comprise au niveau moléculaire.

D'un point de vue plus biochimique, l'essentiel du phénomène se passe dans la zone où siègent les CS (Schéma 3). A chaque étape, deux unités UDP-Glucose se placent dans la cavité pour s'accrocher au site catalytique 2a de l'enzyme par l'extrémité réductrice du glucose (Etape I). Le site 2a continue à maintenir l'extrémité réductrice du glucose tandis que le site catalyse la jonction β -1-4 afin de former le cellobiose (Etape II). Une fois formé, le cellobiose se fixe au site 3a par son extrémité réductrice tout en sortant de la cavité (Etape III). Deux nouvelles unités UDP-Glucose se positionnent dans la cavité pour poursuivre le processus. Le site 3a catalyse la jonction du cellobiose à la chaîne grandissante aidée par le peptide QXXRW (Etape IV).

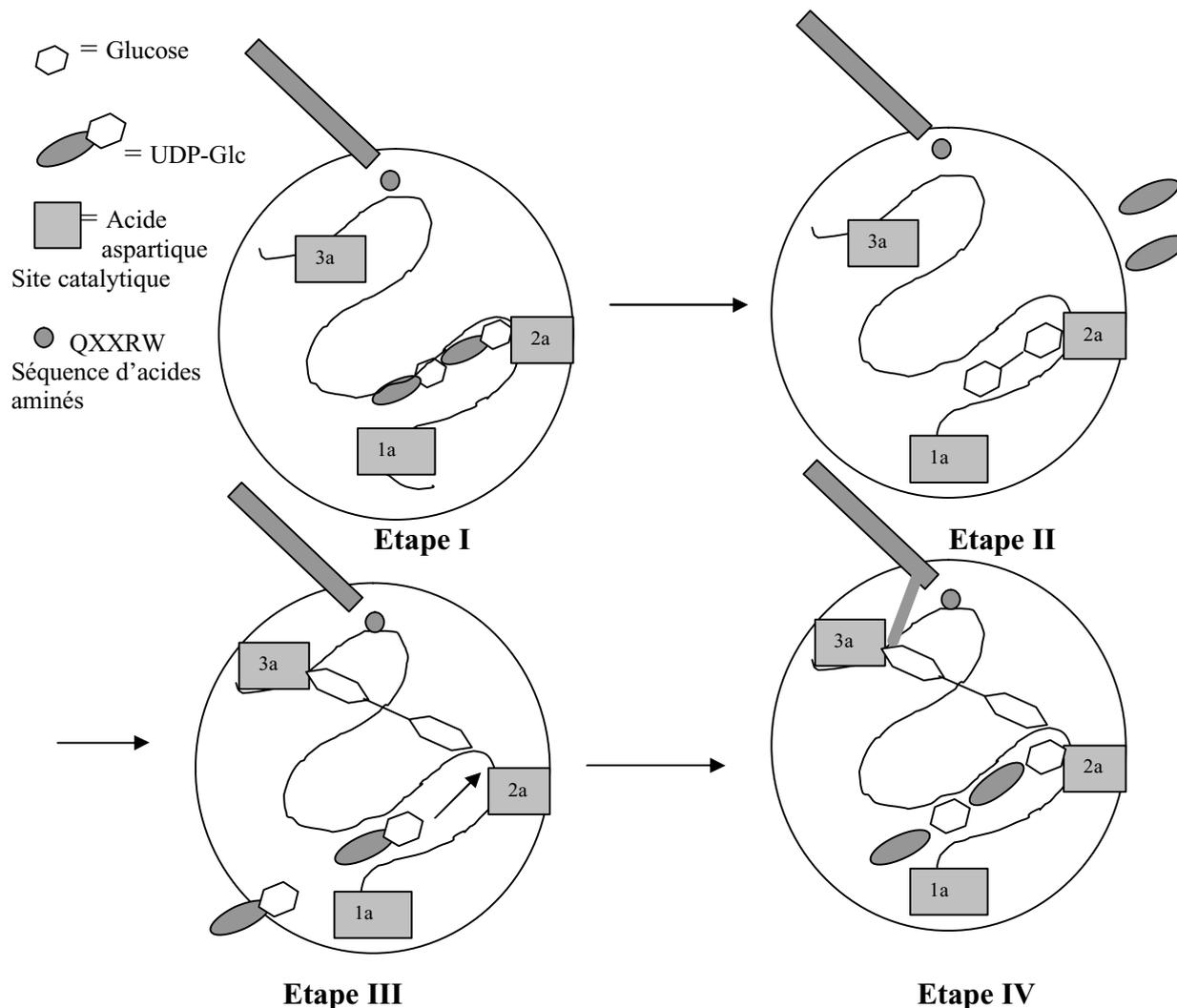


Schéma 3 Processus en 4 étapes de formation de l'unité cellobiose au sein du site CS.

Au niveau de l'architecture supra moléculaire de chaînes de bio-polymères, des études de microscopie électronique réalisées en 1976 ont démontré que la cellulose en temps que bio polymère possède un arrangement connu sous le nom de micro fibrilles ¹⁰. Les chaînes de glucose s'agrègent entre elles par liaisons hydrogène pour former l'état métastable de cellulose I¹¹. Le processus de formation des micro fibrilles peut être assuré par quatre étapes allant de la polymérisation à l'arrangement supra moléculaire des chaînes. La première étape consiste en la polymérisation enzymatique des monomères glucose (Schéma 3)(Schéma 4, étape 0). Les chaînes sont ensuite associées par forces de Van Der Waals pour former des micro-feuilles (Schéma 4, étape 1). Les micro-feuilles s'associent entre elles par liaison hydrogène pour former des micro-cristaux (Schéma 4, étape 2). Enfin, plusieurs micro-cristaux s'associent pour donner les micro-fibrilles(Schéma 4, étape 3) ¹¹.

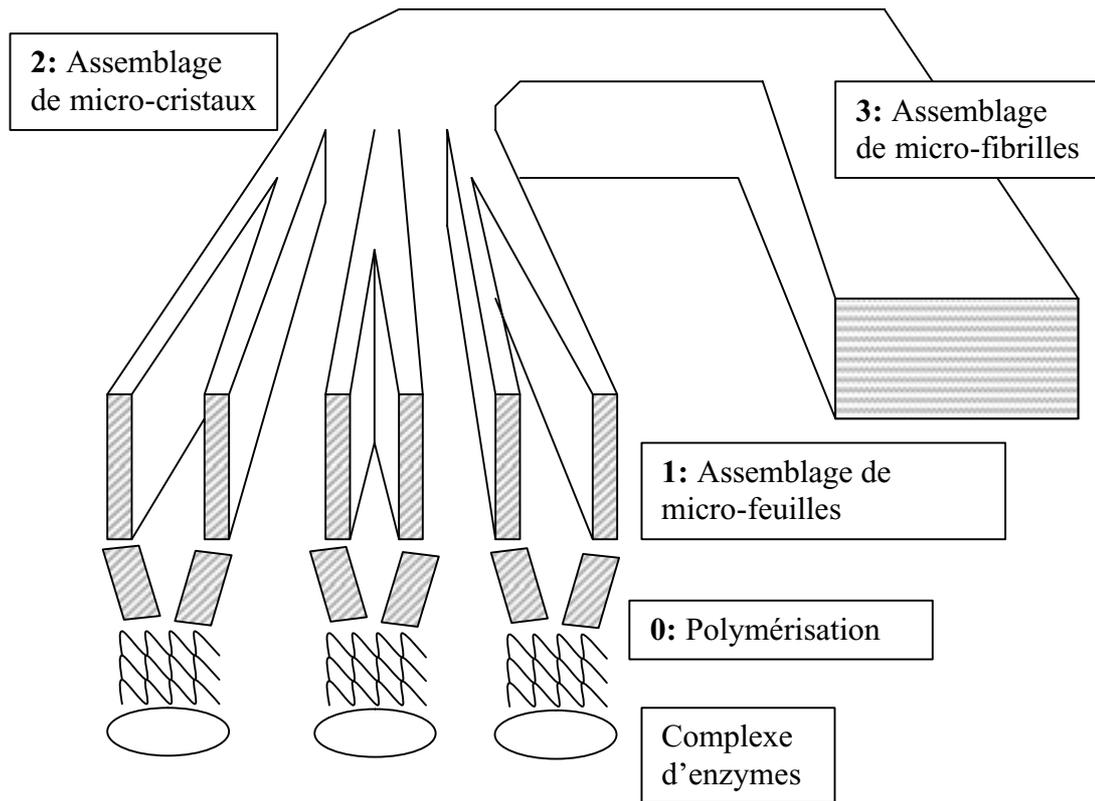


Schéma 4 Différents stades de formation des micro fibrilles.

Le processus de polymérisation se fait par ajout successif de deux unités glucose, ce qui permet de dire que l'unité de polymérisation n'est pas le glucose mais le cellobiose. Au niveau supra moléculaire, la formation des micro-fibrilles explique la croissance parallèle des chaînes de bio-polymère. Cette architecture métastable est celle qui constitue la majorité des plantes lignocellulosiques, appelée cellulose I. Or, au cours de synthèses *In vitro*, les chaînes de cellulose s'arrangent sous la forme cristalline de cellulose II plus stable thermodynamiquement. La dénomination de cellulose I est liée au fait que la structure cristalline de la cellulose n'est pas unique. De nombreux paramètres influent sur cette structure ce qui amène à poser le problème du polymorphisme de la cellulose.

b) Structure de la cellulose

(1) Polymorphisme de la cellulose

Dès 1858 Carl von Nägeli établit la cristallinité de la cellulose au moyen d'un microscope polarisant. Cette hypothèse fut confirmée 80 ans plus tard par Meyer et Mish grâce à l'étude de la cristallographie RX. ¹²

La cellulose, dans la majorité des végétaux, se présente sous la forme de Cellulose I où les chaînes sont placées de manière parallèle. Or, cet état est métastable, la forme thermodynamiquement stable est nommée cellulose II. Cette structure possède des chaînes de glucopyranose placées de manière antiparallèle, ce qui permet d'avancer le fait que la cellulose est un bio-polymère polymorphe.

Des procédés artificiels permettent de mettre en évidence les 4 grandes formes de cellulose (Cellulose I, II, III, IV) (Schéma 5).¹³

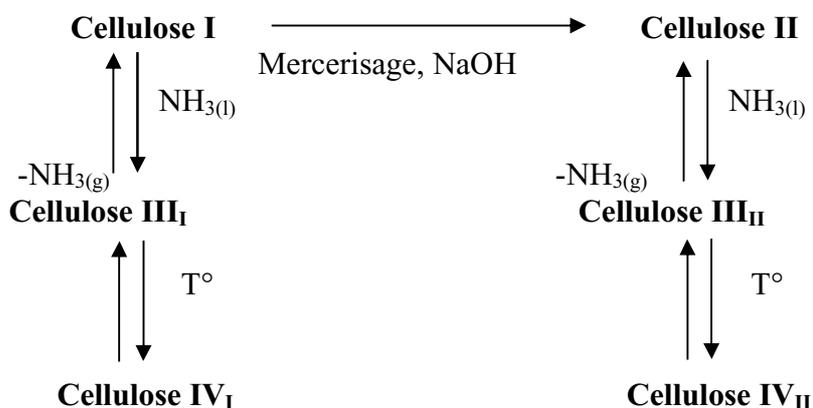


Schéma 5 Polymorphisme de la cellulose.

Le passage de la cellulose I à cellulose II consiste en un phénomène d'insertion d'espèces chimiques, généralement l'ion hydroxyle, entre les chaînes de bio-polymère. L'obtention des formes cellulose III_I et cellulose III_{II} est basée sur le même principe que la mercerisation, à la différence que l'espèce utilisée est l'ammoniaque. Les formes cellulose IV_I et cellulose IV_{II} étant plus stables thermodynamiquement, une activation thermique permet le changement de structure.

La cellulose, sous sa forme native, se présente sous deux formes (Cellulose I α , cellulose I β) selon l'interaction des liaisons hydrogène présentes au sein des micro fibrilles. Sugiyama *et Al* ont pu mettre en évidence les deux structures par spectroscopie infra-rouge et diffraction électronique¹⁴ et plus récemment, Atalla *et Al* en ¹³C RMN en phase solide¹⁵. Cependant, il est très difficile de quantifier ces résultats car il n'est pas possible de trouver de façon naturelle des échantillons purs au niveau de la cristallinité.

La diffraction RX est couramment utilisée afin de déterminer le taux de cristallinité de la cellulose. De manière différente, les mêmes résultats peuvent être obtenus par exploitation de certaines bandes du spectre IR de la cellulose¹⁶.

Le passage de la cellulose I à cellulose II est appelée mercerisation. Ce processus est irréversible et largement exploité dans le secteur industriel.

(2) Mercerisation

La mercerisation permet le passage d'une structure de chaînes parallèles à une configuration de type anti-parallèle. Le procédé consiste à traiter de la cellulose I avec une solution sodique concentrée pour obtenir en final de la cellulose II. Cette insertion et extrusion d'espèces chimiques provoquent le changement de structure (Figure 5).

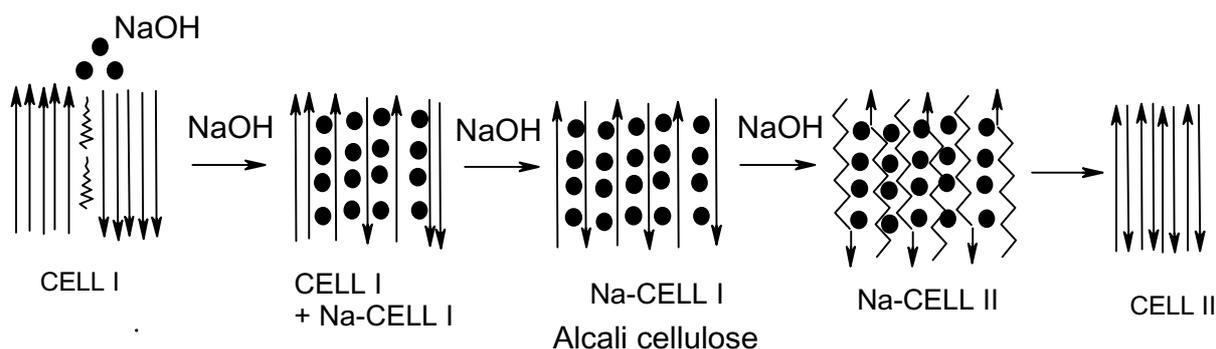
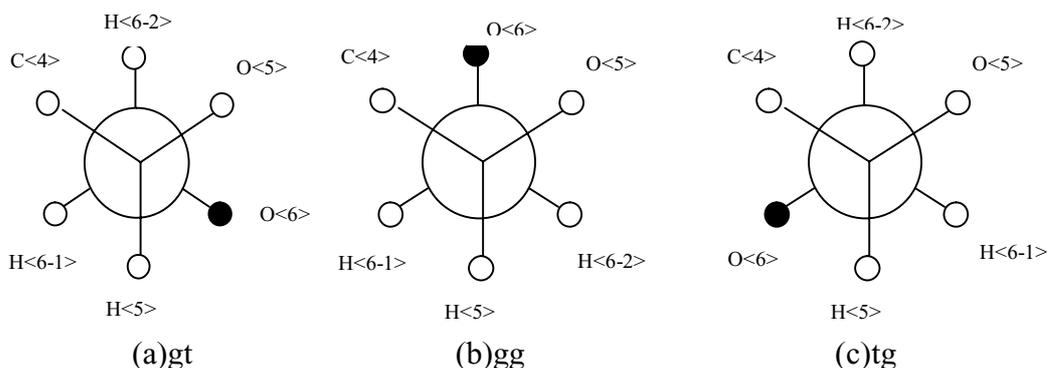


Figure 5 Passage Cell I => Cell II pendant la mercerisation

Le mécanisme de passage des deux formes révèle qu'il existe plusieurs états intermédiaires, ¹⁷ qui évoluent vers la forme stable de cellulose II ¹⁸. Les chaînes de cellulose possèdent des groupes polaires (alcools, éthers) ce qui induit des interactions possibles entre ces mêmes chaînes. Parmi ces interactions, les liaisons hydrogène assurent une cohésion au réseau et rentrent en jeu dans l'architecture des chaînes cellulosiques.

(3) Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène influent sur la mobilité des chaînes entre elles ainsi que sur leur flexibilité. Au niveau des liaisons hydrogène présentes entre les chaînes, le groupe hydroxyméthyle C6 joue un rôle essentiel. Il peut y avoir 3 conformations possibles de minimum d'énergie : trans-gauche(tg), gauche-trans(gt), gauche-gauche(gg).(Figure 6)



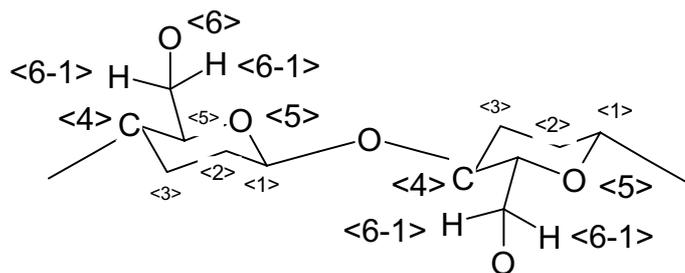


Figure 6 Conformations possibles du C6.

Dans les deux formes de la cellulose, cellulose I et cellulose II, la répartition des liaisons hydrogène est sensiblement différente. La Figure 7 permet de visualiser l'arrangement des chaînes entre elles sous les deux formes et la distribution des liaisons hydrogène.

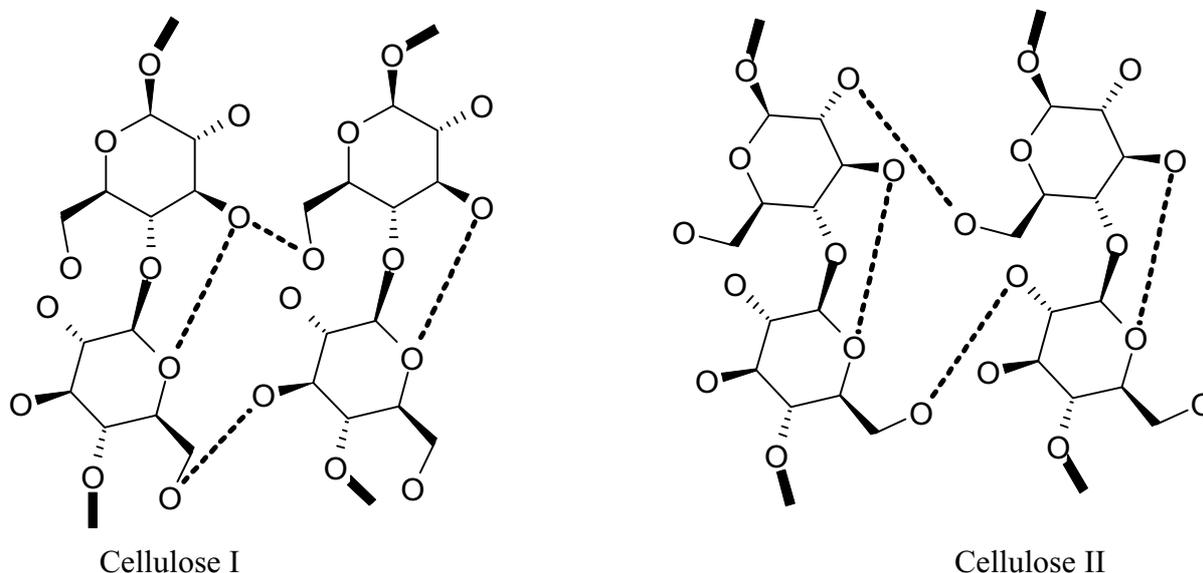


Figure 7 Liaisons hydrogènes intra et inter chaînes.

Au niveau des matériaux cellulosiques, ce polymorphisme induit des changements notables, ce qui implique des applications différentes. Cela amène à considérer les modifications possibles, chimiques et structurales, de la cellulose et de ces applications.

D. Matériaux cellulosiques.

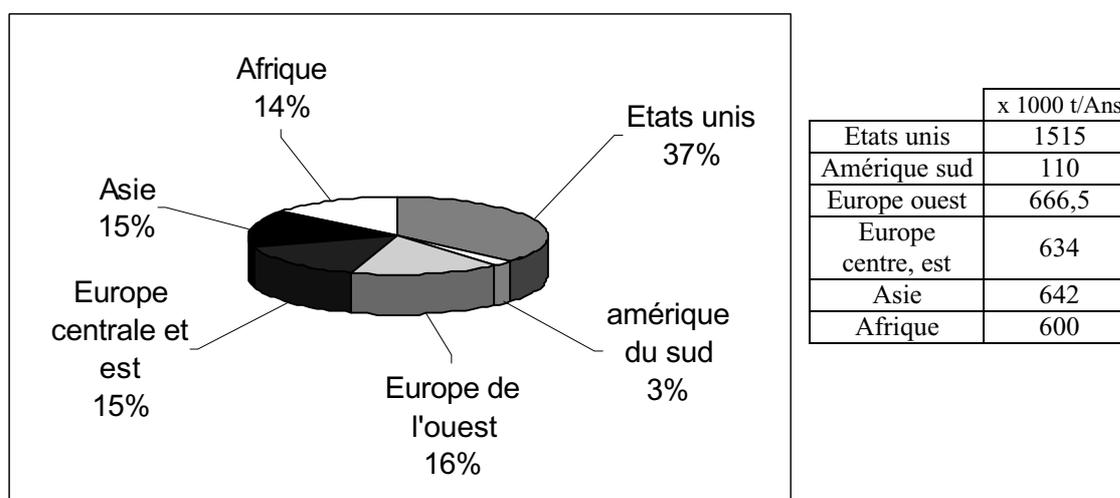
L'usine Tembec-Tartas est une unité de production de pâte bisulfite. Ses deux grands secteurs d'activités sont la production de pâte fluff et de pâtes spéciales. Les pâtes fluff concernent plutôt la production de produits absorbants d'hygiène jetables tandis que les pâtes spéciales sont plutôt destinées au secteur de la chimie.

La modification chimique de la cellulose permet l'obtention de produits différents avec des caractéristiques et applications, ouvrant un large champ vers la conception de produits nouveaux.

Au niveau du marché mondial les pâtes spéciales sont réparties en grands secteurs de production.

1. Pâtes spéciales

Les pâtes spéciales sont des pâtes à haute pureté en cellulose. Les Etats Unis occupent un peu plus d'un tiers du marché mondial (graphique 2).



graphique 2 Répartition des capacités de production de pâtes spéciales en 2001 ¹⁹.

La production des pâtes spéciales est étroitement liée à celle des dérivés cellulosiques. L'industrie textile est le plus gros consommateur de pâtes spéciales avec une consommation de fibres cellulosiques qui dépasse de presque dix fois celle des CMC (Plus importante production de dérivées cellulosiques) (Tableau 2). Les prévisions sur 10 ans montrent que la tendance actuelle sera sensiblement conservée.

	2000	2005	2010
Cellulose régénérée, procédé viscosé (Industrie textile)	1901	1684	1403
CMC	235	268	304
Lyocell	55	137	275
Acétates	100	115	125
Cellophane	130	88	76
Nitrocellulose	180	204	227
Emballage	60	65	65
Eponges	15	16	18
Acétates (Plastiques)	100	115	125
Ethers non ioniques	205	242	284
MCC	78	95	114

Tableau 2 Production mondiale des principaux produits dérivés des pâtes spéciales en milliers de tonnes ¹⁹.

Tous ces dérivés cellulosiques sont le résultat de traitements chimiques sur la cellulose. En fait, ce bio-polymère est relativement réactif si l'on considère seulement l'aspect chimique. En réalité, les structures complexes des chaînes ainsi que les problèmes d'accessibilité des sites, font de la cellulose un bio-polymère qui possède des réactivités variables.

2. Accessibilité et réactivité de la cellulose

Généralement, la cellulose extraite du bois par cuisson chimique est relativement cristalline. Le degré de cristallinité est de l'ordre de 60%. A l'état cristallin, la cellulose possède des chaînes rangées de manière ordonnée. Les liaisons hydrogène inter et intra moléculaires ainsi que les forces de VAN DER WAALS assurent la cohésion des cristallites ainsi qu'une diminution de l'accessibilité des sites réactionnels.

Au niveau du bio-polymère, les liaisons glycosidiques assurent la jonction entre chaque monomère. Ces fonctions acétals ne sont pas facilement rompues, ce qui explique la conservation du polymère après traitement. Cependant des traitements plus « durs » permettent la rupture des ponts glycosidiques, comme l'hydrolyse acide avec H₂SO₄ à 72%.

Ce qui caractérise ce bio-polymère, est la présence sur chaque monomère de plusieurs fonctions réactives. En effet, 2 alcools secondaires (alcools C2 et C3) et un alcool primaire (alcool C6) sont présents sur chaque unité de polymérisation, et chaque alcool possède une réactivité différente selon la réaction concernée.

Au niveau de la réaction chimique il est indispensable que ces sites soient accessibles et réactifs. L'accessibilité est généralement contrôlée et accrue par des procédés de

gonflement de la pâte (mercerisation) afin de dilater la structure. Ce procédé permet de libérer les sites hydroxyles des liaisons hydrogène et ainsi favoriser leur réaction.

Cette différence de réactivité des sites réactionnels, se retrouve au niveau des acidités des groupes hydroxyles présents sur l'unité glucose (Figure 8). Sur la chaîne cellulosique, l'acidité est répartie dans le sens où l'hydroxyle en C2 est plus acide que l'hydroxyle en C3 et est lui-même plus acide que l'hydroxyle en C6 ²⁰.

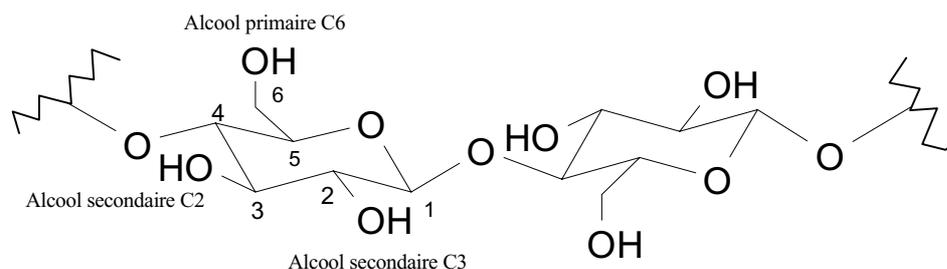


Figure 8 Dénomination des alcools présents sur l'unité de polymérisation de la cellulose

De manière générale pour que le traitement donne satisfaction, il est nécessaire de prendre en compte la réactivité potentielle de la cellulose. De plus, la réalisation de dérivés cellulosiques implique une conservation du degré de polymérisation afin de ne pas conduire à la dégradation de la cellulose.

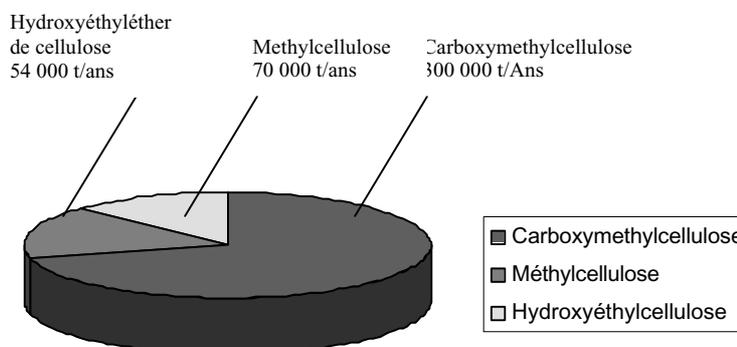
Les dérivés cellulosiques sont nombreux mais quelques exemples illustrent bien toutes les problématiques qui existent autour de cette industrie.

Les exemples les plus représentatifs sont les éthers et les esters.

a) Ethérification

L'éthérification de la cellulose est un vaste secteur industriel et la production de dérivés cellulosiques issue de cette voie se chiffre en centaines de milliers de tonnes par an. La préparation d'un éther de cellulose a été mentionnée pour la première fois en 1905 en faisant réagir le sulfate de diméthyle avec de la cellulose pour obtenir de la méthylcellulose. Dès 1920 la synthèse d'importants dérivés cellulosiques a été mise en place comme la carboxyméthylcellulose, benzylcellulose, ou l'hydroxyéthylcellulose.

Actuellement la production d'éther de cellulose se divise en trois grands secteurs (graphique 3).



graphique 3 Production d'éther de cellulose.

Les éthers de cellulose sont intéressants par leur stabilité chimique, leur non-toxicité et leur solubilité dans divers solvants, en général l'eau.

(1) Méthylcellulose

L'exemple le plus représentatif des éthers de cellulose aliphatiques est le cas de la méthylcellulose. Le produit commercial, avec des degrés de substitution (DS) compris entre 1,5 et 2, est obtenu par réaction de Williamson entre l'alcali cellulose et le chlorure de méthyle. La réaction est du 2^o ordre de type S_N2 avec une attaque nucléophile de l'alcoolate sur le carbone électrophile du chlorure de méthyle (Figure 9).

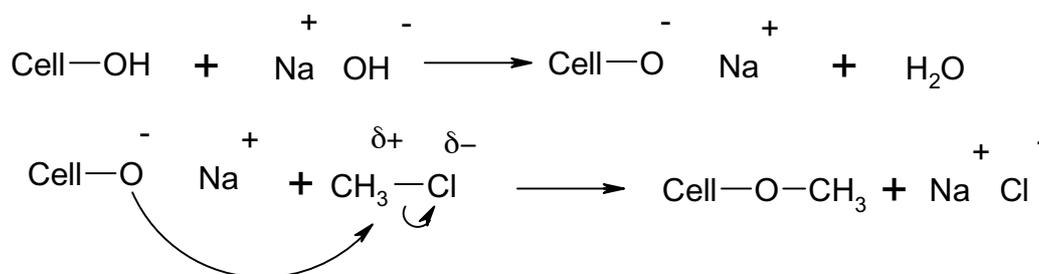
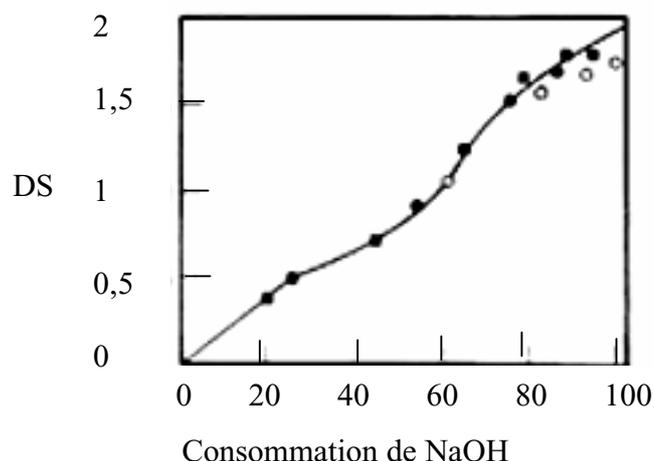


Figure 9 Mécanisme de formation de méthylcellulose.

La réaction conduit à une consommation de soude ce qui permet d'évaluer directement le DS.

La cristallinité joue un rôle important sur le DS final. Le graphique ci dessous illustre bien le phénomène (graphique 4). La consommation de soude liée à la diminution des zones cristallines induit un accroissement final du DS ²¹.



graphique 4 Rôle de la cristallinité sur la méthylation de la cellulose.

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

Dans le cas d'une cellulose méthylée par réaction de Williamson, il y a respectivement passage d'alcool à éther dans 70% des cas pour la position 2, 61,5% pour la position 6 et 35,4% pour la position 3 ²¹.

La distribution des groupes méthyles sur la chaîne dépend fortement de la procédure de synthèse. En laboratoire, plusieurs systèmes ont été mis au point en vue d'une amélioration au niveau de la méthylation de la cellulose. ²¹

- DMSO/NaOH/CH₃I.
- DMSO/LiH/ CH₃I.
- DMF, THF/NaH/ CH₃I.
- CH₂Cl₂/2,6-di.t-butylpyridine/(CH₃)₃O⁺[BF₄].
- (CH₃)₃PO₄/2,6-di.t-butylpyridine/CF₃SO₃CH₃.

Le système CH₃I, NaH, THF conduit à la perméthylation de la cellulose. Tous ces systèmes ont pour point commun d'accroître la solubilisation de la cellulose pour permettre une meilleure accessibilité des sites réactionnels.

L'éthérisation de la cellulose modifie considérablement sa solubilité. Il est d'ailleurs possible d'anticiper, selon le taux de fonctionnalisation appliqué, quel sera le bon solvant pour le produit final (Tableau 3) .

Ether de cellulose	Solvant	DS
Méthylcellulose	NaOH Aqueux	0,25-1
Méthylcellulose	Eau	1,4-2
Méthylcellulose	Ethanol	>2,1
Méthylcellulose	Acétone	>2,4
Méthylcellulose	Toluène	>2,7
Ethylcellulose	Eau	0,7-1,7
Ethylcellulose	Solvants organiques	>1,5 ; >2

Tableau 3 Solubilité des éthers de cellulose selon le DS

Au niveau des applications, les éthers de cellulose occupent différents secteurs industriels (Tableau 4) ²¹

Applications	Proportion %
Industrie bâtiment	47
Dispersant peinture	21
Peintures murales	14
Cosmétiques	5
Polymérisation	5
Détergeant	4
Autres	4

Tableau 4 Applications de méthylcelluloses

(2) Les Carboxyméthylcelluloses (CMC)

Le même schéma réactionnel est identique aux méthylcelluloses. Le greffage se fait par réaction de Williamson (Figure 10) entre les groupes hydroxyles de la cellulose et le chloroacétate de sodium.

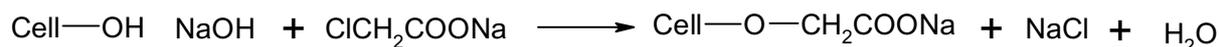


Figure 10 Carboxyméthylation de la cellulose par réaction de Williamson

Ce procédé demande une quantité excessive d'agent au départ car 30% est consommé en réactions parasites : la formation de glycolate de sodium par hydrolyse du chloroacétate ²² est notamment observée.

Pour la préparation de CMC de DS compris entre 1,5 et 1, le procédé s'opère en présence d'alcali cellulose (20-30% masse) sur une durée de quelques heures à une température de 50-70°C. En revanche, pour la préparation de CMC de DS supérieur à 2, l'opération s'avère beaucoup plus difficile car, dans ces conditions, l'obtention de ce type de CMC induit de fortes dégradations de chaînes ^{23, 24}.

La réactivité relative des hydroxyles est identique à celle observée dans le cas des méthylcelluloses. Le greffage se fera préférentiellement sur l'oxygène en position 2 tandis que celui en position 3 sera le moins fonctionnalisé. (Tableau 5):

Position du OH	Réactivité relative
O-2	3
O-6	2,1
O-3	1

Tableau 5 Formation de CMC : Réactivités relatives des différents hydroxyles cellulosiques.

En revanche, de bons résultats sont obtenus au niveau des mono et tri substitués avec un système DMA/LiCl en présence de NaOH solide.

Au niveau des applications, le principal secteur d'activité des CMC se situe dans le domaine des détergents avec une occupation de marché de presque 50%. (Tableau 6)

Applications	Proportions %
Détergeant	38-47
Produits alimentaires	14
Additifs huiles	13
Textiles	11
Papiers	8
Pharmacie	8
Peintures	3
Autres	5

Tableau 6 Application des CMC.

(3) Hydroxyéthyléthers de cellulose (HEC)

La réaction d'un alcool avec un époxyde se fait par attaque nucléophile de l'alcool sur le carbone porteur de l'oxygène de l'époxyde. Dans le cas de l'hydroxyalkylation de la cellulose en milieu alcalin, plusieurs réactions sont possibles, ce qui donne lieu à la formation de plusieurs celluloses substituées différemment. En effet, la nouvelle fonction alcool créée en bout de chaîne aliphatique peut à nouveau réagir avec un époxyde présent dans le milieu pour faire un éther et ainsi accroître la masse moléculaire du substituant (Figure 11).

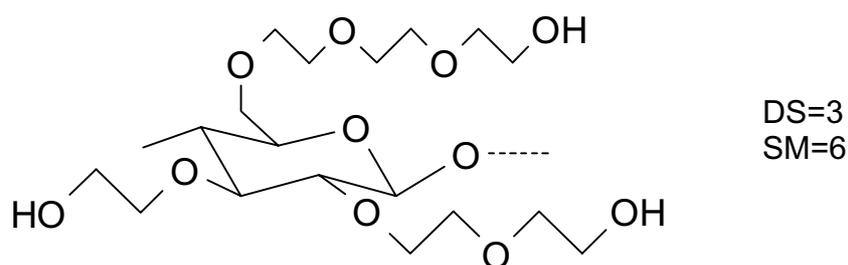


Figure 11 Exemple d'illustration du DS (Degrés de substitution) et du SM (Substitution Moléculaire).

Au cours du processus de fonctionnalisation, l'évolution du DS et du SM (Substitution moléculaire) ne se fait pas de manière anarchique. Avec de fortes concentrations en réactif, le MS monte plus vite que le DS dès le début de la réaction, pour atteindre finalement un rapport $SM/DS = 1,5$.²⁵

Les HEC commerciales possèdent les caractéristiques suivantes, $1,5 < MS < 3$ et $0,8 < DS < 1,2$, avec des domaines d'applications concernant les dispersants peinture, les liants céramiques, les adhésifs et les additifs papetiers (Résistance à l'état humide).

b) Estérification

L'estérification de la cellulose concerne de nombreuses applications. Actuellement, les principaux dérivés produits concernent les nitrates de cellulose, les acétates de cellulose et les xanthogénates de cellulose. Ces dérivés concernent un gros volume de production mondiale (Tableau 7) :²⁶

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

Tableau 7 Production mondiale d'esters de cellulose commerciaux.

(1) Nitrate de cellulose

Depuis sa découverte par Schönbein en 1847, la nitration de la cellulose est réalisée par le système HNO₃ et H₂SO₄. L'oléum permet de former l'entité réactive NO₂ *in situ* et prend le rôle de déshydratant (Figure 12).

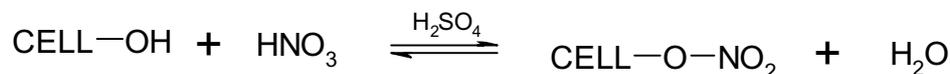


Figure 12 Nitration de la cellulose

La production industrielle est basée sur un équilibre hétérogène rapide entre la cellulose et le système de nitration où le nitrate joue le rôle d'oxydant intramoléculaire. Le degré de substitution dépend des proportions du système ternaire HNO₃/H₂SO₄/H₂O (Tableau 8).²⁷.

Système de nitration			Nitrocellulose	
% NO ₃	%H ₂ SO ₄	%H ₂ O	%N	DS
25	55,8	19,2	10,9	1,95
25	56,6	18,4	11,3	2,05
25	59,5	15,5	12,3	2,35
25	66,5	8,5	13,4	2,70

Tableau 8 Composition du système de nitration et résultats sur le DS des nitrocelluloses

Au niveau industriel, le degré de substitution varie de 1.8 à 2.8 avec un pourcentage d'azote présent dans la chaîne de 10.5% à 13.6% ce qui constitue le champ d'application des nitrocelluloses. (Tableau 9)

N%	DS	Applications
~11%	1,8	Peintures
~12%	2,3	Adhésifs
~13%	2,8	Explosifs

Tableau 9 Principales applications des nitrocelluloses.

(2) Nitrites de cellulose

Contrairement aux nitrates de cellulose, les nitrites de cellulose ne peuvent pas être préparés à partir de l'acide HNO₂ dû à sa faible acidité et à sa faible stabilité. La réaction se fait au moyen du système N₂O₄, NOCl en conditions anhydres dans un solvant aprotique polaire comme le DMF (Figure 13).



Figure 13 Schéma général de formation des nitrites de cellulose.

La réaction suit un schéma en deux étapes, avec comme première étape, le clivage hétérolytique de N_2O_4 . Du NO^+ créé *in situ* dans le milieu réagit avec l'hydroxyle de la cellulose par réaction d'estérification (Figure 14).

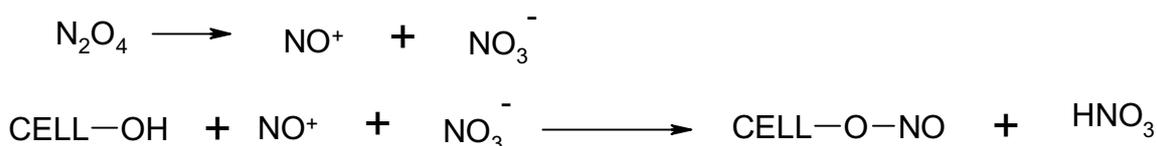


Figure 14 Etapes de formation des nitrites de cellulose.

Les conditions anhydres du milieu ne permettent pas d'envisager le passage par une alcali cellulose. La réactivité des groupes hydroxyles n'est pas celle observée lors des réactions d'éthérification, les positions préférentielles suivent l'ordre suivant $\text{C6} >> \text{C3} > \text{C2}$.

(3) Sulfates de cellulose

L'estérification de la cellulose en présence de SO_3 (Figure 15) conduit généralement à de faibles degrés de substitution < 0.3 .

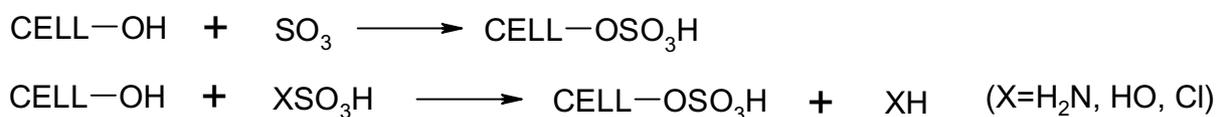


Figure 15 Estérification de la cellulose par des groupes sulfates.

Pour la synthèse de dérivés aux degrés de substitution plus importants, les systèmes SO_3/DMSO et SO_3/DMF ²⁸ sont employés. La production de SO_3 est assurée par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorosulfonique.

Les principales voies de synthèse utilisées sont de deux types : la sulfatation directe de la cellulose (Voie hétérogène).²⁹ qui conduit à de faibles DS, inférieurs à 0,3, le système $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ether diéthyle}$ conduit à des DS de 0,3 et le système Triéthylamine/ SO_2 /formamide à des DS de 1,2²⁹. L'autre possibilité concerne la sulfatation de groupes hydroxyles protégés ou fonctionnalisés. Le groupe acétate est un bon groupe protecteur pour la sulfatation (Stabilité dans les conditions anhydres acides). Le système DMF/SO_3 conduit à une estérification rapide mais rencontre des problèmes de solubilité. Toujours dans la même optique, il est possible de sulfater la cellulose par modification d'un ester ou éther présent.

Le procédé viscose est exploité dans la fabrication de fibres textiles à partir de solutions visqueuses (Schéma 6).

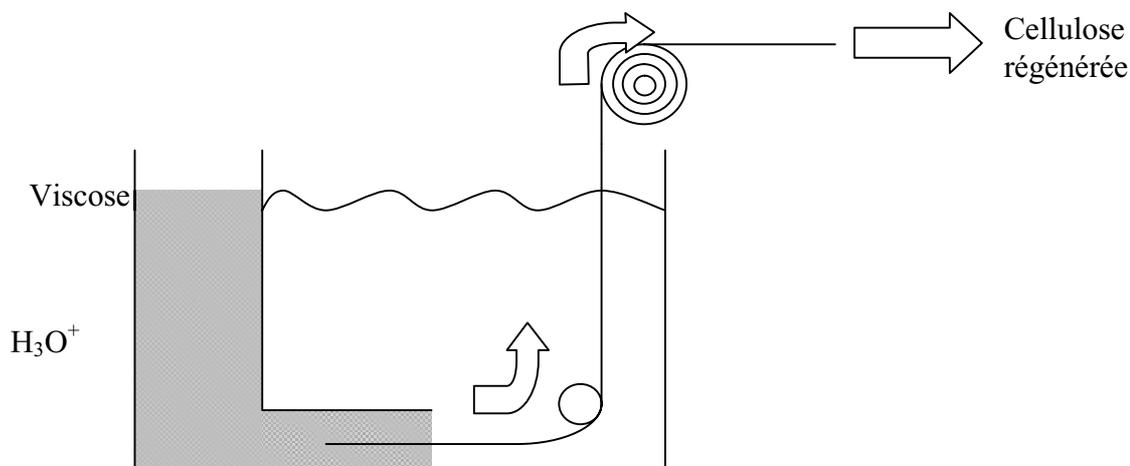


Schéma 6 Procédé industriel de fibres textiles par xanthates de cellulose.

(5) Acétates de cellulose

Le premier ester de cellulose organique a été synthétisé par Schützenberger en 1865-1969. Les premiers essais avec l'acide acétique et H_2SO_4 ont conduit à des problèmes de dépolymérisation.

Actuellement, le réactif utilisé est l'anhydride acétique (Meilleurs taux de fonctionnalisation qu'avec l'acide acétique seul). Pour déplacer l'équilibre d'estérification dans le sens de la stabilité de l'ester, plusieurs paramètres peuvent être modifiés comme l'élimination de l'eau, un excès de réactif ou l'ajout de catalyseurs (H_2SO_4 , $HClO_4$, acide de Lewis type $ZnCl_2$).

La réaction est accélérée par la création *in situ* de l'intermédiaire de réaction CH_3CO^+ . A titre d'exemple, le chloroacétyle en présence d'une base azotée forme un cation réactif qui permet la réaction (Figure 18) ³².



Figure 18 Formation de l'intermédiaire cationique à partir du chloroacétyle et d'une base azotée.

Industriellement, la réaction se fait avec l'anhydride acétique, ce qui permet d'obtenir des polymères fonctionnalisés de $DS > 2.9$. La CTA (Cellulose Tri Acétate) est un polymère

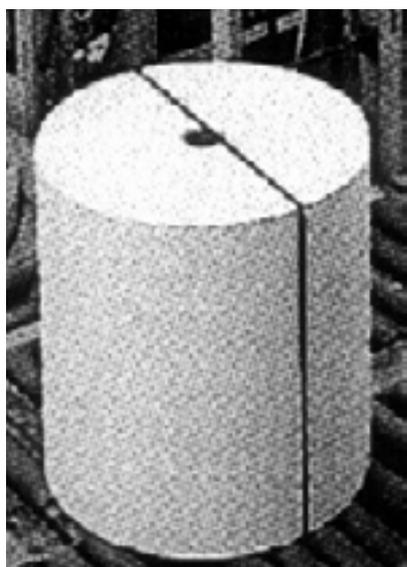
semi-cristallin (CTA I et CTA II) ³³ stable sous UV qui donne des films transparents. La solubilité du polymère dépend principalement du ratio hydroxyle/acétyle (Ratio hydrophile/hydrophobe) en C6.³⁴ La fabrication de filtres à cigarette reste le principal domaine d'application des CTA, mais ces derniers sont également utilisés comme films plastiques dans la production de transparents de projection ou de pellicules de films avec une inflammabilité faible.

3. Matériaux cellulosiques absorbants

a) Matériau absorbant (Fluff)

En parallèle du secteur des pâtes spéciales, l'usine Tembec-Tartas produit des pâtes fluff. Ce type de pâte est utilisé dans la production de produits absorbants. Le produit est destiné à être défibré à sec pour conduire à l'élaboration de matelas fibreux possédant de forts pouvoirs d'absorption des liquides.

L'opération mécanique de défibrage sert à individualiser les fibres afin d'accroître le pouvoir absorbant du réseau.



Traitement mécanique

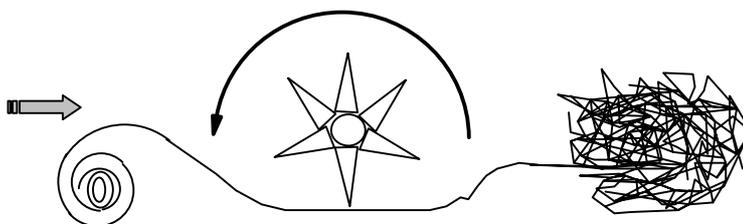


Schéma 7 Principe du défibrage à sec des pâtes fluff

Les matières absorbantes fibreuses sont caractérisées par leurs propriétés physiques. Les principales caractéristiques du fluff sont résumées par leur comportement mécanique à l'état sec et humide (bouffant sec, bouffant humide) et par leur comportement hydrophile (Temps d'absorption, capacité d'absorption).

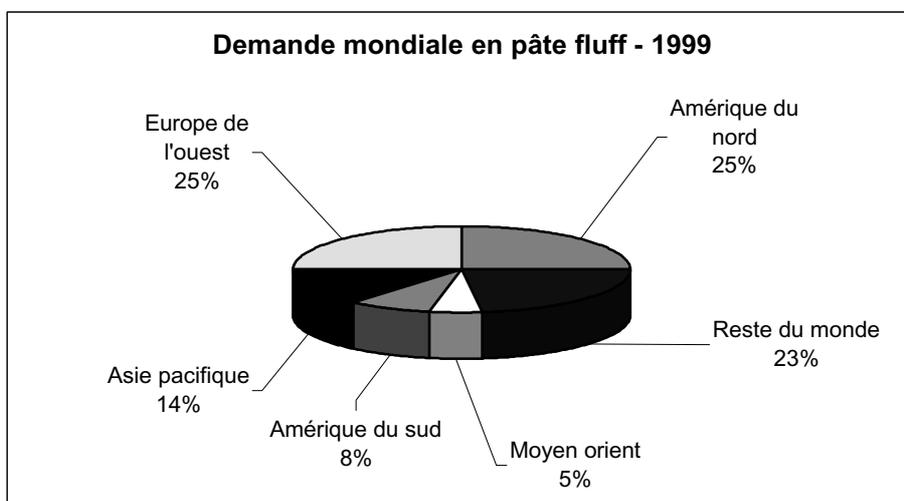
La gamme de pâte standard défibrée à sec conduit aux caractéristiques suivantes (Tableau 10) :

Bouffant sec	24 cm ³ /g
Bouffant humide	11,5 cm ³ /g
Temps d'absorption	4 sec
Capacité d'absorption	11,4 g/g

Tableau 10 Caractéristiques physiques du fluff non traité.

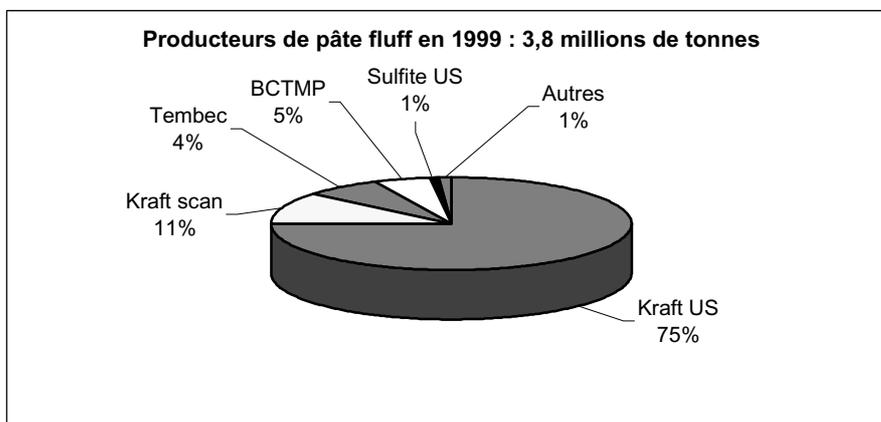
b) Intérêt et positionnement sur le marché mondial

Géographiquement, la demande mondiale en pâte fluff est partagée en deux grandes zones distinctes (graphique 5), les Etats Unis et l'Europe de l'ouest.



graphique 5 Capacité mondiale en pâte fluff en 1999³⁵.

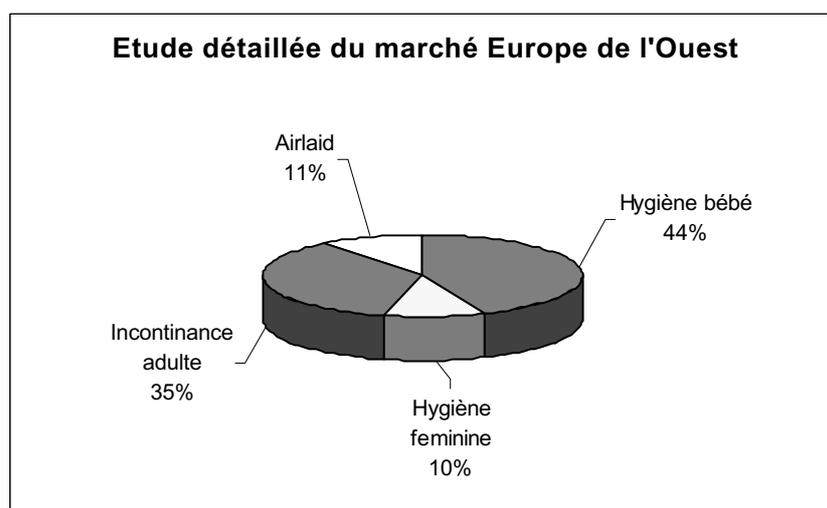
En ce qui concerne les producteurs de pâtes fluff, la suprématie nord américaine est présente dans le secteur avec une large domination des pâtes kraft (graphique 6). Le groupe Tembec représente 4 % des parts de marché avec une production de 152000 tonnes.



graphique 6 Principaux producteurs de pâte fluff

La tendance mondiale peut être vue au travers du marché de l'Europe de l'ouest. L'Europe de l'ouest représente $\frac{1}{4}$ de la demande mondiale avec un marché très dynamique. Actuellement, le marché européen est le plus développé (Taux de pénétration, nouveaux produits, capacité Airlaid...).

L'utilisation des pâtes fluff, qu'elle soit Kraft ou bisulfite, est presque exclusive dans la fabrication de produits d'hygiène jetables (graphique 7).



graphique 7 Demande en pâte fluff. Etude du marché de l'Europe de l'ouest ³⁵.

Des études de marché récentes ³⁵ indiquent une augmentation annuelle de 2.9% malgré une diminution du taux de fibres cellulosiques dans les produits absorbants (changes bébé, serviettes etc...) au profit des polymères de synthèse comme les polymères super absorbants (SAP). Néanmoins, les fibres cellulosiques demeurent incontournables dans la conception des produits absorbants tels que les changes bébé..

c) Description et évolution du change bébé.

(1) Concept et évolution

Les structures absorbantes dans les produits d'hygiène jetables dépendent de leur structure qui repose sur deux points essentiels :

- Structure tri-dimensionnelle.

Les produits concernés doivent posséder des structures où les parois des réseaux fibreux adoptent les trois directions de l'espace afin que l'ascension des liquides puisse s'effectuer de manière uniforme dans l'intégralité du réseau.

- Structure poreuse.

L'établissement des forces de capillarité au sein même du réseau implique une structure riche en cavités. La densité et la taille des pores vont donc régir les forces de capillarité à l'intérieur de la structure.

Les produits d'hygiène jetable ont évolué d'une base simple de matelas de cellulose à des structures multicouches complexes comprenant des fibres cellulosiques et synthétiques, des produits non-tissés, des films polymères etc...(Schéma 8).

En ce qui concerne les couches bébé, la demande est plus complexe. Hormis l'architecture du change en perpétuelle évolution (Elastiques, couches culottes sans attaches, ...) le matériau se doit de posséder une grande douceur et son contact direct avec l'épiderme limite l'incorporation de réactifs.

La tendance actuelle va vers la réduction de l'épaisseur pour des capacités d'absorption toujours plus importantes. Cela a conduit à l'élaboration des produits multi-zones (Concept « *Ultrathin* ») (Schéma 8). Cette succession de zones implique une rapidité d'absorption ainsi qu'une grande capacité d'absorption.

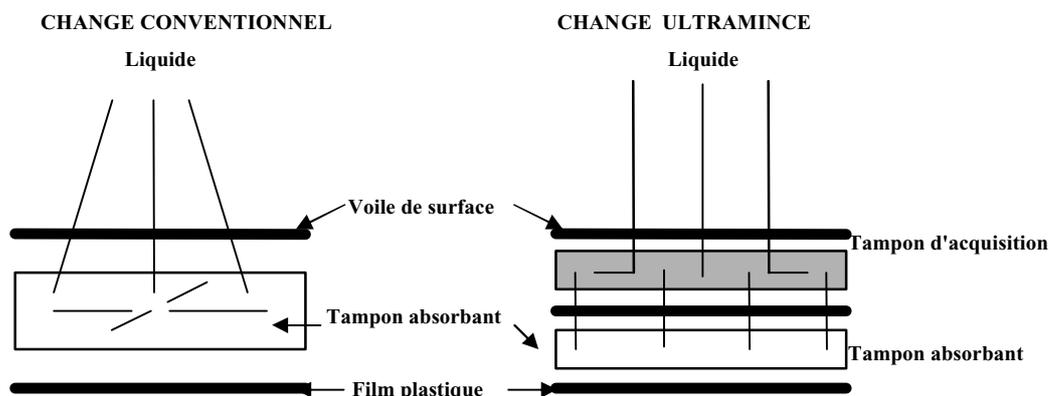


Schéma 8 Evolution de la structure du change bébé.

- Voile de surface :

C'est une zone très importante au niveau du confort du produit final puisque cette zone est directement en contact avec l'épiderme. Des fibres souples sont enchevêtrées mécaniquement avec du polypropylène(procédé "*Spunlaid*").

- Zone d'acquisition :

Cette zone doit être à la fois très hydrophile tout en laissant passer facilement les liquides. Au sein de cette zone, les forces de capillarité doivent être élevées afin de drainer rapidement le liquide vers la zone de stockage. Cette zone doit être poreuse, rigide et résiliente, même après plusieurs mictions.

Concernant la diversité des modifications, elles ont pour point commun une augmentation globale de la taille des pores. Des surfactants peuvent être incorporés ^{36, 37}, la surface spécifique des fibres peut être accrue ³⁸ par ajout de charges minérales. Des fibres synthétiques bicomposantes : ^{39,40} (polypropylène, polyéthylène) peuvent être incorporées aux fibres cellulosiques. Par activation thermique, la gaine de la fibre fond tout en gardant la structure solide de l'intérieur. Le polymère en fusion se répand au sein du réseau cellulosique et au cours du refroidissement, les fibres de polypropylène sont liées à celles de cellulose par des amas de polyéthylène, ce qui génère un matériau plus poreux et surtout résistant à l'état humide. La réticulation chimique intra fibres ^{41, 57} demeure un procédé de choix pour l'obtention de réseaux de fibres possédant des capacités d'absorption élevées ainsi qu'une résistance à l'état humide.

- Zone d'absorption :

Cette zone se scinde en deux secteurs distincts, d'une part une zone de diffusion qui permet d'éloigner rapidement les liquides de la zone de miction et d'autre part, une zone de stockage où la capacité de rétention est élevée, afin de retenir les liquides même sous pression (Poids du bébé assis). Les caractéristiques des fibres, même modifiées, ont montré leurs limites et ont été remplacées progressivement par des polymères synthétiques super absorbants (SAP) (Figure 20). Pour faciliter la migration des fluides vers une zone bien précise de la couche, on a souvent recours à un gradient de concentration en super-absorbants. En fait près de la zone d'acquisition la concentration en SAP est faible et plus on s'éloigne de cette zone, plus la concentration augmente afin de piéger définitivement les liquides.

Les super absorbants synthétiques sont produits industriellement par polymérisation radicalaire (Figure 20) de l'acide acrylique ⁵⁸.

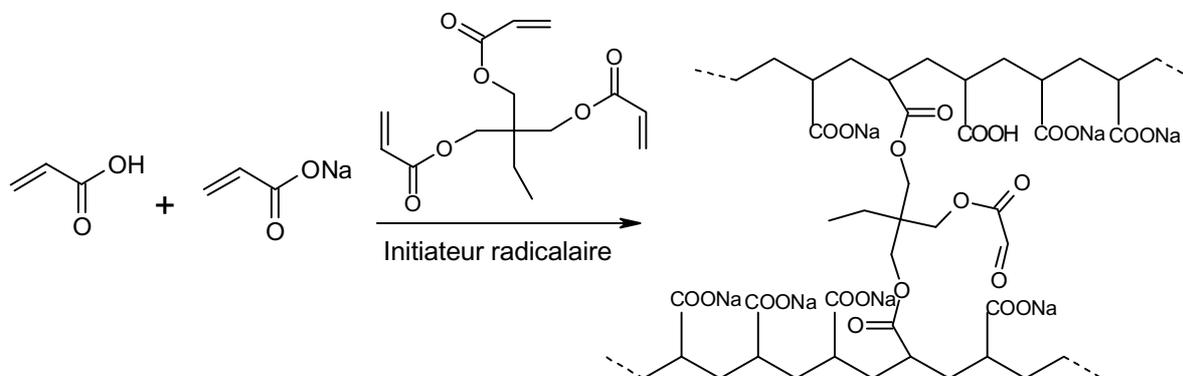


Figure 20 Obtention et structure des super absorbants.

Le fort pouvoir absorbant des polyacrylates réside dans la très forte proportion de fonctions acide carboxylique qui piègent l'eau par interaction dipolaire. Le polymère étant presque totalement réticulé, cela conduit à la formation d'hydrogels.

D'autres procédés existent afin d'augmenter la capacité d'absorption des réseaux fibreux. La réticulation intra-fibres permet également d'augmenter la capacité d'absorption des fibres cellulosiques. L'utilisation de sels métalliques comme les sels d'aluminium est également employée afin d'augmenter la capacité d'absorption.^{59, 60} Et enfin la mercerisation des pâtes donne un matériau plus absorbant.^{61, 62}

- Zone imperméable :

Cette zone joue le rôle de dernière frontière aux liquides. Totalement imperméable, elle est composée simplement d'un film de polymère synthétique de type polyéthylène.

Il est intéressant de souligner un procédé qui concerne la modification de la cellulose. La réticulation intra-fibres apparaît comme un moyen largement employé pour augmenter de manière significative la capacité d'absorption des matelas fibreux ainsi que leur résistance à la compression humide.

(2) Réticulation intra-fibres

L'un des premiers procédés "Curly Fibre" de la société Procter & Gamble⁴⁸ exploite la réticulation intra-fibres de la cellulose par le glutaraldéhyde (Figure 21). Le but de l'opération est, tout en créant un matériau absorbant, de donner de la rigidité et de la tortuosité aux fibres afin d'augmenter la taille des pores et la capacité d'absorption.

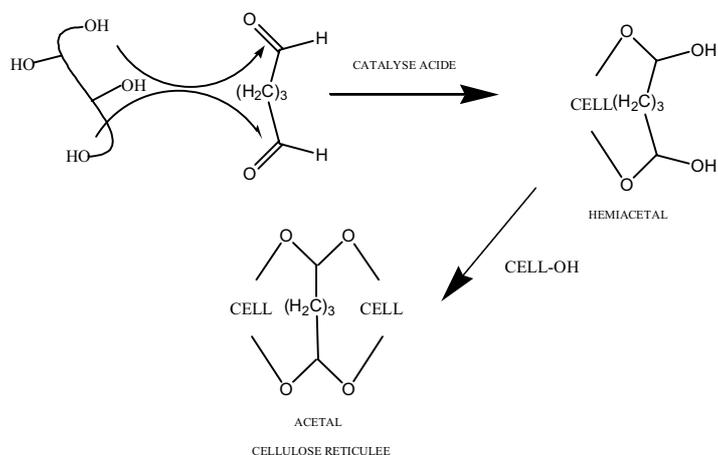


Figure 21 Procédé « Curly fibres » du glutaraldéhyde

La réactivité des fonctions aldéhyde est exploitée pour créer des liaisons covalentes avec les groupements hydroxydes de la cellulose. La présence de fonctions aldéhyde résiduelles, suspectées cancérigènes, et la réversibilité de la réaction ont conduit à l'abandon de ces additifs de réticulation.

Un autre agent de réticulation, le DMDHEU (Diméthyloldihydroxyéthylène Urée), largement utilisé dans l'industrie textile comme agent de tenue au froissage, a été utilisé avec succès (Figure 22) ⁵⁰. Ce type de réticulation concerne principalement des réactions inter-fibres.

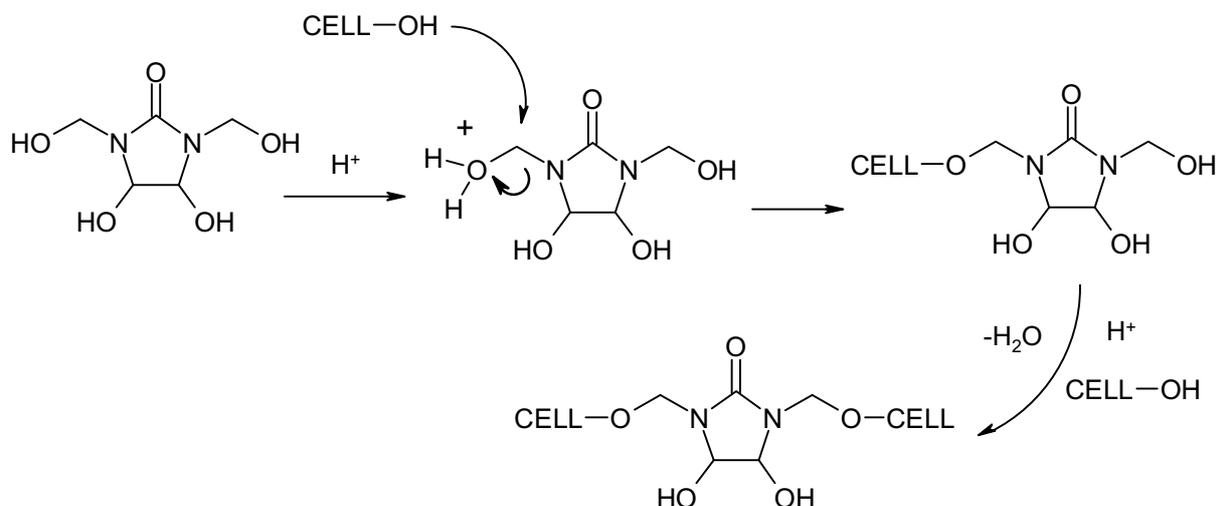


Figure 22 Réticulation de la cellulose par le DMDHEU.

Les fibres de cellulose peuvent être aussi réticulées, non pas avec une molécule polyfonctionnelle comme pour le procédé "Curly fibres", mais avec des oligomères d'acide acrylique et d'acide maléïque ⁴⁶.

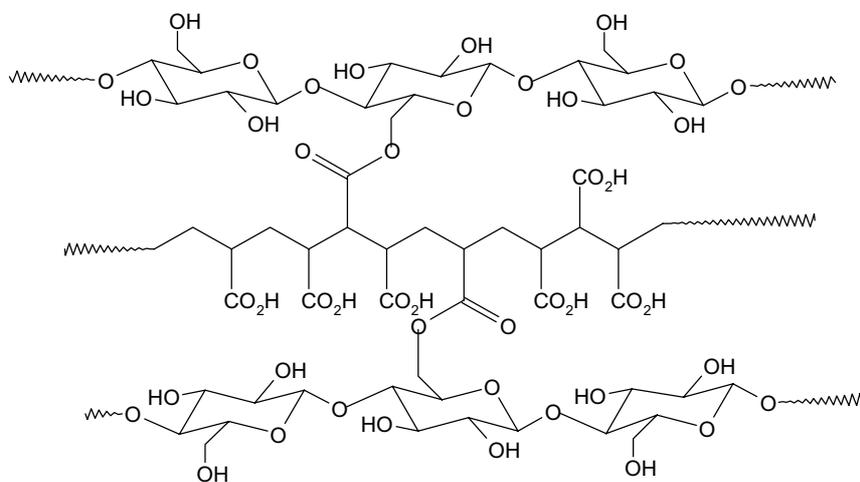


Figure 23 Réticulation de la cellulose par des copolymères d'acide acrylique et maléïque.

Les travaux de recherche se sont orientés sur la réticulation intra-fibres par l'acide citrique. Ce procédé, couvert par de nombreux brevets ^{42, 43, 44}, est intéressant car il améliore de façon considérable les propriétés d'absorption du fluff et l'acide citrique ne présente pas de risque connu pour la santé.

Les chaînes de cellulose sont réticulées par les acides polycarboxylique via des réactions d'estérification. La réticulation est principalement intra-fibre afin de donner de la tortuosité aux fibres, et leur conférer une meilleure résistance mécanique à l'état humide sans rigidifier le réseau.

L'utilisation de catalyseurs tels que l'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_4) ⁶³, permet de réaliser la réaction d'estérification dans des conditions de pH modérées. Le NaH_2PO_4 est une espèce amphotère qui permettrait par effet tampon de maintenir le pH de la solution absorbée par les fibres entre 2 et 3,5 ^{42, 44}.

Le mécanisme, généralement admis, se déroule en plusieurs étapes (Figure 24) ⁶⁴ la première étape consiste en la formation d'un anhydride sur la molécule d'acide citrique. Cette espèce plus réactive réagit rapidement avec les groupes hydroxyles libres de la cellulose pour former un ester. La structure de la molécule d'acide implique une nouvelle estérification via un anhydride et conduit ainsi formation d'un pont diester.

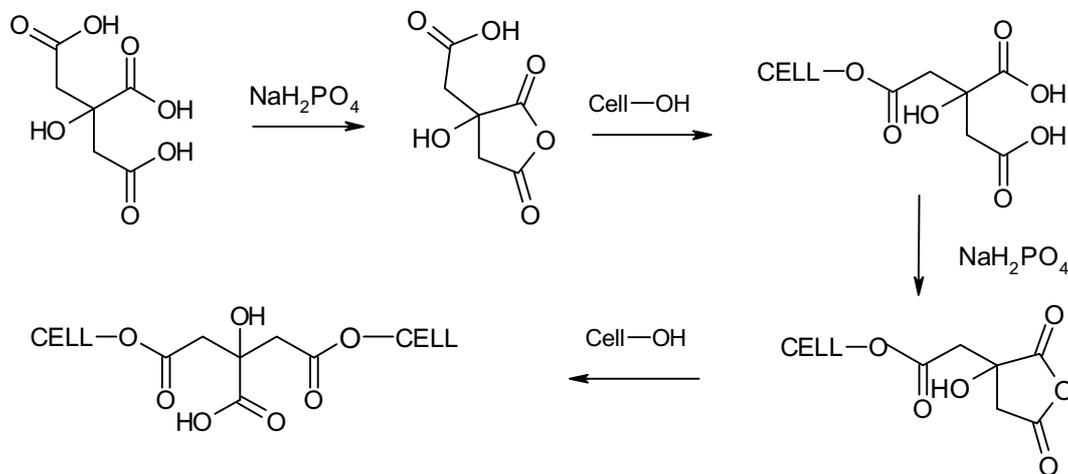


Figure 24 Mécanisme de réticulation de la cellulose par l'acide citrique.

Les pâtes réticulées à l'acide citrique adoptent une couleur jaune très prononcée. La déshydratation de l'acide citrique (Figure 25), réaction parasite du processus de réticulation, est responsable de l'apparition de cette couleur.

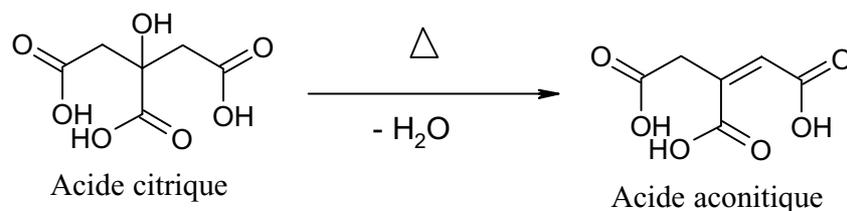
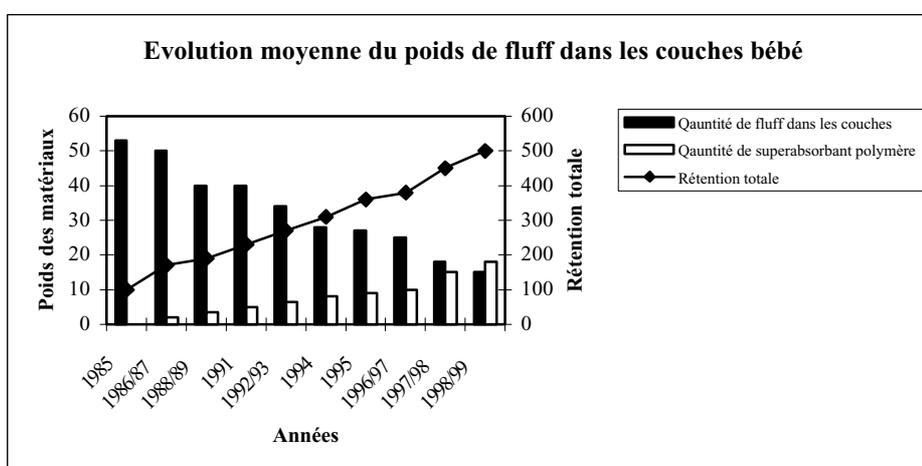


Figure 25 Formation de l'acide aconitique par déshydratation de l'acide citrique

4. Intérêt des dérivés cellulosiques

Depuis l'apparition des super absorbants dans les années 1980, leur usage ne cesse d'augmenter au détriment des pâtes fluff (graphique 8).



graphique 8 Evolution du poids de fluff dans les couches bébé.

La pâte fluff reste encore très présente dans les produits d'hygiène jetables et la modification de la cellulose, qu'elle soit chimique ou mécanique, est une étape nécessaire dans la production de produits absorbants à usage unique.

L'essor des super absorbants de synthèse, soulève le problème suivant : ces produits sont issus de ressources non renouvelables (Pétrochimie) et l'essentiel des changes bébé présents sur le marché exploite les super-absorbants afin de valoriser leurs produits.

En revanche, la ressource cellulosique est renouvelable et le volume annuel de production est extrêmement important. Paradoxalement, on demande plus de performances aux produits alors que les fibres sont indispensables à leur fabrication. La cellulose, matériau renouvelable, doit être modifiée afin de lui conférer de nouvelles propriétés.

La modification de la cellulose afin de rendre ses propriétés d'absorption des liquides égale ou meilleure à celle des super-absorbants, et de l'inclure dans un change bébé peut rendre le produit beaucoup plus attractif et valorisant..

E. Amélioration des matériaux fibreux : Un esprit d'innovation

1. Principales compagnies.

Sur la scène internationale, plusieurs compagnies se partagent le marché.. La recherche sur la modification de la cellulose est très active en ce qui concerne l'amélioration des propriétés d'absorption des réseaux de fibres cellulosiques. Les principales compagnies référencées dans ce secteur , *The Procter & Gamble Company*, *Weyerhaeuser*, *Stora*, *Rayonier*, *BKI (Buckeye)*.et *SCA* possèdent des départements R&D importants ce qui donne lieu au dépôt de nombreux brevets. De nombreux procédés existent et sont exploités afin d'améliorer les propriétés des matériaux fibreux cellulosiques. Parmi ceux cités précédemment ((I.D.3.c)(1)), la réticulation intra-fibres à l'acide citrique (I.D.3.c)(2)) s'illustre par sa simplicité de mise en œuvre et son succès commercial.

De plus, la présence de polymères riches en fonctions acide carboxylique tels que les SAP, contribue à augmenter de manière très significative la capacité d'absorption des réseaux fibreux. Ce phénomène est dû à la présence de fonctions acide carboxylique qui permettent de capter les liquides dans les fibres.

A l'issue de ces deux observations, il est possible d'imaginer un nouveau concept qui offrirait une potentialité au niveau de la réticulation, ainsi qu'une meilleure capacité à retenir les liquides par modification de la chaîne cellulosique, afin de produire « *In situ* » des fonctions acide carboxylique par oxydation ménagée de la cellulose.

Cette voie est intéressante car elle n'induit aucun apport d'espèce autre que la chaîne cellulosique. La réalisation de cellulose poly carboxylique offrirait de nouvelles perspectives dans ce domaine, à la fois une potentialité au niveau de la réticulation ainsi qu'une capacité d'absorption accrue.

Plusieurs approches existent pour mettre en œuvre de tels matériaux. L'approche chimique met en jeu des oxydants plus ou moins sélectifs vis à vis des fonctions hydroxyle de la cellulose.

Une autre approche peut être envisagée avec l'utilisation des plasmas froids. En effet, certains de ces gaz partiellement excités réagissent avec la cellulose et peuvent donner lieu à des réactions d'oxydation.

2. Oxydation de la cellulose

L'oxydation totale de la cellulose, conduit à la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Mais l'oxydation de la cellulose de manière moins drastique, conduit à la formation de groupes fonctionnels type aldéhydes, cétones et acides carboxyliques. Selon les conditions et les réactifs utilisés, les motifs de la chaîne cellulosique diffèrent (Figure 26).

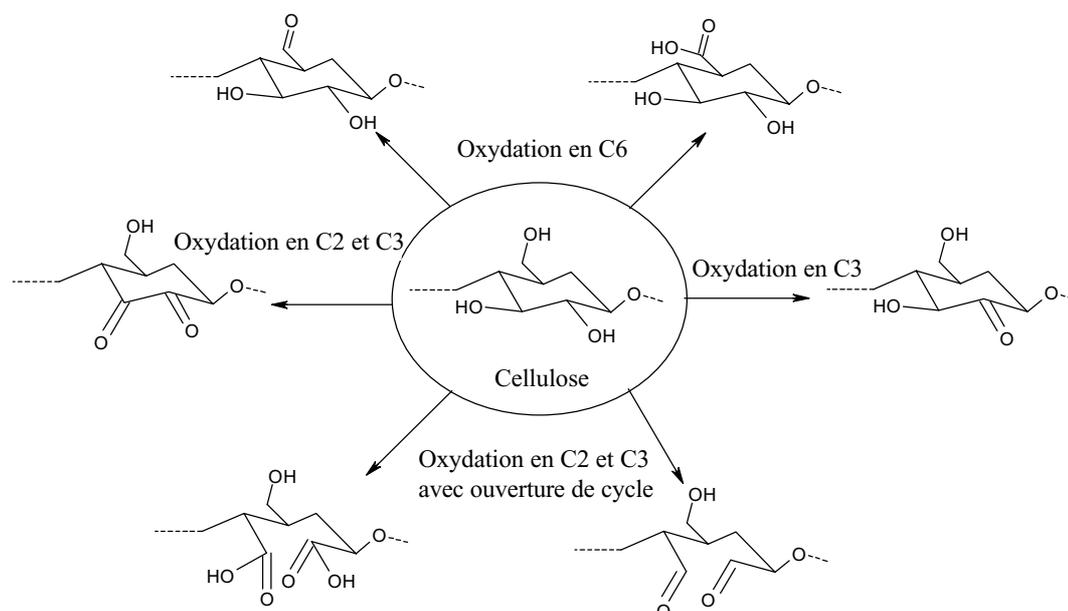


Figure 26 Différentes formes de cellulose oxydée.

L'oxydation de la cellulose demeure un sujet complexe pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les trois alcools de chaque unité de chaîne possèdent des réactivités différentes. De plus, l'accessibilité de la cellulose varie en fonction de l'état cristallin dans lequel elle se trouve et le mode d'action des différents oxydants employés varie sur de nombreux points. C'est sur ce dernier aspect que le problème est posé. En chimie organique, de nombreux oxydants existent et leurs systèmes de mise en œuvre sont plus ou moins complexes. Dans le cas présent, les réactions en milieu aqueux sont ciblées et l'utilisation de ces oxydants se doit de rester relativement simple. Des systèmes ont été mis au point afin de réaliser sélectivement certains types d'oxydation sur la cellulose. Notamment, le système anhydride acétique/DMSO et cellulose solubilisée dans DMSO/paraformaldéhyde donne des chaînes fonctionnalisées en C3 par des groupes cétone.⁶⁵ Mais ce procédé reste complexe pour une application industrielle.

Pour la caractérisation des oxy-celluloses, plusieurs méthodes sont proposées. La détermination des groupes carbonyle se réalise généralement via une réaction d'oxydo-réduction par le cuivre II (aldéhyde, cétone). Cette méthode permet de doser les groupes réducteurs de la pâte et ainsi remonter au taux de fonctions carbonyle.⁶⁶ Les groupes acide carboxylique sont déterminés par dosage colorimétrique en retour du bleu de méthylène. Lorsque de la pâte est mise en contact avec du bleu de méthylène, celui-ci se fixe sélectivement sur les fonctions acide carboxylique.⁶⁷ Ces méthodes seront privilégiées vu leur faible seuil de détection.

Le caractère fibreux doit être absolument conservé après le traitement, c'est pour cette raison qu'il est exclu tout procédé de solubilisation de la cellulose. Dès lors, il est intéressant d'examiner le mode d'action de divers oxydants pouvant répondre à cette demande. Donc le mode d'action de ces oxydants doit se faire en milieu hétérogène et le milieu le plus approprié doit être compatible avec des normes sanitaires. Le milieu aqueux demeure la meilleure solution. Des oxydants comme l'oxygène, l'ozone, l'hypochlorite de sodium, le bioxyde de chlore, sont couramment utilisés en papeterie lors des stades de blanchiment. Il est alors intéressant d'extrapoler leur utilisation dans la fonctionnalisation de la cellulose. L'action de divers oxydants plus sélectifs comme le périodate de sodium ou le TEMPO est également envisagée.

a) Oxydation au périodate de sodium

Le périodate de sodium demeure l'un des oxydants les plus sélectifs dans la chimie des sucres. Il permet une ouverture de cycle en C2-C3 avec une fonctionnalisation en ces mêmes sites (Figure 27):⁶⁸.

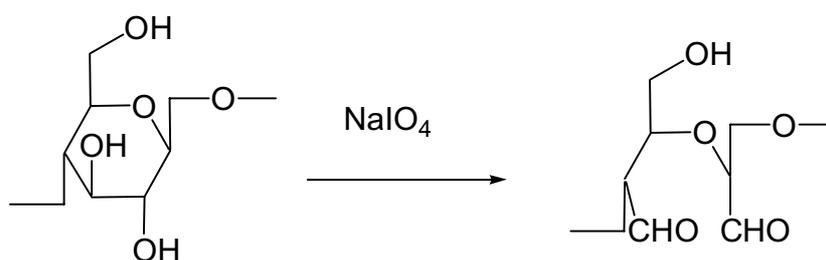


Figure 27 Mode d'action du périodate de sodium sur le motif glucopyranose.

La confirmation de l'ouverture en C2-C3 a été confirmée par traitement des oxy-celluloses par une solution acide. L'hydrolyse acide du polymère conduit à la formation d'acide D-erythronique et de glyoxal. L'acide D-erythronique est oxydé en D-erythrose qui est identifié.^{69, 70}

Au niveau du mécanisme, la réaction donne lieu à un intermédiaire réactionnel ionique de type ester cyclique (Figure 28). A ce niveau de réaction, il n'y a pas réduction de l'espèce périodate mais perte d'eau et fixation de l'alcool pinacolique.

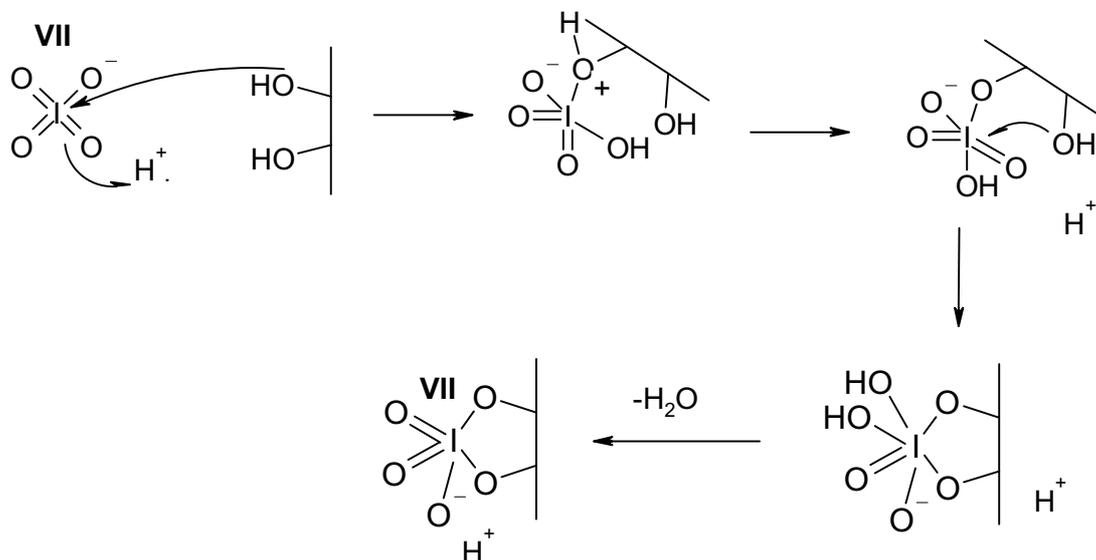


Figure 28 Première étape du mécanisme d'oxydation des alcools pinacoliques par le périodate de sodium : Formation de l'intermédiaire réactionnel cyclique à 5 chaînons

L'espèce cyclique à 5 chaînons se décompose immédiatement par réarrangement électronique. Le mécanisme concerté conduit à deux réductions successives de l'halogène, le faisant passer du degré d'oxydation VII à V, et à l'oxydation des deux carbones porteurs des fonctions alcools. La particularité de ce mécanisme est qu'il induit une coupure d'une liaison carbone-carbone.

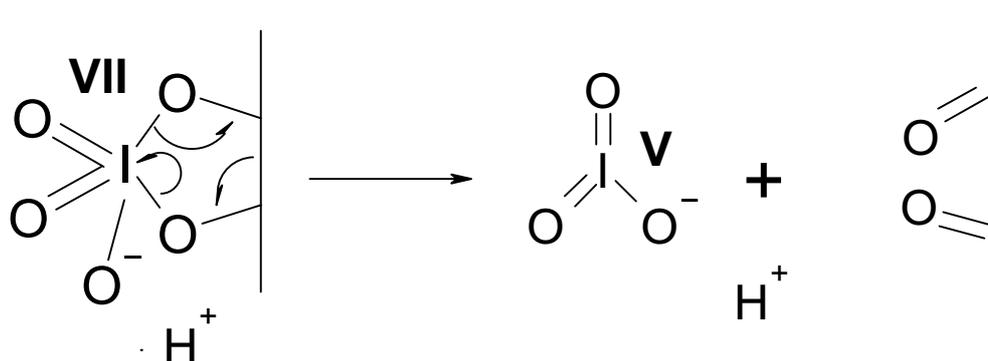


Figure 29 Mécanisme concerté de l'intermédiaire réactionnel cyclique à 5 chaînons

Le pH de la réaction joue un rôle très important dans le résultat final. La réaction doit se situer dans une zone de pH compris entre 2 et 5 pour que l'espèce intermédiaire puisse se réarranger.

En milieu basique, l'intermédiaire réactionnel adopte la structure suivante (Figure 30):

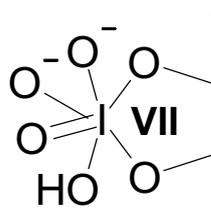


Figure 30 Intermédiaire réactionnel entre un alcool pinacolique et le périodate de sodium en milieu basique.

Cette structure ionique ne donne pas lieu à un réarrangement électronique comme celui observé en milieu acide. De plus, les oxy-celluloses formées se décomposent très rapidement en milieu basique (Figure 31).

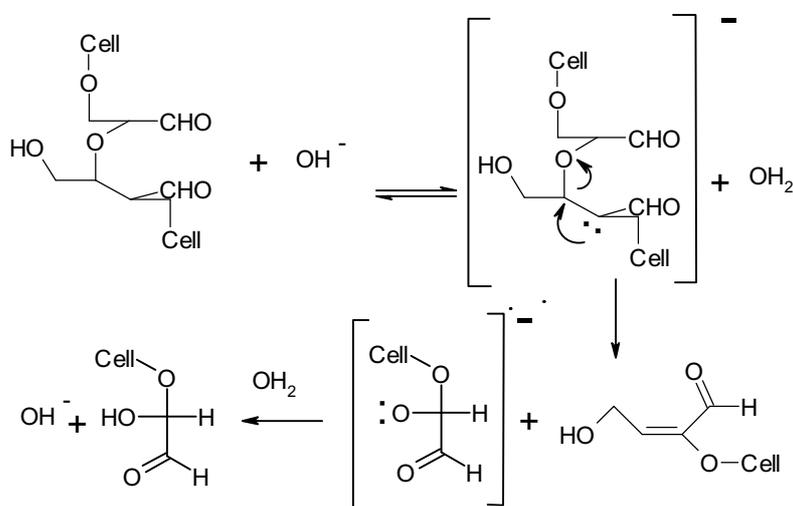


Figure 31 Comportement des oxy-celluloses en milieu basique

Par ailleurs, la majorité des fonctions carbonyle de la pâte placée dans des conditions standard d'humidité et de température, sont, soit hydratées, soit engagées dans des hémiacétals intra ou inter chaînes.(Figure 32).

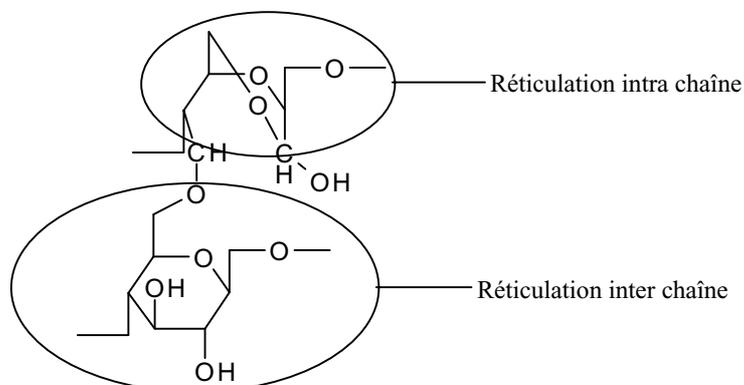


Figure 32 Possibles réticulations par formations d'hémiacétals

Ces structures rendent inopérantes l'analyse infra rouge et justifient le dosage par méthode chimique comme l'indice de cuivre.

Ces réactions sont responsables de pertes des propriétés mécaniques des réseaux fibreux. Cette réticulation inter-fibres tend à diminuer le nombre de chaînes libres présentes dans les fibres. Cependant, un pré traitement de la pâte à l'éthylamine montre une meilleure répartition des ponts de réticulation et donc une meilleure tenue mécanique. ⁷¹

La réaction est limitée par l'accessibilité des sites réactionnels (Zones cristallines et amorphes) ⁷² et peut donner lieu à des réactions parasites de dépolymérisation avec les groupes terminaux de chaînes cellulosiques (Figure 33).

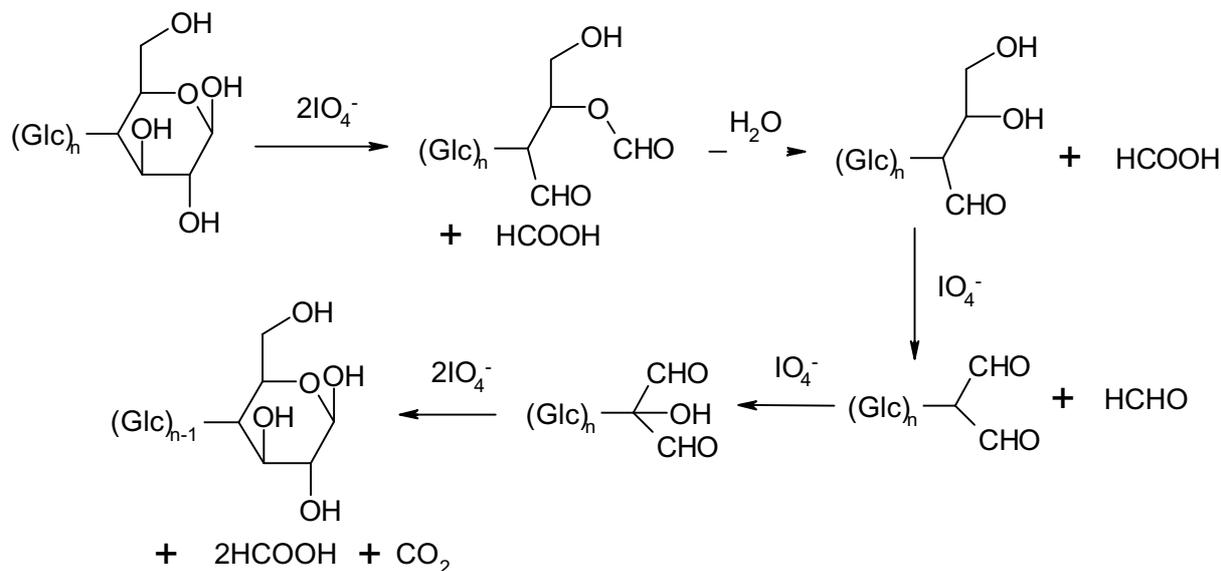


Figure 33 Réactions parasites des groupes terminaux des chaînes cellulosiques avec le périodate de sodium

b) Oxydation au N_2O_4

Le N_2O_4 fut le premier réactif capable d'oxyder l'alcool primaire de la cellulose. Plusieurs études menées ont permis de réaliser des chaînes cellulosiques possédant des fonctions acide carboxylique en C6 au moyen de N_2O_4 gazeux dans du tétrachlorure de carbone ^{73, 74, 75} (Figure 34).

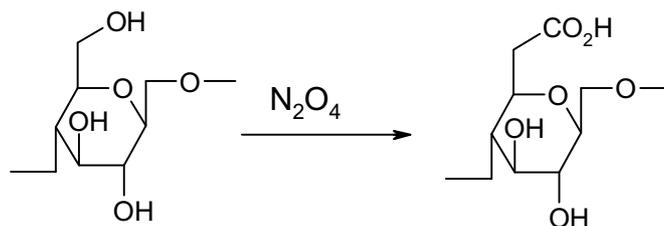


Figure 34 Oxydation du motif glucose au N_2O_4 .

L'oxydation au N_2O_4 n'est pas totalement sélective ; parmi les groupes acide carboxylique formés, seuls 85% sont situés en position C6.

Il se produit la formation de fonctions carbonyle en position C2 et C3. L'oxydation des positions C2 et C3 en fonction cétone, va conduire à la décomposition de ces structures en milieu acide.

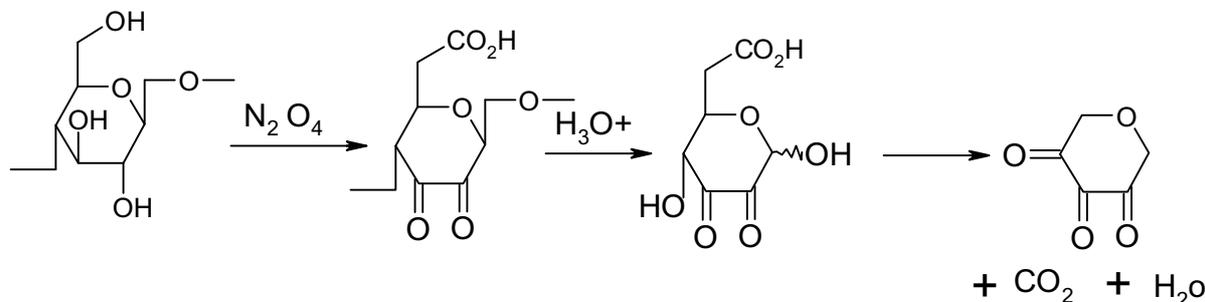


Figure 35 Oxydation au N_2O_4 et décomposition du polymère en milieu acide

Au cours de la réaction, du nitrite de cellulose est formé et correspond à un état intermédiaire. En présence de P_2O_5 la réaction d'oxydation au N_2O_4 conduit à la formation de cellulose monocarboxylique dinitrate. Le P_2O_5 intervient dans la réaction suivante :



Et l'intervention du NO et de l'oxygène dans le milieu conduit au résultat observé.

Avec des taux des fonctionnalisation de 500 mmol $COOH/100g$ pâte, le coton perd totalement ses propriétés mécaniques. En fait, la présence importante de fonctions acide et de fonctions carbonyle conduit à la diminution des propriétés mécaniques du réseau fibreux.

Outre l'oxydation au N_2O_4 , celle au nitrite en milieu hétérogène conduit à une meilleure sélectivité (Figure 36) ⁷⁶

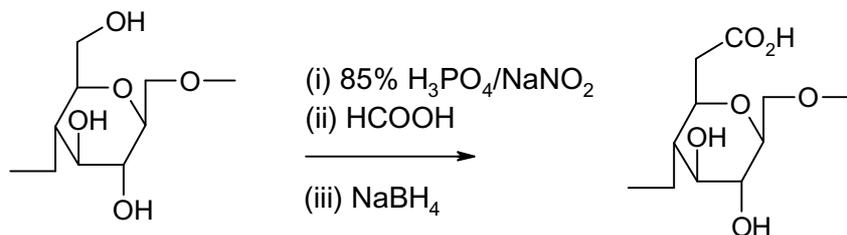


Figure 36 C6 oxydation au $H_3PO_4/NaNO_2$.

c) Oxydation à l'oxygène et au peroxyde d'hydrogène

Ces deux types d'agent d'oxydation agissent de manière similaire sur les hydrates de carbone. L'action de l'oxygène est connue dans le domaine industriel, notamment dans les

unités de production de rayonne par procédé viscosé afin de réduire le degré de polymérisation moyen des alcali-celluloses.

L'oxydation de la cellulose par ce type de composés est accompagnée de dégradations de chaînes. La présence de métaux de transition joue un rôle extrêmement important. L'intervention de métaux du type Fe(II), Co(II), Mn(II) induit de très fortes dégradations de pâtes lors des processus de blanchiment au peroxyde ou à l'oxygène. Ces métaux catalysent la formation de radicaux hydroxyle très réactifs qui attaquent tous les sites potentiels de la cellulose et ainsi provoquent la dépolymérisation (Réaction de Fenton).

L'ajout de sels de magnésium permet de limiter cette dégradation. Plusieurs hypothèses sont proposées, notamment celle de la complexation du Fe(II) (Figure 37) ou du rôle protecteur sur des motifs cellulosiques oxydés. ⁷⁷(Figure 38). Introduits dans le milieu sous forme Mg(SiO₃)₂ ils stabilisent le pH et évitent la chute du degré de polymérisation.

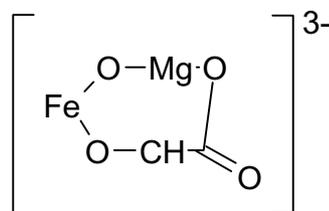


Figure 37 Piégeage du Fe(II) par des sels de magnésium

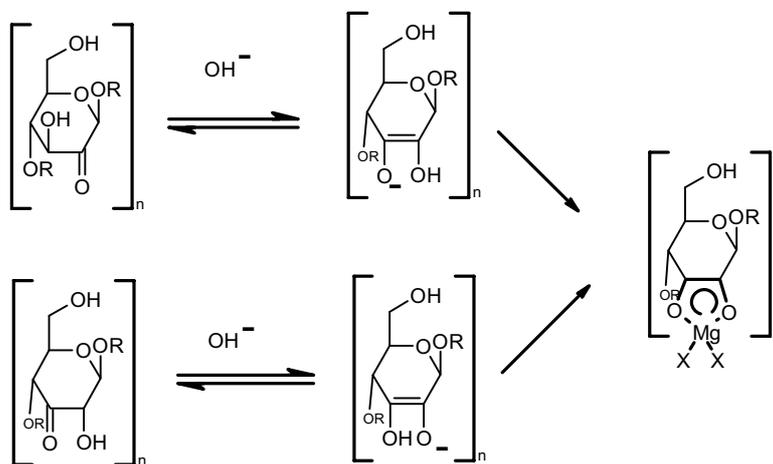


Figure 38 Mécanisme de protection de la cellulose par l'ion Mg²⁺.

En règle générale, l'oxydation au peroxyde d'hydrogène ou à l'oxygène conduit à la formation de fonctions peroxyde sur la chaîne cellulosique. Les chaînes peroxydées se décomposent rapidement en produisant des radicaux hydroxyle. Cette espèce très réactive est responsable des dégradations de chaîne (Figure 39).

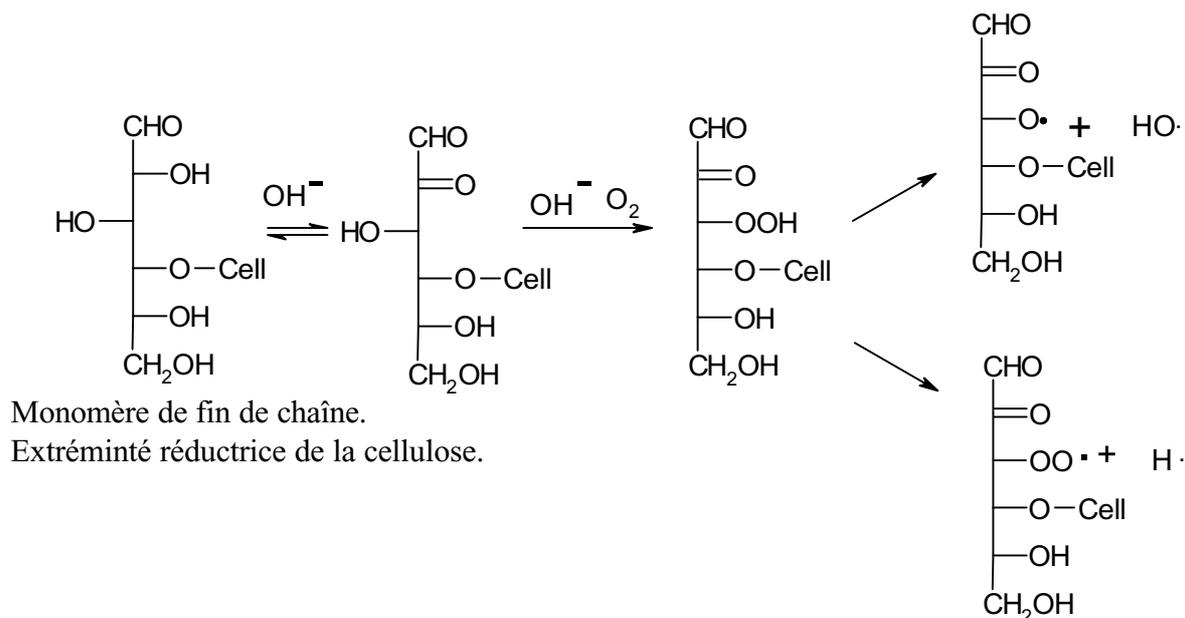


Figure 39 Mécanisme d'oxydation des extrémités réductrices des chaînes cellulosiques par l'oxygène

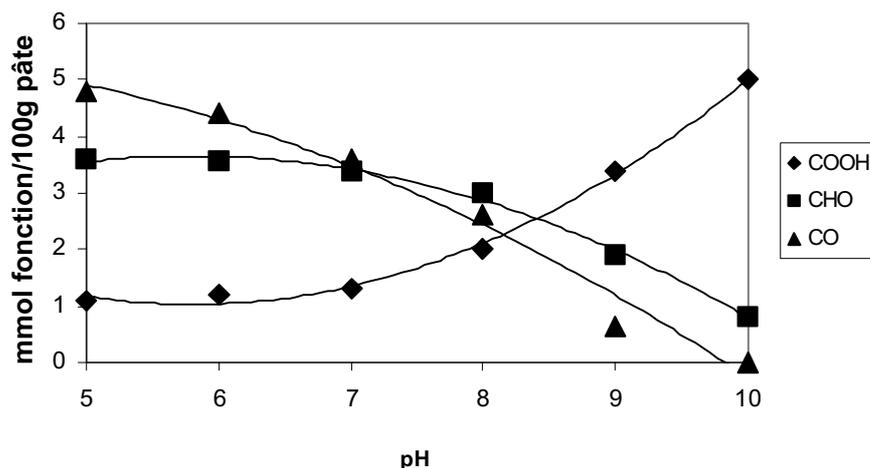
Ce type d'oxydation directe de la cellulose reste relativement aléatoire et peut conduire à de nombreuses réactions parasites.

d) Oxydation à l'hypochlorite de sodium

L'oxydation à l'hypochlorite de sodium a été largement étudiée car ce composé a été utilisé comme agent de blanchiment des fibres de coton dans l'industrie textile.

Les travaux de Lewin et Epstein ⁷⁸ ont permis de mettre en évidence l'activité de l'hypochlorite en fonction du pH et des conséquences sur la cellulose. Dans les régions accessibles de la cellulose, l'espèce agit de manière aléatoire. Il se produit de nombreuses coupures de chaîne et seulement 40% des réactions sont consacrées à l'oxydation. L'hypochlorite réagit avec des chaînes courtes pour former de nombreuses espèces identifiées comme l'acide glucuronique, l'acide glycolique, l'acide formique, l'acide oxalique.

Dans la zone de pH compris entre 5 et 10 l'hypochlorite oxyde la cellulose en la fonctionnalisant. Toutes les valeurs intermédiaires de pH vont favoriser la nature ainsi que la proportion des fonctions formées (graphique 9).



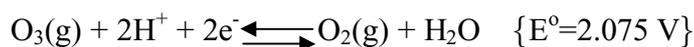
graphique 9 Rôle du pH sur la formation des groupes formés lors de l'oxydation à l'hypochlorite de sodium

La réaction d'oxydation peut être catalysée par l'ajout de métaux de transition et l'activité catalytique de ces métaux peut être classée selon l'ordre suivant $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(I)} > \text{Fe(II)} > \text{Mn(II)}$. La catalyse par des métaux de transition suggère que l'oxydation à l'hypochlorite de sodium se réalise via un mécanisme radicalaire.

Les réactions radicalaires sur la cellulose ne peuvent se résumer par une seule équation et les produits résultants sont variés. Selon les conditions de pH, les oxy-celluloses issues de l'oxydation de la cellulose à l'hypochlorite sont très différentes par leurs fonctions et leur degré de substitution.

e) L'oxydation à l'ozone

L'ozone est un gaz qui possède un grand potentiel économique grâce à son fort pouvoir oxydant.



La réaction de l'ozone avec les dérivés carbonylés a été largement étudiée^{79, 80} et induit généralement une attaque préférentielle de la liaison C-H en α du C=O et une oxydation des aldéhydes en acides carboxylique. Avec les éthers^{81, 82} et les alcools⁸³, l'ozone se comporte différemment avec une insertion 1-3 dipolaire (Figure 40).

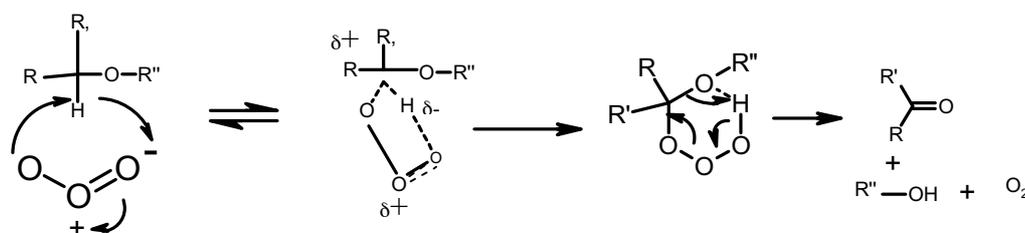


Figure 40 Insertion 1-3 dipolaire de l'ozone sur les éthers.

Il a été mis en évidence deux grands types de mécanisme concernant l'attaque de l'ozone sur les hydrates de carbone, et plus précisément sur la cellulose ⁸⁴.

- Attaque électrophile : Rupture de la liaison glucosique (Figure 41).

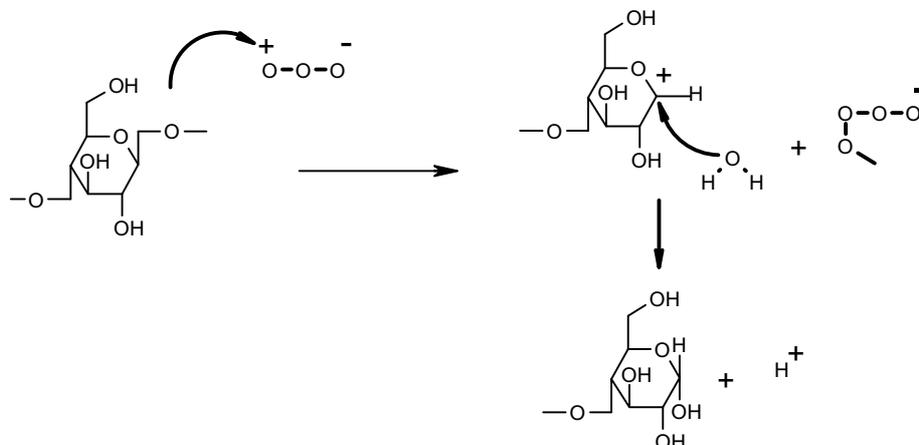


Figure 41 Attaque électrophile de l'ozone sur la cellulose.

- Mécanisme radicalaire : Création de groupes fonctionnels par autoxydation.

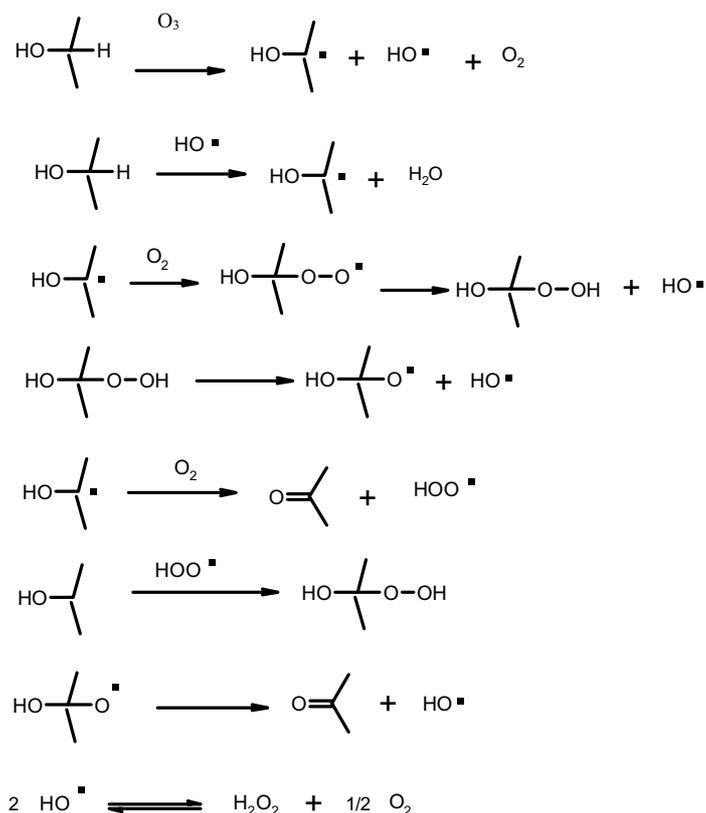


Figure 42 Mécanisme radicalaire de l'ozone sur les hydrates de carbone.

La compétition entre fonctionnalisation et dépolymérisation de la cellulose dépend des conditions du milieu réactionnel (pH, consistance, débit d'ozone ou autre).

Le pH joue un rôle important sur la réactivité de l'ozone. En milieu basique, on observe une dépolymérisation massive de la cellulose. ⁸⁵ Les papetiers se sont aperçus que

l'extraction alcaline à chaud en phase finale de blanchiment était responsable de la dégradation de la cellulose due à la formation de radicaux hydroxyle. Et ces derniers étant peu sélectifs, ils attaquent tous les sites potentiellement réactifs de la cellulose. Après ozonation, un certain nombre de fonctions carbonyles sont créés sur la cellulose et les conditions imposées par l'extraction alcaline vont favoriser la réaction de β -élimination et induire une chute du degré de polymérisation.

Comme dans le cas de l'oxygène et du peroxyde, l'oxydation à l'ozone peut engendrer des radicaux hydroxyle et donc des dégradations de chaînes. Dans l'industrie, pour un stade de blanchiment à l'ozone, la zone de pH est maintenue à 2.5 afin de minimiser les risques de dégradation de chaînes. Ainsi la préoccupation principale est de favoriser la fonctionnalisation au détriment de la dépolymérisation en jouant sur les conditions opératoires.

f) Oxydation au TEMPO

Des recherches récentes ont pu mettre en évidence le rôle de médiateurs hétérocycliques radicalaires dans la chimie des sucres. Le TEMPO (2,2,6,6-Tetraméthylpiperidine-1-oxyl radical) (Figure 43) est un radical stable commercial.

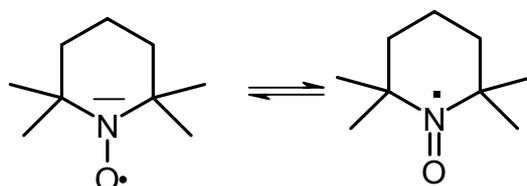


Figure 43 Structure du TEMPO.

Cette entité radicalaire est stable et intéresse particulièrement les chimistes depuis environ 15 ans pour ces propriétés d'agent oxydant. Il est utilisé en quantités catalytiques comme agent capable de convertir des alcools primaires en dérivés carbonylés (Figure 44).

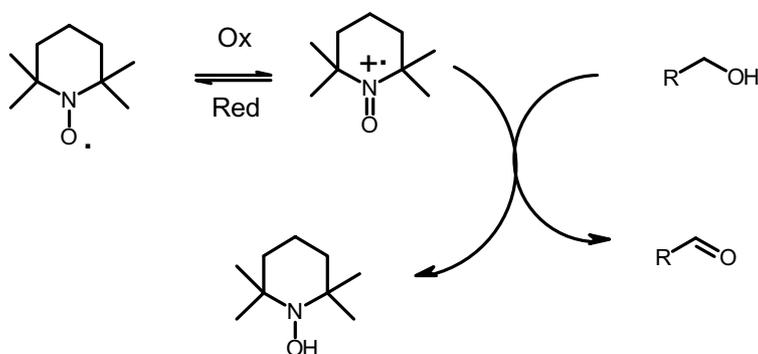


Figure 44 Action du TEMPO sur les alcools.

L'espèce TEMPO peut être régénérée *in situ* au moyen d'oxydants divers ^{86, 87, 88, 89} comme de l'acide *m*-chlorobenzoïque, des sels de cuivre ou par le système NaOCl/NaBr (Figure 45).

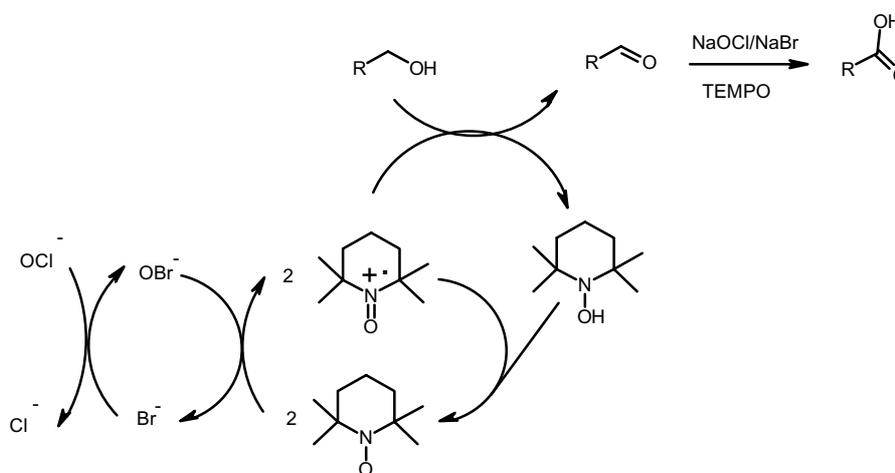


Figure 45 Cycle catalytique du TEMPO.

L'utilisation de dérivés bromés peuvent poser quelques difficultés au niveau industriel. Les effluents contenant des espèces bromés sont relativement toxiques et les traitements liés à leur élimination sont difficiles.

La régénération du TEMPO peut être envisagée au moyen de sels de manganèse, de cuivre ou de cobalt sous atmosphère d'oxygène ⁹⁰ (Figure 46) ou de poly-oxo-métallates (POM).

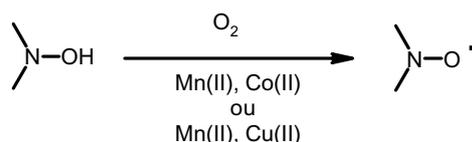


Figure 46 Rôle des sels de cuivre et de manganèse associé à l'oxygène dans la régénération du TEMPO.

Des études récentes montrent que le TEMPO peut être régénéré au moyen d'enzymes en présence d'oxygène, ce qui de surcroît est préférable d'un point de vue industriel, vu son moindre impact sur l'environnement. ⁹¹

En solution aqueuse l'utilisation du 4-acétamido-TEMPO sera préférée car moins volatil et plus stable (Figure 47) ⁹².

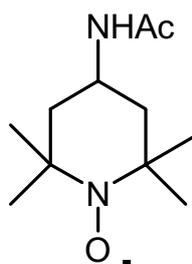


Figure 47 Structure du 4-acétamido-TEMPO.

Cette espèce offre des possibilités intéressantes au niveau de la fonctionnalisation de la cellulose. L'oxydation par ce type de radicaux est très sélective, il n'a pas été observé de réaction parasite ou de dépolymérisation importante. Cette espèce est utilisée en quantité catalytique ce qui n'exclut pas une utilisation industrielle.

3. Approche physique.

a) Les plasmas : Généralités

De nombreuses propriétés d'absorption, au sein d'un réseau fibreux, sont gérées par les propriétés physico-chimiques de la surface des fibres. Il est alors important de s'intéresser aux interactions qui existent entre la surface des fibres et les fluides, gaz ou liquides. Ces types d'interactions peuvent être mis en œuvre au moyen de techniques utilisant des plasmas froids.

La notion de plasma a été introduite en 1923 par les physiciens Langmuir et Tonks et a été développée avec un intérêt grandissant au niveau scientifique et industriel. Naturellement, le phénomène est observable lors d'un orage avec l'apparition des éclairs.

Le plasma est un gaz dans un état métastable. Les molécules ou les atomes qui le constituent sont soit excités, soit ionisés.

Les plasmas se classent en 3 grandes familles. Les plasmas chauds où la décomposition de la matière est totale et le taux d'ionisation est très élevé ainsi que la densité en électrons. La température au sein même du plasma est de l'ordre de 10^6 K. Les étoiles sont le siège de plasmas chauds et l'application la plus directe est la fusion contrôlée. Les plasmas thermiques où la température est moindre, de l'ordre de 4000 K, ainsi que le taux d'ionisation. Industriellement les plasmas thermiques sont utilisés comme torches à plasma pour le découpage et la soudure. Et les plasmas froids où la température est inférieure à 2000 K et la densité électronique moindre, de l'ordre de $10^3/\text{cm}^3$ moins que pour les plasmas thermiques. Les plasmas froids sont des gaz excités par des décharges électromagnétiques sous vide partiel. La faible densité des espèces excitées compense les fortes températures de ces espèces, aussi le niveau global énergétique est faible, ce qui entraîne un faible échauffement

des objets placés dans le réacteur. Les plasmas froids sont utilisés comme moyen d'éclairage (Tubes néon) et dans le domaine de l'impression (Photocopieurs).

b) Corona

A la différence du procédé plasma froid, les décharges corona se font à pression atmosphérique et, dans ce cas présent, les compositions des gaz ne sont pas imposées (Schéma 9).

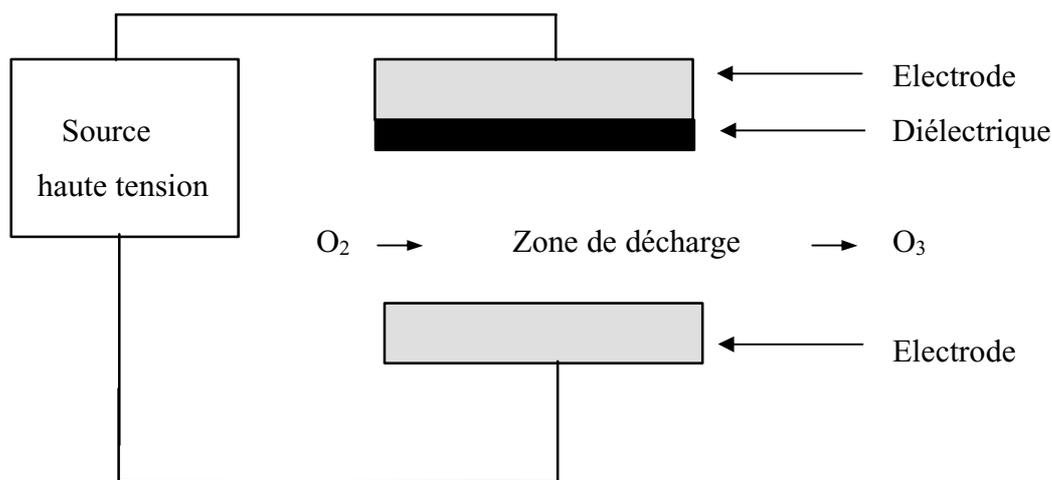
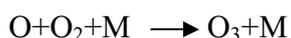
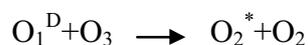


Schéma 9 Principe du corona.

La zone de plasma est le siège de nombreuses réactions qui produisent des espèces oxydantes. Des quantités importantes d'ozone sont créées ainsi que des espèces actives de courte durée de vie comme l'oxygène singulet. L'ozone est engendrée dans la zone de décharge à partir de l'oxygène atomique par un processus exoénergétique à trois corps :



Il peut se recombiner avec l'oxygène atomique pour former l'oxygène singulet par l'intermédiaire de la réaction exothermique:



Industriellement le corona est utilisé comme moyen de pré traitement des matériaux. L'effet du corona est significatif sur des matériaux composites tel que le PP/Cellulose.⁹³ Les résultats montrent un accroissement de la résistance mécanique conséquence d'une meilleure adhésion des deux polymères après le traitement corona.

Sur des polymères synthétiques comme le PE ou PP traités sous décharges corona une modification chimique de la surface est observée avec incorporation de groupes fonctionnels oxygénés ou azotés⁹⁴, et entraînent une augmentation de la mouillabilité.

Sur la cellulose, les résultats montrés sur les polymères synthétiques sont voisins. Après traitement corona, les fibres cellulosiques possèdent une énergie de surface plus grande

⁹⁵ ainsi que sur le bois la mouillabilité est accrue.⁹⁶ Sur des échantillons de cellulose les résultats sont similaires, l'oxydation de la surface est observée ⁹⁷ ainsi qu'un accroissement de l'énergie de surface⁹⁸. Au niveau chimique, des modifications de surface se produisent, notamment des oxydations ⁹⁹ sur les extractibles. Des études montrent qu'il est observé par ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ¹⁰⁰ un gain au niveau du ratio O/C en surface des fibres après un traitement plasma froid oxygène.

c) Plasma froid.

La technologie des plasmas froids s'opère sous pression réduite et atmosphère contrôlée. Le contrôle du gaz est total, ce qui implique plusieurs possibilités de plasmas

- Plasma N₂ (Fonctionnalisation par création de fonctions azotées)¹⁰¹.
- Plasma F₂ (Greffage de groupes F) ^{102, 103}.
- Plasma O₂ (Oxydations) ¹⁰⁴.

Le principe présenté ci-dessous est un exemple typique de l'appareillage mis en œuvre pour générer des plasmas froids.

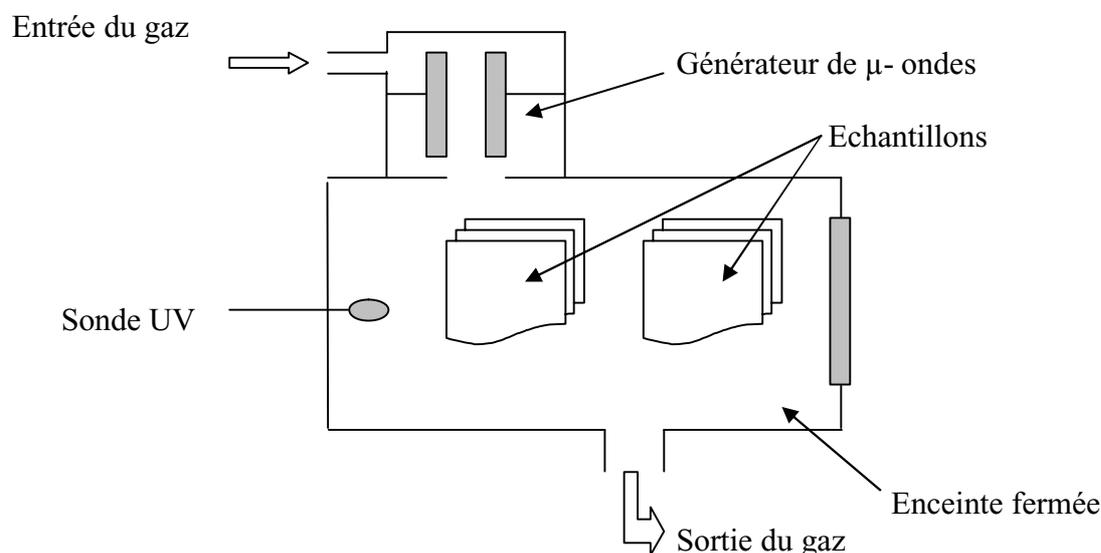


Schéma 10 Principe du plasma froid généré par micro-ondes.

La composition du gaz plasmagène évolue au grès de désexcitations et des réactions internes. Selon la zone spatiale, les caractéristiques du plasma pourront être utilisées afin de générer des processus réactionnels différents. Il découle naturellement de cela des technologies différentes. Trois types de plasma sont utilisés industriellement : ¹⁰⁵

- **Les plasmas de décharge :**

Afin de profiter de l'énergie liée au bombardement des électrons et des ions, le plasma est utilisé directement dans la zone de décharge et conduit à des réactions de fonctionnalisation ou de dépôt de substrat. Ce procédé est incompatible avec le traitement de produits cellulosiques car la température peut atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius.

- **Les plasmas de post décharge proche :**

En sortant de la décharge électrique, le plasma se modifie dans sa composition. Les espèces de courtes durées de vie disparaissent. Cependant, cette zone est suffisamment proche de la source d'excitation pour que le plasma contienne encore beaucoup d'ions et d'électrons. Cette zone s'apparente fortement à la précédente avec une densité électronique et ionique plus faible. Le matériau subira moins de bombardement et la température y sera plus faible.

- **Les plasmas de post décharge lointaine :**

Au-delà d'une certaine distance, le plasma ne véhicule que des espèces non chargées, excitées ou non. Des molécules ou atomes excités vibrationnellement ou électroniquement peuvent se combiner pour former de nouvelles espèces en libérant de grandes quantités d'énergie. Ces plasmas apparaissent donc comme des réservoirs d'énergie. Ces traitements sont beaucoup plus doux que les deux précédents. Les matériaux ne subissent plus de bombardements électroniques et ioniques et la température est compatible avec la modification de polymères synthétiques et naturels. Cette voie est utilisée industriellement dans la modification de textiles, de matières plastiques de métaux et convient parfaitement aux traitements de produits cellulosiques.

Dans le cas de la cellulose, les études ont mis en évidence que le traitement plasma froid oxygène améliore la mouillabilité des fibres.¹⁰⁶ Le traitement plasma oxygène provoque une oxydation des composés hydrophobes pour les rendre plus hydrophiles tels les extractibles.

Dans le cas de la comparaison d'une pâte mécanique et d'une pâte kraft blanchie, il apparaît que la pâte mécanique, très riche en lignine, est relativement hydrophobe, lorsque celle-ci est comparée à la pâte kraft. Au niveau de la mouillabilité, lorsque les angles de contact respectifs des deux pâtes sont mesurés, celui de la pâte mécanique est plus élevé que celui de la pâte kraft. Après traitement plasma oxygène de la pâte mécanique, la tendance s'inverse.¹⁰⁷

En revanche, pour la pâte Kraft blanchie, le traitement fonctionnalise la pâte. En effet le ratio (O/C), mesuré par ESCA, passe de 0.76 à 0.63. Il s'avère que dans ce cas précis, le traitement plasma oxygène dégrade la cellulose ¹⁰⁴.

Tous ces procédés utilisant la technologie des plasmas froids sont intéressants car ils montrent une aptitude à être exploités dans l'industrie des fibres cellulosiques. Ils permettent de fonctionnaliser la surface des matériaux cellulosiques et de modifier leurs propriétés. L'intérêt majeur de ce type de technique est l'absence totale de solvant ce qui permet de s'affranchir des problèmes liés aux effluents.

F. Fibres « auto-réticulables »

L'oxydation ménagée de la cellulose permet de créer au sein même de la matrice fibreuse différentes fonctions réactives (Figure 48). Selon le type d'oxydant et les conditions imposées la fonctionnalisation se fait par création successive de fonctions aldéhyde et acide carboxylique.

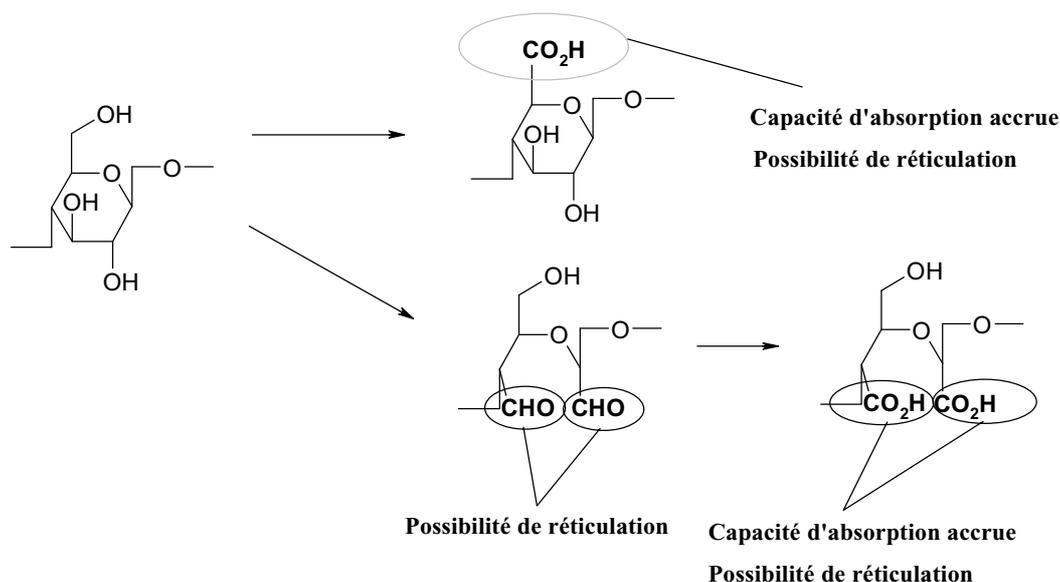


Figure 48 Principe de fonctionnalisation de la cellulose par oxydation ménagée.

Dès lors, il est possible d'envisager que ces fonctions puissent réagir avec des groupes hydroxyles libres restants sur la chaîne : par exemple, un aldéhyde et un alcool pour former un hémiacétal ou un acide et un alcool pour former un ester.

Donc, dans un premier temps, il est important de se soucier de la fonctionnalisation des chaînes de cellulose par des fonctions réactives sans aucun greffage de tout autre groupe fonctionnel.

Dans un deuxième temps, la cellulose poly-fonctionnelle, en contact avec un catalyseur, peut être défibrée à sec et traitée thermiquement, afin de réticuler les fibres.

A chaque niveau de modification, que se soit la fonctionnalisation ou la réticulation, il existe des potentialités intéressantes. La présence de fonctions acide carboxylique permet d'accroître la capacité d'absorption des réseaux fibreux au même titre que les super-absorbants synthétiques. Et la réticulation permet d'accroître la tortuosité des fibres ce qui augmente du coup le nombre et la taille des pores présents dans le réseau.

L'oxydation ménagée de la cellulose demeure une voie de choix dans la réalisation de bio-polymères fonctionnels. Que ce soit par voie chimique ou physique, l'oxydation permet de créer des groupes fonctionnels sur les chaînes cellulosiques. Cette fonctionnalisation de la cellulose par des groupes acide carboxylique, présente un double avantage.

Dans un premier temps, des chaînes fonctionnalisées par des groupes acide carboxylique sont beaucoup plus hydrophiles et pourraient se comporter comme des super-absorbants.

Dans ce un deuxième temps, les fonctions acide carboxylique sont capables de réagir avec des alcools pour former des esters. Il est alors possible d'envisager la réticulation des chaînes cellulosiques par un processus thermique(Figure 49).

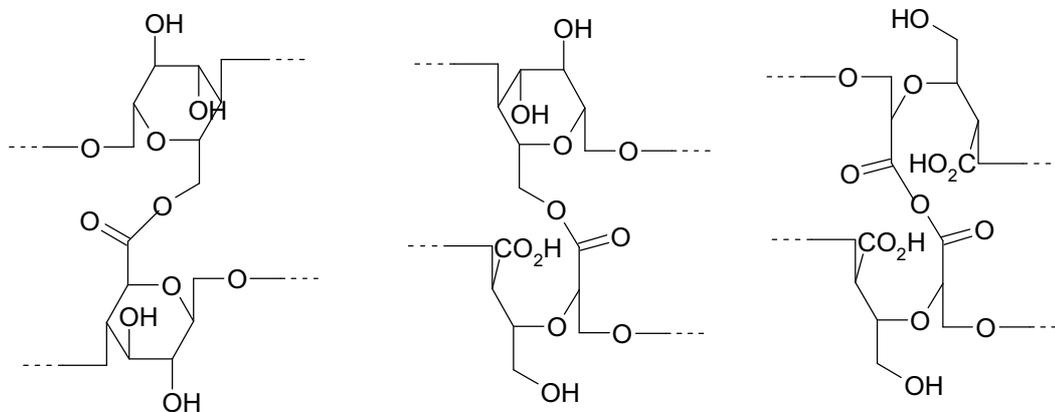
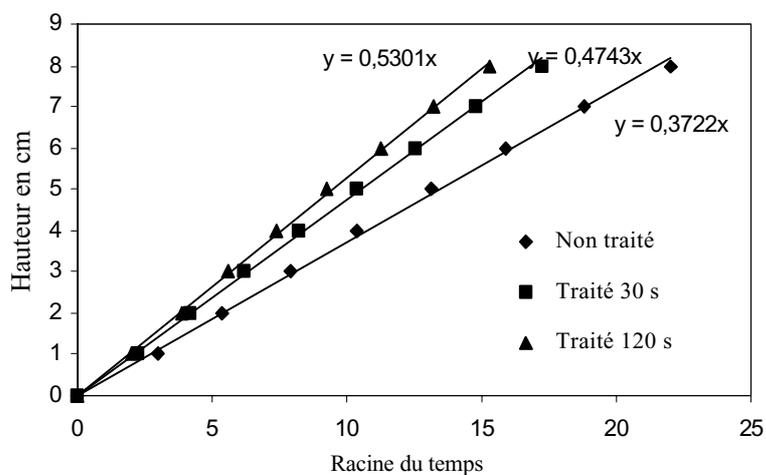
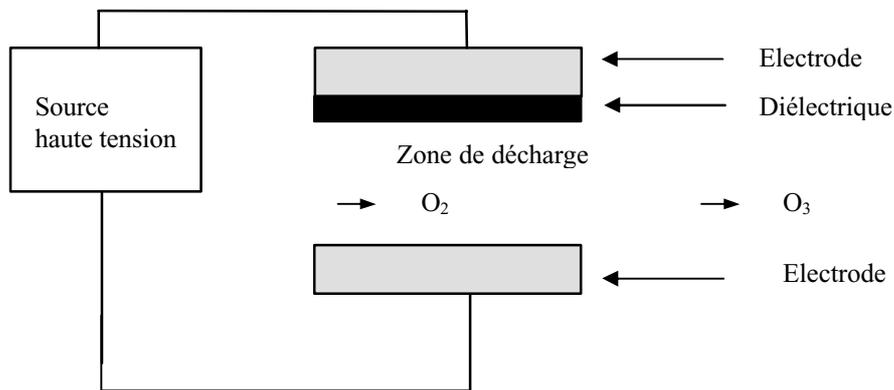


Figure 49 Quelques exemples de réticulation possibles de fibres oxydées

Ces motifs présentés sont hypothétiques et réalisables. Il reste à déterminer les conditions qui permettent de mettre en valeur le produit, limiter les dégradations et de voir comment évoluent les caractéristiques mécaniques des pâtes fluff après traitement d'oxydation.

CHAPITRE II

Influence des plasmas froids sur les fibres cellulosiques. Modification de la mouillabilité.



II. CHAPITRE II Influence des plasmas froids sur les fibres cellulosiques

A. Introduction

Des techniques utilisant la physique des plasmas ont été envisagées afin de modifier chimiquement la cellulose. Certains types de plasmas peuvent oxyder les matériaux notamment les décharges corona et les plasmas froids oxygène.

L'intérêt de ces techniques est qu'elles permettent de s'affranchir des problèmes liés aux traitements chimiques classiques (élimination des solvants, recyclages des effluents...). De nombreuses méthodes ont été développées afin de modifier la surface des polymères et plusieurs techniques ont été exploitées industriellement.^{108, 109}, notamment le pré traitement de surfaces de polymères en vue de préparer le matériau au collage. Industriellement, les plasmas froids peuvent être totalement envisagés et facilement s'intégrer dans une chaîne de production en continue.

La structure et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux sont des paramètres dont il est important de connaître et de contrôler, c'est pourquoi les travaux de recherche débutent par la préparation et par les méthodes de caractérisation des matériaux cellulosiques.

Les plasmas froids oxygène et les décharges corona font évoluer l'hydrophilie des matériaux, c'est donc sur cet aspect que l'essentiel des travaux de recherche a été orienté.

B. Préparation et caractérisation des échantillons

1. Mise en feuille

Le grammage et la densité de pressage des feuilles sont deux paramètres qui influent fortement sur les caractéristiques des pâtes. Afin de contrôler ces paramètres, des mises en feuille à la formette « *Noble Wood* » ont été effectuées sur chaque type de pâte.

Le grammage est déterminé par la quantité de pâte introduite dans le mélangeur et la densité par la pression exercée avant le séchage. Deux types de grammage, pour caractériser l'aspect bidimensionnel des feuilles ont été retenus 100 et 200 g/m². Différentes pressions ont été appliquées sur chaque feuille de pâte avant séchage, ce qui ajoute une nouvelle dimension. Dans le cas présent, trois pressions ont été retenues : 1,5 ; 1 ; 0,6 bars.

Les formettes sont ensuite équilibrées en salle climatisée (T=23°C, 50% d'humidité relative).

2. Caractérisations physico-chimiques

Afin de quantifier des évolutions au niveau des pâtes après traitement, des mesures de mouillabilité sont mises en œuvre. La valeur de l'angle de contact entre l'eau et les fibres est déterminée.

Les modifications chimiques des pâtes traitées, sont déterminées par dosage de fonctions chimiques créées. La détermination du taux de fonctions aldéhyde et cétone se fait par la mesure de l'indice de cuivre des pâtes.¹¹⁰, celle du taux de fonctions acide carboxylique par dosage au bleu de méthylène.¹¹¹.

Concernant la surface des matériaux traités, la spectroscopie infra-rouge ATR permet de déterminer la présence de fonctions sur les fibres.

C. Mouillabilité des matériaux cellulosiques

La mesure de l'angle de contact est l'approche la plus directe pour quantifier des évolutions notables après traitement, notamment lorsque le traitement est utilisé pour modifier la mouillabilité du matériau.

Il a été montré que l'angle de contact entre l'eau et des polymères synthétiques, PE et PP, diminue après traitement corona¹¹², sur le bois les conclusions sont les mêmes.¹¹³

1. Porosité et angle de contact

Dans de nombreux cas, la mesure de l'angle de contact se fait par mesure directe de l'angle que fait une goutte de liquide considéré par rapport à la surface (Schéma 11).

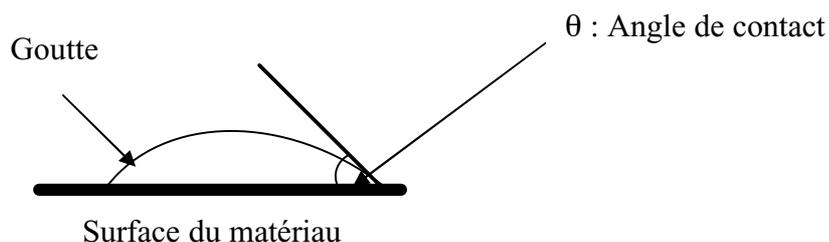


Schéma 11 Angle de contact. Visualisation.

Comme les formettes de pâtes sont relativement poreuses et leur surface est relativement accidentée, l'acquisition d'une goutte au goniomètre est impossible. L'absorption de la goutte est trop rapide pour permettre la mesure. De plus, il apparaît de nombreuses fibres qui peuvent être confondues avec la goutte lors de la mesure, due aux imperfections de la surface. Seule une mesure indirecte de l'angle de contact est réalisable pour ce type de matériau.

L'absorption des liquides dans les feuilles de pâte est un phénomène complexe lié à la porosité du matériau. L'espace existant entre les fibres n'est pas seul responsable de l'ascension des liquides dans le réseau. Les fibres peuvent absorber des liquides et ainsi gonfler. En règle générale, la quantité de liquide absorbé dans la feuille se traduit par l'équation suivante : $q=q_p + q_f$ avec q_p la quantité de liquide absorbé dans les pores et q_f la quantité de liquide absorbé dans les fibres.

L'absorption des fibres entraîne un gonflement de celles-ci et provoque une diminution du volume moyen des pores. Mais cette constatation n'est que partiellement valable. Des études ¹¹⁴ ont mis en évidence que le gonflement des fibres entraîne une augmentation du volume moyen de certains pores tandis que d'autres diminuent. Cette compensation permet de s'affranchir de ce problème.

Une approximation idéale permet de résumer la pénétration et l'ascension des liquides dans les réseaux fibreux par un système de tubes capillaires parallèles. Dans ce type de modèle, l'équation de Poiseuille (Équation 4) permet d'évaluer le flux à travers le capillaire.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta h}$$

Équation 4 Equation de Poiseuille

Avec h , la distance traversée, r le rayon capillaire, η la viscosité du liquide et ΔP la différence de pression qui génère la capillarité.

Les forces de capillarité sont liées aux forces de tension de surface des parois du capillaire, dans le cas présent, la surface des fibres. Ainsi les forces de capillarité peuvent être exprimées par la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}$$

Avec γ la tension superficielle du liquide et θ l'angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire. L'Équation 4 peut s'exprimer sous la forme : (Équation 5)

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r\gamma \cos\theta}{4\eta h}$$

Équation 5 Equation de Lucas-Washburn

2. Equation de LUCAS-WASHBURN

En intégrant la relation de Lucas-Washburn, l'équation s'exprime sous la forme : (Équation 6)

$$h = \sqrt{\frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta} t}$$

Équation 6 Relation de Lucas – Washburn intégrée.

Cette relation peut se simplifier sous la forme $h = A \times \sqrt{t}$ avec $A = \sqrt{\frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta}}$. La valeur de A ne dépend que du matériau considéré et du liquide utilisé et peut être assimilée à une constante pour un même type de matériau et de liquide.

γ et η sont les paramètres qui caractérisent le liquide et peuvent être obtenus par mesure directe.

La valeur du rayon capillaire moyen peut être obtenue par la réalisation d'expériences complémentaires. La présence de tensioactifs dans l'eau permet d'accélérer considérablement l'ascension capillaire dans les réseaux de fibres cellulosiques. Dans ces conditions, il est possible de considérer que la mouillabilité est parfaite, et par conséquent, la valeur de l'angle de contact est égale à zéro. L'équation de Lucas-Washburn se simplifie sous la forme :

$$h = \sqrt{\frac{r\gamma}{2\eta} t}$$

En présence de tensioactif, l'ascension capillaire est mesurée et la valeur de la pente de la droite $h = A\sqrt{t}$ correspond au rapport $\sqrt{(r\gamma/2\eta)}$. Connaissant γ et η , il est alors possible d'en extraire r. Le rayon capillaire moyen varie avec la nature des fibres et la densité du matériau, donc pour chaque échantillon, il est indispensable de procéder à cette mesure afin de connaître le rayon capillaire moyen.

L'expérience est répétée sur le même échantillon avec de l'eau, ce qui permet de déterminer la pente de la droite $h = A\sqrt{t}$ qui correspond au rapport : $\sqrt{(r\gamma \cos\theta/2\eta)}$. La dernière valeur à déterminer demeure celle de l'angle de contact.

D. Modification de surface par décharges corona

Tous les échantillons de pâte traités ont été réalisés sous la forme de feuilles. Compte tenu du procédé, il n'est pas possible de traiter la pâte sous forme de fibres individualisées.

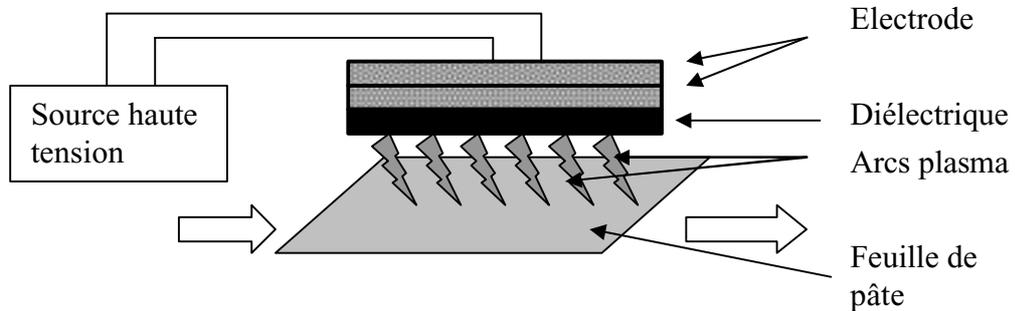
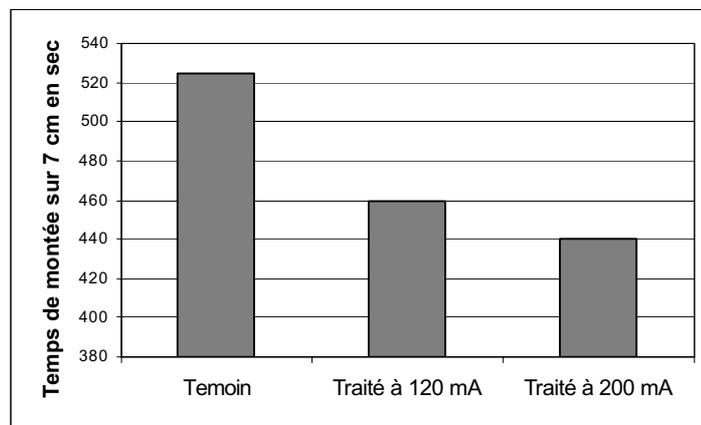


Schéma 12 Schéma général du procédé corona utilisé

Le traitement s'effectue sur la surface des deux faces de chaque feuille. Compte tenu du protocole, certains paramètres, comme la distance électrode-matériau, sont difficilement contrôlables. En fait, le passage des électrodes se fait manuellement sur la surface de chaque feuille, et les imperfections du geste font qu'il est impossible de conserver une distance rigoureuse entre les électrodes et la surface de la feuille. En revanche, la nature des matériaux, la puissance délivrée, le temps d'exposition sont des paramètres qui peuvent être contrôlés.

Les premiers tests sont effectués sur des échantillons de feuille de pâte bisulfite de grammage 900g/m^2 , prélevés sur une bobine commerciale. Les premières expériences montrent que les temps d'exposition des feuilles de pâtes ne doivent pas excéder 2 minutes par face car, au-delà de cette limite, les premières traces de détérioration apparaissent. L'intensité électrique est fixée à 200 mA. Cette valeur correspond aux limites de puissance de l'appareillage et en deçà de ce seuil, les résultats observés sont moindres (graphique 10).



graphique 10 Influence de l'intensité du corona sur la mouillabilité des feuilles de pâte

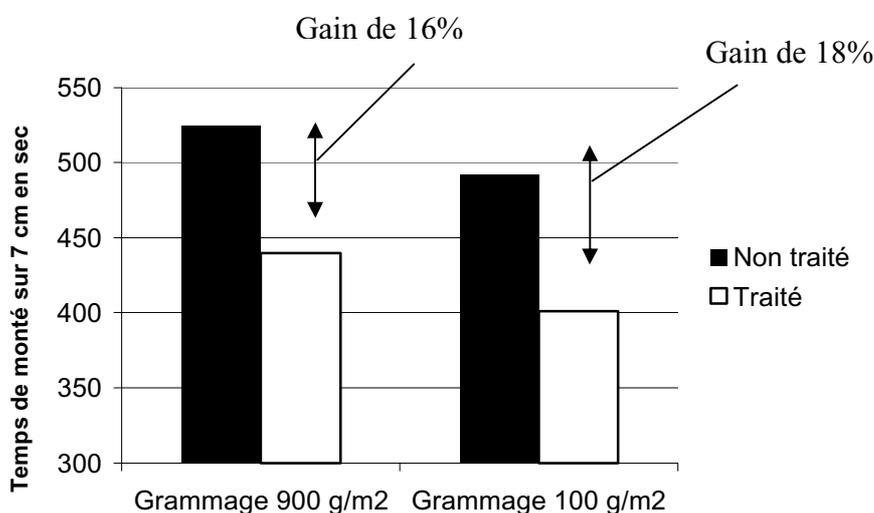
Pour la poursuite des travaux de recherche, l'intensité est fixée à 200 mA afin de pouvoir constater les meilleures améliorations possibles.

Les échantillons traités sont ensuite plongés verticalement dans de l'eau distillée afin d'observer la montée capillaire. Comme première constatation, il apparaît qu'avec le traitement corona, le temps de montée capillaire est plus court, ce qui traduit une amélioration de la mouillabilité. Les premiers résultats permettent de corréler ceux mentionnés dans la littérature.¹¹⁵ Sous l'effet d'un plasma froid du type corona, la mouillabilité des pâtes est accentuée.

1. Rôle du grammage

La pâte directement prélevée d'une bobine sortie d'usine, possède un grammage de 900 g/m². Ce type de pâte est comparé avec des feuilles préparées en laboratoire, possédant un grammage de 100 g/m². Compte tenu du protocole de traitement, il est raisonnable de privilégier de faibles grammages afin de mieux quantifier l'influence du traitement sur la mouillabilité des pâtes..

Les feuilles de pâtes ont été traitées par décharges corona pendant 2 minutes sur chaque face avec une intensité de 200 mA. L'ascension capillaire est mesurée et montre que l'amélioration de la mouillabilité est effective pour les deux grammages testés (graphique 11).



graphique 11 Influence du grammage des feuilles dans l'amélioration de la mouillabilité par décharges corona

Dans le cas des feuilles de 900 g/m² le gain est de 16% tandis que pour celles de 100 g/m² il est de 18%. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le traitement est effectif sur la surface des matériaux et dans le cas d'une feuille de grammage élevé une grande

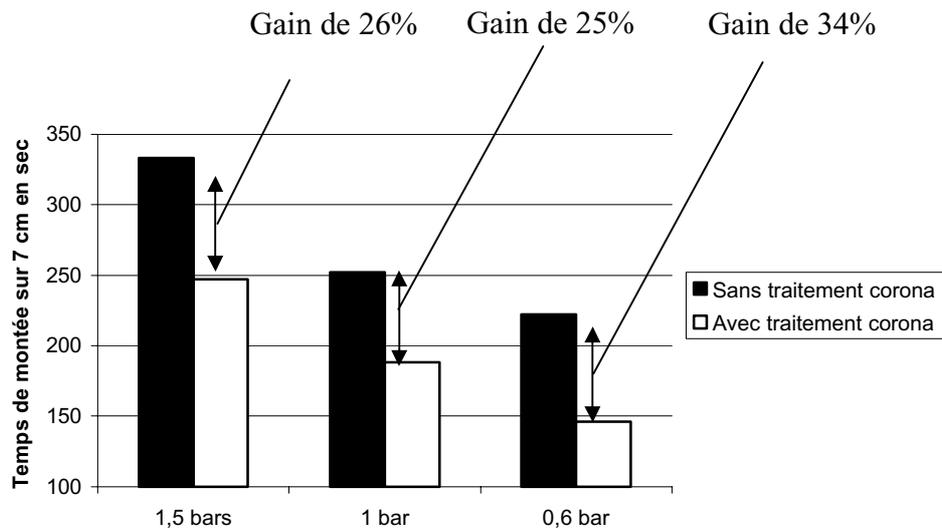
proportion de matière n'est pas concernée par le traitement. En revanche pour des grammages faibles cette tendance est inversée.

Il n'est pas sans rappeler que les échantillons concernés sont relativement compacts. Lors du pressage avant séchage, la pression exercée est fixée à 2,2 bars ce qui est en accord avec les conditions imposées en usine. Cette pression peut être modifiée afin de réaliser des matériaux moins denses à grammage égal.

2. Traitement corona et densité des matériaux

L'évolution de la mouillabilité sur des matériaux à grammage égal et de densités différentes a été étudiée. Des pressions différentes ont été appliquées avant séchage sur des feuilles de 100 g/m², et ces dernières ont été traitées par décharges corona pendant 2 minutes, sur chaque face avec une intensité de 200 mA. Les différentes pressions ont été fixées à 1,5 bars ; 1 bar et 0,6 bars

Après traitement, l'ascension capillaire est mesurée sur une distance de 7 cm (graphique 12).

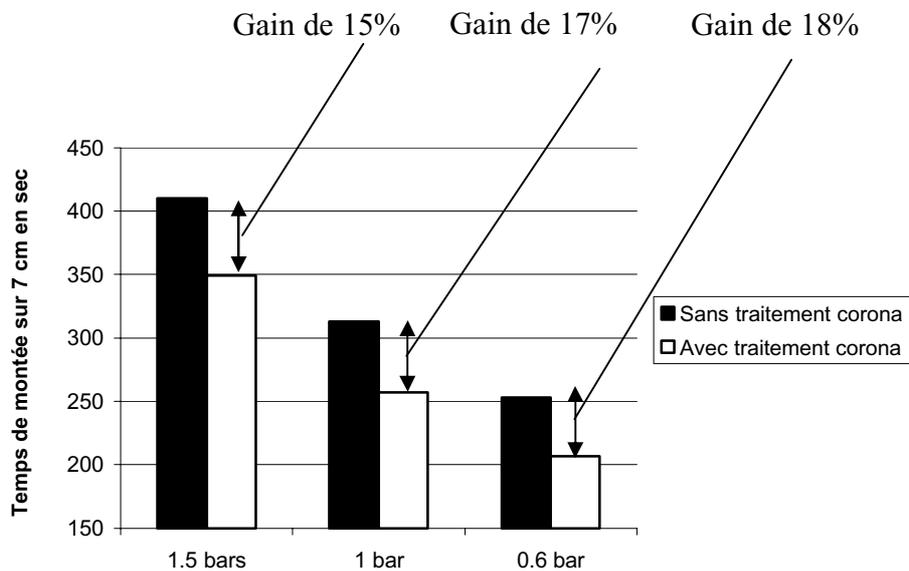


graphique 12 Influence du traitement corona sur des matériaux de grammage 100 g/m² et de densités variables

Ces essais montrent de manière significative que le traitement corona augmente la mouillabilité, et cette augmentation est d'autant plus importante que la densité du matériau est faible.

Les améliorations les plus notables concernent des matériaux de bas grammage et de faible densité. Afin de confirmer cette hypothèse, des tests identiques ont été effectués sur des

feuilles de densités variables et de grammage supérieur. Sur des feuilles de grammage 200 g/m² l'influence de la densité ne conduit pas à des différences notables (graphique 13).



graphique 13 Influence du traitement corona sur des matériaux de grammage 200 g/m² et de densités variables

Plusieurs hypothèses peuvent être soulevées. Le traitement corona est un traitement de surface et le taux de pénétration est extrêmement faible. En réduisant le grammage des feuilles, la quantité de matière traitée est plus importante et la zone non concernée par le traitement est d'autant plus faible. Ce qui se traduit par un gain au niveau de la mouillabilité plus important. Avec des grammages plus importants, le cœur de la feuille n'est pas concerné par le traitement, ce qui peut expliquer les résultats présentés.

En réduisant la densité des échantillons, la taille des pores du réseau augmente de façon significative, et la surface susceptible d'être en contact avec le plasma est ainsi augmentée. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas des feuilles de 100 g/m² avec des gains observés de 34% pour celles de plus basse densité. Pour celles de densités plus élevées, le gain reste constant et se situe autour des 25%. Cette hypothèse n'est pas vérifiée pour des grammages plus élevés.

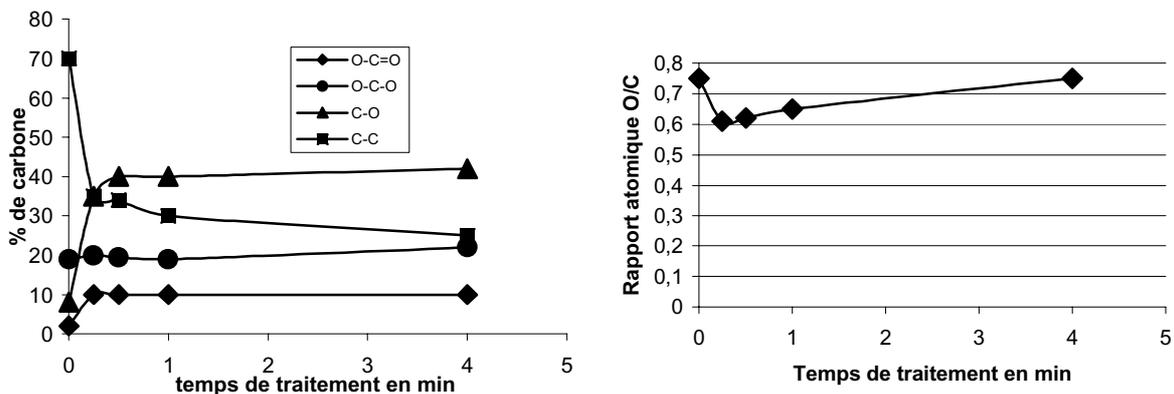
Ces études montrent que les paramètres densité, grammage doivent se situer dans des valeurs les plus faibles possibles pour avoir la meilleure amélioration possible de la mouillabilité du matériau.

3. Influence du temps de traitement

Le temps d'exposition du matériau à un plasma froid est un paramètre important qui peut amener des résultats variables. Dans le cas de pâtes différentes (Mécaniques, Kraft...), traitées au plasma froid oxygène, il est mentionné que l'oxydation sur la surface des fibres se fait dans l'ordre suivant : Extractibles > Lignine > Carbohydrates.

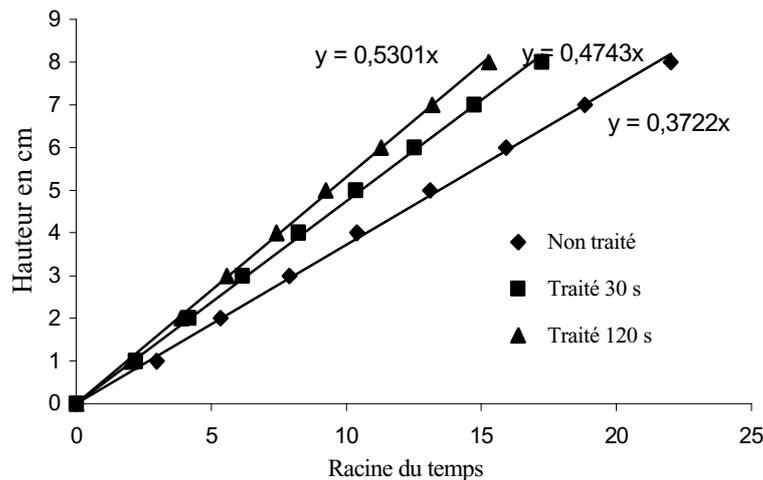
Des études par ESCA (Electron Spectroscopie Chemical Analysis) montrent ¹¹⁶ un gain au niveau du ratio O/C sur la surface des fibres après un traitement plasma froid oxygène, et que ce ratio évolue en fonction du temps de traitement.

Cette évolution a pu être mise en évidence avec la détermination des différents types de liaisons présentes dans une feuille de papier filtre traitée au plasma froid oxygène. La nature des fonctions créées par le plasma froid est variable avec le temps de traitement (graphique 14). ¹¹⁷



graphique 14 *Changement et évolution des différents carbones présents dans la cellulose avec le temps de traitement sous plasma froid oxygène*

Sur tous les échantillons concernés, les différentes vitesses d'ascension d'eau à travers la structure fibreuse ont été mesurées et les droites $h = A \times \sqrt{t}$ sont reportées (graphique 15).



graphique 15 Evolution de l'hydrophilie des pâtes en fonction du temps de traitement

Comme première constatation, il apparaît que l'évolution de la mouillabilité de la pâte est liée au temps de traitement. En fait, l'évolution est d'autant plus significative que le temps de traitement est important. Chaque pente de droite est directement liée à l'angle de contact du matériau concerné. Par la relation de Lucas-Washburn, les différentes valeurs des angles de contact sont calculées (Tableau 11).

Temps de traitement	Angle de contact
0 sec	53,5°
30 sec	41°
2 min	31,6°

Tableau 11 Evolution de l'angle de contact des pâtes en fonction du temps de traitement

La valeur la plus faible obtenue est de 31,6° pour un temps de traitement de 2 minutes. Les valeurs théoriques des angles de contact de la lignine et de la cellulose sont respectivement de 75° et 33°¹¹⁶. Les auteurs reportent que ces valeurs ont été déterminées au goniomètre sur la surface de films de pâte visqueuse. L'estimation de l'angle de contact de la lignine a été effectuée sur un film de pâte contenant 70% de lignine.

Les pâtes témoins possèdent un angle de contact de 53,5° ce qui traduit la présence d'autres espèces autres que la cellulose. Les pâtes quelles soient kraft ou bisulfite ne sont pas exemptes de lignine, la pâte bisulfite utilisée possède un indice KAPPA de 0,3 ce qui correspond à un pourcentage de lignine de 0,05%. Une fois traitées au corona, les pâtes possèdent un angle de contact voisin de celui de la cellulose pure. L'indice KAPPA des pâtes traitées 2 min est mesuré à 0,45. Cette augmentation signifie qu'il y a eu création de nouvelles fonctions réductrices. Les extractibles sont susceptibles d'amener ces fonctions et d'autant

plus que ces composés sont oxydés en priorité lors du traitement. Des extractions au dichlorométhane de feuilles traitées 2 minutes ont été menées, mais, lors de cette opération, il n'a pas été possible d'identifier et de quantifier d'évolution au niveau des extractibles présents dans la pâte.

Des analyses chimiques sur la pâte ont été menées afin de justifier l'hypothèse avancée.

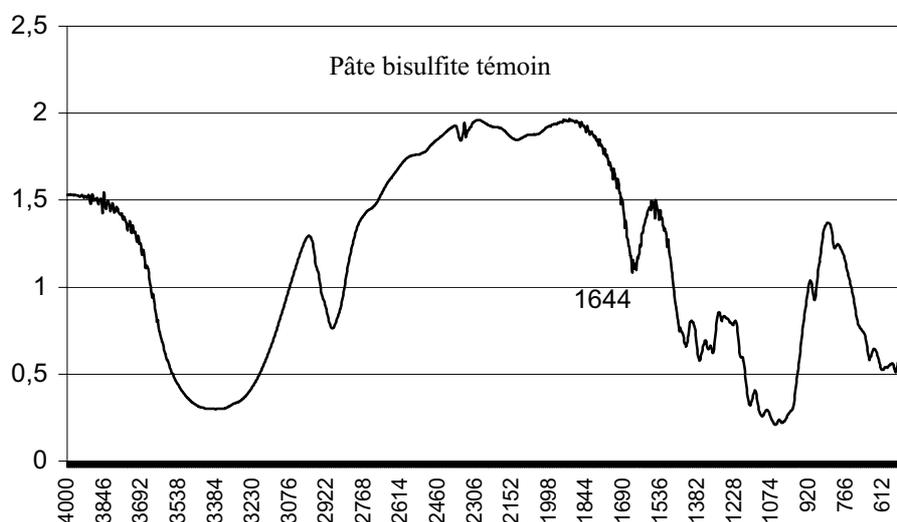
4. Modifications chimiques

La zone de plasma liée au traitement corona est une source de nombreuses espèces actives. Cette zone est le siège de réactions notamment d'oxydation. Il a été observé qu'au niveau macroscopique, la modification se traduit par une diminution de l'angle de contact avec le traitement corona.

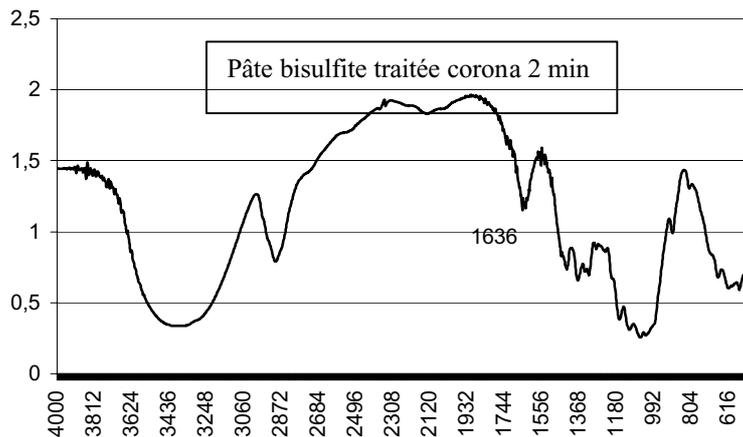
L'oxydation de la cellulose nécessite une attention toute particulière sur la détermination de fonctions réactives comme les fonctions aldéhyde et acide carboxylique.

Les analyses ont été effectuées sur des échantillons traités 2 minutes, là où l'évolution de l'angle de contact est la plus notable.

Des analyses par spectroscopie infra-rouge ont été menées afin de déterminer, dans un premier temps la présence des fonctions considérées (graphique 16), (graphique 17).

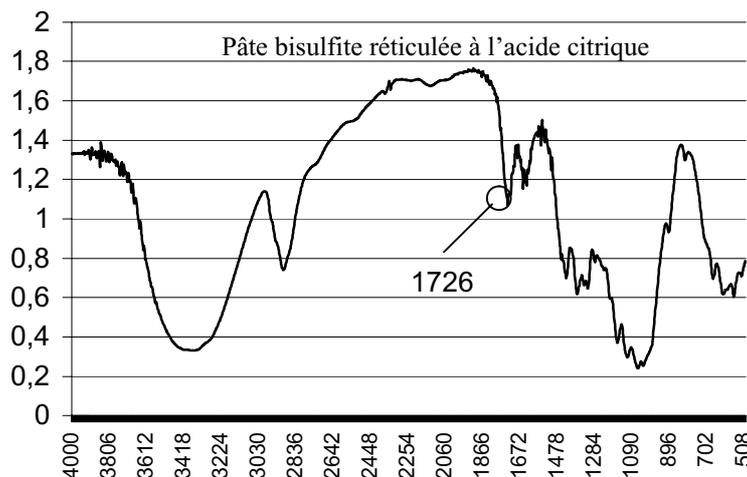


graphique 16 Spectre infrarouge de pâte bisulfite en pastille KBr



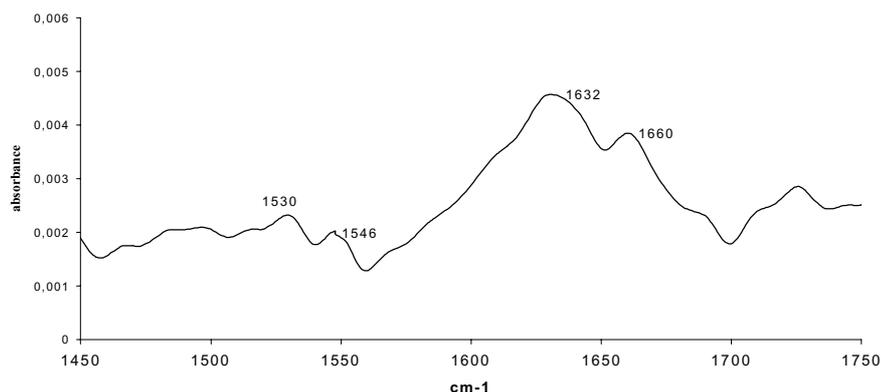
graphique 17 Spectre infrarouge de pâte bisulfite traitée 2 min sous décharges corona en pastille KBr

Les fonctions aldéhyde, cétone ou acide carboxylique ne sont observées. Dans le cas de fibres réticulées à l'acide citrique, les fonctions acide carboxylique sont mises en évidence, et ces fonctions se manifestent par l'apparition d'une bande à 1726 cm^{-1} . (graphique 18).



graphique 18 Spectre infrarouge de pâte bisulfite réticulée à l'acide citrique en pastille KBr

Concernant la spectroscopie infrarouge, les investigations ont été poursuivies avec une technique plus appropriée pour ce type de recherche. Le principe de la technique ATR (Réflexion Totale Atténuée) utilise la spectroscopie IR pour l'analyse de surface des matériaux. Le faisceau ainsi réfléchi plusieurs fois, permet d'amplifier le rapport signal sur bruit ce qui permet de mieux discerner la présence de fonctions sur la surface du matériau. Des échantillons de feuille de pâte traités dans les conditions où l'amélioration de la mouillabilité était la plus marquée, ont été analysés (graphique 19).

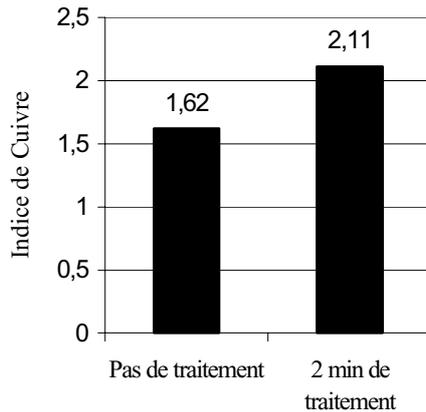


graphique 19 Soustraction des spectres ATR de feuille de pâte non traitée et de pâte traitée corona 2 min

La soustraction des spectres ATR de pâte témoin et traitée au corona pendant 2 minutes, révèle la présence de deux bandes à 1650 cm^{-1} et 1530 cm^{-1} . Ces valeurs sont caractéristiques de la présence d'une fonction amide dont les deux bandes théoriques se situent entre $1520\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ et $1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$. Le traitement corona se fait sous pression atmosphérique et le gaz utilisé pour produire le plasma est l'air ambiant constitué en grande partie d'azote. Cette observation permet de se rendre compte que l'azote intervient dans les différents mécanismes produits par le plasma et que l'incorporation d'azote se réalise via une formation de fonction amide.

La détermination de fonctions présentes dans la structure fibreuse s'est poursuivie par des méthodes de dosage, indice de cuivre pour la détermination des fonctions aldéhyde et cétone et dosage en retour au bleu de méthylène pour la détermination de fonctions acide carboxylique. Ces analyses sont réalisées avec des échantillons sur lesquels le traitement corona est le plus significatif, à savoir des formettes de 100 g/m^2 ($P=0,6\text{ bars}$) traitées 2 minutes avec une intensité de 200 mA.

La détermination des fonctions acide carboxylique ne révèle aucune évolution notable, la valeur, mesurée de $3\text{ mmolCOOH}/100\text{g}$, reste constante avant et après traitement corona. En revanche, la détermination de l'indice de cuivre montre qu'il y a accroissement des fonctions carbonyle après traitement (graphique 20).



graphique 20 Modifications chimiques des pâtes après traitement corona

L'indice de cuivre évolue sensiblement ce qui traduit une oxydation des fonctions alcools ou une rupture de la chaîne glycosidique. Des mesures de DP (Tableau 12) ne rendent pas compte de la deuxième hypothèse, cependant, il ne faut pas oublier que ce type de traitement est un traitement de surface et que les mesures effectuées rendent compte d'un effet global de la totalité du matelas fibreux. La montée de l'indice KAPPA observée peut être corrélée par les résultats présents.

	IVL
Pâte témoin	1100
Traitement 2 minutes	1080

Tableau 12 Viscosités des pâtes traitées corona

Si les modifications sont effectives sur la surface des feuilles il est nécessaire de voir si le traitement corona implique des changements notables sur la pâte une fois défibrée à sec. Il est possible d'inclure le traitement corona dans un procédé connu de modification des pâtes et voir leurs évolutions.

5. Réticulation

La réticulation à l'acide citrique est le procédé choisi comme modèle d'étude de la modification des pâtes fluff. Ce procédé permet d'accroître de manière significative les propriétés d'absorption des matelas fibreux. Le traitement corona améliorant la mouillabilité des feuilles, il est intéressant de combiner ces deux procédés.

a) Procédé

Le procédé de réticulation à l'acide citrique s'inspire directement de celui évoqué dans les brevets. ¹¹⁸ Les quantités de réactifs, le temps de traitement, la température de traitement sont les différents paramètres qui interviennent dans le résultat final.

Différentes étapes de préparation des échantillons sont nécessaires avant la réaction de réticulation proprement dite. Notamment, il est impératif d'introduire les différents réactifs dans le réseau fibreux et cette étape se réalise par imprégnation puis séchage. A ce niveau précis, le traitement corona peut être intéressant. Il est possible de penser que l'amélioration de la mouillabilité, apportée par le corona, permettrait de faciliter l'incorporation de ces différents réactifs, et ainsi influencer le résultat final. Les feuilles de pâtes avant l'incorporation des réactifs, ont été traitées au corona dans les conditions les plus optimales.

Dans les principales étapes du procédé, le rôle de tous les facteurs influents doit être déterminé, ce qui nécessite la mise en place d'un plan d'expérience, principalement si le rôle du corona peut être mis en évidence.

b) Plan d'expérience

Le plan d'expérience mis en place intègre les principaux facteurs susceptibles d'influencer les propriétés hydrophiles du fluff.

Les principaux paramètres influents liés au procédé de réticulation sont au nombre de 4. Tout d'abord, la présence ou non d'acide citrique qui conditionne de manière significative la réticulation. La présence d'un catalyseur, NaH_2PO_4 , est nécessaire pour la réalisation des réactions d'estérification dans des conditions optimales, sa présence au cours du procédé induit des changements notables. Le temps et la température de chauffage sont les conditions qui interviennent dans la réaction de réticulation finale donc pour chacun des deux facteurs, deux valeurs sont établies qui correspondent aux conditions limites.

L'influence du traitement corona est déterminée par sa présence ou non dans la suite des expériences à mener. Dans les cas où celui est actif les conditions de traitement sont optimales à savoir 2 minutes par face de feuille et une intensité imposée de 200 mA.

Le grammage de la formette de départ peut être un facteur important. Précédemment, il a été mis en avant son rôle dans l'amélioration de la mouillabilité après traitement corona (II.D.1). Deux grammages ont été retenus, 100 g/m^2 qui correspond aux meilleures améliorations observées lors des traitements corona et 900 g/m^2 qui correspond à des feuilles directement prélevées sur des bobines commerciales.

Un plan à 6 facteurs de deux niveaux chacun a été mis en place (Tableau 13) :

		1	2
A	Grammage formette	100 g/m ²	900 g/m ²
B	Corona	OUI	NON
C	% de catalyseur	0%	4%
D	Température	150°C	180°C
E	Temps de chauffage	5 min	10 min
F	% Acide citrique	0%	7%

Tableau 13 Facteurs et niveaux pris en compte pour le plan d'expérience

Les séries d'expériences réalisées (Tableau 14) s'appuient sur la matrice d'expérience du plan fractionnaire 2⁶⁻². Les bouffants secs et humides sont exprimés en cm³/g. Le temps et la capacité d'absorption sont exprimés respectivement en seconde et en g/g.

	Grammage	Corona	% Cata	T°C	t Chauffe	Ac Citrique	Réponses			
							BS	BH	CA	TA
1	100 g/m2	OUI	0%	150 °C	5 min	0%	1,2	4,5	2,9	4,6
2	900 g/m2	OUI	4%	150 °C	5 min	7%	27,5	15,2	13,5	3,7
3	100 g/m2	OUI	0%	180 °C	5 min	7%	25,2	14,7	12,8	3,1
4	900 g/m2	OUI	4%	180 °C	5 min	0%	28,2	13,5	12,1	4,75
5	900 g/m2	OUI	0%	150 °C	10 min	7%	27	15,5	13,4	3,35
6	100 g/m2	OUI	4%	150 °C	10 min	0%	29,5	17	14,3	4,7
7	900 g/m2	OUI	0%	180 °C	10 min	0%	29,2	15,5	13,3	4,6
8	100 g/m2	OUI	4%	180 °C	10 min	7%	27,5	20,2	16,9	4,55
9	900 g/m2	NON	0%	150 °C	5 min	7%	25,7	14,5	12,6	3,2
10	100 g/m2	NON	4%	150 °C	5 min	0%	29,5	15,7	13,4	4,4
11	900 g/m2	NON	0%	180 °C	5 min	0%	29,5	14,7	12,9	3,8
12	100 g/m2	NON	4%	180 °C	5 min	7%	30,5	20,2	15,8	4,1
13	100 g/m2	NON	0%	150 °C	10 min	0%	32,2	15,	13,5	4,1
14	900 g/m2	NON	4%	150 °C	10 min	7%	23,2	16	13,7	3,3
15	100 g/m2	NON	0%	180 °C	10 min	7%	29,2	16,7	14,5	4,75
16	900 g/m2	NON	4%	180 °C	10 min	0%	31	16,5	14,1	3,8
Moyenne							28,3	15,9	13,7	4,07

Tableau 14 Matrice des expériences

Les réponses pour chaque expérience réalisée sont au nombre de 4 : Le bouffant sec, le bouffant humide, le temps d'absorption et la capacité d'absorption.

Les différents facteurs influents sur la capacité d'absorption sont montrés par rapport aux effets calculés (Tableau 15).

		Effets			
		BS	BH	CA	TA
grammage	100 g/m ²	1,06	0,85	0,53	0,24
grammage	900 g/m ²	0,13	0,14	0,08	0,12
Corona	OUI	0,35	0,76	0,5	0,11
Corona	NON	0,07	2,07	0,32	0,13
% Cata	0%	0,11	1,82	0,48	0,09
% Cata	4%	1,73	2,39	0,42	0,27
T°C	150°C				
T°C	180°C				
Temps	5 min				
Temps	10 min				
%Acide	0%				
%Acide	7%				

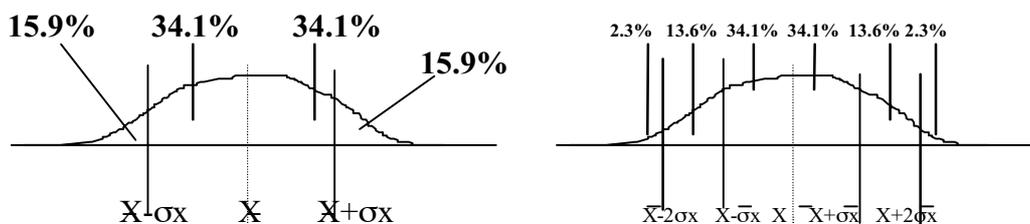
Tableau 15 Calcul des effets de chaque facteur sur la capacité d'absorption

Toutes les expériences réalisées ont été répétées en moyenne 4 fois. Cependant, compte tenu du protocole de mesure utilisé, il apparaît que les valeurs obtenues possèdent de la dispersion. Afin de quantifier l'erreur relative de chaque valeur, des expériences répétées dans des conditions identiques sont effectuées. Des quantités identiques de pâte témoin sont défibrées à sec et les différentes caractéristiques sont mesurées.

Nombre de mesures = 59				
	BS cm ³ /g	BH cm ³ /g	TA sec	CA g/g
moyenne	26,58	13,24	3,76	11,96
variance	1,23	0,62	0,20	0,27
écart type	1,1	0,78	0,45	0,51

Tableau 16 Série de mesure sur de la pâte témoin. Evaluation de la dispersion des réponses

Les différentes distributions des réponses (Tableau 17) sont comparées à une répartition gaussienne du type :



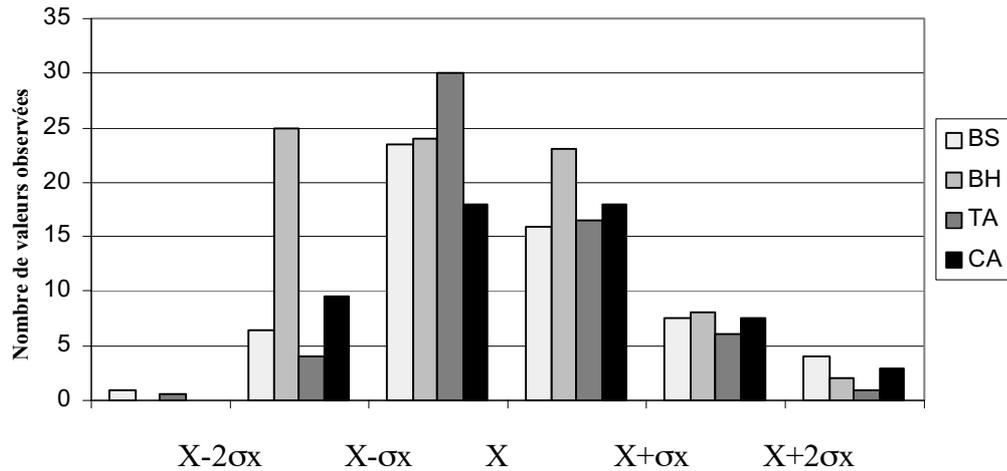


Tableau 17 Distribution des réponses des valeurs caractéristiques des tampons de fluff

L'interprétation statistique des résultats (Tableau 18) est obtenue par le test du Khi-deux à 95% de confiance.

	BS	BH	TA	CA
Fractiles de la loi de $\chi^2(v)$	1,64	1,64	10,9	>10,9
Khi-deux	6,95	6,6	8,66	4,02
Ddl(v)	6	6	20	>20

Tableau 18 Test du Khi-deux sur les réponses des caractéristiques des pâtes défibrées à sec

Les résultats montrent que le BS et le BH possèdent une valeur du χ^2 supérieure aux valeurs données par les fractiles de la loi $\chi^2(v)$. Donc parmi les 4 caractéristiques mesurées des pâtes défibrées à sec, seul le TA et la capacité d'absorption suivent une répartition gaussienne. Le BS et le BH possèdent des réponses beaucoup trop dispersées pour être prises en compte dans le plan d'expérience.

L'évaluation de l'effet de chaque facteur permet de mettre en évidence le rôle négligeable du traitement corona. Le fait de traiter les feuilles au corona avant l'imprégnation des réactifs améliore en aucun cas la capacité d'absorption. L'effet évalué n'est que de 0,08. En revanche la réticulation à l'acide citrique, dans sa globalité, améliore de façon très significative la capacité d'absorption. Cependant, l'influence du grammage de départ est très prononcée. L'amélioration de la capacité d'absorption va dans le sens où le grammage de départ est le plus faible. Cela est probablement dû au fait qu'avec un grammage faible, la qualité du défibrage est meilleure.

Concernant le temps d'absorption, les résultats sont quelque peu différents. Les effets calculés mettent en évidence le rôle du traitement corona dans l'amélioration du temps d'absorption.

Si la réticulation à l'acide citrique augmente de manière significative la capacité d'absorption, elle augmente également le temps d'absorption. En fait, une fois réticulé, le réseau fibreux possède une meilleure résistance mécanique à l'état humide, ce qui se traduit par une augmentation du bouffant humide. Le parcours du liquide dans l'échantillon est plus important ce qui justifie cette augmentation du TA. En revanche le traitement corona induit une diminution de ce temps d'absorption et, par conséquent une meilleure mouillabilité qui demeure significative après les différentes étapes de réticulation.

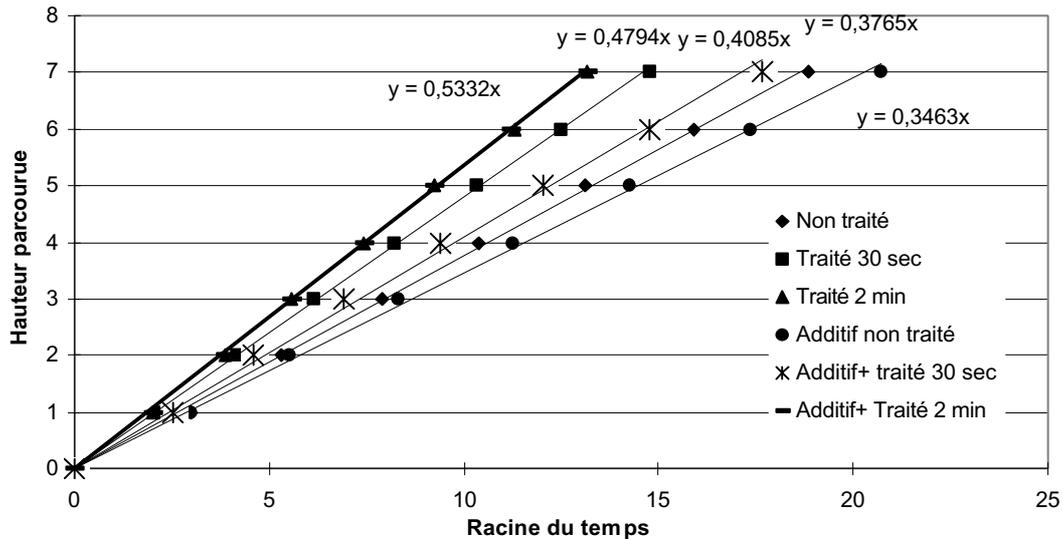
Ce plan d'expérience a pu mettre en évidence le rôle du grammage de départ qui conditionne la qualité du défibrage. Afin d'améliorer cette étape d'individualisation des fibres, des tensioactifs sont incorporés dans les pâtes. En revanche l'utilisation de ces produits diminue de manière significative la mouillabilité des pâtes. Des travaux de recherche ont été menés sur ce type de pâte afin de voir si le traitement corona pourrait remédier à ce problème.

6. Hydrophilie des pâtes contenant des additifs de défibrage et traitement corona

L'utilisation d'additifs de défibrage est courant dans l'industrie des pâtes fluff. Ces produits sont généralement des tensioactifs qui permettent, une fois incorporés à la pâte, un défibrage à sec à moindre coût énergétique. Le tensioactif utilisé est un surfactant de type ammonium quaternaire. Le défibrage au défibreur à marteaux (KAMAS) d'une pâte témoin est de 100 KJ/Kg tandis que dans le cas d'une pâte contenant des additifs de défibrage la valeur est 70 KJ/Kg. ¹¹⁹

Le mode d'action de ce type de produit peut se résumer par une lubrification des fibres entre elles. Les fibres sont enveloppées par le tensioactif et le nombre de liaisons hydrogène qui assurent la cohésion du réseau est amoindri. Cette diminution des fonctions hydroxyle en contact avec l'eau induit une baisse de la mouillabilité des fibres.

Des formettes de grammage 100 g/m² (P=0,6 bars) ont été réalisées, avec des pâtes avec et sans additif de défibrage, puis ont été traitées au corona selon les conditions optimales (Intensité = 200 mA). L'ascension capillaire a été mesurée.



graphique 21 Evolution de la mouillabilité des pâtes traitées au corona avec adjuvant de défibrage

Dans un premier temps, ces mesures confortent le fait que les additifs de défibrage réduisent l'hydrophilie des pâtes. Sur un temps de montée de 7 cm, les pâtes avec adjuvants sont enregistrées à 428 sec tandis que les mêmes sans additif à 355 sec.

La mouillabilité évolue avec le temps de traitement dans les deux cas de figure. Au bout de 2 min de traitement corona, le comportement hydrophile des deux pâtes est identique, avec un temps de montée commun de 174 sec (graphique 21).

La relation de Lucas-Washburn donne les différentes valeurs des angles de contact (Tableau 19).

	Angle de contact		
	Sans traitement	Traitement 30 sec	Traitement 2 min
Pâte sans additif	53.5°	41°	31,6°
Pâte avec additif de défibrage	57.9°	51.3°	31,6°

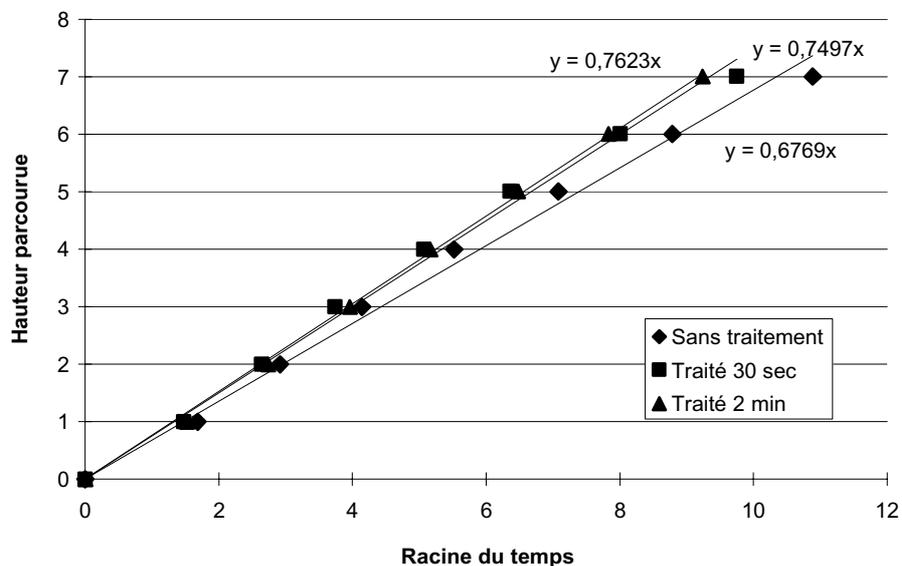
Tableau 19 Evolution des angles de contact des pâtes traitées au corona avec adjuvant de défibrage

Le traitement corona permet de palier le défaut majeur des additifs de défibrage ce qui ouvre de nouvelles possibilités d'application. Les produits de type « Air-laid » possèdent les mêmes inconvénients. Leur mode de fabrication impose d'intégrer du latex dans le réseau fibreux, et cet additif est responsable de la perte de mouillabilité de ce type de matériau. Des travaux ont été réalisés afin d'améliorer ce type de produit.

7. Application sur l’Air-Laid

L’Air-Laid est un produit manufacturé utilisé dans la fabrication d’articles destinés à la restauration (Nappes, serviettes, essuie-tout).¹²⁰ Sa dénomination vient du fait que la mise en feuille se fait par voie sèche et la cohésion des fibres est assurée par la présence de latex. Les latex utilisés dans ce type de produit sont des copolymères d’acrylate d’éthyle et de vinyle acétate.

Les essais ont été réalisés sur de l’Air-Laid à 15% de latex et de grammage 70 g/m². Des formettes prédécoupées ont été traitées au corona sur chaque face avec une intensité fixée à 200 mA, puis l’ascension capillaire a été mesurée (graphique 22).



graphique 22 Evolution de la mouillabilité de l’air-laid avec le traitement corona

Le traitement corona améliore de façon significative les propriétés hydrophiles du produit. Au niveau de l’angle de contact, les différentes valeurs évoluent avec le temps de traitement (Tableau 20).

Angle de contact		
Sans traitement	Traitement 30 sec	Traitement 2 min
48,5°	42,7°	32,1°

Tableau 20 Evolution de l’angle de contact de l’air-laid avec le traitement corona

Ces études ont pu mettre en évidence un rôle important du traitement corona dans les améliorations des propriétés physico-chimiques des pâtes. Ce traitement demeure un traitement de surface et, tel qu’il est présenté, ne peut prétendre à une modification globale du matériau. Tous les traitements effectués se sont réalisés en post décharge, la zone active de

plasma ne fait qu'effleurer la surface du matériau et ne peut en aucun cas traiter des zones plus profondes.

Un système différent a été mis au point afin de situer le matériau dans la zone de décharge pendant la phase de traitement. Une modification technique de l'appareillage utilisé a été nécessaire.

8. Traitement corona dans la zone de décharge

Le système repose sur l'utilisation d'un cylindre sur lequel le matériau à traiter est fixé. Le cylindre est couplé à un moteur qui assure une vitesse de rotation constante. La première électrode est montée sur un support fixe pour que les pointes conductrices soient à quelques millimètres de la surface du cylindre. Ce même cylindre est conducteur et est relié à la terre ce qui lui confère le rôle de deuxième électrode.

Lors de la mise sous tension, une différence de potentiel se crée entre les deux électrodes générant ainsi le plasma froid (Figure 50).

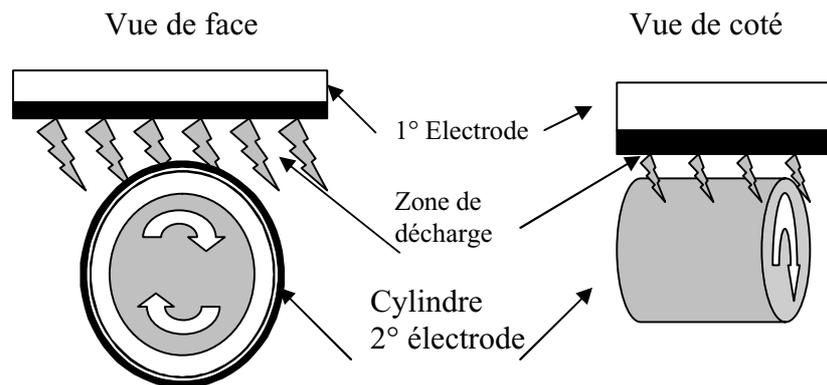


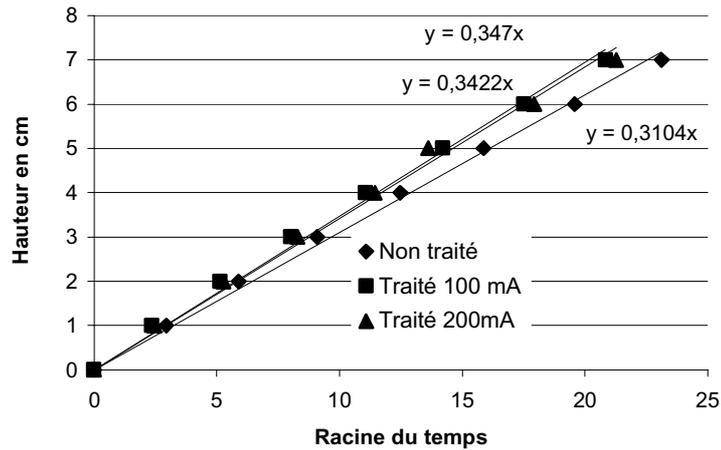
Figure 50 Principe du traitement corona dans la zone de décharge

Les feuilles de pâte sont fixées par enroulement autour du cylindre et sont traitées pendant 2 minutes. Les premiers essais, à 200 mA, sont réalisés sur des feuilles de pâte de 100 g/m² (P=0,6 bars) et, rapidement, des traces importantes de dégradations apparaissent. Les mêmes expériences répétées à 100 mA montrent également une dégradation rapide.

Le grammage choisi de 100 g/m² n'est pas adapté pour ce type d'appareillage donc la suite des essais a été poursuivie avec des grammages plus élevés.

Des feuilles de grammage de 200 g/m² de densité plus élevée (P=2,2 bars) ont été traitées dans les mêmes conditions que celles de 100 g/m². Il apparaît que les feuilles subissent une dégradation moins importante. Les temps de traitement ont été fixés à 2 minutes et deux séries ont été traitées, l'une à 100 mA et l'autre à 200 mA.

Dans les deux cas, la mouillabilité ne montre pas d'évolution significative.



graphique 23 Evolution de la mouillabilité des feuilles de 200 g/m² traitées au corona dans la zone de décharge

La détermination des fonctions aldéhyde et acide carboxylique ont été réalisées afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications chimiques. Sur des feuilles de 100 g/m², aucune évolution n'est perceptible (Tableau 21).

Echantillon	Indice de cuivre	Indice d'acide en mmol / 100g
Non traité	2,05	2,88
100 mA	1,96	2,86
200 mA	2,01	3,15

Tableau 21 Détermination de l'indice de cuivre et du taux de fonctions acide carboxylique de feuilles de 100 g/m² traitées au corona dans la zone de décharge

Sur les feuilles de 200 g/m² les résultats sont identiques (Tableau 22).

Echantillon	Indice de cuivre	Indice d'acide (en mmol / 100g)
Non traité	2,03	2,9
100 mA	2,01	2,79
200 mA	2,04	2,94

Tableau 22 Détermination de l'indice de cuivre et du taux de fonctions acide carboxylique de feuilles de 200 g/m² traitées au corona dans la zone de décharge

Afin d'examiner de plus près l'influence de ce type de traitement sur la structure fibreuse, des clichés pris en MEB (microscopie électronique à balayage) ont été réalisés. Grossie 27 fois, la feuille laisse apparaître des traces de dégradation du réseau. Des zones d'impact sont présentes sur la totalité du matériau (Image 1).

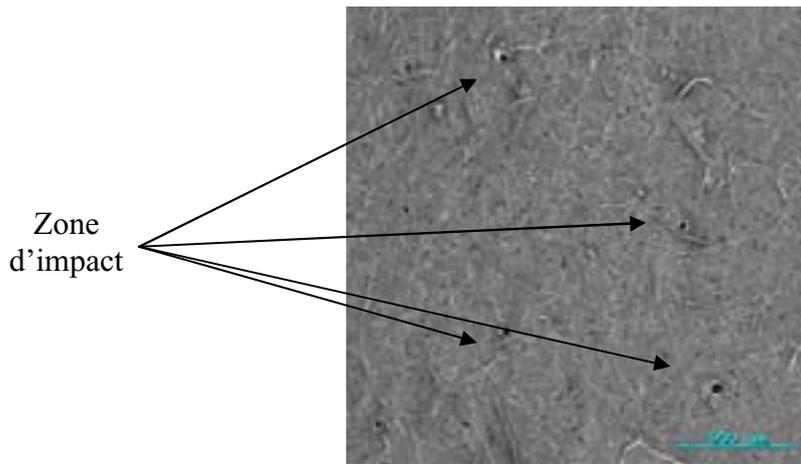


Image 1 Cliché pris au MEB (Grossissementx27)de feuilles de 200 g/m² traitées au corona dans la zone de décharge

Des grossissements plus importants permettent de révéler des zones de forte dégradation du réseau (Image 2).

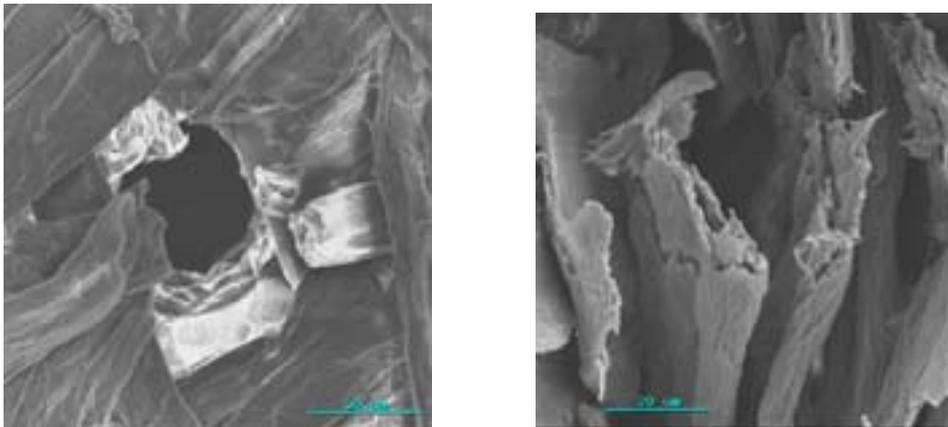


Image 2 Clichés pris au MEB (Grossissementx500 et x1200)de feuilles de 200 g/m² traitées au corona

Ce type de technologie n'est pas adapté pour le traitement des pâtes fluff. Il n'améliore en aucun cas la mouillabilité des feuilles de pâte et, de plus, il détériore rapidement les fibres. Il apparaît cependant, que le traitement permet de réaliser des micro-perforations des feuilles de pâte. La taille des trous est estimée à 50 µm.

Pour un traitement efficace des feuilles de pâte, il est préférable de se placer en zone post décharge. Il améliore considérablement la mouillabilité des fibres mais ne permet pas un traitement intégral du matériau.

Il est possible de traiter de la même façon les feuilles de pâte avec des plasmas froids sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet un traitement des pâtes avec des risques de dégradations moindres.

E. Essais plasma froid oxygène

1. Présentation et principe

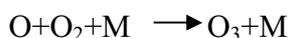
Des essais plasma froid ont été réalisés avec la collaboration du groupe SNPE Propulsion.

Le principe du plasma froid s'apparente fortement à celui du corona à plusieurs différences près. Tout d'abord le gaz ou le mélange de gaz ainsi que la pression sont parfaitement contrôlés, ce qui implique un traitement en enceinte close. La pression imposée dans l'enceinte est relativement basse, de l'ordre de 10^{-3} mbar.

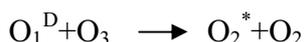
Lorsque le gaz circule dans l'enceinte sous vide et est exposé à un fort champ électromagnétique, des collisions se produisent entre les différentes espèces présentes, électrons, atomes, molécules. Ces réactions produisent des espèces excitées, ce qui forme le plasma. Le matériau, si celui est poreux, peut être parcouru sur la totalité de sa surface spécifique par le gaz plasmagène.

Dans le cas d'un plasma froid oxygène, il se forme de grandes quantités d'ozone et d'oxygène singulet selon le schéma suivant ¹²¹ :

L'ozone est engendré dans la zone de décharge à partir de l'oxygène atomique par un processus exo énergétique à trois corps :



Il peut se combiner avec l'oxygène atomique pour former l'oxygène singulet par l'intermédiaire de la réaction exo énergétique :



Lorsqu'un matériau est introduit dans ce milieu réactionnel, il est soumis au bombardement de particules énergétiques. Le choix du gaz plasmagène permet d'orienter la nature des modifications. Par exemple, un plasma fluoré permet d'introduire des fonctions fluor sur un polymère de type polyuréthane ¹²² ou cellulose ¹²³.

La composition du gaz plasmagène évolue au grès des désexcitations et des réactions internes. Selon la zone spatiale, les caractéristiques du plasma pourront être utilisées afin de générer des processus réactionnels différents. Il découle naturellement de cela des technologies différentes : Les plasmas de décharge, les plasmas de post décharge proche et les plasmas de post décharge lointaine.

Le réacteur utilisé (Schéma 13) lors des essais, produit des plasmas en post-décharge lointaine et possède les caractéristiques suivantes :

- **Générateur** : Micro-onde.
- **Gaz utilisés** : O₂, N₂, Ar ou en mélange.
- **Traitement** : En post décharge dans une enceinte à vide.
- **Chambre de traitement** :
 - Comportant des passages tournants équipés de moteurs et variateurs de vitesse pour des mouvements dans les 3 directions.
 - Matière : Inox.
 - Dimensions utiles : Volume = 900 l.
Ø = 500 mm, L = 1500 mm.
- **Performances** :
 - Vide de 10⁻³ mbars en moins de 15 minutes.
 - Traitement homogène à ± 5% dans toute l'enceinte.

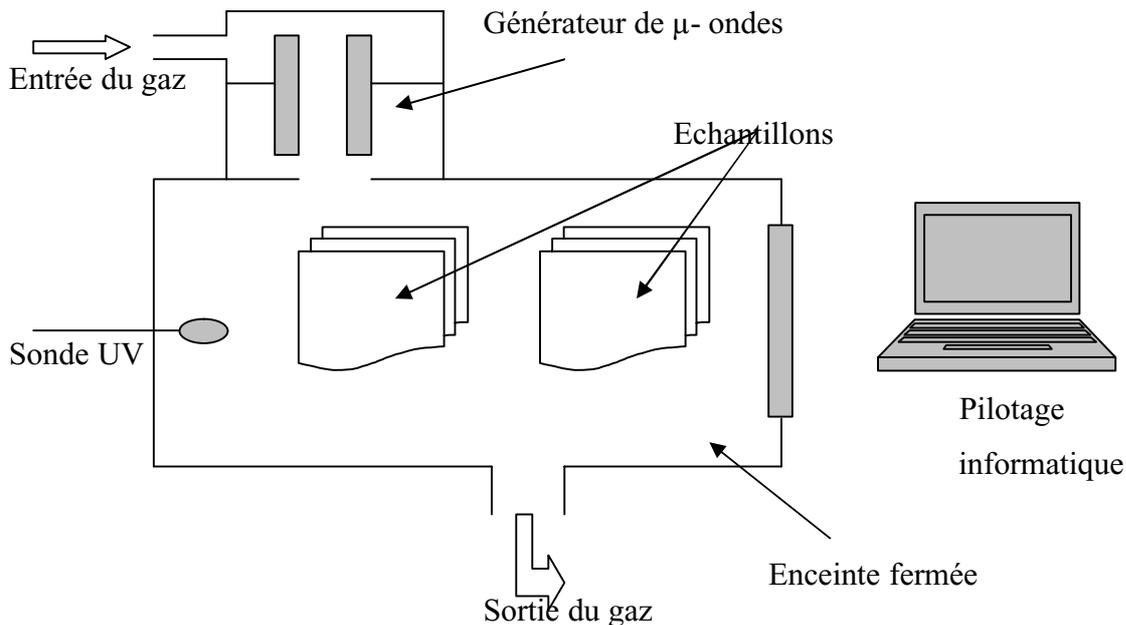


Schéma 13 Appareillage du plasma froid oxygène

2. Réalisation des échantillons

Trois séries d'échantillons ont été réalisées pour cette étude. Des feuilles de pâte extraites d'une bobine commerciale de grammage 900 g/m², des formettes de grammage 100 g/m² et de l'Air-Laid de grammage 70 g/m².

Le choix de ces échantillons a été motivé par plusieurs raisons.

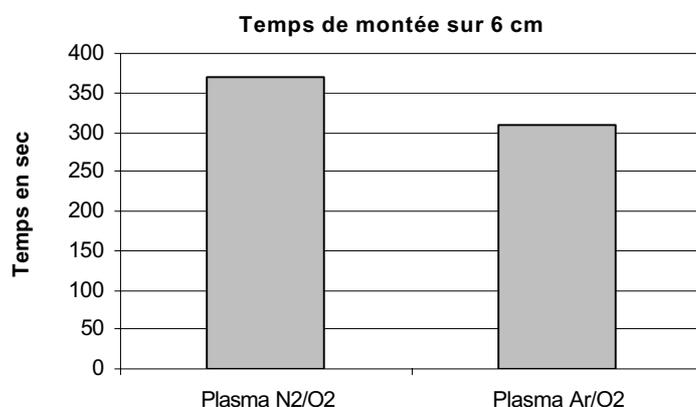
Les feuilles de pâte extraites d'une bobine commerciale ont été retenues afin de tester le procédé sur un produit ayant subi le minimum de transformations. Des formettes de bas grammage et de basse densité ont été préparées afin de produire un matériau le plus poreux possible, pour que la surface spécifique en contact avec le gaz plasmagène soit plus importante. Finalement, le choix de l'Air-Laid est motivé par le fait que c'est un produit en fin de processus de transformation.

Le traitement par le plasma proprement dit inclut une phase de désorption afin d'éliminer au maximum l'eau absorbée par les fibres.

Dans un premier temps, le choix s'est porté sur deux types de mélange gazeux:

- Mélange N₂/O₂. (20/80).
- Mélange Ar/O₂ (20/80).

Afin de déterminer de manière rapide le mélange qui donnait un maximum de satisfaction, des formettes de 100 g/m² ont été placées dans l'enceinte, puis traitées pendant 5 minutes. A la sortie du réacteur, des tests de capillarité ont été effectués et le meilleur gain de montée capillaire a été observé pour la série traitée au mélange Ar/O₂ (graphique 24). C'est donc sur ce type de mélange que le choix s'est porté.

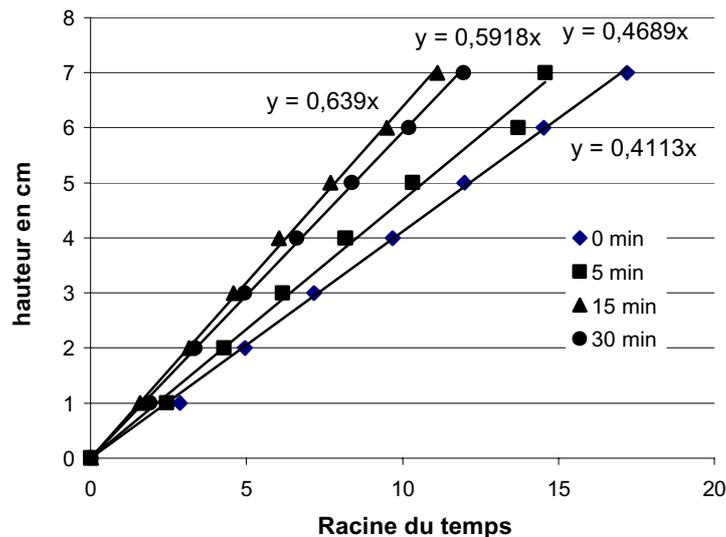


graphique 24 Influence du mélange plasmagène sur la mouillabilité des feuilles de pâte de 100 g/m²

Trois temps de traitement ont été pris en compte : 5 minutes, 15 minutes et 30 minutes.

3. Influence du temps de traitement

L'ascension capillaire a été mesurée afin de déterminer l'angle de contact. Les résultats sur des formettes 100 g/m² (graphique 25) sont voisins de ceux obtenus dans le cas du corona.



graphique 25 Evolution de l'ascension capillaire sur des formettes 100 g/m² en fonction du temps de traitement sous plasma froid oxygène

Angle de contact			
Sans traitement	Traitement 5 min	Traitement 15 min	Traitement 30 min
53°	47°	24°	32°

Tableau 23 Evolution de l'angle de contact des formettes 100 g/m² en fonction du temps de traitement sous plasma froid oxygène

L'angle de contact (Tableau 23) diminue avec le temps de traitement mais la valeur la plus faible ne concerne pas le temps de traitement le plus long. L'angle de contact le plus faible est observé pour un temps de traitement de 15 minutes. Pour un temps d'exposition de 30 minutes, la valeur observée est de 32°, ce qui correspond à la valeur de l'angle de contact de la cellulose pure. Des études montrent ¹¹⁷ qu'au-delà d'un certain temps de traitement, la cellulose commence à se dégrader. Les mesures par ESCA du rapport atomique O/C montrent qu'il y a oxydation des chaînes cellulosiques et les radicaux formés lors du plasma causent des dégradations de chaînes. Il est mentionné que ces mêmes radicaux sont responsables de l'apparition de doubles liaisons et de réticulation.

Des clichés de microscopie électronique (Image 3), (Image 4) semblent montrer un début de dégradation des fibres.

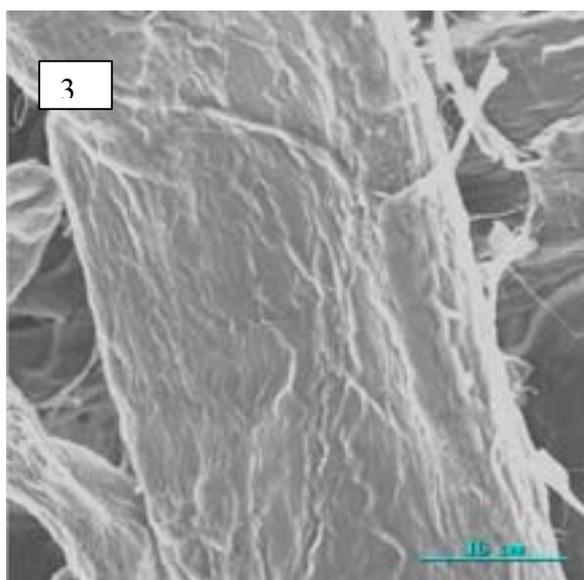


Image 3 Fibres traitées plasma 5 min

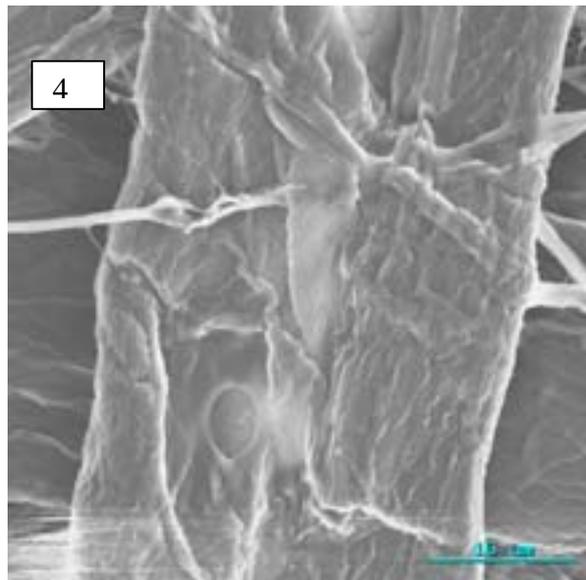


Image 4 Fibres traitées plasma 30 min

Cette apparente dégradation pourrait être un des facteurs prépondérants dans la remontée de l'angle de contact.

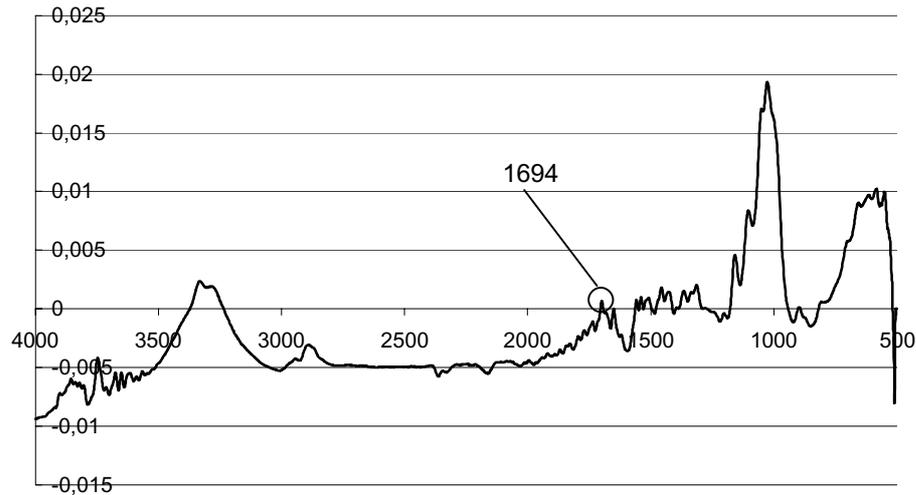
L'indice de cuivre et le taux de fonction acide carboxylique ont été déterminés pour chaque échantillon traité.

Echantillon	Indice de cuivre	Indice d'acide (en mmol / 100g)
Non traité	1,91	3,4
5 min	1,92	3,6
15 min	1,92	3,3
30 min	1,94	3,4

Tableau 24 Détermination de l'indice de cuivre et du taux de fonctions acide carboxylique de feuilles de 100 g/m² traitées au plasma froid oxygène

Les résultats ne montrent aucune évolution des fonctions aldéhyde ou acide carboxylique.

Des analyses par spectrométrie IR ATR ont été entreprises afin de déterminer d'éventuelles modifications sur la surface des feuilles de pâte (graphique 26).



graphique 26 Résultat de la soustraction des deux spectres IR ATR d'une pâte de référence et d'une pâte traitée 30 min au plasma

La soustraction de deux spectres de pâte non traitée et de pâte traitée pendant 30 minutes, permet de mettre en valeur l'apparition de nouvelles fonctions, notamment le pic à 1694 cm^{-1} caractéristique de groupes C=O.

Ce résultat montre qu'il y a eu oxydation, mais ne permet pas de dire si les chaînes cellulosiques présentes à la surface sont fonctionnalisées. En effet, des études ¹¹⁶ montrent qu'il existe un ordre de priorité au niveau de la réactivité des espèces présentes dans le réseau fibreux. Les extractibles sont oxydés en priorité, suivis de la lignine, et la cellulose n'est fonctionnalisée qu'après.

4. Résultats sur les pâtes défibrées à sec

Une partie des échantillons traités a été défibrée à sec afin d'obtenir du fluff. Deux principales séries ont été réalisées. La première concerne les formettes 100 g/m^2 et la deuxième, les feuilles de pâte extraites directement d'une bobine usine, traitées au plasma. La même procédure de défibrage a été appliquée sur tous les échantillons présents puis des tests de caractérisation du fluff ont été entrepris (détermination des bouffants secs et humides, temps et capacité d'absorption).

a) Pâte commerciale

	Non traitée	Traitée 5 min	Traitée 15 min	Traitée 30 min
BS cm³/g	26,6	26,6	28	25,8
BH cm³/g	13,2	13,2	13,7	11,8
TA sec	3,8	3,8	2,6	2,7
CA g/g	12	12	11,9	11,9

Tableau 25 Evolution des différentes caractéristiques des pâtes fluff avec le temps de traitement au plasma froid oxygène

De tous les paramètres mesurés, seul le temps d'absorption est modifié. En effet la tendance observée dans le cas des mesures de capillarité est sensiblement identique pour le temps d'absorption. Le temps le plus faible observé concerne les pâtes traitées 15 min sans réelle évolution pour celles traitées 30 min. Au niveau des capacités d'absorption, aucune amélioration notable n'est observée.

b) Formettes 100 g/m²

Les formettes 100 g/m² sont défibrées à sec.

	Non traitée	Traitée 5 min	Traitée 15 min	Traitée 30 min
BS cm³/g	28,2	28	29,4	29,3
BH cm³/g	12,6	12,2	12,9	12,3
TA sec	3,8	3,9	2,8	3,2
CA g/g	11,6	11	11,6	11,1

Tableau 26 Evolution des différentes caractéristiques des formettes 100 g/m² défibrées avec le temps de traitement au plasma froid oxygène

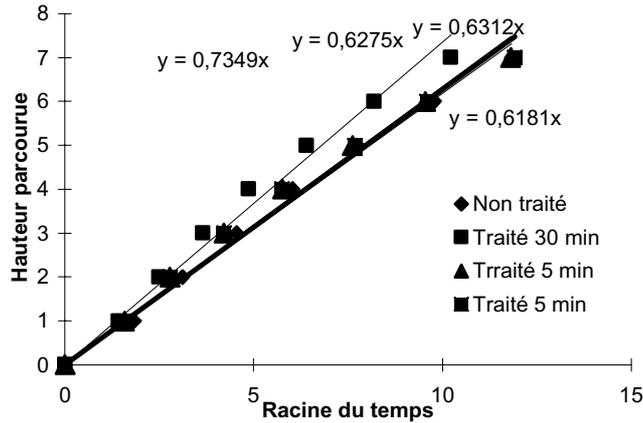
Les constatations faites pour les pâtes usine sont les mêmes que dans le cas des formettes 100 g/m². En fait, la diminution notable du temps d'absorption est observée dans le cas des formettes traitées 15 min.

Mis à part le gain observé au niveau des temps d'absorption des pâtes traitées, le traitement plasma froid n'apporte aucune amélioration concernant la capacité d'absorption.

Le traitement de surface demeure privilégié.

5. Essais sur l'Air-Laid

Des feuilles ont été découpées sur des bobines d'Air-Laid et ont été traitées de manière identique que les pâtes précédentes, à savoir selon les trois temps de traitement : 5 min, 15 min, 30 minutes. Les capillarités ont ensuite été mesurées.



graphique 27 Evolution de l'ascension capillaire de l'Air-Laid non traité et traité 30 min au plasma froid oxygène

Aucune évolution notable n'est perceptible en dessous de 30 min de traitement. Les échantillons traités 5 min et 15 min ne montrent aucune évolution au niveau de la mouillabilité. En revanche, ceux traités 30 min sont plus hydrophiles, ce qui se traduit par une diminution de l'angle de contact.

Angle de contact			
Sans traitement	Traitement 5 min	Traitement 15 min	Traitement 30 min
56°	56°	56°	49°

Tableau 27 Evolution de l'angle de contact de l'Air-Laid traité au plasma froid oxygène

Au niveau du réseau fibreux, des images de microscopie électronique ne mettent pas en évidence de changement notable des fibres (Image 3),(Image 4), mis à part un effet de polissage de la surface des fibres traitées au plasma froid oxygène.

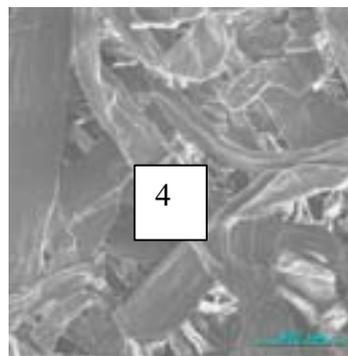
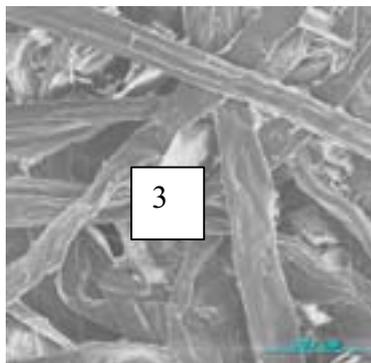


Image 4 Air-Laid traité 30 min plasma froid oxygène

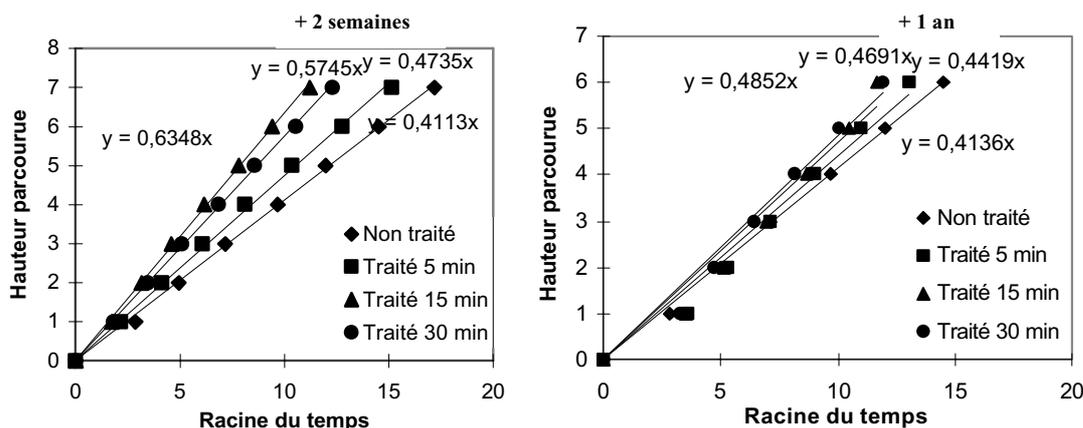
Image 3 Air-Laid sans traitement

La présence de latex dans le réseau fibreux retarde considérablement l'influence du plasma sur les fibres. La diminution de l'angle de contact pour l'Air-Laid traité n'est observable qu'à partir d'un certain temps de traitement.

Avec le vieillissement des pâtes, il a été observé la migration d'extractibles sur la surface des fibres ¹¹⁶. Cette migration est responsable de la diminution de la mouillabilité des pâtes. Afin d'évaluer l'incidence du temps de vieillissement sur les pâtes, des mesures de capillarités ont été effectuées après des temps de séjour variables en atmosphère climatisée.

6. Vieillissement des pâtes

Après traitement, les pâtes sont stockées en salle climatisée (23°C, 50% humidité relative). Les mesures de capillarité sont effectuées après des temps de vieillissement de 2 semaines et de un an (graphique 28), afin d'évaluer la pérennité des traitements.



graphique 28 Influence du temps de vieillissement sur les pâtes traitées au plasma froid oxygène.

Après deux semaines de traitement, les écarts observés sont conservés. Les échantillons traités 15 min demeurent les plus hydrophiles. Au terme d'un an de vieillissement dans des conditions standards, les pâtes traitées au plasma froid oxygène restent plus hydrophiles que celles non traitées. Cependant, les trois pâtes ayant subi des temps d'exposition croissants, possèdent un comportement hydrophile en accord avec le temps de traitement. Ce résultat peut s'expliquer par la présence, même faible, d'extractibles et de lignine. Le plasma froid oxygène oxyde en priorité ces deux types d'espèces ce qui a pour conséquence de nettoyer la fibre. Des études montrent qu'avec le temps, les différentes espèces présentes dans le cœur même des fibres migrent vers la surface de celles ci. Des études réalisées sur des pâtes bisulfite riches en extractibles traitées au plasma froid oxygène

montrent une évolution de la surface moyenne d'extractibles de 14% à 28%, après vieillissement.¹¹⁶.

Néanmoins, le gain apporté par le plasma froid oxygène, au niveau mouillabilité, est relativement bien conservé.

F. Conclusions

L'étude menée sur les plasmas froids a permis de mettre en avant plusieurs points.

Dans le cas du corona et du plasma froid oxygène, l'angle de contact des pâtes traitées diminue avec le temps de traitement, pour tendre progressivement vers la valeur théorique de l'angle de contact de la cellulose.

Le traitement corona étant un traitement de surface, son efficacité est très dépendante de la préparation des échantillons. Le grammage et la densité des formettes jouent donc un rôle non négligeable dans le résultat final. Par la diminution de ces caractéristiques, la surface spécifique traitée est d'autant plus grande, ce qui augmente, par conséquent, l'efficacité du traitement.

Les modifications chimiques ne sont pas importantes. Des dosages de fonctions aldéhyde et cétone ont mis en évidence une légère augmentation de la présence de ces fonctions dans le réseau, ce qui signe la manifestation de réactions d'oxydations au cours du traitement. Ces résultats sont en accord avec ceux mentionnés dans la littérature, sachant que le traitement corona produit de nombreuses espèces oxydantes comme l'oxygène singulet, l'ozone. En revanche, l'analyse des surfaces par infra rouge en ATR, a mis en évidence la présence de fonctions amide après traitement. Ce résultat révèle une activité de l'azote présent majoritairement dans l'air. Dans le cas de pâtes traitées au plasma froid oxygène, des modifications chimiques n'ont pas pu être observées par dosages de fonctions mais des analyses par spectrométrie IR ATR mettent en évidence des réactions d'oxydation.

Concernant les pâtes défibrées à sec, les séries de tests réalisées au cours du plan d'expérience montrent que le traitement corona joue un rôle négligeable dans l'amélioration des propriétés macroscopiques du fluff. Seul ou combiné avec un procédé de réticulation intra-fibres à l'acide citrique, le traitement corona ne permet pas de favoriser la réticulation.

Le plasma froid oxygène est complexe dans sa mise en œuvre. Cependant, le traitement est moins agressif pour la pâte ce qui autorise des temps d'exposition beaucoup plus longs. Les résultats observés sur les matériaux traités sont similaires à ceux obtenus dans le cas du traitement corona. La diminution de l'angle de contact est liée au temps de traitement.

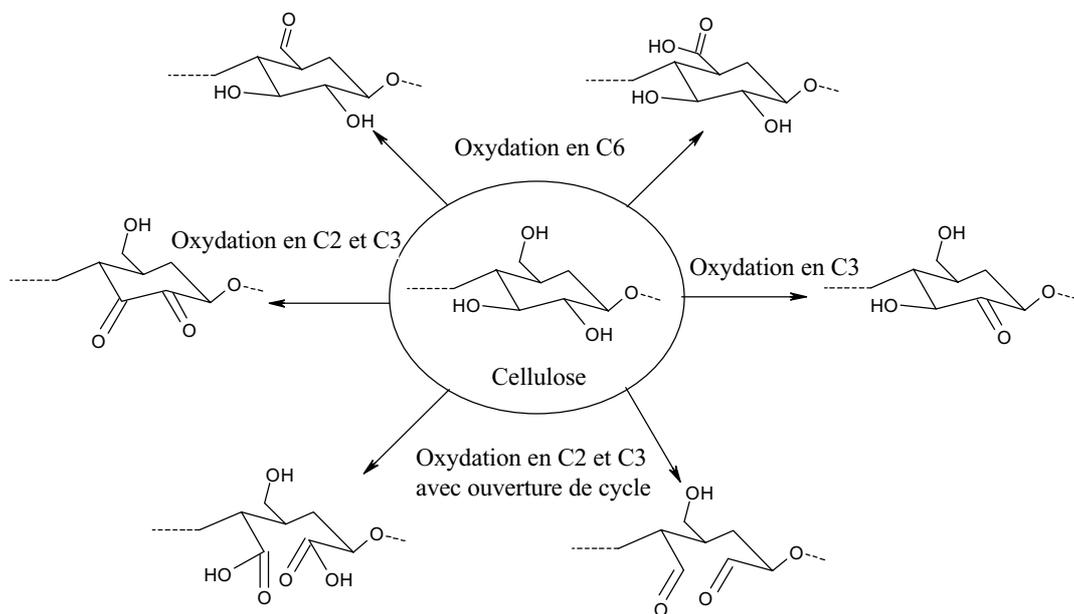
Les traitements physiques tels qu'ils ont été considérés, démontrent une réelle efficacité dans l'amélioration de produits finis type Air-Laid, feuilles de pâte. Le traitement corona est utilisé dans l'industrie et peut être envisagé dans une chaîne de production en continue.

En revanche, il n'est pas possible de fonctionnaliser la cellulose dans sa globalité avec ce type de technique. Les modifications chimiques sont extrêmement faibles et concernent uniquement la surface des matériaux traités. Dans ces conditions, la création d'un réseau polyfonctionnel n'est pas réalisable.

L'approche chimique seule peut être envisageable, de nombreux travaux de recherche ont permis de mettre en avant la réactivité de plusieurs oxydants chimiques. Le traitement de fibres cellulosiques en milieu aqueux reste un domaine où le traitement se réalise en milieu hétérogène. Mais cette approche permet d'envisager la réalisation de chaînes cellulosiques à DS élevés.

CHAPITRE III

Oxydation de la cellulose.



III.CHAPITRE III oxydation de la cellulose : approche chimique

A. Introduction

L'utilisation d'oxydants chimiques est une approche qui permet d'envisager la réalisation de celluloses poly-fonctionnelles. La littérature met régulièrement en avant de nouvelles réactions chimiques concernant la cellulose. Les procédés de greffage d'espèces, d'oxydation, de réticulation et divers autres procédés conduisent à l'obtention de nouveaux produits. La réticulation chimique intra-fibres demeure un procédé de choix qui permet d'améliorer de manière significative les propriétés des réseaux cellulosiques fibreux, utilisés dans les produits d'hygiène jetables. Généralement, les procédés de réticulation intra-fibres, par exemple le procédé utilisant l'acide citrique ¹²⁴, ¹²⁵ mettent en œuvre des réactions chimiques avec les alcools de la chaîne cellulosique et des réactifs porteurs de fonctions antagonistes, comme les fonctions acide carboxylique. Dans la majorité des cas, le procédé nécessite l'incorporation d'espèces actives capables de réagir de manière quasi totale avec les fonctions hydroxyles des chaînes cellulosiques. Ces molécules doivent répondre à de nombreux critères. Hormis leur réactivité chimique, elles ne doivent en aucun cas être toxiques. L'incorporation des pâtes réticulées dans des produits susceptibles d'être en contact avec la peau, impose une non toxicité des produits concernés. L'abandon du procédé de réticulation au glutaraldéhyde ¹²⁶ au profit de l'acide citrique est un exemple représentatif de ces contraintes.

Il est alors intéressant d'examiner les différentes voies d'approche dans l'amélioration des propriétés hydrophiles des pâtes. Comme énoncée précédemment, la cellulose est très riche en fonctions hydroxyles, et ces mêmes fonctions sont connues pour leur réactivité en chimie organique. L'oxydation des alcools conduit à la formation d'espèces différentes (aldéhydes, cétones, acides carboxyliques) elles même réactives vis à vis d'autres réactions (Figure 51) (acétalisation, estérification, ...).

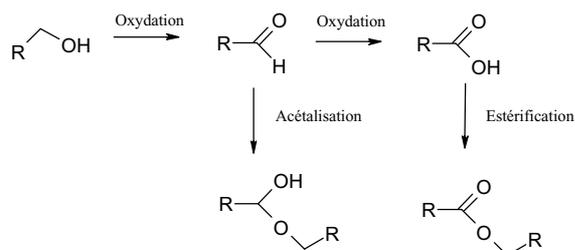


Figure 51 Oxydation des alcools et réactivité des espèces dérivées

L'oxydation de la cellulose conduit à la formation de fonctions réactives de manière intrinsèque à la chaîne cellulosique. Il est alors envisageable d'utiliser ces fonctions comme agent de réticulation (Figure 52), à l'image du procédé de réticulation à l'acide citrique. Ces fibres « *Auto réticulables* », après réaction de réticulation, peuvent prétendre à des améliorations des caractéristiques des réseaux fibreux.

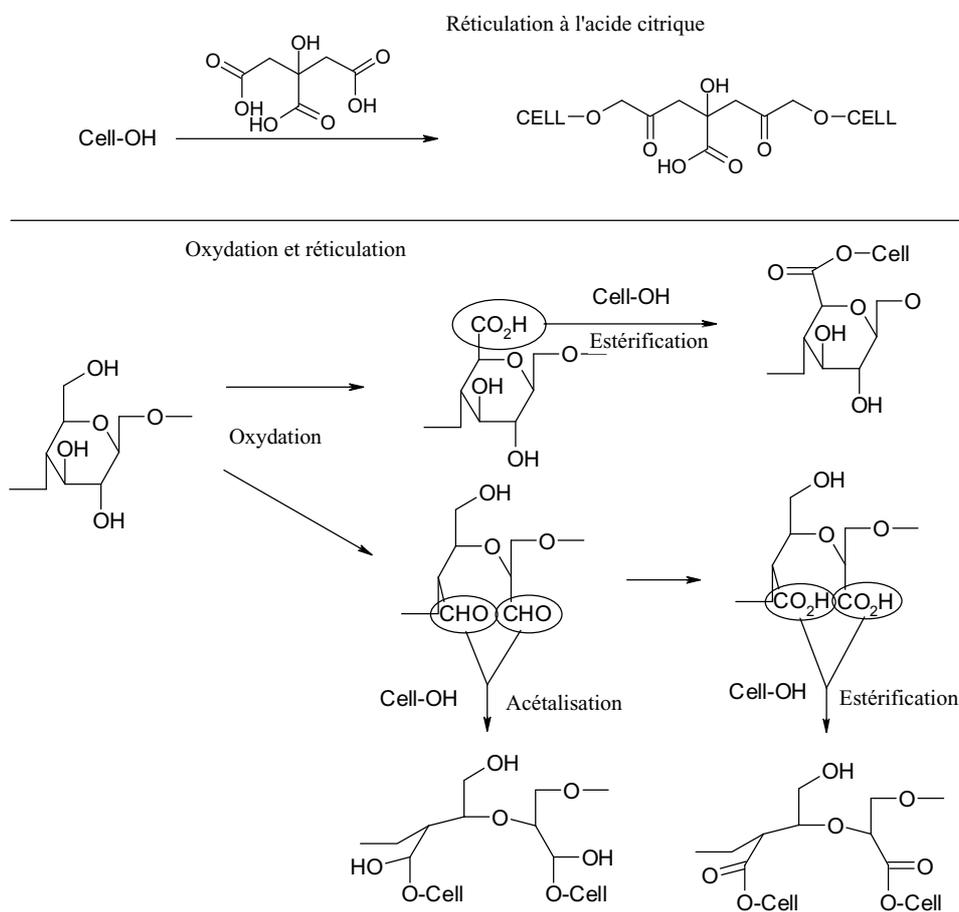


Figure 52 Quelques exemples d'oxydation de la cellulose et réticulation

Le procédé de réticulation à l'acide citrique est actuellement exploité par les industriels et est couvert par de nombreux brevets ¹²⁴. Ce procédé a été largement étudié au laboratoire ce qui a permis de le tester sur plusieurs points. L'idée mise en avant est basée sur une oxydation sélective de la cellulose pour la rendre réactive. Cette dernière est ensuite utilisée afin de réaliser une réticulation sans apport d'espèces autres que la cellulose. La première partie du travail s'inscrit dans une recherche des espèces ainsi que des conditions pouvant réaliser une fonctionnalisation de la cellulose par création de fonctions acide carboxylique. Le choix de cette fonction est motivé par deux hypothèses.

Dans un premier temps, il est possible de comparer la réticulation via des fibres « *auto réticulables* » et le procédé de réticulation à l'acide citrique (Figure 52). Sur un second point,

la présence de fonctions acide carboxylique au sein du réseau fibreux permet d'envisager une augmentation de la capacité d'absorption tels des super absorbants (Figure 53).

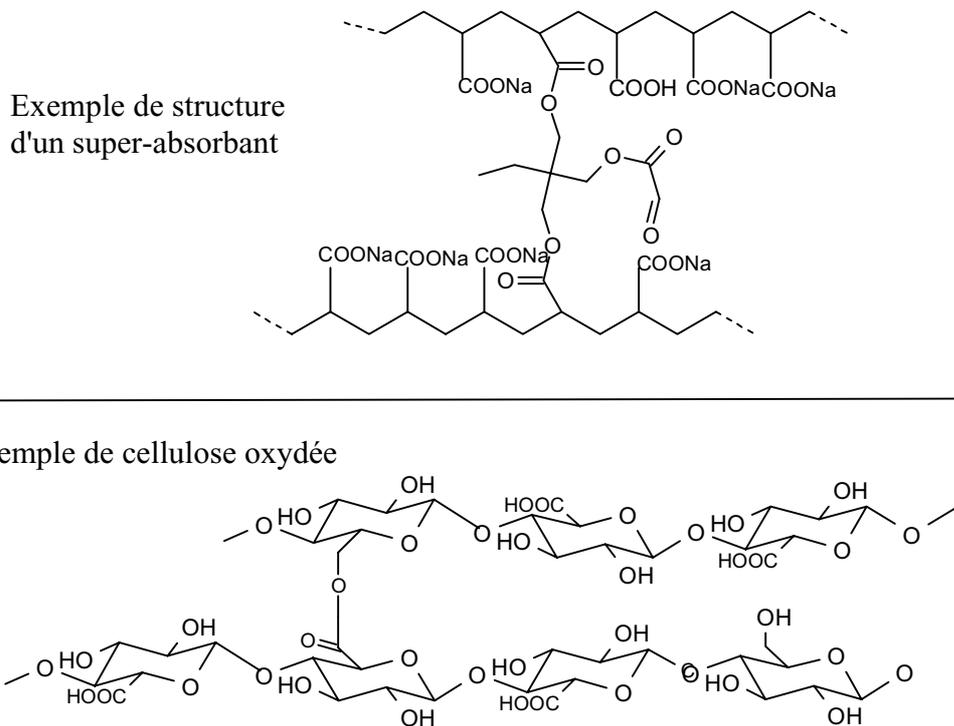


Figure 53 Comparaison d'un super-absorbant et de cellulose oxydée

La transformation d'une fonction hydroxyle en fonction acide carboxylique nécessite deux étapes d'oxydation. Sur la chaîne cellulosique, la réactivité des alcools primaires et secondaires est différente. Selon l'oxydant utilisé, la réaction se fera majoritairement sur l'un ou l'autre de ces alcools. Cette différence de réactivité implique d'envisager deux stratégies: L'oxydation des alcools secondaires et celle des alcools primaires.

La première a été motivée par le fait que la littérature est d'autant plus riche en données concernant l'oxydation des alcools secondaires cellulosiques en fonctions aldéhyde et cétone. Le periodate de sodium ¹²⁷ est une espèce qui oxyde sélectivement les fonctions hydroxyles en position C2 et C3 en fonctions aldéhyde. C'est pour cela que l'iode hypervalent a été fixé comme départ de cette recherche. Ce point de départ ne constitue pas une approche industrielle mais l'espèce concernée est relativement sélective, et permet de réaliser des chaînes cellulosiques possédant de forts taux de transformation. Une fois les fonctions aldéhydes présentes sur la chaîne, l'intervention d'oxydants moins sélectifs est nécessaire afin d'oxyder les fonctions aldéhyde en acide carboxylique. Des oxydants comme O₂, ¹²⁸O₃, ¹²⁹, H₂O₂ sont utilisés dans les séquences de blanchiment des pâtes, et leur utilisation peut être envisagée comme deuxième agent d'oxydation.(Schéma 14).

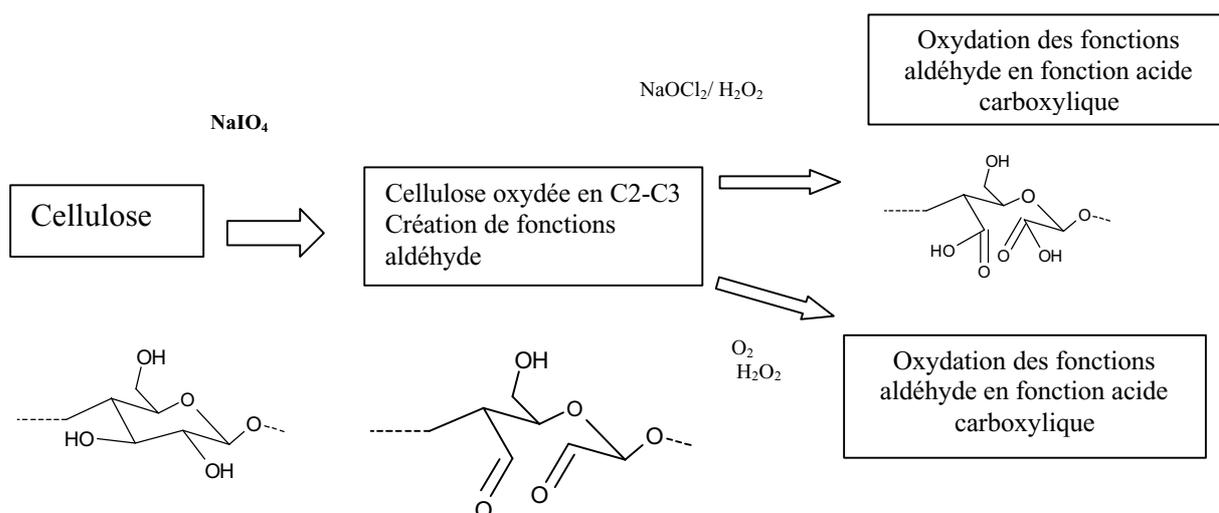


Schéma 14 Exemple d'oxydation des alcools secondaires de la cellulose

Concernant l'oxydation sélective des alcools primaires, plusieurs réactifs existent et ont été largement étudiés, comme le NO₂¹³⁰, les radicaux nitrosyle (TEMPO)¹³¹. Le NO₂ est connu depuis longtemps pour ces propriétés oxydantes sur la cellulose mais son utilisation conduit à de nombreuses réactions de dépolymérisation ce qui ne permet pas de le retenir comme espèce oxydante. Récemment, l'utilisation des radicaux stables comme les radicaux nitrosyle (TEMPO)¹³² ont permis de réaliser l'oxydation de la cellulose de manière douce et avec peu de réactions secondaires (Schéma 15).

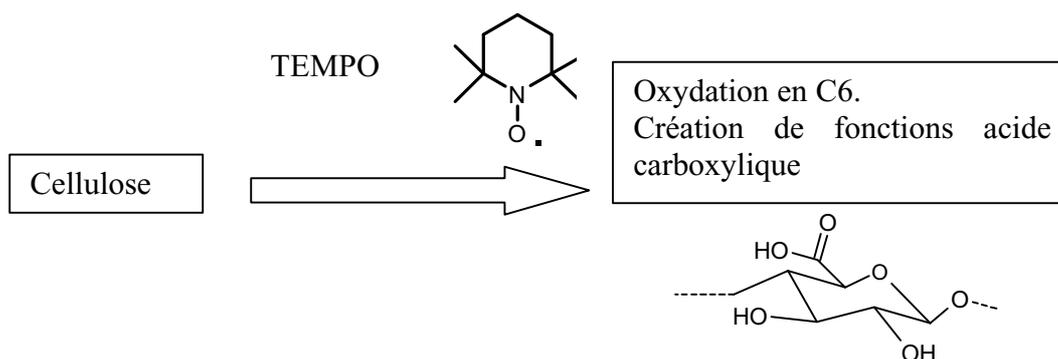


Schéma 15 Exemple d'oxydation des alcools primaires de la cellulose

B. Oxydation des alcools secondaires

1. Oxydation au periodate de sodium

Le periodate de sodium coupe les liaisons carbone-carbone en C2-C3 en oxydant les fonctions hydroxyle en aldéhyde (Figure 54).

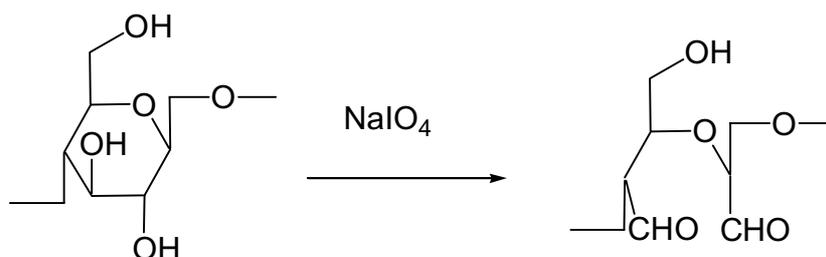


Figure 54 Mode d'action du periodate de sodium sur le motif glucose

Cette réaction dépend de nombreux paramètres et c'est en s'appuyant sur ces différents points que l'étude s'est poursuivie.

a) Influence des paramètres

(1) Temps de traitement

Le temps de réaction détermine, en partie, le taux de fonctionnalisation final de la cellulose. De plus, la réaction se réalise en milieu hétérogène, ce qui accentue d'autant plus l'influence du temps de traitement.

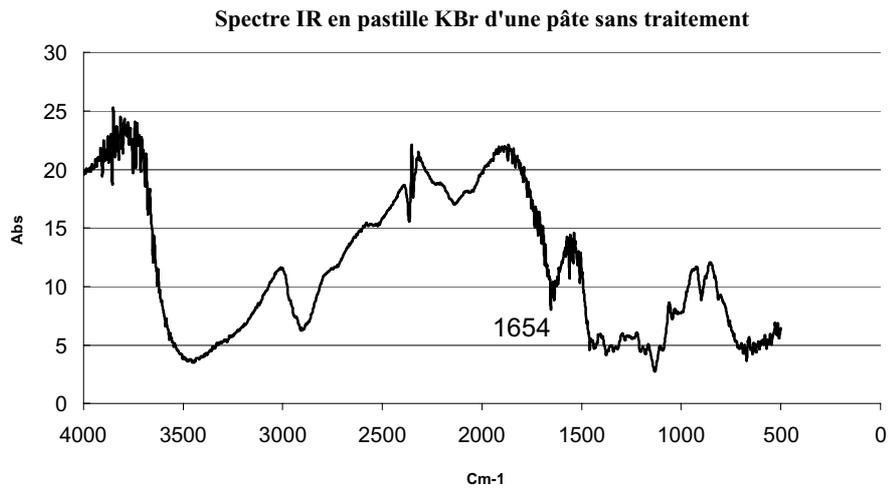
Les expériences se sont réalisées en absence de lumière à 1% de consistance (Tableau 28) dans un volume total de 1 litre.

Temps de réaction	Concentration	pH	Température	Indice de cuivre	MmolCHO/100g
24 heures	0,1M	4,5	25°C	17,7	49,1
16 heures	0,1M	4,5	25°C	17,7	49,1
7 heures	0,1M	4,5	25°C	16,5	45,8
3 heures	0,1M	4,5	25°C	7,5	20,8

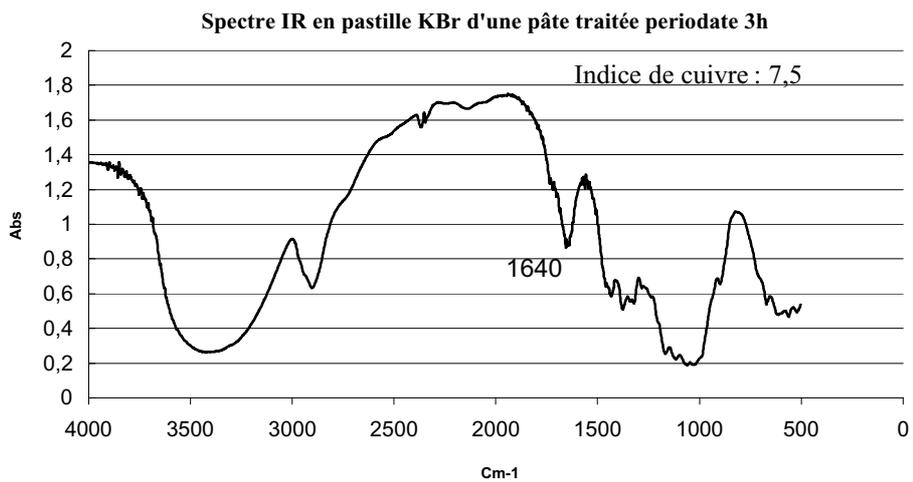
Tableau 28 Influence du temps de traitement sur l'oxydation au periodate de sodium de la cellulose

Il apparaît que, dans les conditions imposées, l'essentiel de la fonctionnalisation se fait au cours des 7 premières heures, avec un effet de nivellement au bout de 16h. En effet, l'indice de cuivre le plus important mesuré est de 17,7 ce qui correspond à 50 mmolCHO/100 g_{pâte}. Le taux de fonctions oxydées par le traitement est de 5 mmol, pour 10 g de pâte, or 0,1 moles de periodate sont présentes dans le milieu donc la totalité du réactif n'a été consommé. Il faut souligner cependant que la cellulose est constituée de parties amorphes et cristallines et qu'il existe des différences de réactivité de chacune de ces zones.

Même si la précision de l'indice de cuivre n'est que de 10%¹³³, cette analyse permet de suivre les évolutions au point de vue chimique. La spectroscopie infrarouge ne permet pas dans tous les cas de discriminer ces fonctions.

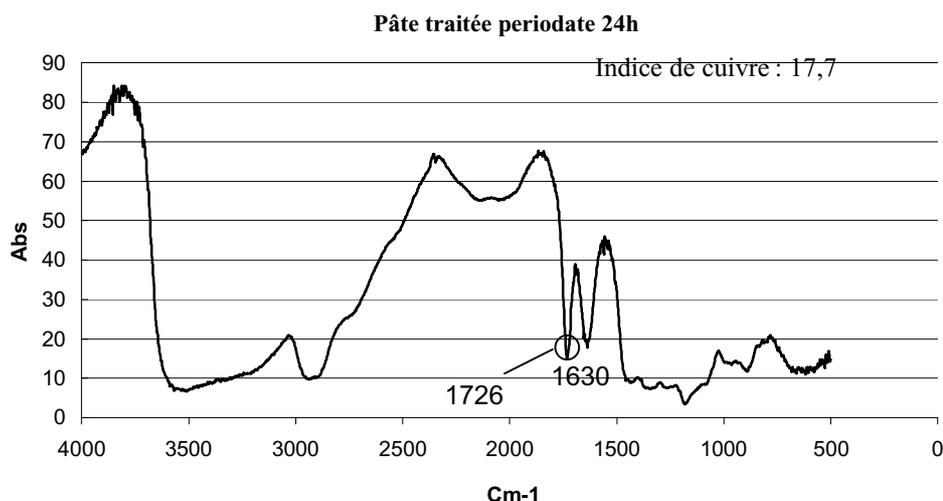


graphique 29 Spectre IR en pastille KBr d'une pâte bisulfite sans traitement



graphique 30 Spectre IR en pastille KBr d'une pâte traitée periodate de sodium 3h

Les deux spectres IR (graphique 29),(graphique 30) ne mettent en évidence aucun changement notable au point de vue chimique. Pourtant, l'analyse révèle que la pâte traitée pendant 3h au periodate de sodium possède un indice de cuivre de 7.5. Le taux de fonctions aldéhyde est presque 8 fois plus élevé qu'une pâte non traitée.



graphique 31 Spectre IR en pastille KBr d'une pâte traitée periodate de sodium 24h

Dans le cas d'une pâte très oxydée qui possède un indice de cuivre de 17,7, la spectrométrie infrarouge renseigne sur la présence de fonctions C=O par l'apparition du pic à 1730 cm^{-1} . Ce résultat montre que la détermination de fonctions par spectrométrie IR ne renseigne que dans les cas où la pâte a subi un traitement relativement important. Cela renforce l'intérêt que porte l'utilisation du dosage à l'indice de cuivre.

(2) Rôle de la température

Généralement, la cinétique d'une réaction dépend fortement de la température. La littérature ¹³⁴ montre que cette réaction se réalise dans des conditions optimales de 60°C .

Pour obtenir un indice de cuivre de 17,7 sur la pâte, il est nécessaire de la traiter pendant 24 heures à 25°C . En revanche, le traitement ne demande qu'une heure pour arriver au même résultat à 60°C (Tableau 29).

Temps de réaction	Concentration	pH	Température	Indice de cuivre	Mmol CHO /100g
24 heures	0,1M	4,5	25°C	17,7	49,1
1 heure	0,1M	4,5	60°C	17,7	49,1

Tableau 29 Influence de la température sur l'oxydation au periodate de sodium de la cellulose

La finalité du projet s'inscrivant dans une recherche d'amélioration des propriétés hydrophiles du fluff par réticulation intra-fibres, le meilleur compromis entre fonctionnalisation élevée de la pâte et conservation des propriétés fibreuses (Souplesse du réseau, possibilité d'individualiser les fibres) doit être recherché.

Ces deux essais réalisés en parallèles conduisent à des caractéristiques totalement différentes. En fait, dans les deux cas présentés, les pâtes traitées perdent complètement leurs

caractéristiques fibreuses au séchage. Le réseau se rigidifie, de telle sorte qu'il est impossible de procéder à une étape de défibrage à sec.

Pour la suite des travaux de recherche, la température a été fixée à 60°C avec des temps de traitement plus courts. Différents essais ont permis d'évaluer le temps optimal de traitement à 60°C afin de conserver une qualité de pâte acceptable.

Temps de réaction	Concentration	pH	Température	Indice de cuivre	Mmol CHO/100g	Aspect général de la pâte
1 heure	0,1M	4,5	60°C	17,7	49,1	Mauvaise
30 minutes	0,1M	4,5	60°C	14	38,9	Mauvaise
15 minutes	0,1M	4,5	60°C	10	27,8	Moyenne
5 minutes	0,1M	4,5	60°C	8,5	23,6	bonne

Tableau 30 Incidence du temps de traitement à 60°C sur la qualité de pâte finale

Ces résultats montrent que de meilleurs résultats sont obtenus à 60°C. Néanmoins l'aspect général des pâtes se dégradait après 15 minutes de traitement, le meilleur compromis pour la suite des travaux de recherche est un temps fixé à 5 min à 60°C.

(3) Rôle du pH

Des travaux de recherche montrent que la réactivité de nombreuses espèces oxydantes dépendent du pH du milieu.^{135, 136} Cette tendance est largement confirmée par les résultats suivants (Tableau 31) :

pH	Indice de cuivre	meqCHO/100 g
4,5	8,5	23,6 meqCHO/100 g
2	14	39 meqCHO/100 g
11,3	1,3	3,6 meqCHO/100 g

Tableau 31 Influence du pH sur l'oxydation au périodate de sodium de la cellulose

Ces essais mettent en avant un point essentiel qui montre qu'à pH basique l'oxydation n'a pas lieu. En effet, en milieu basique, il y a formation d'un intermédiaire réactionnel (Figure 55) doublement chargé qui ne permet pas le mécanisme concerté.

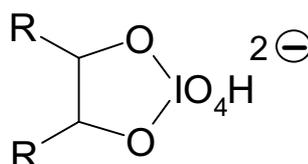


Figure 55 Intermédiaire réactionnel formé en milieu basique lors de l'oxydation de la cellulose par le périodate

La valeur acide de 4,5 est celle obtenue pour une solution à 0,1M de periodate de sodium sans ajustement de pH. En revanche, le taux de fonctions aldéhyde est très important pour ce même traitement en milieu acide. Cela laisse supposer que l'oxydation s'est opérée dans les meilleures conditions. Cependant il est connu qu'en milieu acide les chaînes cellulosiques se dépolymérisent via un mécanisme d'hydrolyse acide (Figure 56).¹³⁷

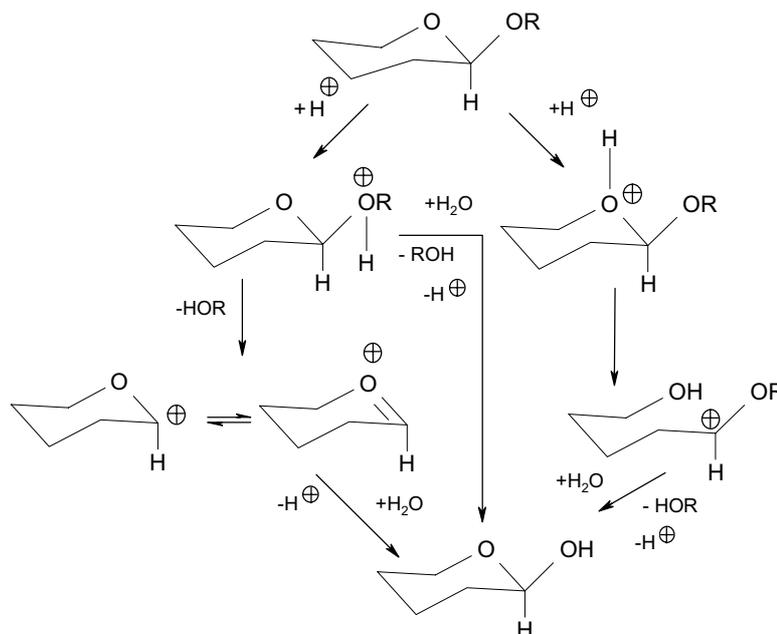


Figure 56 Mécanisme de dépolymérisation de la cellulose en milieu acide

Cette hypothèse peut être confirmée par un examen des viscosités de pâtes traitées.

(4) Evolution des viscosités

Le traitement au periodate de sodium, en milieu acide, influe sur le degré de polymérisation final des pâtes. Des réactions parasites, principalement des dépolymérisations, sont responsables de cette dégradation. III.B.1.a)(3)

L'estimation du degré de polymérisation moyen des chaînes se réalise via une solubilisation de la cellulose et une mesure de viscosité de la solution résultante. Le réactif généralement utilisé est la Cupri-Ethylène-Diamine qui possède la particularité de se fixer sur les groupes hydroxyles de la cellulose par chélation (Figure 57).

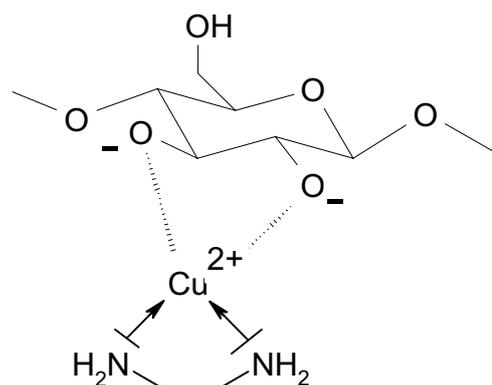


Figure 57 Chélation de la cellulose par la Curpi-éthylène-diamine

Dans le cas présent, les celluloses modifiées sont relativement riches en fonctions aldéhyde. Le comportement des oxy-celluloses face à la Cupri-Ethylène-Diamine est différent de celui de la cellulose pure. Pour s'affranchir de ce problème, il est nécessaire de procéder à une étape de réduction au NaBH_4 avant la solubilisation de la cellulose.

Echantillon	IVL
Pâte HDP	1130
Periodate pH-4.5	610
Periodate pH-2	550

Tableau 32 Evolution des viscosités des pâtes oxydées au periodate de sodium

Les résultats (Tableau 32) montrent que le traitement oxydant au periodate de sodium induit une diminution de la viscosité des pâtes. Le phénomène s'accroît en milieu acide. Cette diminution n'est pas surprenante sachant que les oxycelluloses sont très sensibles aux modifications de pH. A pH=2 la dépolymérisation rentre en compétition avec la fonctionnalisation. Néanmoins, cette valeur de pH est retenue pour la suite des travaux de recherche car, dans ces conditions, le taux de transformation est relativement important.

(5) Influence de la cristallinité

La cellulose est un polymère dont l'organisation des chaînes peut adopter plusieurs structures ¹³⁸. Il existe au sein même du réseau des zones amorphes et cristallines dont l'accessibilité peut être variable. Toutes les réactions d'oxydation présentées s'opèrent dans des milieux hétérogènes. Les espèces actives, généralement en solution, réagissent sur des matrices solides que constituent les fibres cellulosiques. Il a été démontré à plusieurs reprises que le taux de cristallinité des pâtes joue un rôle très important dans le taux de transformation final d'une réaction. ^{138, 139}. La mercerisation est un procédé alcalin qui permet de diminuer de

façon significative le taux de cristallinité des pâtes ¹⁴⁰, ¹⁴¹ tout en changeant l'arrangement des chaînes entre elles. Le passage de la forme cellulose I à Cellulose II permet de changer l'orientation des chaînes entre elles de manière parallèle à anti parallèle.¹³⁸.

Il est alors intéressant d'examiner le comportement de pâtes mercerisées avec l'oxydation au periodate de sodium. Les essais d'oxydation se sont réalisés sur des pâtes mercerisées à 18% de soude (Tableau 33).

Mercerisation	NaIO₄	Indice de cuivre	Mmol CHO/100g
NON	OUI	8,5	23,6
OUI	OUI	17,1	47,5
OUI	NON	1,1	3

Tableau 33 Oxydation au periodate de sodium (Solution 0,1M, pH=2, 60°C, 5min) sur des pâtes mercerisées

Le changement de structure des chaînes cellulosiques se traduit par une augmentation de l'indice de cuivre après traitement. En fait, la mercerisation de la pâte induit une meilleure accessibilité des sites réactionnels. Ce qui permet, dans le cas présent, de doubler la valeur de l'indice de cuivre après traitement. Cependant le procédé provoque une chute de viscosité des pâtes.

Echantillon	IVL
Periodate pH-2	550
Mercerisation +Periodate pH-2	214
Mercerisation	355

Tableau 34 Evolution des viscosités des pâtes oxydées mercerisées

Les gains observés au niveau de la fonctionnalisation s'expliquent d'une part, par une meilleure accessibilité des sites réactionnels mais aussi, par une forte dépolymérisation des chaînes cellulosiques. Etant donné que ces polymères se terminent par des extrémités réductrices, la valeur de l'indice de cuivre est d'autant plus augmentée.

b) Caractéristiques physico-chimiques des pâtes défibrées à sec

(1) Energie de défibrage

Les essais présents mettent en avant une fonctionnalisation de la cellulose de manière significative. Cependant, l'une des justifications des travaux menés est le comportement et l'évolution des propriétés physico chimiques des pâtes défibrées à sec.

L'augmentation du nombre de fonctions aldéhyde présentes dans le réseau induit inévitablement la diminution des fonctions hydroxyles libres. Cela entraîne la diminution du nombre des liaisons hydrogène qui assurent le maintien des fibres entre elles.

Des mesures de défibrage au défibreur à marteaux (KAMAS) ont été effectuées sur deux échantillons distincts afin de mettre en évidence ces différences (Tableau 35). Le premier concerne de la pâte ayant subi aucun traitement et le second est la même pâte ayant subi un traitement oxydant au periodate de sodium. L'oxydation s'est réalisée dans les conditions les mieux appropriées, à savoir une consistance de 1%, solution à 0,1M de periodate de sodium et à pH=2. La réaction s'est déroulée pendant 5 minutes à 60°C

Echantillon	Energie	Taux de matons	Taux de fines
Référence	100 KJ/Kg	5%	14%
Period.pH-2	37 KJ/Kg	1,8%	12,5%

Tableau 35 Energies de défibrage de pâtes oxydées au periodate de sodium

L'énergie de défibrage demandée dans le cas d'une pâte oxydée est environ un tiers moins importante que dans le cas d'une pâte de référence. La diminution de liaisons hydrogène induit une diminution de la tenue de nappe, ce qui se traduit par une meilleure habilité au défibrage à sec. Cette facilité au défibrage se traduit immédiatement par une proportion de pâte non défibrée moins importante (Taux de matons). Le traitement ne semble pas trop fragiliser les fibres, le nombre de fibres coupées demeurerait constant (Taux de fines).

(2) Etude morphologique des fibres

Une fois défibrées à sec, les fibres sont individualisées entre elles. Après une mise en suspension les fibres sont caractérisées au MORFI-LAB (Tableau 36).

	Courbure %	Longueur pondérée moyenne mm	Largeur μm
Référence	15,2	2,313	37,4
Périodate pH-2	20,1	1,883	36,9

Tableau 36 Morphologie des fibres oxydées au periodate de sodium

Ces résultats montrent que le traitement oxydant augmente la tortuosité des fibres. L'oxydation au periodate de sodium de la cellulose provoque un gain de 25% de la courbure des fibres. Au niveau moléculaire la réaction avec le periodate de sodium provoque une rupture des liaisons carbone-carbone en C2-C3, ce qui augmente le degré de liberté des

chaînes de polymère. Cette mobilité se manifeste par un accroissement de la tortuosité à l'état macroscopique.

La longueur moyenne subit aussi une diminution après traitement, ce qui est en accord avec les mesures de viscosité précédentes.

Les photographies prises au microscope électronique à balayage confirment ces considérations (Tableau 37).

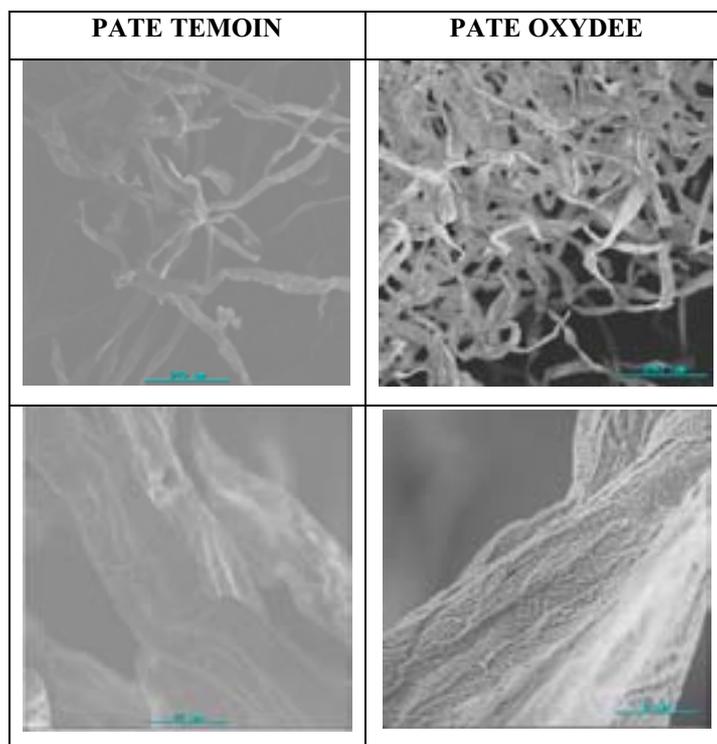


Tableau 37 Photographies de microscopie électronique de fibres oxydées au NaIO_4 et de fibres non traités

La tortuosité observée par les statistiques rendues par le MORFI-LAB sont confirmées par les observations données par la microscopie électronique. De plus, un grossissement plus important renseigne sur l'état de surface des fibres. Après traitement, la surface donne un aspect de fibrillation, signe du traitement oxydant relativement important.

2. Combinaison avec un traitement au peroxyde d'hydrogène

a) Essais préliminaires

La phase de réticulation nécessite une fonctionnalisation des fonctions hydroxyles de la cellulose en fonctions acide carboxylique. Après le traitement au periodate de sodium, une seconde oxydation est réalisée afin de transformer les fonctions aldéhyde, en fonctions acide carboxylique.

Le choix de l'oxydant s'est porté sur le peroxyde d'hydrogène, réactif largement utilisé par l'industrie lors des stades de blanchiment des pâtes.

Une solution de H₂O₂ de concentration de 0,5% à 5% (Les pourcentages sont exprimés en quantité de peroxyde par rapport à la quantité de pâte sèche à traiter) et de pH=10, est utilisé comme solution oxydante de la pâte. Le mélange d'une consistance de 10%, est placé dans un sac étanche et est porté à 80°C pendant 90 minutes.

Les essais se sont réalisés sur un lot de pâtes traitées au periodate de sodium (pH=4,5 ; T=60° ;t=5 min). La valeur de l'indice de cuivre est de 8,5. (Tableau 38):

Traitement peroxyde	Consommation peroxyde	Indice de cuivre	Taux de carbonyles meqCHO/100g	Taux de carboxyles meqCOOH/100g
0%		8,5	23,6	3
0,5%	100%	6,32	17,5	3,3
1%	100%	5,11	15	3,8
2%	100%	6,34	18,6	3,7
5%	100%	3,23	9,5	4

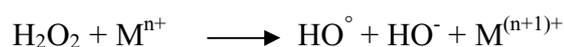
Tableau 38 Evolution de la fonctionnalisation après traitement au H₂O₂ après oxydation au periodate de sodium

Les résultats montrent que le deuxième traitement ne provoque qu'une évolution très sensible des fonctions aldéhyde initialement présentes. Seule une diminution de l'indice de cuivre est observée mais le nombre de fonctions acide carboxylique reste constant. Cependant, la totalité du peroxyde d'hydrogène est décomposée. Ce phénomène est souvent observé en présence de métaux de transition. Des essais, en présence de séquestrants du type EDTA, sont menés afin de limiter cette décomposition.

b) Rôle de l'EDTA

Lors des processus de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, un additif dit « Séquestrant » est introduit afin de limiter la décomposition du H₂O₂.

En milieu alcalin le peroxyde se décompose pour former des radicaux hydroxyle selon la réaction suivante: ¹⁴²:



De plus, ce radical est responsable de la dépolymérisation de la cellulose par réaction de β-élimination.

Le peroxyde d'hydrogène intervient aussi sur les groupes carbonyle pour donner des peroxydes organiques lesquels, sous l'effet de la température et de cations métalliques, se décomposent selon la réaction suivante :



Et



L'EDTA (Figure 58) par chélation, complexe les ions métalliques ce qui permet une action sélective du peroxyde en tant qu'oxydant.

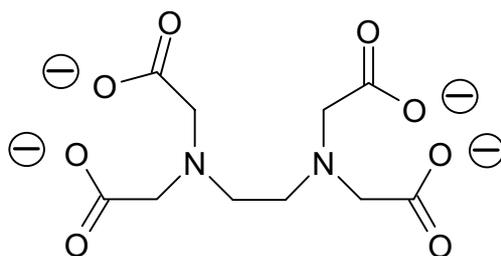


Figure 58 Structure de l'EDTA

Traitement peroxyde	Consommation peroxyde	Indice de cuivre	Taux de carbonyles meqCHO/100g	Taux de carboxyles meqCOOH/100g
0%		7,34	21,6	2,5
5%	72%	9,31	27,4	3,2
EDTA+5%	27%	8,52	25	3,1

Tableau 39 Rôle de l'EDTA dans l'oxydation au peroxyde d'hydrogène

Les résultats montrent que H_2O_2 n'est pas un bon réactif pour ce type de fonctionnalisation. Même en limitant sa décomposition, le peroxyde d'hydrogène n'oxyde pas les fonctions aldéhyde de la chaîne cellulosique en fonctions acide carboxylique.

c) Cas particulier : Gel de cellulose

Des expériences similaires à celles présentées au paragraphe précédent ont été réalisées dans des conditions plus extrêmes.

La pâte a été traitée au periodate de sodium afin d'obtenir un taux de fonctionnalisation relativement élevé (Tableau 40).

Temps de réaction	pH	Concentration	Température	Indice de cuivre	Taux de carbonyles
3 heures	2	0.1M	60°C	37	102,5 meqCHO/100 g

Tableau 40 Traitement au periodate de sodium à pH=2, 60°C, 3 heures

En fin de traitement, la pâte est lavée et il apparaît que la cellulose conserve son état fibreux en suspension.

Une solution à 6% de peroxyde d'hydrogène de pH=10 est préparée. Lors de la mise en suspension des fibres dans cette solution, celles ci changent d'aspect instantanément. Après centrifugation un gel translucide est récupéré.

L'expérience a été répétée et montre que, dans ce cas précis, la fonctionnalisation a bien eu lieu. Dans ces conditions, la pâte s'est transformée en hydrogel. La particularité de nombreux hydrogels est un très fort degré de substitution par des fonctions acide carboxylique, tels les poly acide acryliques (SAP). Pour des raisons de temps et d'objectifs, les recherches n'ont pas été poursuivies dans cette voie.

Ce cas particulier permet de ne pas exclure totalement le peroxyde d'hydrogène pour la transformation des fonctions aldéhyde en fonction acide carboxylique. Cependant, les pâtes retenues pour la fonctionnalisation de la cellulose, possèdent des degrés de substitution modérés. Et les essais réalisés montrent que cette approche ne donne pas satisfaction.

Donc, une approche similaire à été abordée avec l'utilisation du chlorite de sodium.

3. Oxydation des fonctions aldéhyde au chlorite de sodium/Peroxyde d'hydrogène

L'objectif des ces essais est similaire à celui présenté précédemment, notamment le passage de fonctions aldéhydes cellulosiques en fonctions acide carboxylique (Figure 8). Le choix de ces réactifs à été motivé par leur sélectivité et leur utilisation lors de réactions en synthèse organique.¹⁴³ (Figure 59)

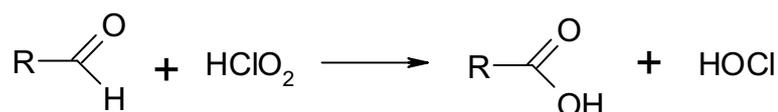


Figure 59 Oxydation des aldéhydes par le chlorite

La réaction produit de l'hypochlorite de sodium qui possède un pouvoir oxydant plus important que le chlorite de sodium. L'hypochlorite est responsable de réactions parasites qui

conduisent à une dégradation de la cellulose et de la formation d'espèces chlorées, notamment (Figure 60):

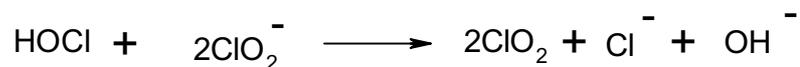


Figure 60 Réaction entre le chlorite et l'hypochlorite

La formation d'hypochlorite peut être évitée par la présence de peroxyde d'hydrogène qui joue le rôle de piègeur (Figure 61).



Figure 61 Réaction entre l'hypochlorite et le peroxyde d'hydrogène

Cependant il est important de travailler en milieu légèrement acide afin d'éviter la réaction de réduction suivante : (Figure 62)



Figure 62 Réduction du chlorite en hypochlorite en présence de peroxyde d'hydrogène

De plus, la réaction se faisant en milieu légèrement acide, cela permet l'élimination du bioxyde de chlore, formé par réactions parasites, par réduction en chlorite. (Figure 63)

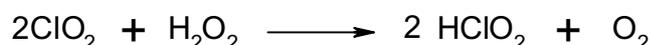


Figure 63 Réduction du bioxyde de chlore en chlorite

La pâte est mise en suspension pour former un mélange à 1% de consistance puis un ajout stœchiométrique de H_2O_2 et de NaOCl_2 est effectué (Une mole de CHO pour une mole $\text{NaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). La réaction d'oxydation s'effectue sur une durée d'environ 8 à 12 heures, et le pH est régulé à 5.

Les premiers essais ont été réalisés sur une pâte traitée au periodate de sodium à $\text{pH}=4.5$, l'indice de cuivre de cet échantillon est évalué à 9,1 (Tableau 41).

Traitement chlorite	Indice de cuivre	Taux de carbonyles	Taux de carboxyles
NON	9,1	27 meqCHO/100 g	3 meqCOOH/100 g
OUI	2,9	9 meqCHO/100 g	16 meqCOOH/100 g

Tableau 41 Oxydation au chlorite de sodium sur une pâte traitée au periodate de sodium à $\text{pH}=4.5$

Ces premiers résultats montrent que la transformation des fonctions aldéhyde en acide carboxylique a eu lieu. L'oxydation n'est pas totale, mais près de 2/3 des fonctions sont transformées.

Les mêmes conditions d'oxydation ont été appliquées sur un lot de pâte préalablement oxydé au periodate de sodium à pH=2 (Tableau 42). La pâte mise en suspension possède, au départ, un taux de fonctionnalisation plus élevé que dans le cas précédent. L'indice de cuivre est évalué à 13,4 ce qui implique un ajout de chlorite de sodium et de peroxyde d'hydrogène plus important que dans le cas précédent.

Traitement chlorite	Indice de cuivre	Taux de carbonyles	Taux de carboxyles
NON	13,4	40 meqCHO/100 g	3 meqCOOH/100 g
OUI	3,3	10 meqCHO/100 g	31 meqCOOH/100 g

Tableau 42 Oxydation au chlorite de sodium sur une pâte traitée au periodate de sodium à pH=2

La conversion des fonctions est améliorée, en effet, 3/4 des fonctions présentes ont été oxydées. Cependant, la pâte se rigidifie considérablement au séchage. Cela montre une nouvelle fois que dans le cas d'un traitement oxydant trop important la rigidité du réseau est inévitable.

a) Evolution des viscosités

Afin de mieux voir comment les différents traitements oxydants influent sur le degré de polymérisation moyen des pâtes, les viscosités ont été mesurées à ces différents stades (Tableau 43). Tous les échantillons concernés ont subi un traitement réducteur au NaBH₄.

Echantillon	IVL
Pâte de référence	1130
Périodate pH=2	550
Périodate pH=2 + Chlorite/H ₂ O ₂	470
Périodate pH=4,5	610
Périodate pH=4,5 + Chlorite/H ₂ O ₂	530

Tableau 43 Evolution des viscosités au cours des différents traitements oxydants

Les résultats montrent que les différents traitements provoquent une dépolymérisation progressive de la cellulose. En revanche, les oxy-celluloses sont relativement stables lors du dernier traitement au chlorite de sodium. La perte de viscosité n'est d'environ que de 100 points, ce qui correspond à la diminution observée lors de processus de blanchiment de pâtes.

b) Traitement thermique

L'étape finale de modification du produit est la réticulation intra-fibres. A la fin du processus d'oxydation, la pâte est mise en feuille puis séchée sous atmosphère climatisée. Le réactif, NaH_2PO_4 , usuellement utilisé pour ce type de réaction est ajouté à la pâte par imprégnation et séchage. Après une opération de défibrage à sec, le fluff est introduit dans un canon à air chaud pulsé, puis laissé en rotation à une température de 160°C pendant 10 minutes.

La réticulation à l'acide citrique se réalise à 180°C mais dans le cas présent, la cellulose est relativement riche en fonctions acide carboxylique et une température trop élevée risquerait de provoquer une décarboxylation et non une estérification. Les fonctions aldéhyde et acide carboxylique ont été mesurées avant et après traitement thermique (Tableau 44).

Les expériences se sont déroulées (Tableau 44) sur un lot de pâte préalablement oxydé. Le traitement d'oxydation est celui où les meilleurs résultats concernant la fonctionnalisation ont été observés, notamment un premier traitement au periodate de sodium ($T=60^\circ\text{C}$, $t=5$ min, $\text{pH}=2$) et le deuxième au chlorite/ H_2O_2 (T =Température ambiante, $t=16$ h, $\text{pH}=5$).

	Taux de carbonyles meqCHO/100g	Taux de carboxyles meqCOOH/100g
Avant traitement thermique	9.7	50
Après traitement thermique	10	45

Tableau 44 Evolution de la fonctionnalité des pâtes oxydées après traitement thermique

Le choc thermique ne provoque qu'une évolution relativement faible des fonctions présentes, puisque 10% des fonctions acide carboxylique ont disparu. La pâte, après choc thermique, conserve son caractère acide par son taux de fonctions acide carboxylique 15 fois supérieur à celui d'une pâte n'ayant vu aucun traitement. L'ouverture du cycle en C2-C3 provoqué par l'oxydation au periodate de sodium induit une proximité des fonctions créées, et lorsque celles ci sont des acide carboxylique, il peut se former sous l'action d'un choc thermique, une fonction anhydride d'acide. Ce phénomène est observé lors de la réticulation à l'acide citrique. Cette hypothèse peut justifier les résultats présents.

c) Caractéristiques physico-chimiques des pâtes défibrées à sec

(1) Energie de défibrage

Différents échantillons ont été mis en feuille à la formette « Noble Wood » avec un grammage de 900 g/m² et défibrés au KAMAS.

Echantillon	Energie	Taux de matons	Taux de fines	Rendement de défibrage
Référence	100 KJ/Kg	5%	14%	81%
Periodate ,pH-2	37 KJ/Kg	1,8%	12,5%	85.7
Periodate,pH-2+ Chlorite	117 KJ/Kg	35%	8%	57%

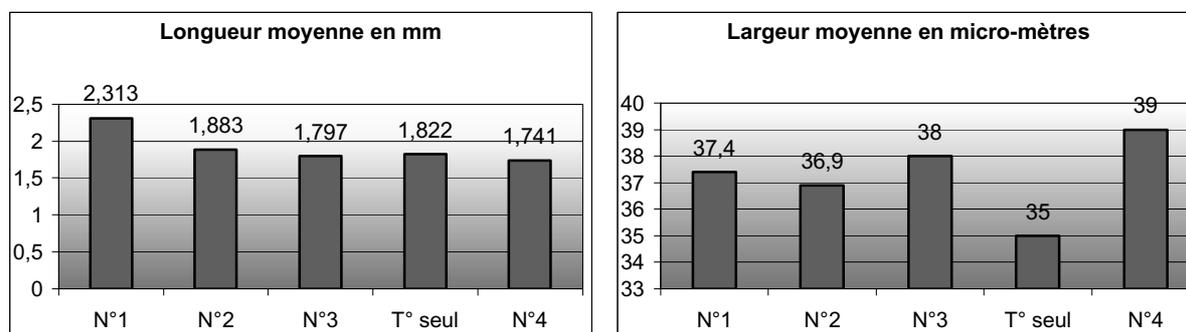
Tableau 45 Energies de défibrage de pâtes oxydées aux différents stades d'oxydation

La première remarque concernant cette étude, est le fait que la présence de fonctions acide carboxylique renforce considérablement la cohésion du réseau fibreux. Ce phénomène a pour conséquence directe de réduire le rendement de défibrage.

Néanmoins, la détermination seule du taux de fonctionnalisation ne peut rendre compte des caractéristiques physiques des pâtes. L'étude morphologique des fibres est plus appropriée à la compréhension du comportement mécanique des pâtes traitées.

(2) Etude morphologique des fibres

Les fibres, à chaque étape de modification, ont été caractérisées au MORPHI-LAB. Avec L'échantillon N°1 : Pâte de référence, l'échantillon N°2 : Pâte traitée au periodate (pH=2, t=5min, T=60°C), l'échantillon N°3 : Pâte N°2 + Traitement au chlorite/H₂O₂, l'échantillon N°4 : Pâte N°3 + Traitement thermique (160°C, t=10 min).

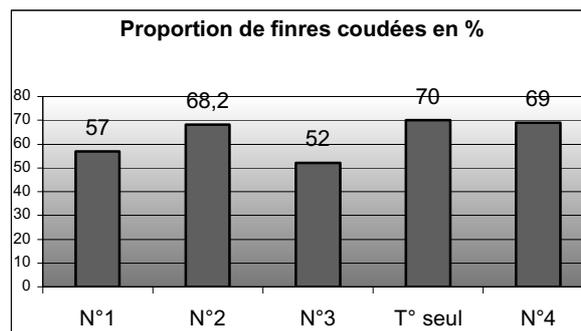


graphique 32 Evolution de la longueur moyenne des fibres avec les différentes étapes de traitement

graphique 33 Evolution de la largeur moyenne en μm des fibres avec les différentes étapes de traitement

La tendance observée lors des analyses des viscosités se retrouve dans l'étude de la morphologie. La longueur moyenne (graphique 32) diminue avec le nombre de traitement, principalement sur la première oxydation au periodate de sodium.

En revanche, la largeur moyenne (graphique 33) ne subit pas la même progression que la longueur moyenne. Une légère diminution est observée au cours de la première étape d'oxydation. Néanmoins, la largeur moyenne augmente progressivement avec les deux dernières étapes de traitement. La présence de fonctions acide carboxylique accentue le gonflement des fibres en suspension, ce qui se traduit pas le gain observé.



graphique 34 Evolution de la proportion de fibres coudées avec les différentes étapes de traitement

Concernant la rigidité des fibres, la première oxydation au periodate est significative (graphique 34). La proportion de fibres coudées est 10% plus importante que dans une pâte de référence. La diminution des groupes hydroxyle combinée à l'ouverture des cycles, accentue la mobilité des chaînes ce qui se traduit par une déformation des fibres. En revanche, l'oxydation des fonctions aldéhyde en fonctions acide carboxylique tend à rigidifier les fibres, le traitement provoque une augmentation de 15% du nombre moyen de fibres coudées. De plus, après la deuxième étape d'oxydation, les fibres qui possèdent des irrégularités sont plus rigides. Le nombre de coudes par fibres coudées passe 2,54 à 1,7 avec l'oxydation des fonctions aldéhyde en acide carboxylique.

Dans le cas de la réticulation intrafibres à l'acide citrique, la présence de liaisons covalentes qui pontent les fibres provoque une augmentation du « *Curl Value* ».

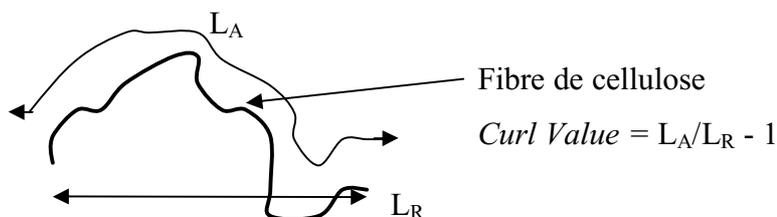
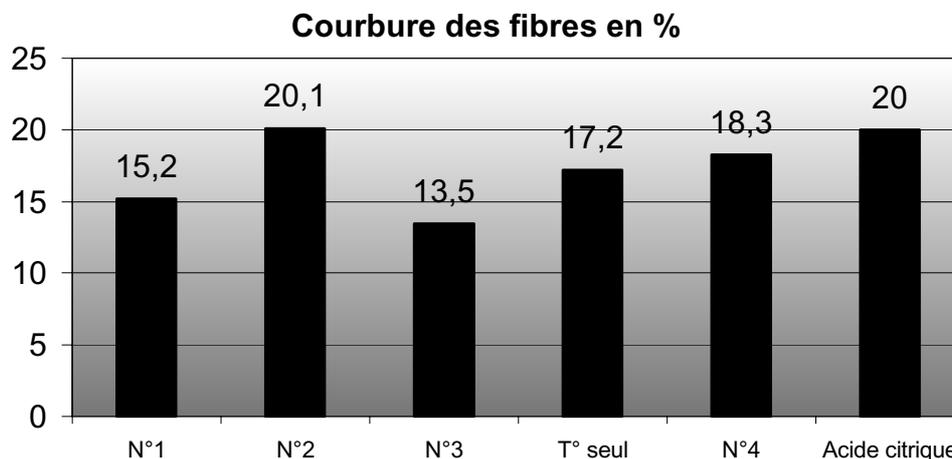


Figure 64 Détermination du « *Curl value* »

L'appareillage utilisé permet de calculer directement cette valeur moyenne pour chaque type d'échantillon. Le terme « *Curly fiber* » est le nom commercial des fibres réticulées à l'acide citrique ce qui traduit une tortuosité accrue. Dans le cas présent, la valeur des différentes courbures après chaque traitement est comparée directement avec celle des fibres commerciales (graphique 35).



graphique 35 Evolution de la courbure moyenne des fibres avec les différentes étapes de traitement

La courbure moyenne suit les mêmes évolutions que celles des fibres coudées. Après le traitement thermique, la valeur de la courbure moyenne tend vers celle des fibres réticulées à l'acide citrique. Le traitement thermique seul donne de la courbure aux fibres. En revanche, la présence de fonctions acide carboxylique tend à la diminuer. Mais la succession d'un traitement oxydant et d'un choc thermique induit une courbure supérieure. Cela tend à démontrer que la réticulation intra-fibres a bien eu lieu.

Ces études morphologiques mettent en valeur des caractéristiques macroscopiques qui tendent à démontrer que les traitements effectués suivent la tendance espérée.

Cependant, ces données ne renseignent en aucun cas sur les propriétés hydrophiles des pâtes concernées. La détermination du WRV des échantillons permet de renseigner sur le comportement global des fibres vis à vis de l'absorption d'eau.

(3) Détermination du WRV

Le WRV « Water Retention Value » est une donnée qui permet de renseigner sur les propriétés hydrophiles des réseaux fibreux. Le pouvoir de rétention d'eau, après centrifugation, est mesuré pour chaque type de pâte.

Les échantillons défibrés et oxydés après classage de matons sont traités thermiquement à 160°C pendant 10 minutes en présence de NaH₂PO₄. Après équilibrage en salle climatisée les différentes caractéristiques du fluff sont mesurées.

Tout d'abord, la détermination du WRV des pâtes, à chaque étape de modification, est entreprise afin de juger de leur comportement hydrophile (Tableau 46).

Echantillon	Mmol CHO/100g	Mmol CO ₂ H/100g	WRV
Référence	2,8	3	94,8
Periodate pH-2	40	3	59,2
Periodate pH-2+Chlorite/H ₂ O ₂	9,7	50	93,5
Periodate pH-2+Chlorite/H ₂ O ₂ +T=160°C	10	45	88,4
Référence + T=160°C	3	3	81,8
Periodate pH-2 + Réduction NaBH ₄	0,6	3	69,2

Tableau 46 Evolution du WRV des pâtes avec les différentes étapes de modification

La première oxydation au periodate de sodium provoque une diminution de 37% du WRV. Mais seule l'oxydation des fonctions hydroxyle en fonction aldéhyde n'est pas responsable de cette diminution. En effet, la réduction des aldéhydes provoque un gain du WRV de 14%, sans retrouver la valeur de la pâte de référence. L'ouverture des cycles sur la chaîne participe aussi à cette diminution.

Cette baisse est largement compensée par l'oxydation des fonctions aldéhyde en acide carboxylique. Le traitement thermique a pour effet de diminuer le WRV des pâtes, dans le cas présent, la diminution est de 13%. Cependant, le même choc thermique appliqué sur une pâte fonctionnalisée avec des fonctions acide carboxylique induit une réduction que de 5% du WRV. Donc, comparaison faite, le gain est réel sur la pâte fonctionnalisée puis traitée thermiquement. Ce qui peut amener une réponse supplémentaire sur le fait qu'il y a réticulation intrafibres.

La vérification de cette hypothèse est réalisable par la détermination des caractéristiques physiques des éprouvettes de pâtes. Notamment, les valeurs des bouffants humides et des capacités d'absorption renseignent sur la présence de fibres réticulées.

(4) Propriétés hydrophile et caractéristiques physiques des pâtes défibrées à sec

Les bouffants secs et humides, temps et capacité d'absorption sont mesurés afin de caractériser dans sa globalité le matériau (Tableau 47).

	Pâte de référence	Pâte de référence + Traitement thermique	Pâte oxydée (Periodate +Chlorite) + Traitement thermique	Pâte réticulée à l'acide citrique « <i>Curly fiber</i> »
BS	22	25	24.5	25
BH	9,5	9,5	12	13
TA	3,4	5,6	4,3	2,3
CA	10	9,7	12	12,9

Tableau 47 Evolution des caractéristiques du fluff

Le choc thermique sur les pâtes provoque une augmentation du bouffant sec. A haute température, les fibres se rigidifient ce qui provoque l'effet observé. En revanche, aucune liaison covalente n'est formée pendant le processus, ce qui explique que l'effet n'est pas conservé en milieu humide.

En comparant les fibres réticulées à l'acide citrique et celles ayant subi les différents traitements d'oxydation puis le choc thermique, les valeurs des caractéristiques principales suivent les mêmes évolutions.

Contrairement au WRV, il est intéressant de remarquer que les propriétés d'absorption du fluff sont accrues avec le traitement oxydant combiné au choc thermique. Les valeurs des bouffants sont augmentées notamment celle du bouffant humide ce qui signe une meilleure résistance mécanique à l'état humide. La cohésion à l'état humide est produit par la présence de liaisons de type covalente et dans ce cas présent cela est le cas. Il a été déterminé que 10 % des fonctions acide carboxylique créées disparaissent lors du choc thermique. La possibilité d'une décarboxylation est envisagée mais ce type de résultats tend à montrer qu'il y a eu estérification donc bien réticulation.

L'oxydation des alcools secondaires cellulosiques est une approche qui permet de réaliser un bio-polymère réactif. Les différents réactifs utilisés, periodate de sodium, chlorite de sodium, peroxyde d'hydrogène, permettent de réaliser cette étape mais cela n'est pas sans conséquence pour les chaînes cellulosiques. En effet, la dépolymérisation rentre en compétition avec la fonctionnalisation ce qui implique des diminutions de viscosités des pâtes. Cependant, les essais de réticulation intrafibres ont montré que le principe est réalisable et que les propriétés hydrophiles des fibres individualisées sont accrues.

L'oxydation des alcools primaires permettrait d'éviter l'ouverture des cycles ce qui limiterait la dégradation des chaînes.

C. Oxydation des alcools primaires

Les travaux de recherche concernant l'oxydation des alcools secondaires ont été réalisés dans un esprit d'efficacité et non de simplicité. Le procédé inclus deux étapes d'oxydation ce qui implique des étapes supplémentaires d'extraction, de lavage et d'analyse. Compte tenu des contraintes imposées, n'est disponible qu'un nombre limité d'espèces capables de réaliser l'oxydation ménagée de la cellulose jusqu'au stade acide carboxylique en milieu aqueux.

Depuis environ 15 ans ¹⁴⁴, ¹⁴⁵, des études se sont orientées sur l'utilisation de radicaux stables dans l'oxydation des alcools, plus précisément des hydrates de carbone. L'attention s'est portée sur les radicaux 1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine plus communément nommés TEMPO (Figure 65).

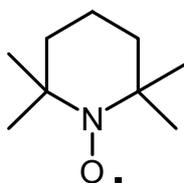


Figure 65 Radical TEMPO

Tous les procédés d'oxydation de la cellulose se faisant en milieu aqueux, l'utilisation de solvants organiques et de procédés de solubilisation de la cellulose sont proscris pour les modifications recherchées. Le TEMPO étant soluble dans de nombreux solvants organiques et relativement peu soluble dans l'eau, celui-ci est extrêmement volatil. Des espèces substituées ont été préférées ¹⁴⁶ afin de palier ces différents inconvénients. Le choix s'est porté sur le 4-Acétamido-TEMPO (Figure 66) qui possède une solubilité compatible avec les milieux aqueux.

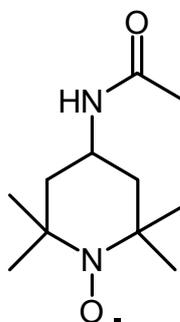


Figure 66 4-Acétamido-TEMPO

Dans un milieu oxydant, le radical nitrosyle est sous sa forme cationique, entité qui permet l'oxydation de l'alcool ¹⁴⁷ (Figure 67)

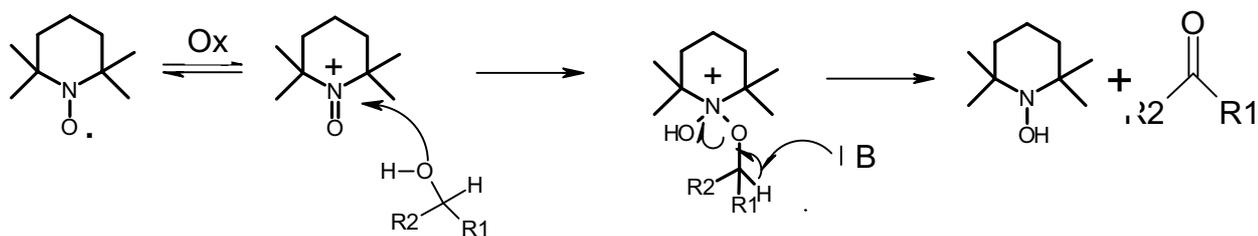


Figure 67 Mécanisme d'oxydation des alcools par le TEMPO

Le TEMPO peut être utilisé en quantité non stœchiométrique. En présence de co-oxydants, l'espèce active est régénérée *in situ* dans le milieu. (Figure 68).

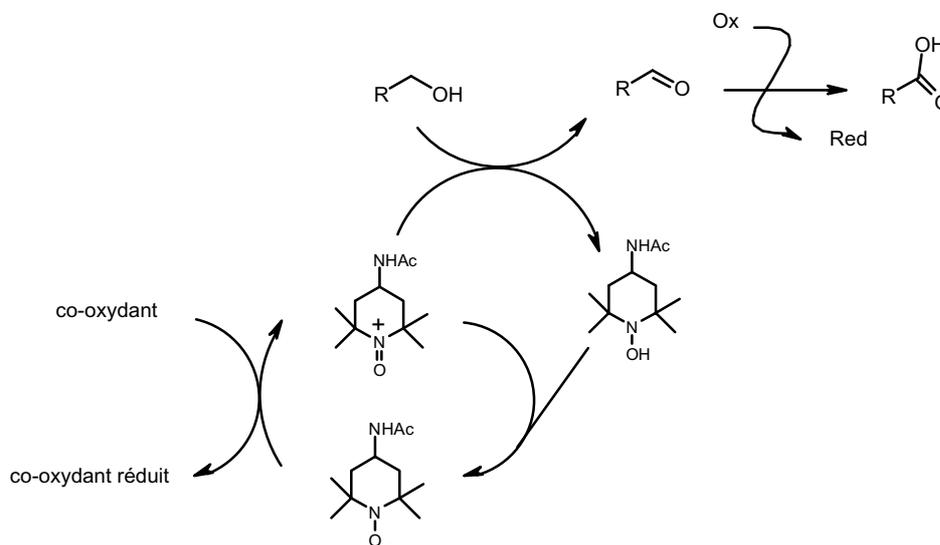


Figure 68 Mécanisme d'oxydation et de régénération du 4-Acétamido-TEMPO

En milieu aqueux alcalin, l'oxydation se poursuit jusqu'au stade de l'acide carboxylique. Divers systèmes de co-oxydants ont été testés afin de mettre en œuvre le processus de régénération.

L'utilisation de co-oxydants chimiques comme NaOCl, NaBr, est l'approche la plus utilisée et a suscité de nombreux travaux de recherche et notamment sur la cellulose ¹⁵⁰. Néanmoins, cette voie n'est pas unique, le radical peut être régénéré au moyen de systèmes électrochimiques ^{148, 149}. (Figure 69)

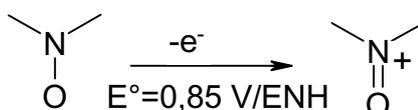


Figure 69 Régénération de l'espèce active cationique par électrochimie

1. Oxydation et régénération du catalyseur par voie chimique

Le 4-acétamido-TEMPO est introduit dans le milieu à raison de 1% molaire par rapport aux alcools primaires de la cellulose. La consistance est fixée à 1% et le couple oxydant/réducteur (NaOCl/NaBr) est introduit de manière stœchiométrique, à raison de 1 mol/mol d'alcool primaire. L'activité de l'entité radicalaire est très dépendante du pH et dans le cas du 4-acétamido-TEMPO, il est préférable de se placer dans la zone de pH=10¹⁵⁰. Avec l'avancement de la réaction, la cellulose devient de plus en plus acide par la présence de fonctions acide carboxylique. Il est donc très important de veiller à une régulation du pH tout au long du processus.

a) Influence du pH

Afin de mieux illustrer le problème, deux réactions ont été effectuées sur une durée de 16 heures selon des conditions expérimentales différentes (Tableau 48).

Conditions	pH	Taux de fonctions acides	DS
Stabilisation manuelle du pH	Départ 10 Final 8,5	9,3 meqCOOH/100g	0,05
Stabilisation automatique du pH	10	118 meqCOOH/100g	0,7

Tableau 48 Oxydation de la cellulose au TEMPO par voie chimique seule

La première remarque concerne la stabilisation du pH. En fait, lorsque celui-ci diminue, la fonctionnalisation de la cellulose est moindre. Dans le cas d'une stabilisation manuelle, le pH varie de manière significative au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. La valeur finale 8,5 de pH est obtenue au bout d'une nuit de réaction.

En revanche, lors de la mise en œuvre d'une stabilisation automatique du pH, le gain concernant la fonctionnalisation de la cellulose est de plus de 90%. Avec un DS de 0,7, plus de la moitié des sites potentiellement oxydables ont réagi. Il n'est pas sans rappeler que l'oxydation se fait sélectivement sur l'alcool primaire de la chaîne et qu'une fonctionnalisation totale tend vers un DS de 1.

b) Valorisation du produit

Il n'est pas surprenant que dans le cas de la pâte fortement oxydée (118 meqCOOH/100g), le réseau fibreux soit extrêmement rigide. Comme observée précédemment lors de l'oxydation au periodate, une trop forte substitution provoque une rigidité du réseau.

Dans ce cas présent, l'opération de défibrage à sec afin d'individualiser les fibres est impossible. Cependant, des essais ont été entrepris en présence d'additifs de défibrage du type ammonium quaternaire, mais donnent aucun résultat concluant.

Cependant la pâte oxydée peut être facilement remise en suspension et repulpée. Comme l'utilisation directe de la pâte comme produit d'absorption n'est pas possible, des mélanges de pâte ont été réalisés.

Chaque échantillon possède une masse de 10g avec des teneurs en pâte oxydée et de pâte n'ayant subi aucun traitement (Tableau 49):

Mélange	% de pâte oxydée	%de pâte de référence
1	0.5	99,5
2	1	99
3	2	98
4	5	95
5	10	90
6	20	80
7	30	70

Tableau 49 Proportions des différentes pâtes des mélanges HDP/HDP oxydée TEMPO

Après avoir pesé à sec des différentes proportions, les mélanges de pâte sont remis en suspension et défibrés au défibreur « Lhomargy ». Les échantillons de pâtes sont ensuite mis en feuille à la formette « Noble Wood » puis stabilisés en salle climatisée. Une fois équilibrées, les formettes sont défibrées à sec et le fluff résultant est exempt de fibres non individualisées par un passage au classeur de matons. Les différentes caractéristiques du fluff sont ensuite évaluées (Tableau 50).

	Pâte de référence	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7
BS cm ³ /g	22	22	22,5	22,5	22,5	22	21,5	22
BH cm ³ /g	9,5	10,5	10	10,5	10,5	10,5	10	10
TA Sec	3,4	4,2	3,9	4	3,8	3,5	3,2	3,1
CA g/g	10	10,5	10,5	10,5	10,6	10,5	10,3	10,4

Tableau 50 Mesure des bouffants sec et humide, temps et capacité d'absorption des mélange HDP/HDP oxydée TEMPO

Ces premières mesures montrent que dans ces conditions, la présence de pâte fortement substituée par des fonctions acide carboxylique, ne favorise en aucun cas l'absorption d'eau. Néanmoins les fonctions réactives présentes dans les fibres pourraient

servir comme agent de réticulation. Du NaH_2PO_4 est introduit dans le milieu par imprégnation et un traitement thermique de 160°C est appliqué sur chaque échantillon sur une durée de 10 minutes. Après stabilisation de 24 heures en salle climatisée, les différentes caractéristiques du fluff sont mesurées (Tableau 51).

	Pâte de référence	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7
BS cm^3/g	24	24	24,5	23,5	23,5	23	23	23
BH cm^3/g	12	11	11	11	11,5	11	11	11
TA Sec	3,7	3,8	4,5	4	3,9	4	3,8	3,3
CA g/g	11	11,2	11,2	11,2	11,3	11,1	11	10,9

Tableau 51 Mesure des bouffants sec et humide, temps et capacité d'absorption des mélange HDP/HDP oxydée TEMPO traités thermiquement 160°C , 10 min

Aucune évolution notable n'est perceptible. A ce stade d'avancement des travaux de recherche sur l'oxydation de la cellulose via l'espèce radicalaire TEMPO, aucune application n'est envisageable dans le domaine des produits d'hygiène jetables. Même si la fonctionnalisation est très prononcée, le comportement hydrophile des pâtes traitées exclu totalement leurs utilisations comme zone d'absorption dans les produits d'hygiène jetables.

Il a été montré que l'utilisation du TEMPO associé au système NaOCl/NaBr donne des résultats très satisfaisants au niveau de la fonctionnalisation. Il reste cependant le problème de la toxicité relative à ces produits, notamment l'utilisation de dérivés bromés est exclue dans l'industrie papetière. Le brevet SCA ¹⁵¹ mentionne la possibilité de ne pas utiliser le bromure mais au prix d'une quantité de chlorite très importante. Le TEMPO peut être aussi régénéré par des processus électrochimiques. Des travaux de recherche ont été effectués au laboratoire sur la délignification des pâtes kraft (Figure 70) ce qui confirme la faisabilité du procédé.

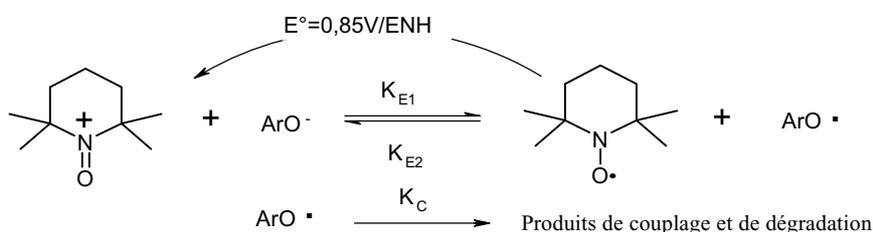


Figure 70 Effet catalytique du TEMPO

Les échanges électroniques nécessaires pour la régénération du radical peuvent être assurés non plus par des oxydants chimiques mais aussi par un flux continu de courant électrique.

2. Oxydation et régénération du catalyseur par voie électrochimique

Tout d'abord, l'intérêt principal de cette voie est la suppression totale des co-oxydants chimiques. Comme mentionnés précédemment, les problèmes de pollution et de toxicité peuvent être sérieusement diminués.

Pour bien comprendre le principe, il n'est pas sans rappeler le rôle d'un pont ionique (Schéma 16).

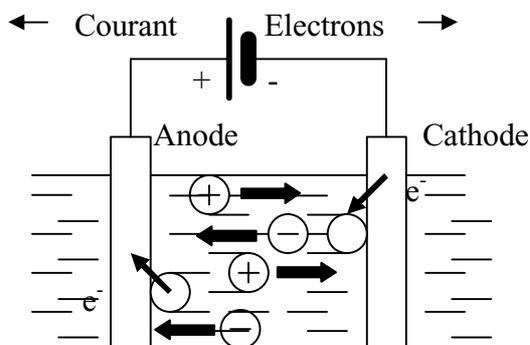
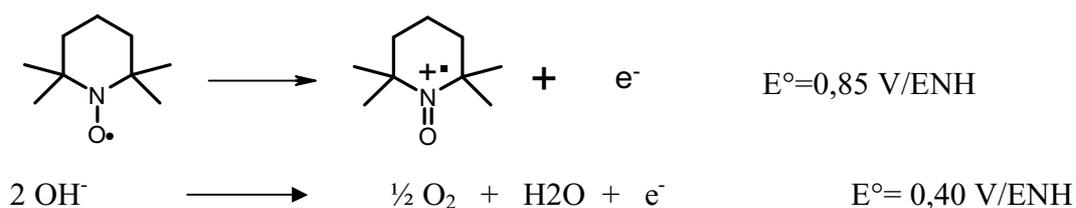


Schéma 16 Mécanisme de la conduction ionique

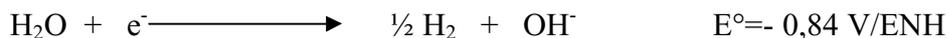
Le mécanisme de la conduction ionique n'est pas assuré par un déplacement d'électrons car, contrairement aux métaux, les solutions ioniques ne contiennent pas d'électrons « libres ». C'est une migration des ions, sous l'influence du champ électrique créé par la différence de potentiel entre les électrodes, qui assure le transport des charges. L'anode pôle positif est le siège de réactions d'oxydation et la cathode pôle négatif est le siège de réactions de réduction.

En milieu aqueux, l'électrolyse de l'eau est l'une des réactions associée à la régénération du radical.

Anode :



Cathode :



D'un point de vue plus pratique, le système se compose de deux parties, l'une se compose du réacteur préalablement équipé pour l'électrochimie et du générateur de courant continu (Schéma 17).

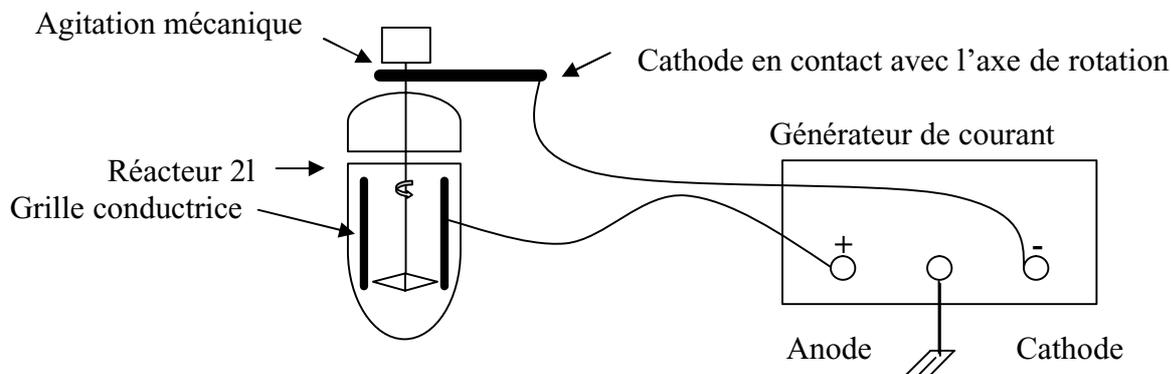


Schéma 17 Schéma du protocole d'électrochimie

Le réacteur est tapissé d'une grille conductrice qui offre une grande surface spécifique avec le milieu. L'anode, siège de l'oxydation, doit posséder une surface de contact importante avec le milieu réactionnel. Dans le cas présent, l'intensité imposée est de 500 mA et la tension résultante dépend de la conductivité du milieu. L'appareillage possède la caractéristique de niveler sa tension au maximum à 18V, donc le potentiostat ajuste la tension imposée en fonction de la résistance ohmique de la solution.

Il se pose cependant deux problèmes : dans un premier temps, le milieu doit posséder suffisamment d'espèces ioniques pour être conducteur. Ces espèces doivent assurer la conduction ionique sans intervenir dans le bilan réactionnel. Il existe des produits commerciaux du type perchlorate de lithium qui sont d'excellents sels de fond pour ce type de manipulation. Dans un deuxième temps, le pH de la solution doit se situer dans une zone compatible avec l'activité du TEMPO, dans le cas présent le pH doit être fixé à 10. Le protocole exclu totalement une régulation automatique du pH car la mise sous tension risque fortement de détruire l'électrode de mesure.

a) Influence des conditions expérimentales

Le perchlorate de lithium est couramment utilisé en électrochimie comme sel de fond. Ajouté en quantités réduites, il offre au milieu réactionnel une excellente conduction. Pour un litre de solution, 500 mg de perchlorate de lithium sont ajoutés au milieu afin d'imposer une intensité de 500 mA pour une tension délivrée de 4V. Le volume réactionnel de tous les essais est de un litre (Tableau 52).

N°	Conditions	pH	Taux de fonctions acides en meq COOH/100g	DS
1	Consistance 2% 200 mg TEMPO, T° ambiante, t=16h	Départ 8,5 Final 4,3	13,5	0,08
2	Consistance 1% TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	Départ 10 Final 4,6	20	0,11
3	Consistance 1% TEMPO : 2% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	Départ 10 Final 4,6	25	0,13
01	Consistance 1% Pas de TEMPO, T°=4°C => ambiante; t=16h	Départ 8,5 Fin 10,5	3	0,01

Tableau 52 Essais TEMPO/Electrochimie en présence de perchlorate de lithium

L'utilisation du perchlorate de lithium dans les conditions de réaction impose un pH acide au milieu. Il est nécessaire d'ajouter une base en continu pour maintenir le pH à 10. Ces premiers résultats montrent que la fonctionnalisation est loin d'être aussi effective que dans le cas de la voie chimique seule. Le meilleur degrés de substitution obtenu est de 0,13 (Essais 3) tandis que dans le cas de la voie chimique le meilleur résultat obtenu était de 0,7, sur un même temps de réaction de 16h. Ces résultats confirment ceux observés lors de l'oxydation par un système chimique seul. Le pH joue un rôle primordial dans le résultat final et sa variation induit une activité plus réduite du TEMPO sur la pâte.

Les protocoles proposés dans la littérature recommandent une régulation thermique dans la zone des 4°C¹⁵⁰. Il apparaît ici (Essais 1) que l'essai effectué à température ambiante donne de moins bons résultats que ceux effectués avec une régulation thermique lors des premières 8 heures.

Compte tenu du protocole, la consistance ne doit pas dépasser 1%. Des essais effectués à 2% de consistance (Essais 1) montrent que l'agitation se fait extrêmement mal, ce qui occasionne des agrégations de pâte dans les grilles de conduction.

L'expérience 01 justifie l'activité propre du système électrochimique. Il n'intervient en aucun cas sur la réaction d'oxydation proprement dite, mis à part son rôle de régénération du TEMPO. Il apparaît que la quantité de TEMPO ne joue pas un rôle prépondérant dans le résultat final. 155 mg de TEMPO par rapport à 10 g de pâte correspond à 1% molaire et le passage à 2% molaire d'induit pas une montée significative de la fonctionnalisation de la cellulose.

Le pH apparaît comme un facteur déterminant qui influe sur la fonctionnalisation finale de la cellulose. C'est donc sur ce point et sur les problèmes de régulation que l'essentiel des travaux de recherche s'est orienté.

b) Régulation du pH par un milieu tamponné

Dans de nombreux cas, l'un des meilleurs moyens de s'affranchir des problèmes de variation de pH est de tamponner le milieu. Le choix des conditions est relativement limité, la zone de pH souhaité est de 10. Plusieurs systèmes existent, notamment le tampon borate. Celui-ci est utilisé d'ailleurs pour tamponner la solution de bleu de méthylène lors de la détermination des fonctions acide carboxylique dans la pâte.

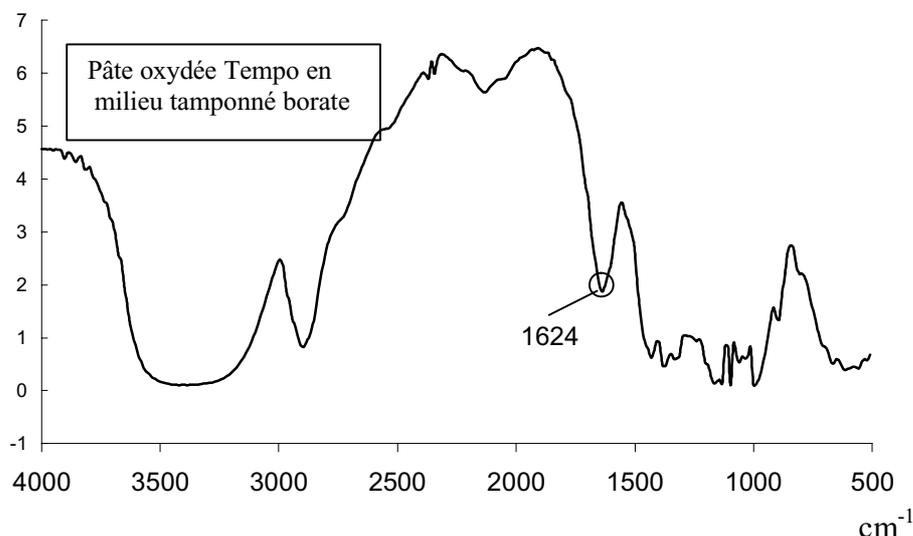
Dans tous les cas présentés (Tableau 53), il n'a pas été nécessaire de rajouter de sel de fond car la présence de plusieurs espèces ioniques amenée par la solution tampon suffit à assurer la conductivité.

N°	Conditions	pH	Taux de fonctions acides en meq COOH/100g	DS
4	Consistance 1%, tampon borate TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	10	15	0,08
5	Consistance 1%, tampon borate TEMPO : 2% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	10	25	0,13
6	Pâte mercerisée 18% + Consistance 1%, tampon borate TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	10	28	0,15
02	Consistance 1%, tampon borate TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h, pas d'électrochimie	10	3	0,01

Tableau 53 Essais TEMPO/Electrochimie en milieu tamponné

Dans ces conditions et sur des temps de réaction de 16 heures, la fonctionnalisation n'égale en aucun cas celle obtenue par voie chimique seule, soit 118 meqCOOH/100g. Le passage de 1% à 2% molaire induit une augmentation du degré de substitution final ce qui signifie que le TEMPO n'est pas totalement régénéré par le système proposé. L'expérience 02 montre que le TEMPO, sans le système électrochimique, ne possède aucune activité significative. Introduit en quantité catalytique, le TEMPO réagit de manière stœchiométrique, donc les modifications apportées sont trop faibles pour être évaluées par dosage.

L'oxydation d'une pâte mercerisée conforte les résultats concernant l'oxydation au periodate de sodium. Le taux de conversion est doublé quand l'oxydation se fait sur une pâte mercerisée. Cela confirme le lien étroit qu'il existe entre cristallinité et réactivité des pâtes.



Spectre 1 Spectre IR en pastille KBr d'une pâte oxydée TEMPO en milieu tamponné borate

Le spectre infra-rouge (Spectre 1) ne donne aucun renseignement sur les modifications chimiques des pâtes traitées. La bande caractéristique située dans la zone 1700 cm⁻¹ n'est pas visible.

Les indices de cuivre de tous les échantillons ont été mesurés, et il n'y apparaît aucune évolution. L'oxydation se fait bien jusqu'au stade acide carboxylique.

N°	Conditions	pH	Indice de cuivre	Mmol CHO/100g
4	Consistance 1%, tampon borate TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	10	1,6	4,7
5	Consistance 1%, tampon borate TEMPO : 2% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	10	1,4	4,1

Tableau 54 Indice de cuivre des pâtes oxydées au TEMPO/Electrochimie en milieu tamponné

c) Incidence sur les viscosités

Les viscosités des pâtes (Tableau 55) ont été évaluées par dissolution dans la cupri-éthylène-diamine. Aucune étape de réduction au NaBH₄ n'a été entreprise, la faible teneur en fonctions carbonyle ne l'imposant pas.

N°	Conditions d'oxydation	IVL	DP
00	Pâte témoin	1130	1500
1	Consistance 2% 200 mg TEMPO, T° ambiante, t=16h	374	500
2	Consistance 1% TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	415	550
3	Consistance 1% TEMPO : 2% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	303	400
4	Consistance 1%, tampon borate TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	730	980

Tableau 55 Viscosités des pâtes oxydées TEMPO/Electrochimie

Les résultats montrent que les différentes réactions effectuées sous électrochimie en présence de perchlorate de lithium induisent des diminutions de viscosité. Ce sel de fond, même si celui n'intervient pas dans la réaction, tend à rendre le milieu acide. Cela induit inévitablement une dépolymérisation des chaînes de cellulose. En revanche, en milieu tamponné borate, le pH reste tout au long du traitement constant et égal à 10. Il apparaît cependant une chute des viscosités des pâtes traitées. Les conditions alcalines imposées induites des réactions de dépolymérisation de la cellulose. Il a été observé le même problème sur des essais d'oxydation d'amidon de pomme de terre au TEMPO, ¹⁵² cependant à pH=10 l'activité du TEMPO est optimale. Des essais réalisés à pH plus faible, confirment le fait (Tableau 56).

N°	Conditions	pH	Taux de fonctions acides en meq COOH/100g	DS
7	Consistance 1%, tampon phosphate TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	8,3	7,4	0,03

Tableau 56 Oxydation de la cellulose au TEMPO sous électrochimie en milieu tamponné phosphate pH=8,3

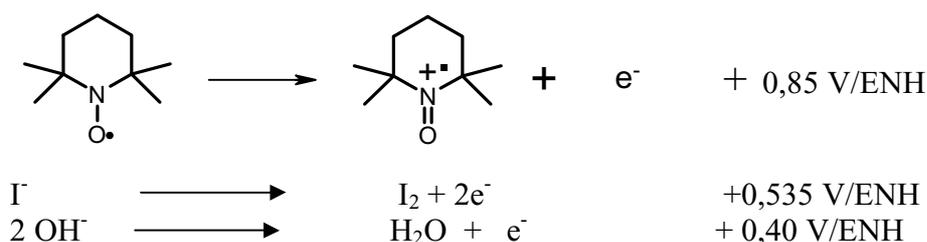
Tous ces essais montrent finalement la possibilité de produire des réactions d'oxydation sélectives de la cellulose de manière catalytique via un système électrochimique. Il reste cependant la question de l'amélioration et de l'optimisation du procédé. Les milieux tamponnés offrent une sécurité au niveau du pH mais les conditions imposées ne favorisent pas la fonctionnalisation. Une alternative originale est proposée avec l'utilisation du NaI qui offre de nombreux avantages.

d) Utilisation et intérêt du NaI

L'iodure de sodium est une espèce ionique qui possède plusieurs avantages. Tout d'abord, le choix s'est porté sur cette espèce car celle-ci peut être utilisée comme sel de fond. Totalement hydrosoluble le NaI permet de rendre la solution très conductrice.

Une solution aqueuse de NaI (1 à 2g/l) est incolore et lorsque la solution est mise sous tension, celle-ci se colore très rapidement en une teinte orange foncée. Cela est dû à l'oxydation de l'ion iodure selon l'équation suivante :

Anode :



Cathode :



De la soude est produite dans le milieu de manière progressive ce qui permet au milieu de rester dans une zone de pH basique. Divers essais ont montré que dans les conditions présentes, le pH d'une solution de NaI de 1,5 g/l se situe dans la zone de pH=10 lorsque celle-ci est mise sous tension. Dans ces conditions, les problèmes de régulation de pH rencontrés avec le perchlorate de sodium peuvent être affranchis. Des essais d'oxydation de la cellulose ont été réalisés en présence de NaI, TEMPO sous électrochimie (Tableau 57).

N°	Conditions	pH	Taux de fonctions acides en meqCOOH/100g	DS
8	Consistance 1% TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	Départ 10,5 Final 4,6	60	0,36
9	Consistance 1% TEMPO : 2% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	Départ 10 Final 4,6	75	0,45
10	TEMPO : 2% molaire, T°=4°C; t=7h	10,2	50	0,3
11	Consistance 1% 1° Jus d'extraction de l'essai 10+ 1g NaI, 7h	10,2	55	0,33
12	Eau + NaI 1,5g Pas de TEMPO, T=4°C, 7h	10,2	3,3	0,02

Tableau 57 Oxydation de la cellulose par le système TEMPO/NaI/Electrochimie

Dans les conditions imposées, la stabilisation du pH est effective durant les 8 premières heures (Essais 10). En revanche, passé ce délai, celui-ci diminue progressivement pour se stabiliser dans la zone de 4,6. Avec l'avancement de la réaction, la résistance ohmique de la solution augmente. En fait, les 1,5 grammes de NaI introduits au départ sont totalement consommés. De plus, la solution s'assombrie au fur et à mesure de la diminution du pH due à la présence de plus en plus importante d'iode produit par le système électrochimique.

Au niveau de la fonctionnalisation, le système permet une meilleure activité du TEMPO. Pour 1% molaire (155 mg de TEMPO) (Essais 8) le taux de fonction acide carboxylique est de 60 meqCOOH/100g, soit la moitié de celui obtenu en version chimique seule. Dans ce cas présent, la réaction n'est pas totale. En doublant la quantité de TEMPO (Essais 9), le degré de substitution final est augmenté de 25%.

Afin d'évaluer l'activité catalytique du TEMPO, le premier jus d'extraction a été prélevé après 7 heures de réaction, après réajustement de la concentration en NaI. Ce mélange est réutilisé afin d'oxyder un nouveau lot de pâte. Après 7 heures de traitement, la pâte possède un DS identique à celui obtenu lors de l'essai précédent. Ces résultats montrent que le système peut être appliqué d'un point de vue industriel.

Ici aussi, le rôle du système électrochimique n'intervient en aucun cas dans la réaction d'oxydation proprement dite. L'essai à blanc (Essais 12) montre parfaitement que le NaI en solution soumis à un courant continu n'intervient pas dans la réaction d'oxydation. La quantité d'iode résiduelle présente dans les pâtes peut être éliminée par un lavage avec une solution de thiosulfate de sodium.

(1) Incidence sur les viscosités

N°	Conditions d'oxydation	IVL	DP
00	Pâte témoin	1130	1500
8	Consistance 1% TEMPO : 1% molaire, T°=4°C => ambiante; t=16h	590	780
10	TEMPO : 2% molaire, T°=4°C; t=7h	385	510

Tableau 58 Viscosités des pâtes traitées TEMPO/NaI/Electrochimie

Les résultats montrent que le traitement provoque une diminution des viscosités des pâtes traitées. Cela rejoint les observations faites lors des oxydations en milieu tamponné III.C.2.c). Les conditions basiques imposées induisent une dépolymérisation des chaînes cellulosiques.

Les pâtes, après traitement, sont lavées, mises en feuille à la formette « *Noble wood* » puis équilibrées en atmosphère climatisée. Dans tous les essais réalisés, les feuilles conservent une souplesse qui autorise un défibrage à sec, contrairement aux essais réalisés avec des cooxydants chimiques.

(2) Morphologie des fibres

Les fibres oxydées (Essais 9) ont été visualisées sous microscope électronique (Tableau 59).

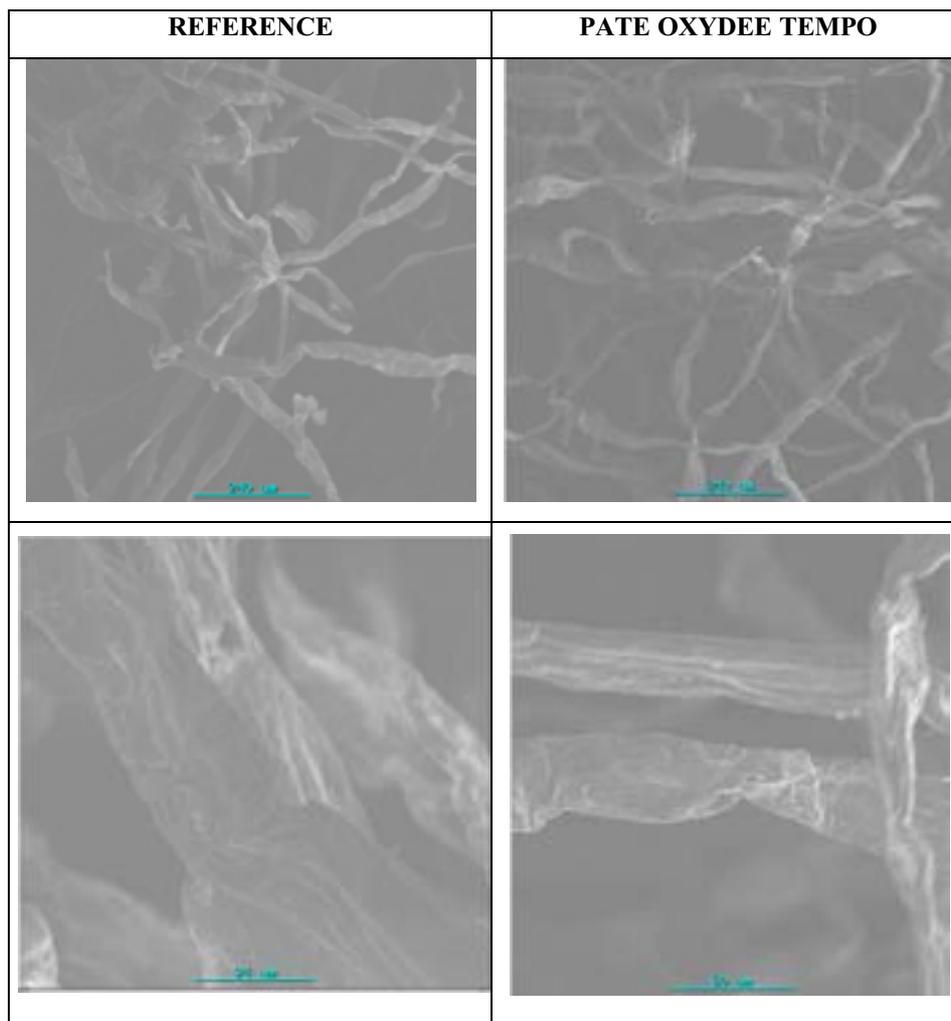


Tableau 59 Photos de fibres oxydées TEMPO/NaI/Electrochimie

Les fibres après traitement ne possèdent pas de trace de dégradation, comme il en a été le cas au cours de l'oxydation au periodate. La surface ne semble pas avoir subi de transformation visuelle. Dans le cas du traitement au periodate de sodium, la surface des fibres adoptait un aspect granuleux. Dans le cas du TEMPO l'oxydation s'est réalisée de manière moins brutale.

(3) Propriétés hydrophiles et caractéristiques physiques

Au cours des essais d'oxydation par voie chimique en deux étapes, les meilleurs résultats au niveau de la fonctionnalisation se situaient dans des valeurs de 30 meqCOOH/100g, mais les propriétés du fluff résultant, sans traitement thermique, n'étaient pas améliorées. Dans le cas présent, la pâte est oxydée de manière plus prononcée et conserve ses propriétés fibreuses. Après classage des matons, différents échantillons ont été testés (Tableau 60).

	Pâte de référence	Pâte oxydée TEMPO 2% molaire , NaI/Electrochimie 7heures (ESSAIS 10)	Pâte oxydée TEMPO 2% molaire , NaI/Electrochimie 16 heures (ESSAIS 9)
BS cm ³ /g	22	23	23,5
BH cm ³ /g	9,5	12,5	13
TA Sec	3,4	4	7
CA g/g	10	12,2	12,7

Tableau 60 Différentes caractéristiques des fluffs oxydés par le système TEMPO/NaI/Electrochimie

Les différents échantillons présentent des propriétés intéressantes à savoir que la capacité d'absorption est accrue par le traitement oxydant. La présence de fonctions acide carboxylique de manière significative accentue la rétention d'eau des fibres. Le passage du taux de fonctions de 50 à 75 meqCOOH/100g (Essais 10 et essais 9) n'engendre pas d'amélioration notable au niveau de la capacité d'absorption, ce qui permet d'envisager des temps de réaction plus courts pour la suite.

(4) Réticulation thermique

Des pâtes riches en fonctions acide carboxylique sont traitées thermiquement en présence de NaH₂PO₄. Le but de cette opération, à l'identique des essais précédents, est de favoriser la réticulation intra-fibres et, ainsi, espérer un gain au niveau des caractéristiques du fluff. Après traitement thermique, le taux de fonctions acide carboxylique est dosé afin de suivre son évolution (Tableau 61)

	Conditions	Taux de fonctions acides en meqCOOH/100g
10	Eau + NaI 300 mg TEMPO, T=4°C , 7h	50
10b	Eau + NaI 300 mg TEMPO, T=4°C , 7h + Traitement thermique NaH ₂ PO ₄ , 160°C, 10 min	20

Tableau 61 Evolution du taux de fonctions carboxyle avec le traitement thermique des pâtes traitées TEMPO/NaI/Electrochimie

Avec le choc thermique, il apparaît que 60% des fonctions ont disparu. Mais il n'apparaît aucune amélioration notable après le choc thermique (Tableau 62). En revanche, la capacité d'absorption reste supérieure à celle d'une pâte témoin.

	Pâte de référence	Pâte oxydée TEMPO 2% molaire , NaI/Electrochimie 7heures (ESSAIS10)	Essais 10 +Traitement thermique en présence de NaH ₂ PO ₄ , 160°C, 10 min
BS cm ³ /g	22	23	23
BH cm ³ /g	9,5	12,5	12
TA Sec	3,4	4	3,8
CA g/g	10	12,2	12

Tableau 62 Evolution des propriétés du fluff avec le traitement thermique des pâtes traitées TEMPO/NaI/Electrochimie

D. Conclusions

Au cours de ce chapitre, il a été question principalement d'oxydation ménagée de la cellulose. Deux voies ont été abordées, l'oxydation des alcools secondaires et l'oxydation des alcools primaires. Dans le premier cas envisagé, il est vite apparu des dégradations au niveau de la qualité des fibres finales après traitement. De nombreux essais ont pu mettre en évidence les meilleurs compromis entre fonctionnalisation et conservation des qualités fibreuses. Même si l'oxydation au periodate de sodium n'a pas rencontré trop de difficultés, de nombreux essais infructueux ont été entrepris afin d'oxyder de manière sélective les fonctions aldéhyde créées. Il a été montré que cette opération n'est pas réalisable au moyen du peroxyde d'hydrogène seul. Mis à part dans des conditions extrêmes où la cellulose se change en hydrogel. Cette opération est réalisable au moyen d'oxydants du type chlorite de sodium, ce qui a permis de réaliser un produit hautement fonctionnalisé. Par la suite, la réticulation intra-fibre a été réalisée et a ainsi permis d'obtenir une variété de fluff possédant des propriétés hydrophiles accrues.

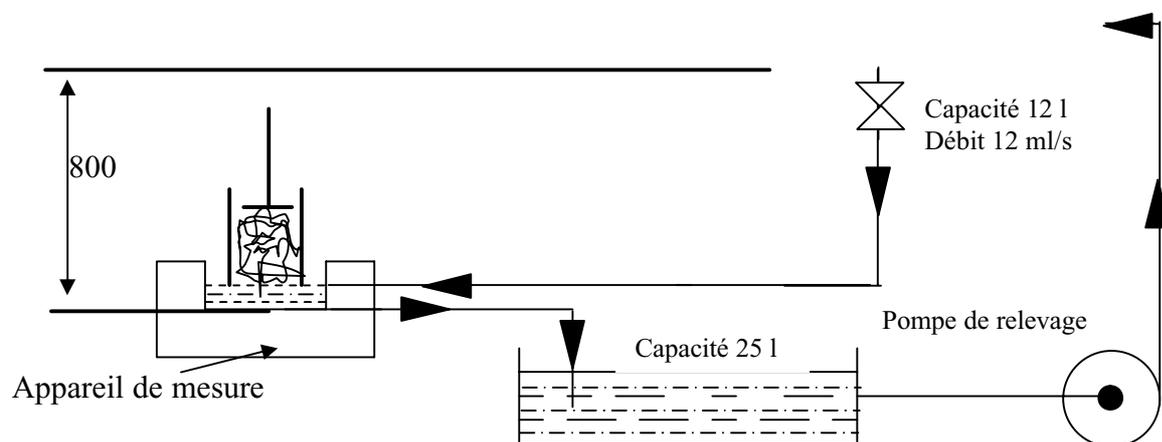
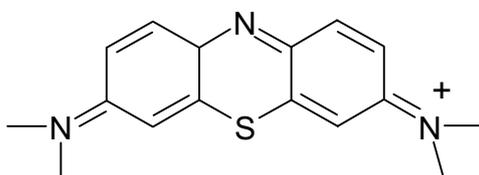
L'oxydation des alcools primaires a permis de tester et de mettre au point de nouveaux systèmes d'oxydation de la cellulose. Le radical TEMPO combiné à un système électrochimique approprié permet d'obtenir en une seule étape une cellulose polycarboxylique qui possède des propriétés hydrophiles intéressantes. La voie électrochimique demeure très intéressante car le radical TEMPO est régénéré *in situ* dans le milieu, et que la solution réactive peut être très facilement recyclée. De plus, cela a permis de mettre en avant un procédé propre qui exclut totalement des produits chlorés ou autres co-oxydants.

Le rôle de la cristallinité des pâtes joue un rôle très important sur le degré de substitution final des pâtes après réaction. En fait, il apparaît dans les deux cas de figure, oxydation des alcools primaires et secondaires, que le taux final de fonctions créées est doublé quand la réaction est effectuée sur une pâte mercerisée à 18%. En revanche, dans la plupart des cas présentés, cette accessibilité induit une dépolymérisation massive de la cellulose ce qui implique des pertes au niveau des propriétés finales du fluff.

Il demeure certains points à éclaircir, notamment celui de la régulation de pH lors des réactions d'oxydation par un système électrochimique. Le NaI est actif durant 8 heures, compte tenu des conditions imposées, et au-delà de ce temps limite, il est nécessaire de rajouter des quantités relativement importantes de NaI pour conserver un pH basique. Il aurait été intéressant de tester des systèmes de sels de fond différents combinés à une régulation automatique de pH

CHAPITRE IV

Matériel et méthodes.



IV. CHAPITRE IV *Matériels et méthodes*

A. *Procédures générales.*

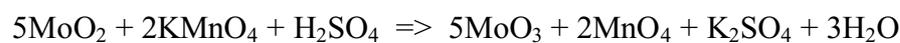
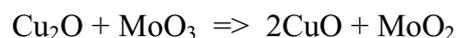
1. Dosages chimiques.

a) Fonctions aldéhydes.

(1) *Indice de cuivre*

L'indice de cuivre est une norme papetière ¹ qui rend compte de la dégradation des pâtes après cuisson ou blanchiment. Cette méthode permet de doser sélectivement les fonctions aldéhyde et cétone des chaînes cellulosiques. Le principe repose sur la formation d'oxyde cuivreux par action des fonctions réductrices de la cellulose sur une solution cuivrique. Par réduction d'une solution molybdique, l'oxyde cuivreux est transformé en sel cuivrique qui est dosé par une solution de permanganate de potassium.

Les réaction impliquées peuvent être schématisées ainsi :



REACTIFS:

- Carbonate de sodium cristallisé ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 10 \text{H}_2\text{O}$), solution à 50 g par litre.
- Permanganate de sodium (KMnO_4), solution titrée à 1,250 g par litre.
- Solution molybdique obtenue comme suit : dissoudre 100 g de molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4, \text{H}_2\text{O}$) dans un mélange de 75 ml d'acide phosphorique pur à 83 % (H_3PO_4), 275 ml d'acide sulfurique $d = 1.83$ (H_2SO_4) et 1750 ml d'eau distillée.
- Solution C :
Dissoudre 65 g de sulfate de cuivre pur cristallisé ($\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau distillée et compléter à 1000 ml.
- Solution D :
Dissoudre 200 g de tartrate de potassium et de sodium (sel de Seignette $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$) et 150 g de soude pure à l'alcool (NaOH) dans de l'eau distillée et compléter à 1000 ml.

¹ Norme française NF T 12-004 Dec 1987

PRISE D'ESSAIS

Peser, à 0,001 g près, environ 1 g de l'échantillon. Déterminer en même temps, sur une prise d'essai séparée, la siccité de la pâte conformément à la norme NF T 12-011.

PROCEDURE

Mélanger, dans un bécher de 250 ml, au moment de l'emploi, 20 ml de la solution C à 20 ml de la solution D mesurés à l'éprouvette. Porter la solution ainsi obtenue à l'ébullition. Ajouter la prise d'essai, sans interrompre le chauffage, puis au moyen de la baguette de verre, répartir les fibres dans le liquide. Maintenir l'ébullition 3 minutes, précisément à partir de l'introduction de la prise d'essai.

Retirer le bécher de la source de chauffage et immédiatement verser son contenu dans le creuset filtrant monté sur la fiole conique à filtrer de 250 ml, essorer à la trompe à vide. Laver sur le creuset filtrant avec environ 100 ml de solution de carbonate de sodium. Rincer à l'eau distillée à 45-50°C. Généralement 3 à 4 lavages de 25 ml suffisent

Remplacer la fiole à filtrer de 250 ml par la fiole à filtrer de 1000 ml. Verser 25 ml de la solution molybdique sans établir le vide dans la fiole à filtrer. Agiter avec la baguette en verre pour bien mélanger. Laisser en contact le temps nécessaire pour oxyder tout l'oxyde cuivreux. Essorer à la trompe à vide. Laver les fibres sur le creuset filtrant avec de l'eau distillée jusqu'à disparition de la coloration bleue (environ 500 ml). Diluer le filtrat à environ 700 ml. Titrer au moyen de la solution de permanganate de potassium, jusqu'à coloration rose persistant au moins 1 minute.

L'indice cuivre est donné par la formule

$$IC = 0,25 \times V_{KmnO_4} / m_{\text{pâte sèche}}$$

(2) Dosage des fonctions carbonyles par le cyanure de sodium

Le dosage s'inspire d'une réaction de chimie organique ² qui concerne l'attaque nucléophile de l'ion cyanure sur le carbone électropositif du groupe carbonyle (Figure 71)

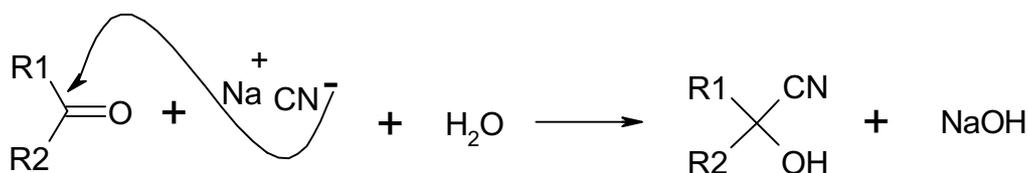


Figure 71 Action de l'ion cyanure sur le groupe carbonyle

² Lewin M., Epstein J. A., *J. Polym. Sci.* **1962**, 58, 1023-1037.

REACTIFS

- Solution aqueuse de cyanure de sodium de 1 g/l.
- Solution tampon : 13 ml d'une solution de bicarbonate de sodium à 0.2M + 37 ml d'une solution de carbonate de sodium à 0.2M complétés à 200 ml avec de l'eau distillée.
- Solution de iodure de potassium à 10%.
- Solution de soude de 2M.

PROCEDURE

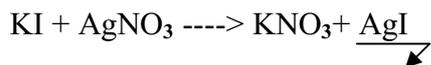
Environ 1g de pâte, à 0,001 g près, est pesé en ayant pris soin de relever la siccité puis placé dans un erlen rodé de 100 ml. Dans l'ordre sont introduits 25 ml de la solution tampon puis 50 ml de solution de cyanure. Le mélange est laissé à réagir pendant 18 heures.

En parallèle, est réalisée une solution témoin identique sans incorporation de pâte. Le mélange est filtré après le temps de réaction nécessaire puis une fraction de 50 ml est récupérée. Sont ajoutés à cette fraction 5 ml de solution de KI à 10% et 5 ml de solution de soude de 2M. La solution est ensuite dosée au moyen d'une solution de nitrate d'argent à 0.01M par potentiométrie. Le point d'équivalence est ensuite déterminé, donnant ainsi la quantité d'ions cyanure présents dans le milieu.

La solution de cyanure CN^- à doser est d'abord rendue ammoniacale ($AgCN$ est insoluble mais NH_3aq permet la formation de complexes solubles avec les ions Ag^+ comme : $[Ag(CN)_2]^-$). Elle est ensuite additionnée de KI puis dosée par du nitrate d'argent: il se forme d'abord un complexe soluble d'argenticyanure :



Lorsque tout les cyanures sont consommés, l'iodure de potassium réagit avec le nitrate d'argent pour donner un précipité d'iodure d'argent jaune insoluble dans l'ammoniaque qui signe la fin de la réaction.



Le nombre de millimoles de groupements carbonyle est déterminé par la formule suivante :

Avec

$$\text{Meq CO/100 g pâte} = \frac{2 \times (75/50 \times V_{AgNO_3} - 75/50 \times V_{eq(AgNO_3)}) \times 100 \times c}{m}$$

V_{AgNO_3} = Volume de solution de nitrate d'argent nécessaire pour doser la solution témoin.

$V_{\text{eq(AgNO}_3)}$ = Volume de solution de nitrate d'argent nécessaire pour doser la solution d'impregnation.

c = Concentration de la solution de nitrate d'argent.

m = Masse de l'échantillon.

b) Fonctions acides carboxyliques.

Le dosage des groupes carboxyle³ repose sur un échange cationique entre le bleu de méthylène et le groupe considéré selon la réaction suivante (Figure72):



Figure72 Réaction entre un groupe carboxyle est le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (Figure73) est une molécule hétérocyclique qui possède un fort pic d'absorption à 664 nm d'où sa couleur bleue.

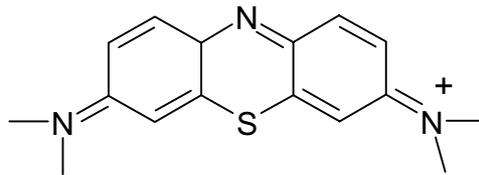


Figure73 Structure du bleu de méthylène

La méthode ⁴ consiste à doser en retour le bleu de méthylène fixé sur la pâte.

REACTIFS

- Solution de bleu de méthylène (300 mg/l).
- Solution tampon borate pH 8.5
- Solution d'acide chlorhydrique 0.1N.
- Solution de NaOH 1N
- Eau distillée

PROCEDURE

Défibrer la pâte au mixeur modèle TORNIX (Sofraca) puis déterminer sa siccité. Dans un erlen rodé, peser 0.5 g de pâte à 0,001 près, puis verser 25 ml de solution de borate tampon pH 8.5 et 25 ml de solution de bleu de méthylène. Laisser imprégner 1h à 20°C

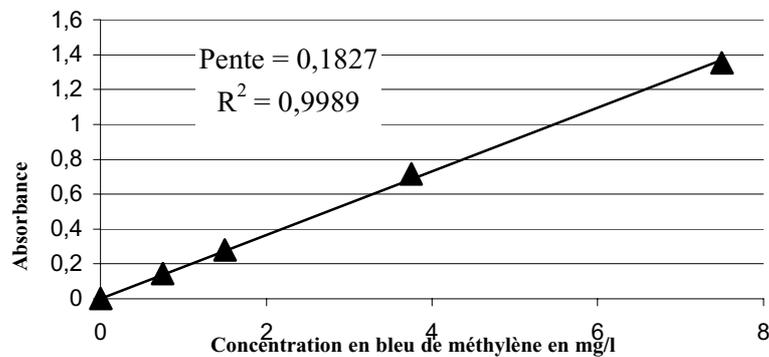
³ Philipp, B., Rehder, W., Lang H., *Papier*, **1965**, 19, p-1.

⁴ Davidson G. F., *J. Text. Ind.*, **1948**, 39, 65-86

Filtrer sur verre fritté N°2 ou 3 puis prélever 5 ml du filtrat dans une fiole de 100 ml. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique 0.1N et compléter à l'eau distillée. Doser la quantité de bleu de méthylène par une lecture d'absorbance à 664 nm.

Préalablement des solutions étalons sont préparées afin de déterminer la droite d'étalonnage soit :

- C₀ 25 ml de solution à 300 mg/l de bleu de méthylène et 25 ml de solution tampon sont mélangées.
- C: 10 ml d'acide chlorhydrique + 5 ml de C₀ complétés à 100 ml soit une concentration en bleu de méthylène de 7,5 mg/l.
- C/2 ; C/5, C/10.



graphique 36 Droite d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène

Le taux de fonctions acide est donné par la formule suivante :

$$\text{Mmol COOH/g pâte sèche} = (7,5 - A) \times 0,00313 / m_{\text{pâte sèche}}$$

Avec A : Quantité de Bleu de méthylène en mg.

2. Détermination des viscosités.

La détermination de la viscosité d'une solution de cellulose permet de remonter au degré de polymérisation moyen des chaînes cellulosiques. La méthode est une norme papetière⁵ couramment utilisée pour évaluer l'état de dégradation des pâtes. La Curpi-éthylène-diamine est une espèce qui possède la particularité de solubiliser la cellulose.

⁵ Norme française ISO 5351/1-1981 (F)

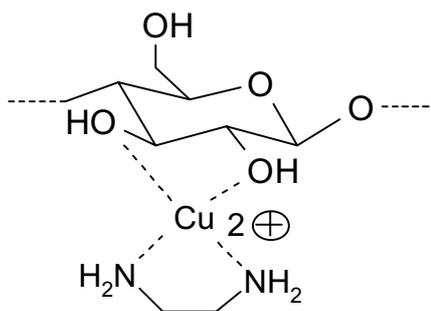


Figure74 Structure du complexe curpi-éthylène diamine, cellulose

REACTIFS

- Solution à 1 mol/l de cuivre et 2 mol/l d'éthylène diamine.
- Cuivre métallique fait de cuivre électrolytique.
- Eau distillée.

PROCEDURE

Une quantité de pâte dont la siccité à été déterminée préalablement, est pesée puis placée dans une tube de 50 ml. Si la valeur approximative de l'indice de viscosité est connu, choisir la concentration dans le tableau suivant.

Indice de viscosité limite η ml/g	Quantité d'échantillon mg/50ml	Concentration c g/ml
<200	250	0,005
201 à 400	200	0,004
401 à 600	125	0,0025
601 à 900	80	0,0016
901 à 1200	60	0,0012
1201 à 1500	45	0,0009

Tableau 63 Concentration c à utiliser en fonction de l'indice de viscosité limite η à mesurer

Ajouter dans l'ordre la quantité de pâte adéquate, puis 25 ml d'eau distillée. Agiter la suspension puis laisser gonfler pendant une heure. Ajouter ensuite 25ml de solution de cupri-éthylène-diamine. Introduire 4 à 5 morceaux de cuivre, puis un nombre suffisant de billes de verre afin que le niveau du mélange soit rasant au bouchon de fermeture du flacon. Il est important de veiller à ce qu'il reste un minimum d'air dans le milieu réactionnel.

Le mélange est ensuite laissé sous agitation rotative pendant une durée de 3 heures à une température de 25°C. Au bout de ce temps de solubilisation, la solution est transvasée dans le réceptacle prévu pour la mesure capillaire. Veiller qu'il ne reste aucune fibre en suspension, si cela est le cas, la mesure ne peut pas être prise en compte car la viscosité de la solution ne reflète pas le degré de polymérisation de la quantité de cellulose prise en compte.

Le viscosimètre (Figure 75) est placé sur le réceptacle et l'ensemble est mis dans un bain thermostaté à 25°C. Par dépression le mélange est aspiré dans le viscosimètre au niveau de la zone de stockage du dispositif de 1 ml. L'écoulement est chronométré entre les deux traits du viscosimètre. La mesure est répétée 3 fois par échantillon.

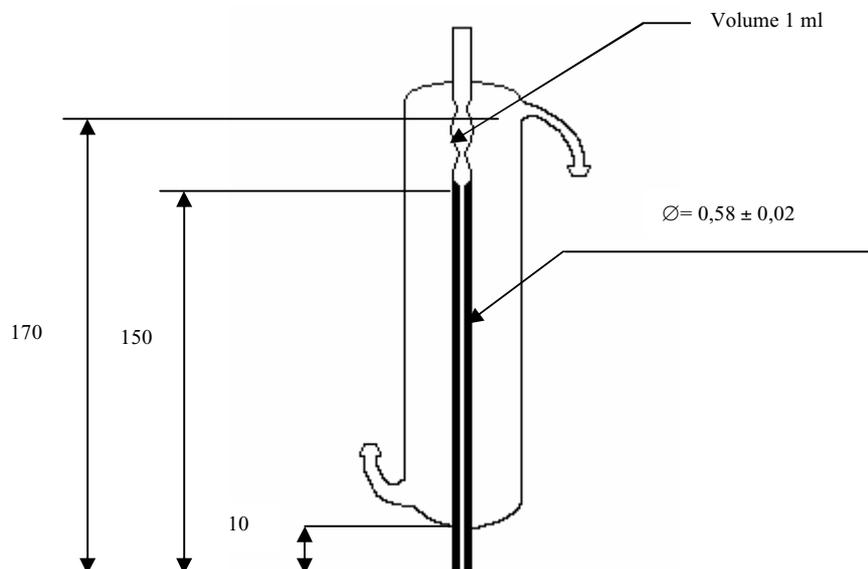


Figure 75 Viscosimètre convenant pour la détermination de l'indice de viscosité limite

La mesure du temps d'écoulement d'une solution témoin, mélange sans ajout de pâte, est mesurée et est notée T° .

Pour chaque échantillon, le temps d'écoulement est mesuré et est noté T^n et C_A la concentration d'échantillon ($m_{\text{Echantillon}} / 50$). est déterminé. Le rapport T^n / T° est déterminé, et pour chaque valeur de ce rapport une valeur de η/η° correspond, dont les valeurs sont données dans un tableau annexe de la norme. Avec $\eta/\eta^{\circ} = [\eta] \times c$ la valeur de la viscosité limite de l'échantillon est extraite à partir de cette équation soit :

$$[\eta] = \frac{(\eta/\eta^{\circ})}{c}$$

Si la valeur obtenue correspond à la concentration de pâte préconisée dans le Tableau 63, conserver cette valeur. Dans le cas contraire répéter, la mesure en ajustant la quantité de pâte.

3. Infrarouge.

Les spectres infrarouge effectués par transmission ont été réalisés avec un spectromètre infrarouge de type IRTF par transmission de modèle « *Perkin elmer* » Paragon 1000 PC . Les pâtes sont réduites en poudre au Wiley (Tamis de 80 mesh) avant de former une pastille à partir de 15 mg de fibres broyées et 300 mg de poudre de KBr. Le background de l'air ambiant est effectué pour chaque mesure et le nombre de scan est de 30 pour chaque échantillon.

Les spectres ATR ont été réalisés sur le modèle SPECAC « *Goldengate* » à cristal diamant à angle d'incidence de 45°.

4. Procédés de réticulation.

Les différents procédés de réticulation sont réalisés via un processus thermique à l'air. L'appareillage est constitué d'un canon à air pulsé dont l'enceinte de chauffage contient un moteur qui permet une rotation dans l'espace de l'échantillon traité. Le schéma qui suit (Figure 76) résume de manière générale toutes les étapes préalables et nécessaires avant le choc thermique.

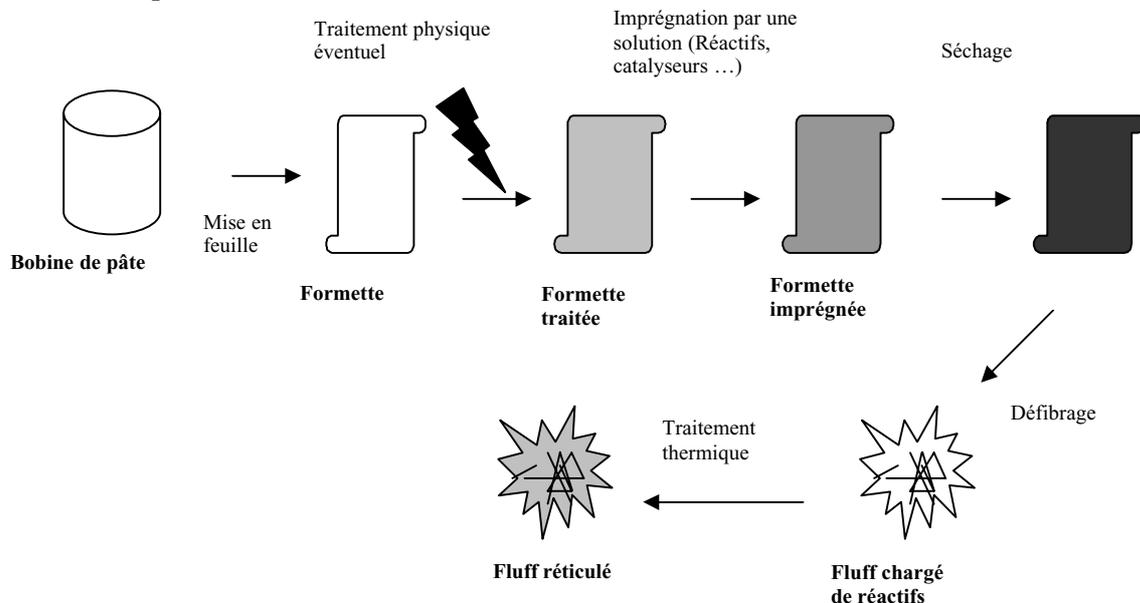


Figure 76 Procédé général de réticulation du fluff

La mise en feuille peut être facultative, il n'est pas exclu de commencer par une phase d'imprégnation ou de traitement physique sur des feuilles extraites d'une bobine d'usine.

La deuxième étape ne concerne que les travaux de recherche menés sur les traitements physiques (corona, plasma) et peut être intégré à un processus chimique.

Le procédé inclut des phases d'imprégnation et de séchage afin d'incorporer au réseau les différents réactifs. Le séchage peut se faire de plusieurs façons, à la sécheuse statique à 105°C ou en atmosphère climatisée pour éviter toute réticulation inter-fibre.

La pâte est ensuite défibrée puis traitée thermiquement. Le défibrage se fait au moyen d'un moulin (Figure 77) dont le temps de passage est déterminé.

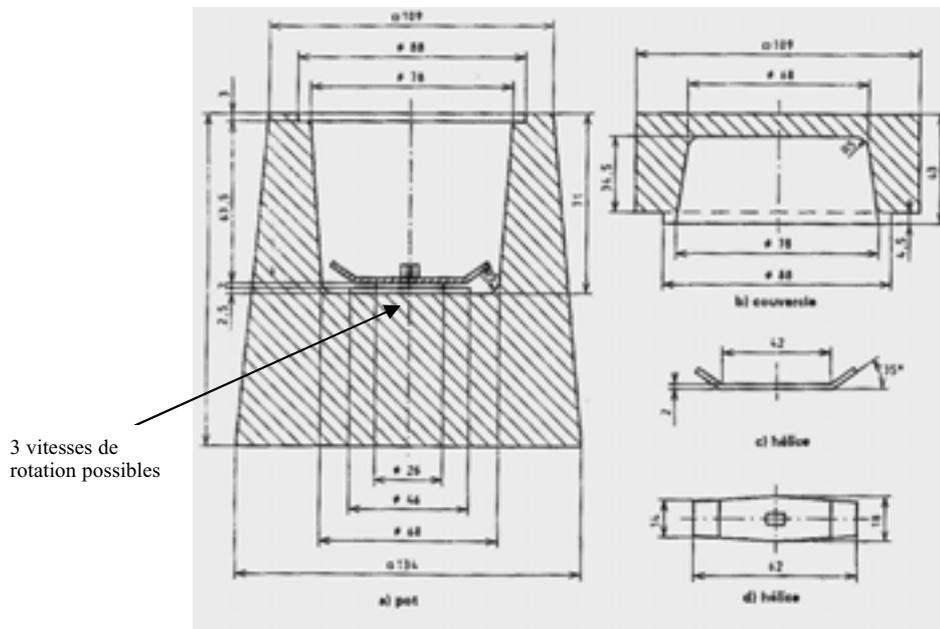


Figure 77 Moulin de défibrage

Une fois la consigne de température atteinte, la pâte est placée dans un panier métallique qui est placé à son tour dans l'enceinte du canon à air pulsé. La pâte placée dans le panier et soumise à un mouvement de rotation est traitée thermiquement sur une durée de 10 minutes.

Une fois traitée, la pâte est équilibrée en atmosphère climatisée pendant 24 heures.

5. Caractérisations physiques.

a) Bouffant sec et humide, temps et capacité d'absorption.⁶

(1) Formation des éprouvettes de mesure

Les mesures des différentes caractéristiques des pâtes défibrées à sec passent par une étape de formation des éprouvettes de mesure.

Peser environ 3.2 g de fluff puis tarer la balance avec un cylindre de formation. Ce cylindre est en polyacrylique transparent de 50 mm de diamètre intérieur et de 100 mm de hauteur. Le dispositif (Figure 78) est relié à un aspirateur qui permet d'obtenir une dépression de 130 mBar à l'intérieur de l'entonnoir.

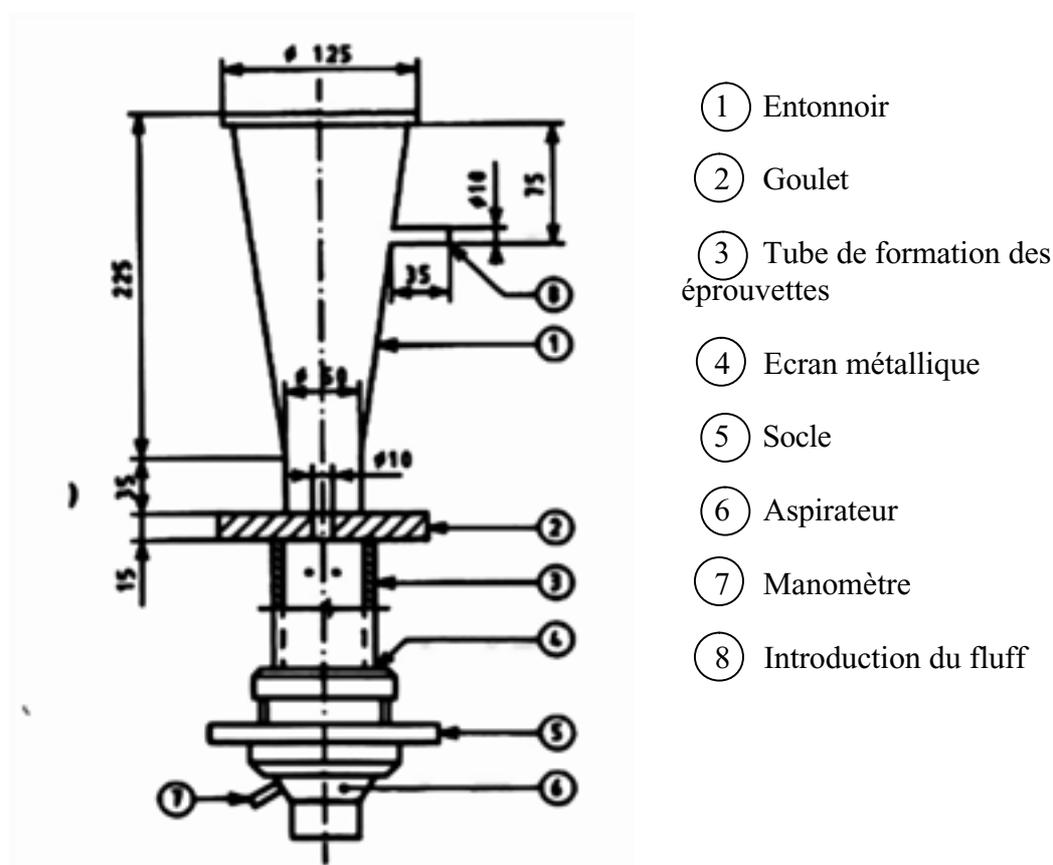


Figure 78 Dispositif de formation des éprouvettes PFI

La pâte est introduite par le canal d'introduction du fluff. La forme de l'entonnoir permet de créer des turbulences qui mélangent de manière homogène les fibres. Après le passage du goulet, les fibres se déposent sur l'écran métallique situé à la base du tube de formation des éprouvettes. Le cylindre contenant la totalité de la pâte est ensuite retiré puis

⁶ Norme française NF Q 34-014 Juillet 93.

pesé. L'excédent de matière est retiré en veillant à ne pas trop détériorer l'éprouvette de mesure.

(2) Mesure

L'échantillon est ensuite placé dans l'appareillage permettant la mesure des bouffants secs et humides (Figure 74) et des temps et capacité d'absorption. Ces quatre paramètres sont mesurés en même temps au cours de la manipulation.

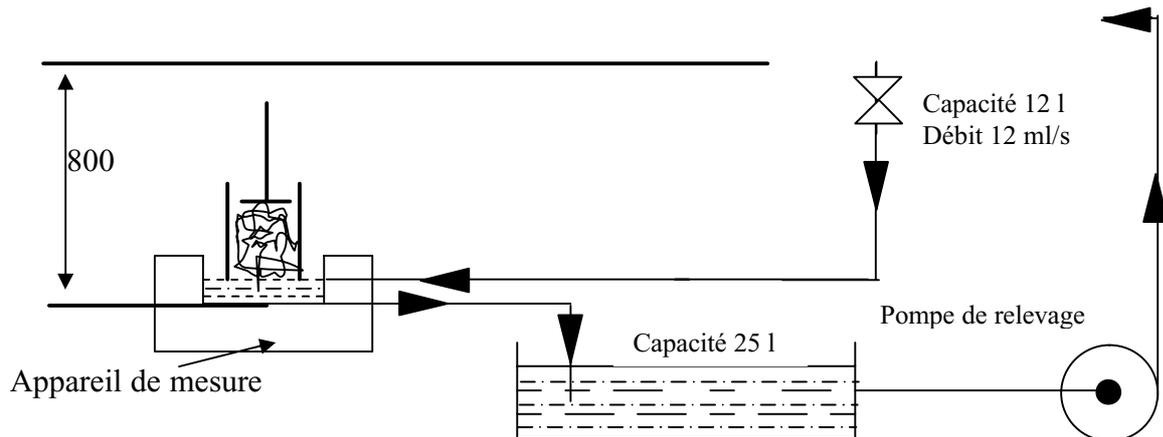
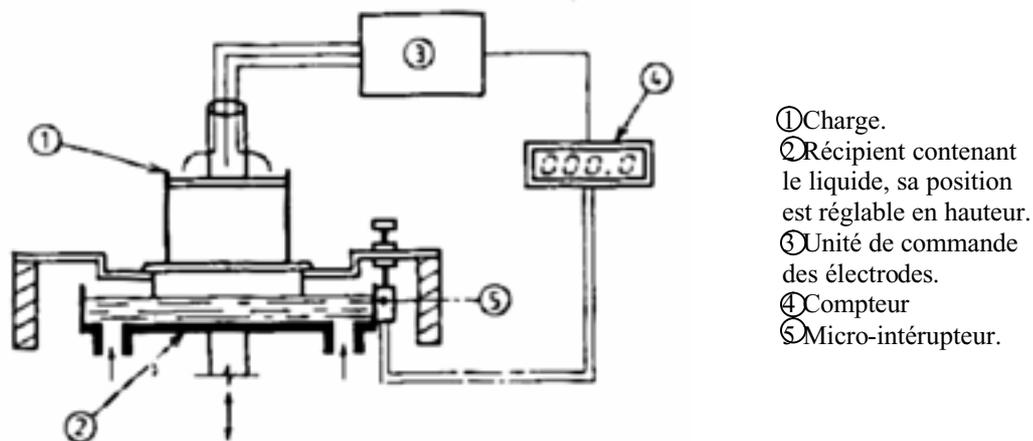


Figure 79 Appareillage de mesure des bouffants avec réservoir à niveau constant

Le tube avec l'éprouvette est placé sur le récipient et une pression correspondant à 2500 Pa est appliquée sur la totalité de l'échantillon. Au bout d'un temps d'équilibre de 30 secondes, le bouffant sec est relevé.

Le niveau du liquide placé à la base de l'échantillon est progressivement élevé jusqu'à la base de l'échantillon. A cet instant précis un chronomètre se déclenche et mesure le temps de parcours du liquide jusqu'au sommet de l'échantillon. Le principe du déclenchement du chronomètre est décrit ci dessous (Figure 80).



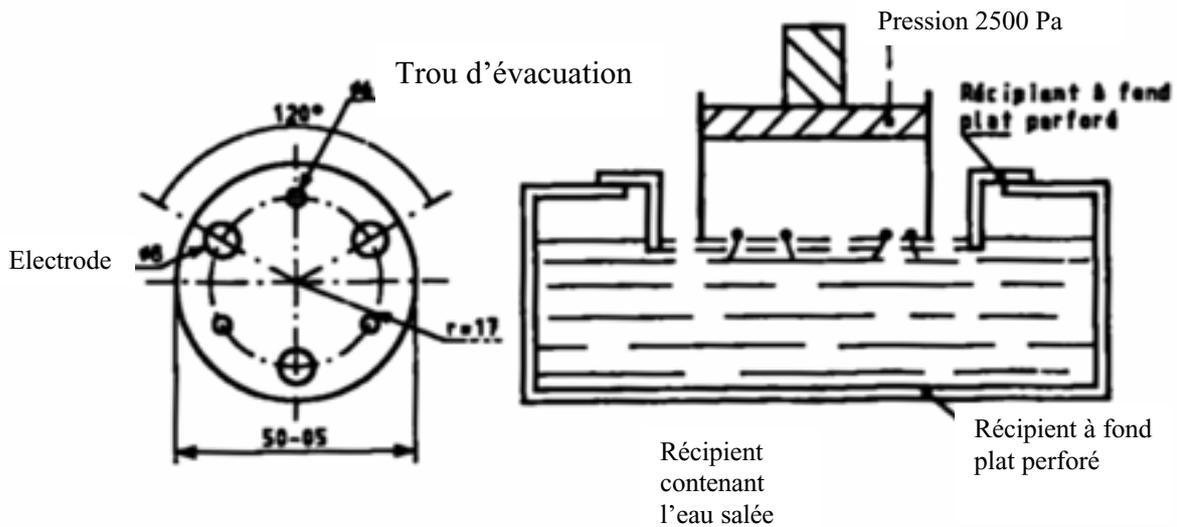


Figure 80 Appareillage pour la détermination du temps de mouillage avec chronomètre automatique.

Le liquide est drainé jusqu'au sommet de l'échantillon, lieu de position des électrodes. La conductivité de l'eau salée (9g/l) fait en sorte qu'il se produit un court circuit avec les trois électrodes d'où l'arrêt du chronomètre. Après un temps de 30 secondes, le réservoir situé à la base de l'échantillon est partiellement vidé puis la pâte est laissée s'égoutter 30 secondes. Le piston est ensuite relevé et l'ensemble pâte et cylindre est pesé.

L'expression des résultats est donnée de manière automatique. Les valeurs des bouffants secs et humides sont exprimés en cm^3/g sur une graduation qui relève la position du piston. Le temps de mouillage est donné par le chronomètre. La masse relevée en fin de mesure donne la valeur de la capacité d'absorption soit :

$$CA = (m_{\text{Echantillon humide}} - 3) / 3 \text{ exprimée en g/g}$$

La valeur de 3 grammes est celle relevée lors de la prise d'essais de l'éprouvette de mesure, sans tenir compte de la siccité.

Pour chaque échantillon, la mesure est effectuée au minimum 3 fois donc il est important de veiller qu'au moins une quantité proche de 10 grammes de pâte soit conservée pour ce type de mesure.

b) KAMAS.

L'étape essentielle de la transformation d'une pâte fluff est le défibrage à sec conduisant à l'obtention de fibres individualisées. La méthode a pour but de mesurer l'énergie absorbée lors du défibrage de la pâte.

Une bande de pâte de 5 cm de largeur et de 18 à 50 cm de longueur est découpée. La masse est ensuite déterminée.

Le défibreur KAMAS est un défibreur à marteaux mobiles (Figure 86):

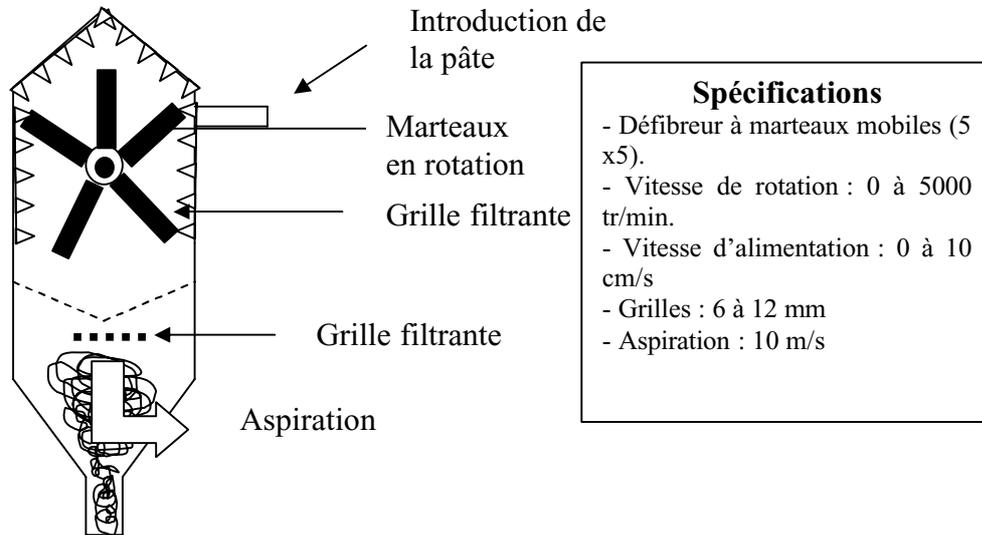


Figure 81 Défibreur à marteaux mobiles : KAMAS

Il est nécessaire de déterminer la vitesse d'alimentation de la pâte pour paramétrer les consignes de défibrage. Une fois le KAMAS mis en route, un certain temps d'attente est nécessaire afin que celui-ci se stabilise. La pâte est alors introduite et la valeur de l'énergie absorbée s'affiche. La chute de pâte non défibrée est conservée et pesée.

L'énergie de défibrage E exprimée en KJ/Kg est donnée par l'équation :

$$E = \frac{e}{m_1 - m_2} \times 1000 \times 3,6$$

avec m_1 : Masse de l'échantillon en g.
 m_2 : Masse de la chute non défibrée en g.
 e : Energie absorbée lors du défibrage de la pâte en Wh.

c) Détermination de la qualité du défibrage.

Le classage de maton s'inscrit dans l'évaluation de la qualité de défibrage. La mesure du rendement de défibrage permet d'évaluer l'aptitude d'une pâte à se défibrer sous forme de fibres individualisées. La présence de parties non défibrées (mâtons) et de fibres coupées (fines) diminue les caractéristiques finales du fluff. Le rendement de défibrage s'exprime sous la forme :

$$R = 100 - \%mâtons - \%fines$$

Le tri des mâtons et fines se réalise via un système pneumatique équipé de grilles séparatrices :

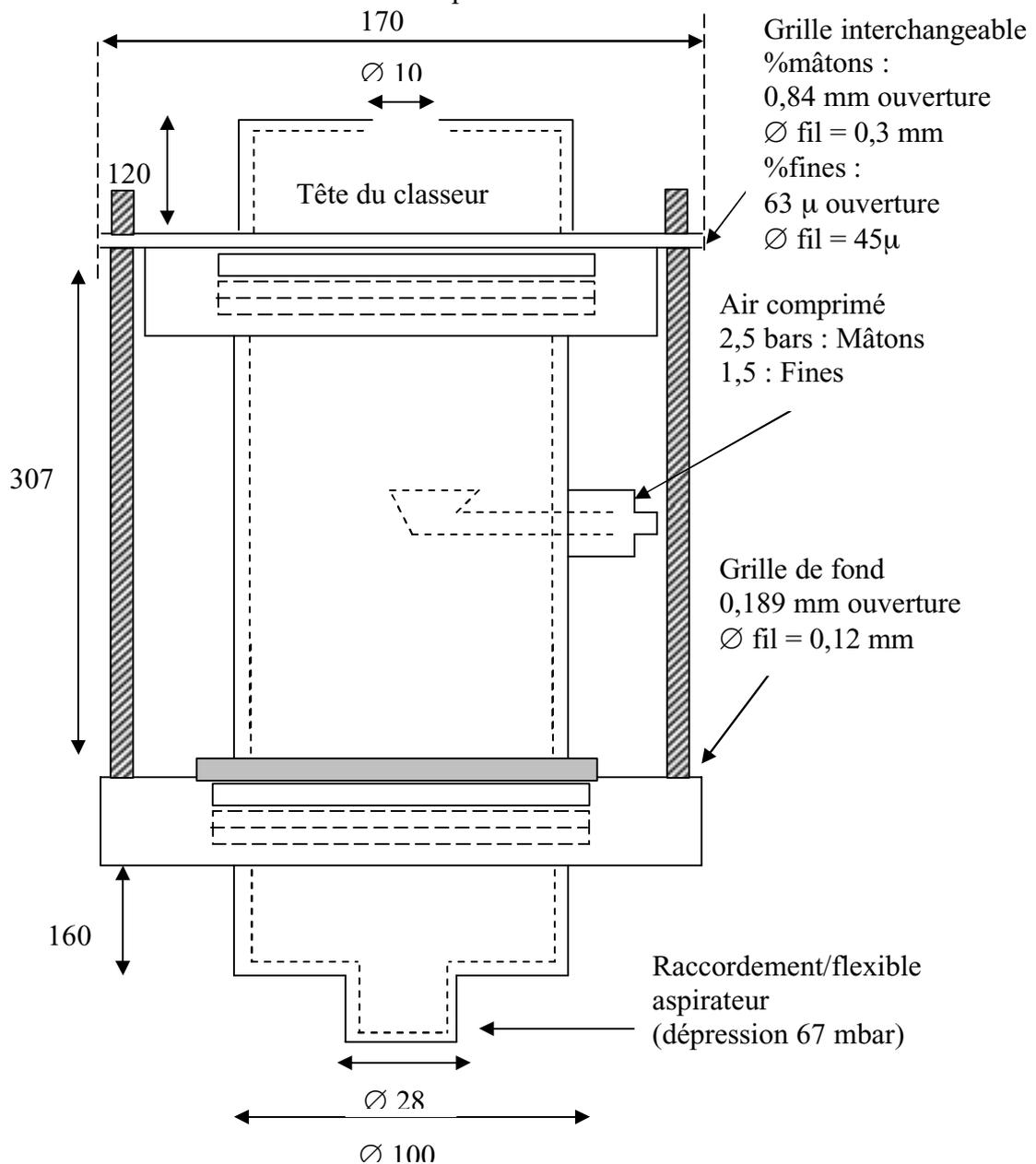


Figure 82 Ensemble du classeur

Après avoir été défibrée, la pâte est pesée. Pour le classage de mâtons, la quantité de pâte est de 5g et pour le taux de fines, la prise d'essais est de 1g. La pression d'air comprimé est réglée sur 1,5 bar. La dépression à l'intérieur du classeur est contrôlée en plaçant le tuyau du vacuomètre dans l'orifice d'introduction de l'échantillon. Au moyen du variateur branché sur l'aspirateur la vitesse d'aspiration est contrôlée afin d'obtenir 67 mbar sur le vacuomètre.

La pâte est introduite par petites fractions dans le classeur. L'ajout doit être modéré afin de ne pas surcharger le classeur et que le tri soit optimal. Après 10 minutes de brassage la fraction récupérée, mâtons ou fines, est pesée.

Le pourcentage de mâtons et de fines par rapport à la masse de pâte introduite est ensuite déterminé. Dans le cas du classage des mâtons, la fraction à peser est celle qui reste dans la tête du classeur tandis que pour le taux de fines, la fraction à peser est celle qui est sorti de la tête du classeur.

d) WRV.

Le WRV, Water Retention Value, est le pouvoir de rétention d'eau d'un matelas fibreux après centrifugation.

De la pâte préalablement défibrée à sec est placée dans un bécher contenant 150 ml d'eau osmosée. La prise d'essais de départ est de 1,8 grammes de pâte sèche. La suspension est laissée 20 heures reposer en salle climatisée.

Après le temps de contact nécessaire, la pâte est mixée pendant environ 15 secondes. La suspension est versée sur un fritté N°2 et le mélange est égoutté sans imposer de vide. La pâte est ensuite essorée sous vide suivi d'une pression manuelle jusqu'à arriver à une siccité de 30%. Le gâteau de pâte est placé dans une poche plastique et stockée au réfrigérateur jusqu'à la prochaine utilisation.

Le gâteau de pâte est ensuite placé dans un cristalliseur pour y être déchiqueté manuellement. Quatre fractions de 0,3 à 0,4 grammes de matière sèche sont extraites.

Chaque fraction est alors introduite sans pression dans un fritté inox (80 mesh). Le fritté préalablement bouché est placé dans son support inox et l'ensemble dans un pot de centrifugeuse.

Les 4 fractions sont centrifugées à 20°C pendant 20 minutes à 1600 g. Après centrifugation, chaque fraction est pesée. La pâte est ensuite laissée sécher une nuit à 105°C à l'étuve jusqu'à un poids constant. Le poids sec est ensuite déterminé.

Le WRV de la pâte s'exprime :

$$WRV = \frac{\text{Poids humide après centrifugation} - \text{Poids sec}}{\text{Poids sec}} \times 100$$

B. Procédures liées au traitement de surface.

1. Mise en feuille.

Dans le cas de la réalisation de formettes à partir d'une bobine sortie de l'usine, il est impératif de découper la masse concernée en petits morceaux, eux même délaminés.

Le processus de mise en feuille peut se scinder en 4 étapes distinctes (Figure 83)

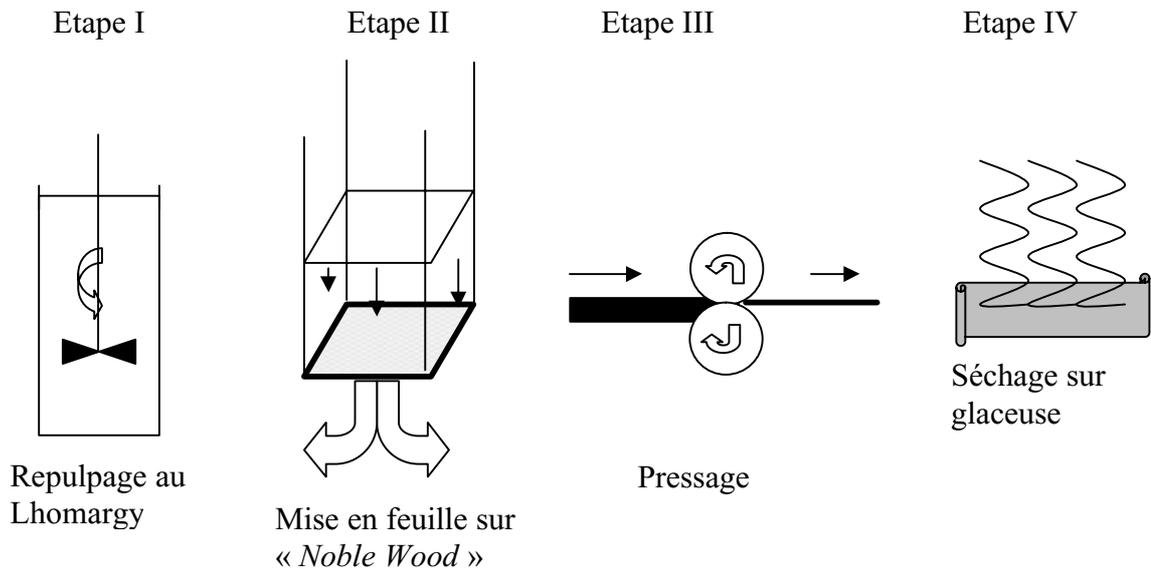


Figure 83 Etapes de mise en feuille en formette anglaise

- Etape I : Dans un volume approximatif de 1,6 l, les fibres sont mises en suspension puis pulpées au Lhomargy pendant 15 minutes.
- Etape II : La suspension est versée dans la « Noble Wood » puis agitée de manière énergique pour réaliser une suspension homogène. Le liquide est ensuite retiré pour que les fibres se déposent sur la toile.
- Etape III : L'ensemble fibres+toile est passé dans des rouleaux dont la consigne de pression est déterminée. C'est la consigne de pressage qui détermine la densité finale de la feuille. Après le premier passage, la toile de formette est retirée des fibres puis la feuille est retournée et positionnée de un quart de tour par rapport à sa position originale. La feuille seule est de nouveau pressée avec la même consigne de pression.
- Etape IV : La feuille est séchée à 105°C dans une glaceuse. Le temps de séchage s'évalue de manière visuelle, l'arrêt est déterminé lorsqu'il n'y a plus de vapeur d'eau s'émanant de la glaceuse.

Dans le cas où le grammage devrait être rigoureusement respecté et que la suspension est mise dans un mélangeur, il est nécessaire de prévoir un échantillon témoin. Cet échantillon est réalisé et découpé à un format connu.

Sa pesée permet de connaître l'écart par rapport au grammage prévu. Il suffit d'ajuster la quantité de fibres à introduire dans la « Noble Wood » pour corriger l'erreur.

2. Traitement corona.

L'appareil utilisé est un « Calvatron ozonator », modèle SG2 dont la puissance peut être modulée. Les électrodes sont montées sur un support qui peut être saisi manuellement. La valeur de l'intensité résultante peut être modifiée selon les besoins de l'expérience.

Le traitement de la pâte se fait sous la forme de formette et le passage de l'électrode sur la surface de la feuille se fait manuellement (Figure 84).

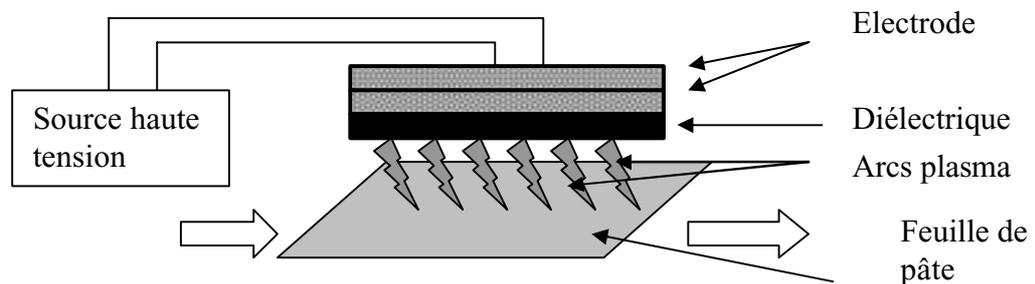


Figure 84 Traitement manuel des feuilles par des décharges corona

La feuille est déposée sur un socle en PMMA et avec un geste régulier l'électrode parcourt l'intégralité de la surface de la feuille. Il est important de veiller à ce que l'électrode reste à la même distance de la feuille et qu'il n'y ait pas de zones de la feuille privilégiées lors du traitement. Le temps de passage de l'électrode par face de la feuille est déterminé et tous les traitements effectués ont été réalisés sur chaque face de feuille.

Avec une intensité délivrée de 200 mA, le temps d'exposition d'une face de formette ne doit pas excéder 2 minutes et au delà de ce temps critique, les fibres commencent à être dégradées jusqu'à l'apparition de zones de combustion. Ajouté à ce problème, le phénomène d'adhésion apparaît, dépassé 2 minutes de traitement la feuille commence à se coller de manière définitive au socle en PPMA. De plus, les électrodes ne doivent pas rester immobiles sur une zone à traiter, et sans cette précaution des zones de combustion apparaissent.

A la fin du traitement, les feuilles sont rangées dans des sacs plastiques individuellement et stockées en salle climatisée.

3. Détermination de l'angle de contact.

Compte tenu de la porosité des matériaux concernés et de leur imperfections au niveau de la surface, une méthode indirecte de mesure de l'angle de contact a été entreprise.

La relation de LUCAS-WASHBURN donne :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r\gamma \cos\theta}{4\eta h}$$

Dans le cas d'une ascension capillaire.

Ce qui donne par intégration :

$$h = \sqrt{\frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta} t}$$

Avec

γ - Tension superficielle du liquide.

η - Viscosité du liquide.

θ - Angle de contact.

r - Rayon capillaire moyen.

t - Temps de monté.

h - Hauteur parcourue.

a) Détermination de la tension superficielle d'un liquide

Pour la résolution de l'équation de LUCAS-WASHBURN, il est impératif de connaître la tension superficielle de l'eau et des différents mélanges impliqués dans la mesure. La tension superficielle exprimée en Dynes/cm peut être déterminée au moyen d'un tensiomètre mécanique (Figure 85) du type *Lecomte Du Nouy*.

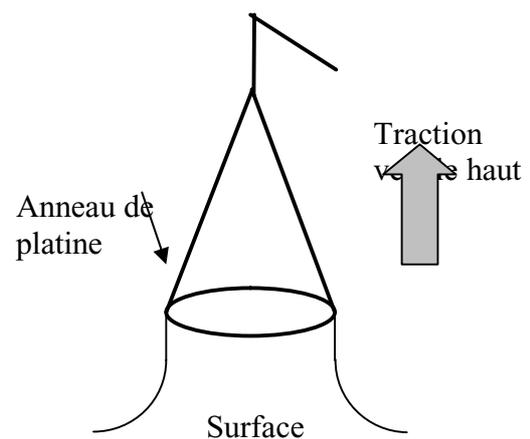
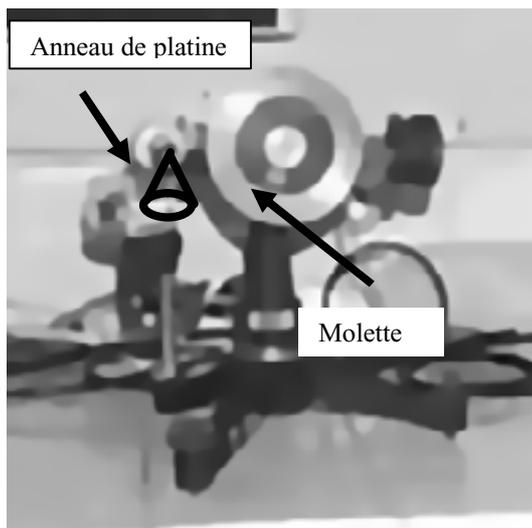


Figure 85 Tensiomètre mécanique

L'anneau de platine est déposé sur la surface du liquide et une force de traction verticale est appliquée sur celui-ci. Progressivement l'anneau se soulève de la surface du liquide et par un jeu d'engrenage la molette indique progressivement les différentes valeurs de la tension superficielle. Au moment de l'arrachement de l'anneau de la surface un système de rupture provoque l'arrêt du système. Ainsi, la valeur de la tension superficielle est enregistrée.

Les valeurs enregistrées :

$$\gamma_{\text{eau}} = 69,2 \text{ Dynes/cm.}$$

$$\gamma_{\text{eau}+0,1\% \text{ teepol}} = 47,1 \text{ Dynes/cm.}$$

b) Détermination de l'angle de contact

Des bandes de 2 cm de large et de 15 cm de long sont préparées préalablement et des repères sont inscrits tous les cm. Ces échantillons sont ensuite plongés dans le liquide et l'ascension capillaire est observée (Figure 86).

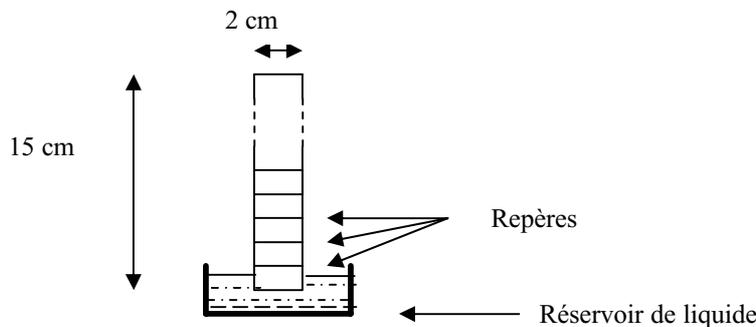


Figure 86 Echantillons de pâte prévus pour la détermination de l'angle de contact

Munis d'un chronomètre les différents temps de passage sont relevés le long des repères. La droite $h = \sqrt{t}$ est tracé ce qui permet de déterminer la pente de celle-ci. Dans l'équation de LUCAS-WASHBURN deux inconnues résident. θ , l'angle de contact et r , le rayon capillaire moyen. La valeur de r peut être facilement obtenue en réalisant l'expérience en présence du mélange eau = 0.1% Teepol. Dans ces conditions, il est admis que la mouillabilité est parfaite ce qui induit une valeur de $\theta = 0$. L'équation alors se simplifie et se résume par

$$h = \sqrt{\frac{r\gamma}{2\eta}t} \quad \text{d'où} \quad r = \frac{h^2 2\eta}{\gamma \times t}$$

Connaissant toutes les autres valeurs celle de r est déterminée.

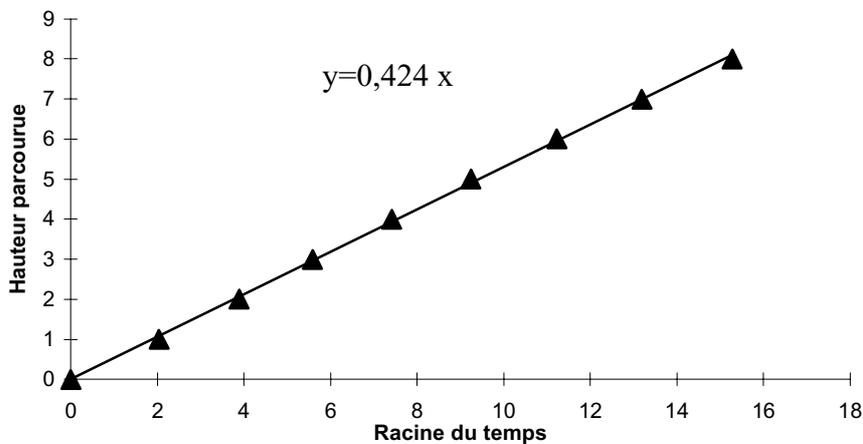
Dans le cas d'une formette de 100 g/m² (P=0,6 bar) avec un mélange eau + 0,1% teepol.

		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Essais 1	0	7	22	46	81	130	192	269	370
Essais 2	0	4	17	40	76	125	191	270	360
Essais 3	0	7	22	45	81	129	191	265	366
Essais 4	0	5	19	43	78	124	187	262	355
Essais 5	0	7	22	48	82	130	194	269	375
Essais 6	0	4	19	43	80	127	190	262	360
Essais 7	0	6	21	45	80	132	192	266	360

Pente de droite : 0,424

Moyenne		5,714	20,29	44,29	79,71	128,1	191	266,1	363,7
Ecart type		1,38	1,976	2,563	2,059	2,911	2,16	3,338	6,945
racine	0	2,39	4,504	6,655	8,928	11,32	13,82	16,31	19,07
Hauteur	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Coefficient de corrélation
0,999



graphique 37 Droite $h=\sqrt{t}$ concernant une formette 100 g/m² (P=0,6 bar)

Dans ce cas présent, la valeur de la pente de droite est égal a : $\sqrt{\frac{r\gamma}{2\eta}}$ avec η et γ connus. La détermination de r en est alors simplifiée.

La valeur de r peut être injectée dans l'équation concernant la capillarité du même échantillon étudié avec de l'eau.

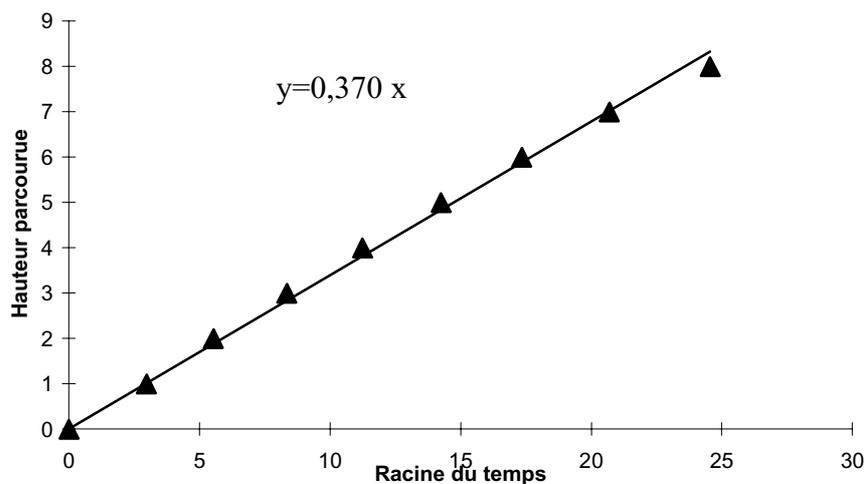
La même formette dont la capillarité est observée avec de l'eau donne une valeur de pente de droite moindre avec le mélange eau+0,1%teepol.

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	
Essais 1	0	9	30	62	110	175	260	360	500
Essais 2	0	8	27	60	105	170	255	355	485
Essais 3	0	8	25	58	101	163	245	348	475
Essais 4	0	10	30	65	110	173	250	350	485
Essais 5	0	8	28	63	110	177	255	355	480
Essais 6	0	9	30	65	110	175	257	355	480
Essais 7	0	10	30	63	110	169	250	360	490

Pente de droite : 0,370

Moyenne		8,857	28,57	62,29	108	171,7	253,1	354,7	485
Ecart type		0,9	1,988	2,563	3,606	4,786	5,08	4,536	8,165
racine	0	2,976	5,345	7,892	10,39	13,1	15,91	18,83	22,02
Hauteur	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Coefficient de corrélation
0,999



graphique 38 Droite $h=\sqrt{t}$ concernant une formette 100 g/m^2 ($P=0,6 \text{ bar}$) avec le mélange eau+0,1%teempol

La valeur de la pente de droite est égale à : $\sqrt{\frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta}}$ avec η , γ et r connus ce qui

permet de déterminer la valeur de $\cos\theta$.

Selon la nature des fibres et la densité du matériau, la valeur r est variable Donc pour chaque type d'échantillon, cette opération doit être renouvelée.

C. Réduction des fonctions aldéhyde au borohydrure de sodium

Généralement, cette procédure est utilisée afin de réduire les fonctions aldéhyde (Figure 87) de la cellulose formés après un stade de blanchiment.

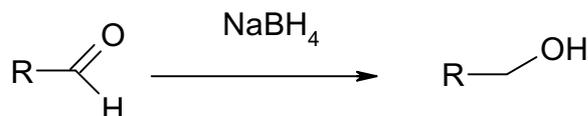


Figure 87 Réduction des aldéhydes au borohydrure de sodium

La pâte à traiter est mise en suspension jusqu'à une consistance de 5%. Le borohydrure de sodium est ajouté au milieu à raison de 2% en masse par rapport au poids de fibres sèches. Cette valeur peut être modulée selon le taux de fonctionnalisation de la pâte à traiter. L'ensemble est placé dans un sac étanche puis est malaxé à la main. Après un temps de réaction de 30 minutes la pâte est lavée à l'eau déminéralisée en filtrant sur verre fritté.

D. Traitements d'oxydation.

1. Periodate de sodium.

La réaction d'oxydation de la cellulose au periodate de sodium se réalise en milieu aqueux. Dans toutes les manipulations effectuées la consistance du milieu a été fixée à 1%. Dans ces conditions, l'agitation mécanique imposée se fait dans de bonnes conditions.

Une quantité de pâte dont la siccité est connue et préalablement défibrée à sec, est pesée. La quantité de pâte introduite doit correspondre au volume de solution impliquée pour que la consistance soit de 1%.

Une solution à 0,1 M de periodate de sodium est préparée, généralement 1l, dont le pH est ajusté selon les conditions voulues.

La réaction d'oxydation doit se réaliser en absence totale de lumière donc il est recommandé d'utiliser un réacteur en acier inox.

Le montage est le suivant (Figure 88) :

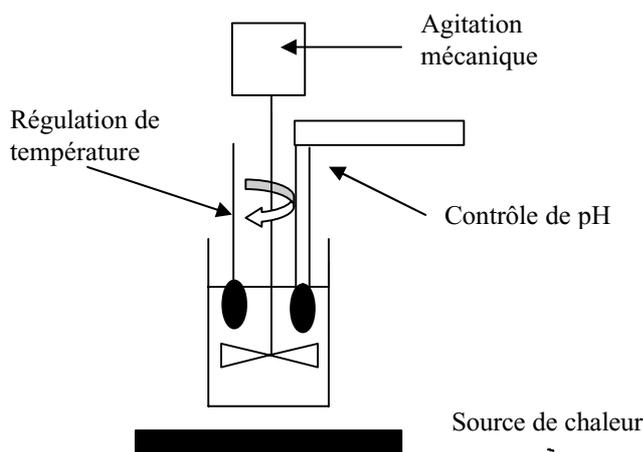


Figure 88 Montage pour l'oxydation au periodate de sodium de la cellulose

La solution est introduite dans le réacteur et est laissée sous agitation. Dans le cas où le milieu réactionnel doit être à une température donnée, il est nécessaire d'adapter un système de régulation thermique. Lorsque le pH et la température sont stabilisés, la pâte est

introduite dans le milieu réactionnel, et est laissée sous agitation en prenant soin de recouvrir intégralement le réacteur afin qu'il n'y ait pas de lumière pendant la réaction d'oxydation.

A la fin du temps imparti, la réaction peut être stoppée par ajout de 0,1M de méthanol. La pâte est ensuite placée dans un verre fritté de volume conséquent pour y être lavé à l'eau osmosée. Pour un volume réactionnel de 1 litre, il est nécessaire d'employer 6 à 7 litre d'eau pour un lavage complet jusqu'à la neutralité.

Une fois lavée, la pâte est mise en feuille à la « *Noble wood* » et est équilibrée en salle climatisée.

2. Peroxyde d'hydrogène.

Le protocole d'oxydation au peroxyde d'hydrogène s'inspire directement de celui utilisé au laboratoire pour les phases de blanchiment.

La pâte est pesée après avoir déterminé sa siccité et placée dans un sac plastique à fermeture rapide. Une solution de peroxyde d'hydrogène, dont le titrage est déterminé, est préparée. Une fraction de cette solution, dont le volume correspond à la quantité de peroxyde d'hydrogène qu'il est nécessaire d'incorporer à la pâte, est prélevée. De l'eau est rajoutée au milieu afin que le volume total corresponde à 90% de la masse de pâte à traiter. Le pH de la solution est ajustée à 10 avec de la soude et introduite à la pâte. Le mélange est ensuite malaxé manuellement et placé dans un bain thermostaté à 80°C. L'ensemble est laissé à réagir pendant 90 minutes. Le pH en fin de réaction ne doit pas évoluer de plus de 0,2 unités de pH.

La pâte est ensuite placée sur un verre fritté pour y être lavée. Une fois lavée, la pâte est mise en feuille à la « *Noble wood* » et est équilibrée en salle climatisée.

3. Chlorite de sodium.

La manipulation s'applique sur des pâtes préalablement oxydées au periodate de sodium. Le but est d'oxyder les fonctions aldéhyde présentes en fonction acide carboxylique. Le taux de fonction aldéhyde présent dans la pâte est déterminé ce qui permet d'ajuster les différentes quantités de réactifs à introduire.

La pâte est mise en suspension dans un réacteur jusqu'à une consistance de 1% et est agitée mécaniquement. Le pH est ajusté à 5 avec de l'acide chlorhydrique. Un ajout stœchiométrique de H₂O₂, par rapport au nombre de fonctions aldéhyde présentes, est effectué tout en veillant que le pH reste stable. Après une heure de réaction, le chlorite de sodium est ajouté au milieu de manière progressive. Il est important de veiller à ce que le pH

reste stable lors de l'ajout des réactifs et au cours du traitement d'oxydation. Pour cela, il est recommandé l'utilisation de systèmes de régulation de pH automatique.

Après 16 heures de réaction, la pâte est extraite puis lavée sur verre fritté. Une fois lavée, la pâte est mise en feuille à la « *Noble wood* » et est laissée séchée en salle climatisée.

4. Oxydation au TEMPO assistée chimiquement

L'oxydation de la pâte par le TEMPO se réalise en milieu aqueux. Le choix s'est porté sur l'espèce suivante : 4-Acétamido-TEMPO, pour des raisons de volatilité et de solubilité.

Le protocole qui suit est donné pour un volume réactionnel de un litre et une consistance de 1%.

Dans un premier temps, le TEMPO (155 mg soit 0.7 mmol) est solubilisé dans un litre d'eau osmosée. Si la solubilité du TEMPO est effective elle n'est pas immédiate c'est pour cela qu'il est préférable de s'assurer que la totalité du réactif soit solubilisée. Le réacteur utilisé est un réacteur double paroi, ce qui permet de réguler la température du milieu. Dans le cas présent, la température est fixée à 4°C. La quantité de bromure de sodium (3.09g soit 30 mmol) est solubilisé dans un minimum d'eau et la solution est rajoutée au milieu, ainsi que la première fraction de la solution d'hypochlorite à 13% (18ml soit 32.5 mmol). Le pH est ajusté à 10 au moyen d'un système de pH-stat puis la pâte est introduite dans le réacteur. Les trois dernières fractions de 18 ml de solution d'hypochlorite sont rajoutées successivement, espacées de 30 minutes chacune.

Après 16 heures de réaction le milieu est neutralisé avec de l'acide chlorhydrique 0,1 M. La pâte est extraite puis lavée sur verre fritté puis mis en feuille à la « *Noble wood* » et est laissée séchée en salle climatisée.

5. Oxydation au TEMPO assistée par électrochimie

Le système électrochimique est utilisé en vue de régénérer l'espèce TEMPO. Ce système permet de s'affranchir de l'utilisation d'oxydants tel que l'hypochlorite. La réaction se fait en milieu aqueux ce qui implique l'ajout de sels de fond et de diverses espèces ioniques pour rendre la solution conductrice.

Le schéma général est constitué d'un réacteur équipé de grilles de conduction reliées à un générateur de courant continue : (Figure 89)

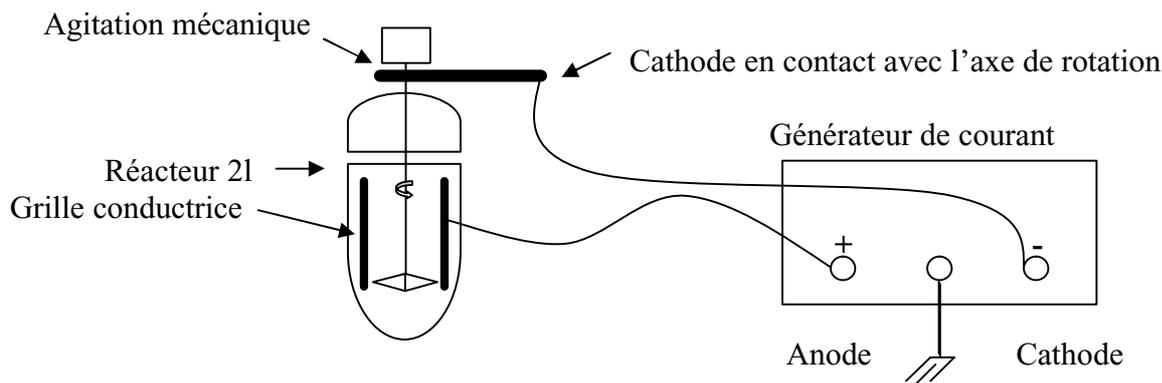


Figure 89 Protocole général concernant l'électrochimie.

La réaction se fait à 1% de consistance de pâte et le TEMPO est présent dans le milieu en quantités catalytiques (0,1% molaire par rapport aux motifs anhydroglucose de la pâte). Le volume total réactionnel est de un litre.

La première étape consiste en la préparation de la solution conductrice. Au cours des divers essais menés, plusieurs méthodes ont été utilisées.

- Un litre d'eau osmosée + 500 mg de perchlorate de lithium.
- Préparation d'un litre de solution tampon au borate de pH=10.
- Un litre d'eau osmosée + 2g d'iodure de sodium.

La solution est ensuite introduite dans le réacteur ainsi que le TEMPO. Une intensité 500 mA est imposée et, selon la conductivité de la solution et l'avancement de la réaction, la tension résultante se situe entre 4 et 12 V.

La pâte, préalablement pesée est introduite dans le milieu sous agitation mécanique.

Le pH de la solution doit être fixé à 10. Dans le cas de l'utilisation de solutions tampon, aucune variation de pH n'est enregistrée au cours de la réaction.

Avec l'utilisation de l'iodure de sodium, la soude générée *in situ* à la cathode permet de stabiliser le pH à 10 pendant les premières 8 heures. Au-delà de ce temps de réaction, il est impératif de rajouter de l'iodure de sodium (1,5g) pour rendre à nouveau la solution conductrice.

Avec l'utilisation du perchlorate de lithium, le pH de la solution est acide. Et au cours de la réaction, malgré l'ajout régulier de soude, le pH tend vers 4,3. Il se pose alors le problème de la régulation. Lors des mesures de pH effectuées au moyen d'électrodes, le courant doit être impérativement coupé. Il est donc proscrit l'utilisation de systèmes de régulation de pH automatique.

Après un temps donné de réaction, le courant est coupé et la pâte est extraite du réacteur. La pâte est lavée sur verre fritté, mise en feuille à la « Noble wood » et est équilibrée

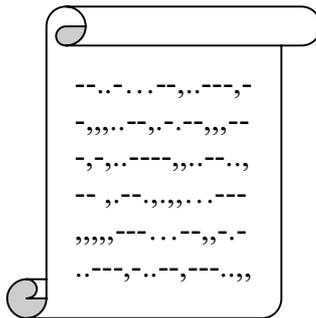
Matériels et méthodes.

en salle climatisée. Dans le cas des essais réalisés avec l'iodure de sodium la pâte, après lavage, adopte une teinte saumon liée à la présence d'iode dans les fibres. Pour s'affranchir de ce problème, plusieurs lavages avec une solution à 0,1M de thiosulfate de sodium sont nécessaires.

Matériels et méthodes.

Matériels et méthodes.

CONCLUSION GENERALE



Matériels et méthodes.

V. CONCLUSION GENERALE

Les travaux menés dans cette étude ont permis de réaliser des fibres cellulosiques fonctionnalisées afin d'augmenter les propriétés d'absorption des pâtes défibrées à sec. Ces travaux ont pu mettre en avant des techniques innovantes pour la mise au point de fibres de cellulose modifiées. Le fil conducteur de ces études est l'oxydation ménagée de la cellulose. Cette voie permet de créer des fonctions réactives, notamment des fonctions acide carboxylique. Deux approches abordées, ont été l'utilisation des plasmas froids et de réactifs chimiques oxydants.

Les études menées sur les plasmas froids démontrent que ce type de traitement est compatible avec les produits cellulosiques. Deux technologies ont été utilisées, les décharges corona sous pression atmosphérique et les plasmas froids oxygène en atmosphère réduite. Dans ces deux cas de figure, ces traitements améliorent de manière significative l'hydrophilie des pâtes de cellulose. Cette observation a été rendue possible grâce à la mesure de l'angle de contact de feuilles de pâte.

Le gain de mouillabilité après traitement est conservé même après défibrage à sec, et qui se traduit par une diminution du temps d'absorption. En revanche, le traitement plasma ne permet pas d'accroître la capacité d'absorption du réseau fibreux.

Il a été aussi montré que le plasma froid ne permet pas de fonctionnaliser la cellulose. Seule une légère augmentation du taux de fonctions aldéhyde a pu être mise en évidence. Des analyses de surface par infra rouge ATR sur des feuilles traitées au corona ont pu mettre en évidence la présence de fonctions amide. Ce qui révèle aussi une activité de l'azote présent dans l'air lors du traitement.

Les essais réalisés avec le plasma froid oxygène sont complexes à mettre en œuvre mais ce type de traitement permet des temps de traitement relativement longs sans risque de dégradations de la pâte contrairement au traitement corona.

Ces traitements physiques ont démontré une réelle efficacité dans l'amélioration de la mouillabilité des feuilles de pâte. D'ailleurs des essais sur des papiers de type Air-Laid ont

confirmé ces résultats. Actuellement la mise en œuvre des plasmas froids sous atmosphère réduite est trop complexe pour être appliquées aux pâtes cellulosiques. En revanche le traitement corona, qui est utilisé, peut éventuellement être complètement intégré dans une chaîne de production.

L'approche chimique de la modification de la cellulose fait l'objet de nombreuses études et publications; notamment, les réactions d'oxydations sont bien décrites dans la littérature.

Pour ces travaux, seules les réactions compatibles avec le milieu aqueux ont été envisagées. Deux alternatives ont été exploitées : l'oxydation des alcools secondaires et l'oxydation des alcools primaires. La première approche a été abordée avec l'utilisation du periodate de sodium, qui ouvre les cycles en C2-C3 avec création de fonctions aldéhyde. Les réactions concernant ce réactif sont décrites et cela a permis d'évaluer le comportement des pâtes après oxydation. Très rapidement la problématique de la conservation du réseau fibreux est apparue. En effet des taux de fonctionnalisation trop élevés rendent les fibres très cassantes ce qui exclu totalement la réalisation de produits absorbants à base de pâte défibrée à sec. Après plusieurs essais le meilleur compromis entre fonctionnalisation et qualité fibreuse à été établi. La transformation des fonctions aldéhyde en fonctions acide carboxylique a été entreprise dans un premier temps avec du peroxyde d'hydrogène et il apparaît que ce réactif ne donne pas satisfaction. En revanche le couple chlorite de sodium associé au peroxyde d'hydrogène permet la transformation avec d'assez bon taux de conversion. La succession de ces deux procédés dans les conditions optimales, a permis de réaliser un matériau fibreux hautement fonctionnalisé. La réticulation intra-fibres a été réalisée ce qui a donné lieu à un matelas fibreux possédant des propriétés d'absorption accrues.

L'oxydation des alcools primaires de la cellulose a été réalisée au moyen de radicaux nitrosyles du type TEMPO. Ce type de réaction appliqué à l'amidon et à la cellulose est relativement récent ce qui a permis de mettre au point de nouveaux systèmes d'oxydation. Le 4-acétamido-TEMPO, hydrosoluble, associé à un système électrochimique permet d'obtenir une cellulose polycarboxylique possédant un degré de substitution élevé. Cette approche demeure intéressante car il a été montré que les effluents peuvent être recyclés et réutilisés. Ces différentes techniques ont permis de mettre en avant des procédés propres sans utilisation de dérivés chlorés.

Conclusion générale.

Concernant les propriétés absorbantes des pâtes fonctionnalisées puis défibrées à sec, confirment bien que la présence de fonctions acide carboxylique augmente la capacité d'absorption du réseau fibreux et que la réticulation intra fibre s'est bien réalisée sans utilisation d'agent de réticulation. La réticulation intra-fibres s'est bien réalisé ce qui permet de conserver le gain obtenu.

Les résultats obtenus bien qu'inférieurs à ceux mesurés sur des pâtes réticulées à l'acide citrique paraissent prometteurs et ouvrent de nouvelles perspectives de développements.

Conclusion générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- ¹ Falk, M., Giguere, P., A., *Can. J. Chem.*, **1958**, 36, p 1121.
- ² Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced inorganic chemistry*, Interscience, **1962**, p 316.
- ³ Gellerstedt, G., *Svensk Papperstidning*, **1976**, 79, p 537.
- ⁴ Sjöstrom, E., *Wood Chemistry*, Academic press, New York, **1981**.
- ⁵ Kobayashi, S., Shoda, S., Uyama, H., *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 121, p 1.
- ⁶ Lin, F., C., *et al, Science*, **1985**, 230, p 822.
- ⁷ Delmer, D.P., Amor, Y., *Plant cell* **1995**, 7, p 987.
- ⁸ Saxena, I., M., Brown, R., M., Jr, *Plant Physiol. Biochem.*, **2000**, 38 (1/2), p 57.
- ⁹ Saxena, I., M., Brown, R., M., Jr, *Current Opinion in Plant Biology*, **2000**, 3, p 523.
- ¹⁰ Frey-Wyssling, A., *The Plant Cell Wall* **1976**, Gebruder Borntraeger.
- ¹¹ Susan, K., C., Brown, R., M., *Polymer*, **1995**, 36, p 3885.
- ¹² Meyer, K., Mish, L., *Helvetica Chimica Acta* **1937**, 20, p 232.
- ¹³ O'Sullivan A. C. *cellulose*, **1997**, 4, p 173.
- ¹⁴ Sugiyama, J., Persson, J., Chanzy, H., *Macromolecules*, **1991**, 24, p 2461.
- ¹⁵ Atalla, R., H., VanderHart, D., L., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **1999**, 15, p 1.
- ¹⁶ Fengel, D., *Holzforschung*, **1992**, 46, p 283.
- ¹⁷ Orkano, T., Sarko, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, p 4175.
- ¹⁸ Orkano, T., Sarko, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, 30, p 325.
- ¹⁹ Etude de marché LMC Inetrnational.
- ²⁰ Ekman K.; "Cellulose : Structure Modification et Hydrolysis", Ed. R.A. Young & Rowell, R. M., Wiley interscience, Chap. 7, p133-134, **1986**.
- ²¹ Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze W., Wagenknecht W., *Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol 2*, Wiley-VCH. (Eds) p212.
- ²² Feddersen, R., L., Thorp, S., N., *Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives*, Whistler, R., L., BeMiller, J.N. (Eds), San Diego: Academic Press, Harcourt Javanovich, **1993**, 3rd Edn., p. 537.
- ²³ Kulicke, W., -M., Kull, A., H., Kull, W., Thielking, H., *Polymer*, **1996**, 37, p 2723.
- ²⁴ Ghannam, M., T., Nabil Esmail, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, p 289.
- ²⁵ Klemm D., Phillip B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry Vol 2*, **1998**, Eds WILEY-VCH, p 237.
- ²⁶ Bikales, N.M., Segal, L. (Eds), *Cellulose and Cellulose Derivatives*, New York: Wiley-Interscience, **1971**, Part V, p. 99.
- ²⁷ Miles, F., D., *Cellulose Nitrate, The Physical Chemistry of Nitrocellulose, Its Formation and Use*, London: Oliver and Boyd, **1955**.
- ²⁸ Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze W., Wagenknecht W., *Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol 2*, Wiley-VCH. (Eds) p115.
- ²⁹ Philipp, B., Wagenknecht, W., *Cellul. Chem. Technol.*, **1983**, 17, p 443.
- ³⁰ Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze W., Wagenknecht W., *Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol 2*, Wiley-VCH. (Eds) p125.
- ³¹ Holzapfel, G., Linow, K., -J., Philipp, B., Wagenknecht, W., *Acta Polym.*, **1986**, 37, p 553.
- ³² Philipp, B., Fanter, C., Wagenknecht, W., Hartmann, M., Klemm, D., Geshwend, G., Schumann, P., *Cellul. Chem. Technol.* **1983**, 17, p 341.
- ³³ Buchanan, C., M., Hyatt, J., H., Lowman, D., W., *Macromolecules*, **1987**, 20, p 2750.
- ³⁴ Miyamoto, T., Sato, Y., Shibata, T., Tanahasi, M., Inagaki, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, p 1373.
- ³⁵ Source interne à l'entreprise TEMBEC-TARTAS, étude de marché Juillet 2000.
- ³⁶ Brevet Procter & Gamble WO 96/23473 **1996**.
- ³⁷ Brevet Procter & Gamble WO 97/38654 **1997**.
- ³⁸ Brevet SCA WO 91/05108 **1991**.
- ³⁹ Brevet Weyerhaeuser WO 96/15301 **1996**.
- ⁴⁰ Brevet Weyerhaeuser WO 98/24290 **1998**.
- ⁴¹ Brevet Weyerhaeuser WO 98/24392 **1998**.
- ⁴² Brevet Procter & Gamble EP 0427317 A2 **1991**.
- ⁴³ Brevet Procter & Gamble EP 0427316 A2 **1991**.
- ⁴⁴ Brevet Procter & Gamble EP 0429112 A2 **1991**.
- ⁴⁵ Brevet Procter & Gamble US Pat 6,319,361 B1 **2001**.
- ⁴⁶ Brevet Procter & Gamble WO 95/34329 **1995**.
- ⁴⁷ Brevet Procter & Gamble WO 91/09916 **1991**.

- ⁴⁸ Brevet *Procter & Gamble* US Pat 4,898,642 **1990**.
- ⁴⁹ Brevet *Stora* WO 97/02844 **1997**.
- ⁵⁰ Brevet *Stora* US Pat 5,536,369 **1993**.
- ⁵¹ Brevet *Weyerhaeuser* WO 99/31312 **1999**.
- ⁵² Brevet *Weyerhaeuser* WO 98/27262 **1998**.
- ⁵³ Brevet *Weyerhaeuser* US Pat 5,755,828 **1998**.
- ⁵⁴ Brevet *Weyerhaeuser* US Pat 5,547,541 **1995**.
- ⁵⁵ Brevet *Weyerhaeuser* WO 93/14261 **1993**.
- ⁵⁶ Brevet *SCA* WO 01/34903 **2001**.
- ⁵⁷ Brevet *Amoco Corporation* WO 98/13545 **1998**.
- ⁵⁸ Garner C. M., Nething M., Nguyen P., *Journal of Chemical Education*, **1997**, Vol 74, N°1, 95.
- ⁵⁹ Brevet *Stora* WO 97/39188 **1997**.
- ⁶⁰ Brevet *Stora* WO 98/50629 **1998**.
- ⁶¹ Brevet *BKI* WO 00/65145 **2000**.
- ⁶² Brevet *Rayonier* WO 98/31858 **1998**.
- ⁶³ Kennedy, J. F., Phillips, G. O., Williams, P. A., *Cellulosics : Pulp, fibre and environmental aspects* **1993**, p 283.
- ⁶⁴ Zhou Y., J., Luner P., Caluwe P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 58, p 1523.
- ⁶⁵ Bosso, C., Defaye, J., Gadelle, A., Wong, C., C., Pedersen, C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1982**, p 1579.
- ⁶⁶ Norme française NF T 12-004 Dec **1987**.
- ⁶⁷ Lewin M., Epstein J. A., *J. Polym. Sci.* **1962**, 58, p 1023.
- ⁶⁸ Nevell, T., P., Zeronian, H., *J. Text. Inst.*, **1962**, 53, T90.
- ⁶⁹ Jackson E. L., Hudson C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, p 2049.
- ⁷⁰ Jackson E. L., Hudson C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, p 989.
- ⁷¹ Nevell T. P., Shaw I. S., *Polymer*, **1974**, 15, p 559.
- ⁷² Lai, Y., Z., in *Chemical Modification of lignocellulosic Materials*, Hon N., S., (Ed), New York : Marcel Dekker, **1996**, p 35.
- ⁷³ Kenyon W. O. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, p 121.
- ⁷⁴ Kenyon W. O. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, p 342.
- ⁷⁵ Kenyon W. O. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, p 2700.
- ⁷⁶ Painter, T., J., *Carbohydr. Res.*, **1977**, 55, p 95.
- ⁷⁷ Defaye J. Gadelle A. *J.Pulp.Pap.Can*, **1974**, 75, n°11, p 50.
- ⁷⁸ Lewin M., Epstein, J. A., *J. Polymer Sci.*, **1962**, 58, p 1023.
- ⁷⁹ Bailey P.S. *Chem. Rev.*, **1958**, 58, p 925.
- ⁸⁰ Leffler: J.E. *Chem. Rev.*, **1949**, 45, p 385.
- ⁸¹ Price C.C. Tumolo A.L. *J.Am.Chem.Soc.*, **1964**, 86, p 4691.
- ⁸² Bailey P.S. Lerdhal D.A. *J.Am.Chem.Soc.*, **1978**, 100, p 5820.
- ⁸³ Waters W.L. Rollin A.J. *J.Org.Chem.*, **1976**, 41, p 889.
- ⁸⁴ Katai A.A. Schuerch C. *J. Polymer. Scie.*, **1966**, Part A-1, Vol 4, p 2683.
- ⁸⁵ Godsay M.P. Lewin M. *10th cellulose conference 1988 Syracuse*.
- ⁸⁶ J.A. Cella, J.A. Kelley, E.F. Kenehan, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, p 1860.
- ⁸⁷ M.F. Semmehack, C.R. Schimid, D.A. Cortès, C.S. Chou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, p 3374.
- ⁸⁸ T.Inokushi, S. Matsumoto, T. Nishiyama, S. Torii, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, p 462.
- ⁸⁹ P.L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, p 2559.
- ⁹⁰ A. Cecchetto, F. Fontana, F. Minisci *Tetrahedron Let*, **2001**, 42, p 6651.
- ⁹¹ M. Fabbrini, C. Galli, P. Gentili, D. Macchitella *Tetrahedron Let.*, **2001**, 42
- ⁹² N. Merbouh, J. F. Thaburet, M. Ibert, F. Marsais, J. M. Bobbitt *Carbohydr. Res*, **2001**, 336, p 75.
- ⁹³ Belgacem, M., N., Bataille, P., Saphieha, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 53, p 379.
- ⁹⁴ Sutherland, R., P., Popat, R., P., Brewis, D., M., *J. Adhesion*, **1994**, 46, p 79.
- ⁹⁵ Yasuda T, Okuno T., Tsuji K., Yasuda H., *Langmuir*, 1996, 12, p 1391.
- ⁹⁶ Podgorski L., Chevet B., Onic L., Merlin A., *Int. J.Adhes.Adhes.*, **2000**, 20, p 103.
- ⁹⁷ Goring, D.A.I., *Pulp Paper Mag. Can.*, **1967**, 68, T372.
- ⁹⁸ Yasuda T, Okuno T., Tsuji K., Yasuda H., *Langmuir*, **1996**, 12, p 1391.
- ⁹⁹ Sakata I, Morita M., Tsuruta N. and Morita K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 49, p 1251.
- ¹⁰⁰ Carlsson G., *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **1995**, No 1, p17.
- ¹⁰¹ Source interne S.N.P.E.
- ¹⁰² Benoit P., Legeay G., *Eur. Polym. J.* **1994**, Vol 30, 11, p 1283.
- ¹⁰³ Yasuda T., Okuno T., Tsuji K., Yasuda H., *Langmuir* **1996**, 12, p 1391.
- ¹⁰⁴ Carlsson G., Ström G., *Langmuir* **1991**, Vol 7, 11, p 2492.

- ¹⁰⁵ Rapport interne S.N.P.E.
- ¹⁰⁶ Chan Tang T.W., Bosisio R.G., *TAPPI J.*, **1980**, 63, p 111.
- ¹⁰⁷ Carlsson G., *Rapport recherche, SCA Research* **1993**, AB, 20/05.
- ¹⁰⁸ Kruse, A. G. K.; Baalman, A.; Hennemann, O. D.; *J. Adhes. Sci. Technol.*; **1995**; 9 (12); 1611.
- ¹⁰⁹ Liston, E. M. ; Martinu, L. ; Wertheimer, M. R. ; *J. Adhes. Sci. Technol.*; **1993**; 7, 1091.
- ¹¹⁰ Norme française NF T 12-004 Dec **1987**.
- ¹¹¹ Lewin M., Epstein J. A., *J. Polym. Sci.* **1962**, 58, 1023-1037.
- ¹¹² Sutherland, I. ; Popat, R. P. ; Brewis, D. M. ; *J. Adhesion*, **1994**, 46, 79-88.
- ¹¹³ Podgorski, L. ; Chevet, B. ; Onic, L. ; Merlin, A., *International Journal of Adhesion & Adhesives*; **2000**, 20, 103-111.
- ¹¹⁴ Bristow J. A., Kolseth P. "PAPER Structure and Properties" **1986** Ed: International Fiber Science and Technology Series, p186.
- ¹¹⁵ Chan Tang, T. W.; Bosisio, R. G.; *Tappi*, **1980**, 63, 111-113.
- ¹¹⁶ Carlsson G., *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **1995**, No 1, p17-23.
- ¹¹⁷ Carlsson G., Ström G., *Langmuir*, **1991**, 7, 2492-2497.
- ¹¹⁸ Brevet Procter & Gamble EP 0427316 A2 **1991**.
- ¹¹⁹ Rapport interne : Tembec-Tartas S. A.
- ¹²⁰ Hanson J., *Nonwovens World*, **1997**, 6, 41-46.
- ¹²¹ These
- ¹²² Benoist P., Legeay G., *Eur. Polym. J.*, **1994**, Vol 30, N°11, 1283-1287.
- ¹²³ Yasuda T., Okuno T, Tsuji K., Yasuda H., *Langmuir*, **1996**, 12, p 1391-1394.
- ¹²⁴ Brevet Procter & Gamble EP 0427317 A2 **1991**.
- ¹²⁵ Zhou Y., J., Luner P., Caluwe P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 58, 1523.
- ¹²⁶ Brevet Procter & Gamble EP 0251675 A2.
- ¹²⁷ Nevell, T.,P., Zeronian, H., *J. Text. Inst.*, **1962**, 53, T90.
- ¹²⁸ D. Entwistle, E. H. Cole, N. S. Wooding, *Textile Research J.* **1949**, 19, 527-609.
- ¹²⁹ Godsay M.P. Lewin M. *10th cellulose conference 1988 Syracuse*.
- ¹³⁰ Nevell, T., P., in *Method in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R., L., BeMiller, J.N. (Eds), New York : Academic Press, **1963**, Vol 3, pp. 164.
- ¹³¹ N. Merbouh, J. F. Thaburet, M. Ibert, F. Marsais, J. M. Bobbitt *Carbohydr. Res*, **2001**, 336, 75-78.
- ¹³² Tahiri, C., Vignon M. R., *Cellulose*, **2000**, 7, 177-188.
- ¹³³ Norme française NF T 12-004 Dec **1987**.
- ¹³⁴ Nevell, T. P., *J. Text. Inst.* **1957**, 48, T484.
- ¹³⁵ Birtwell C., Clibbens D. A., Ridge B. P. *J. Text. Inst* **1925**, 16, T13.
- ¹³⁶ Birtwell C., Clibbens D. A., *J. Text. Inst* **1927**, 18, T135.
- ¹³⁷ Philipp B. et al. *Acta Polym.* **1981**, 32, 233-237.
- ¹³⁸ O'Sullivan A. C., *Cellulose*, **1997**, 4, 173-207.
- ¹³⁹ Kim U. J., Kuga S., Wada M., Okano T, Kondo T, *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 488-492.
- ¹⁴⁰ Brevet Rayonier US Pat 5,858,172 **1999**.
- ¹⁴¹ Brevet Rayonier WO 98/31858 **1998**.
- ¹⁴² J.Gierer, K. Jansbo, T. reitberger *J. of Wood and Technol.* **1993** Vol 13, n°4, p 561-581.
- ¹⁴³ Dalcanale E., Montanari F., *J.Org. Chem.* **1986**, 51, p-567.
- ¹⁴⁴ Leanna M. R., Sowin T. J., Morton H. E., *Tetrahedron Lett.* **1992**, Vol 33, N° 35, 5029-5032.
- ¹⁴⁵ Bednarski M., Danishefsky S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7060-7067.
- ¹⁴⁶ Bragd P. L., Besemer A. C., Bekkum H, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2001**, 170, 35-42.
- ¹⁴⁷ De Nooy A. E. J., Besemer A. C., van Bekkum H., *Synthesis*, **1996**, p-1153.
- ¹⁴⁸ Semmelhack M. F., Schmid C. R., *J. Am. Chem. Soc.* , **1983**, 105, P-6732.
- ¹⁴⁹ MacCorquodale F., Crayston J. A., Walton J. C., Worsfold D. J., *Tetrahedon Lett.*, **1990**, Vol 31,N°5, p-771.
- ¹⁵⁰ Tahiri C., Vignon M. R., *Cellulose*, **2000**, 7, p-177.
- ¹⁵¹ Brevet SCA WO 01/34903 A1.
- ¹⁵² Bragd P. L., Besemer A. C., Bekkum H, *Carbohydrate Research*, **2000**, 328, p-355.

Les travaux de recherche portent sur l'amélioration des propriétés absorbantes des pâtes bisulfites. La cellulose est fonctionnalisée par oxydation ménagée, puis des essais de réticulation intra-fibres sont réalisés. Deux approches sont abordées pour réaliser l'oxydation, la première concerne une approche physique avec l'utilisation des plasmas froids oxygène et la deuxième une approche chimique avec l'utilisation d'oxydants en milieux aqueux. Deux systèmes de génération de plasmas ont été utilisés, le traitement corona sous pression atmosphérique et le plasma froid oxygène sous pression réduite. Les deux procédés mettent en avant des améliorations de la mouillabilité des pâtes corrélées à une diminution de l'angle de contact des fibres. L'oxydation chimique de la cellulose a été réalisée soit sur des alcools primaires soit sur des alcools secondaires. L'oxydation des alcools secondaires en acide carboxylique se fait par une séquence d'oxydation au periodate de sodium suivi d'un traitement au chlorite de sodium/peroxyde d'hydrogène. Concernant les alcools primaires, la fonctionnalisation est obtenue par un procédé électrochimique utilisant des oxydants radicalaires du type TEMPO. Dans les deux cas, les traitements sont significatifs et le compromis qualité fibreuse des pâtes/fonctionnalisation est respecté. Des essais de réticulation intra-fibres ont montré une amélioration des propriétés finales des pâtes défibrées à sec. Les performances des fibres modifiées ont été évaluées par des analyses physico-chimiques des pâtes, notamment, les différents tests papetiers liés à l'absorption et la rétention des liquides dans les réseaux fibreux.

MOTS CLEFS: Cellulose, pâte bisulfite, hydrophilie, plasma froid, oxydation, réticulation.

This work focuses on the sorption properties improvement of bisulfite fibres. The cellulose is modified by middle oxidation to increase the intra-fibres cross-linking. Two approaches are studied to manage the oxidation. The first concerns a physical approach with plasma treatment and the second a chemical approach with chemical oxidants in aqueous medium. Two different systems of plasma generation have been used, corona discharges under atmospheric pressure and the cold oxygen plasma under reduced pressure. The both processes lead to an improvement of the wettability of fibres with decrease of contact angle fibre. The chemical oxidation of the cellulose is realized by transformation of primary or secondary alcohol groups in carboxylic acid groups. The oxidation of secondary alcohol groups is obtained by a sequence in two steps of sodium periodate following by sodium chlorite and hydrogen peroxide. Concerning primary alcohol, the one step oxidation is obtained by an electrochemical process using TEMPO derivatives. In the both processes, the modification induced by the treatment is significant and the compromise between fibrous properties and acidic group ratio is a key factor. The tests of intra-fibres cross-linking show an improvement of sorption properties. Modified fibres characteristics are evaluated by chemical and spectrometric analysis, and the performance by the specific tests related to the absorption and the retention of liquids in fibrous network.

KEYS WORDS: Cellulose, sulphite pulp, wettability, cold plasma, oxidation, cross-linking.