

## Table des Matières

|  |      |
|--|------|
| Avant-propos.....  | ii   |
| Remerciements.....   | iii  |
| Résumé.....  | iv   |
| Mots Clés.....   | vi   |
| Table des Matières .....                                     | vii  |
| Liste des Figures .....                                      | xi   |
| Liste des Tableaux.....                                      | xiv  |
| Liste des Équations .....                                    | xv   |
| Liste des Abréviations.....                                  | xvii |
| Chapitre 1 - Introduction .....                              | 1    |
| 1.1 Support antiadhésif : Classification et fonctions .....  | 2    |
| 1.2 Support antiadhésif : Tendances et perspectives .....    | 3    |
| Chapitre 2 - Aspects théoriques .....                        | 9    |
| 2.1 Conception des supports antiadhésifs .....               | 9    |
| 2.1.1 Substrats.....   | 9    |
| 2.1.2 Silicone .....   | 12   |
| 2.1.3 Couchage de la silicone .....                          | 15   |
| 2.2 Recyclabilité des papiers siliconés.....                 | 20   |
| 2.3 Décollement des autocollants des supports siliconés..... | 22   |
| 2.3.1 Théories d'adhésion .....                              | 22   |
| 2.3.2 Travail d'adhésion.....                                | 25   |
| 2.3.3 Résistance au pelage .....                             | 31   |
| 2.4 Esters de phosphate.....                                 | 38   |

|  |   |    |
|--|---|----|
| 2.4.1                                  | Synthèse et applications.....                                 | 38 |
| 2.4.2                                  | Caractère tensioactif .....                                   | 40 |
| 2.4.3                                  | Choix des esters de phosphate .....                           | 44 |
| 2.5                                    | Couchage rideau.....  | 47 |
| Chapitre 3 - Matériel et méthodes..... |   | 52 |
| 3.1                                    | Schéma des travaux.....                                       | 52 |
| 3.2                                    | Les monoesters de phosphate (MEP).....                        | 54 |
| 3.2.1                                  | Synthèse .....  | 54 |
| 3.2.2                                  | Purification .....  | 55 |
| 3.2.3                                  | Caractérisation .....   | 56 |
| 3.2.3.1                                | Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)..... | 57 |
| 3.2.3.2                                | Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....    | 57 |
| 3.2.3.3                                | Analyse quantitative des esters synthétisés .....             | 58 |
| 3.2.3.4                                | Analyse thermogravimétrique (ATG) .....                       | 61 |
| 3.2.3.5                                | Point de fusion.....  | 62 |
| 3.2.3.6                                | Détermination des pKa des monoesters de phosphate.....        | 62 |
| 3.2.4                                  | Dispersions des monoesters de phosphate.....                  | 64 |
| 3.2.4.1                                | Préparation .....   | 64 |
| 3.2.4.2                                | Potentiel Zêta et taille des particules.....                  | 65 |
| 3.2.4.3                                | Viscosité dynamique et viscoélasticité.....                   | 66 |
| 3.3                                    | Expérimentation sur le couchage .....                         | 67 |
| 3.3.1                                  | Substrats pour couchage .....                                 | 67 |
| 3.3.2                                  | Matériel de couchage .....                                    | 69 |
| 3.3.3                                  | Évaluation des papiers couchés .....                          | 70 |
| 3.3.3.1                                | Poids de la couche d'ester de phosphate.....                  | 70 |
| 3.3.3.2                                | Énergie libre de surface.....                                 | 73 |
| 3.3.3.3                                | Résistance au pelage et adhésion résiduelle.....              | 75 |
| 3.3.3.4                                | Distribution et capacité de recouvrement.....                 | 77 |
| 3.3.3.5                                | Topographie de la surface .....                               | 80 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| 3.3.3.6  | Rugosité et porosité des papiers.....                                      | 81  |
| 3.3.3.7  | Recyclabilité des papiers couchés avec esters de phosphate.....            | 81  |
| Chapitre 4 - Caractérisation des esters de phosphate synthétisés.....                            |  | 83  |
| 4.1  | Analyse quantitative.....  | 83  |
| 4.2  | Spectroscopie RMN.....   | 85  |
| 4.3  | Spectroscopie IRTF.....  | 88  |
| 4.4  | Point de fusion et stabilité thermique.....                                | 89  |
| 4.5  | Comportement dans l'eau : solubilité, charge électrique et acidité.....    | 91  |
| 4.6  | Rhéologie des dispersions (émulsions) d'esters de phosphate.....           | 93  |
| 4.7  | Conclusions.....   | 96  |
| Chapitre 5 - Application d'esters de phosphate sur le papier - essais préliminaires.....         |  | 98  |
| 5.1  | Propriétés superficielles et de barrière.....                              | 98  |
| 5.2  | Comportement au décollement.....   | 105 |
| 5.3  | Conclusions.....   | 111 |
| Chapitre 6 - Application d'esters de phosphate sur le papier - essais avec la coucheuse CLC..... |  | 113 |
| 6.1  | Couchage d'esters de phosphate sur le papier Kraft calandré.....           | 113 |
| 6.1.1  | Effet du poids de la couche sur le comportement au décollement.....        | 114 |
| 6.1.2  | Effet de l'urée sur le comportement au décollement.....                    | 116 |
| 6.1.2.1  | Rapport molaire EP-C18/urée.....   | 116 |
| 6.1.2.2  | Température du traitement thermique.....                                   | 119 |
| 6.1.2.3  | Durée du traitement thermique.....   | 120 |
| 6.1.3  | Effet du type d'ester de phosphate sur le comportement au décollement..... | 121 |
| 6.1.4  | Recyclabilité du papier Kraft couché.....                                  | 122 |
| 6.2  | Couchage d'esters de phosphate sur le papier commercial.....               | 123 |
| 6.2.1  | Capacité de couverture de la surface.....                                  | 124 |
| 6.2.2  | Comportement au décollement.....   | 125 |
| 6.2.3  | Comparaison EP-C8 - EP-C18.....  | 126 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 6.2.4 | Énergie libre de surface .....                      | 127 |
| 6.3   | Couchage de l'alcool gras sur le papier Kraft ..... | 129 |
| 6.4   | Conclusions.....                                    | 131 |
|       | Conclusions.....                                    | 133 |
|       | Bibliographie.....                                  | 136 |

## Liste des Figures

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figure 1.1  | Structure et fonction d'une matrice adhésive.....  | 2  |
| Figure 2.1  | Structure chimique du polydiméthylsiloxane (PDMS).....   | 13 |
| Figure 2.2  | Mécanisme simplifié de réticulation de la silicone par addition.....   | 19 |
| Figure 2.3  | Ancrage de la silicone sur la surface du papier par des liaisons covalentes.....   | 19 |
| Figure 2.4  | Représentation graphique de l'interblocage mécanique.....  | 23 |
| Figure 2.5  | Représentation graphique de l'interdiffusion.....  | 24 |
| Figure 2.6  | Zones de dissipation de l'énergie lors du pelage.....  | 32 |
| Figure 2.7  | Caractère amphiphile des monoesters de phosphate.....  | 41 |
| Figure 2.8  | Restriction du groupement polaire dans le cas des di- (a) et triesters de phosphate (b).....                             | 41 |
| Figure 2.9  | Comportement d'un tensioactif dans l'eau à différentes concentrations : (a) - faible ; (b) - CMC ; (c) - élevée.....     | 43 |
| Figure 2.10 | Comportement d'un ester de phosphate dans l'eau.....   | 44 |
| Figure 2.11 | Adsorption de l'ester de phosphate sur le papier par liaisons hydrogène.....   | 45 |
| Figure 2.12 | Densité d'encombrement des chaînes alkyles : (a) linéaires ; (b) ramifiées ; (c) doubles queues ; (d) doubles têtes..... | 46 |
| Figure 2.13 | Principe du couchage rideau.....   | 48 |
| Figure 2.14 | Couchage rideau : paramètres du processus et profil de l'écoulement.....   | 49 |
| Figure 2.15 | Fenêtre opérationnelle adimensionnelle pour le couchage rideau.....  | 51 |
| Figure 3.1  | Schéma du plan expérimental de la thèse.....   | 52 |
| Figure 3.2  | Réaction de synthèse des monoesters de phosphate.....  | 54 |
| Figure 3.3  | Schéma de purification des monoesters de phosphate.....  | 56 |
| Figure 3.4  | Schéma d'analyse quantitative des esters synthétisés.....  | 58 |
| Figure 3.5  | Dosage de $H_3PO_4$ résiduel : Courbe de titrage (haut); Détection des pointes d'équivalence (bas).....                  | 59 |
| Figure 3.6  | Dosage des esters de phosphate - C8 : Courbe de titrage (haut); Détection des pointes d'équivalence (bas).....           | 60 |
| Figure 3.7  | Évolution des $pK_a$ de MEP-C8 avec la fraction molaire de méthanol (mélange eau-méthanol).....                          | 63 |

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Figure 3.8  | Courbe de titrage potentiométrique de MEP-C8 dans méthanol-eau 35% (v/v) .....  | 64  |
| Figure 3.9  | Courbe d'étalonnage pour le dosage du phosphate .....   | 72  |
| Figure 3.10 | Formation de l'angle de contact d'après Young.....  | 73  |
| Figure 3.11 | Représentation graphique du décollement du ruban adhésif selon les normes FINAT FTM 10 et FTM 11 .....  | 75  |
| Figure 3.12 | Profil de résistance au pelage.....   | 76  |
| Figure 3.13 | Papier commercial sans couche d'ester de phosphate : Image développée (haut); Analyse d'image (bas).....  | 79  |
| Figure 3.14 | Papier commercial avec couche d'ester de phosphate : Image développée (haut); Analyse d'image (bas).....  | 79  |
| Figure 3.15 | Topographie de la surface du papier commercial .....  | 80  |
| Figure 4.1  | Spectres RMN $^{13}\text{C}$ des esters de phosphate synthétisés et purifiés : a - EP-C8 ; b - EP-C18.....  | 86  |
| Figure 4.2  | Spectres RMN $^{31}\text{P}$ des esters de phosphate synthétisés et purifiés : a - EP-C8; b - EP-C18.....   | 87  |
| Figure 4.3  | Spectres IR des esters de phosphate synthétisés et purifiés : a - EP-C8; b - EP-C18.....  | 88  |
| Figure 4.4  | Spectres ATG des esters de phosphate synthétisés et purifiés : a - EP-C8; b - EP-C18.....   | 90  |
| Figure 4.5  | Caractéristiques des particules d'ester de phosphate dans l'eau .....   | 92  |
| Figure 4.6  | Comportement pseudoplastique des émulsions de EP-C8.....  | 94  |
| Figure 4.7  | Comportement pseudoplastique des dispersions de EP-C18 .....  | 94  |
| Figure 4.8  | Comportement viscoélastique des émulsions de EP-C8 : a - sans urée ; b - avec urée .....  | 95  |
| Figure 4.9  | Comportement viscoélastique des dispersions de EP-C18 : a - sans urée ; b - avec urée .....   | 95  |
| Figure 5.1  | Effet de l'EP-C18 sur la capacité du papier à absorber l'eau.....   | 100 |
| Figure 5.2  | Modification de l'énergie libre de surface du papier Kraft par couchage (P : papier Kraft calandré ; P/APV : papier Kraft couché avec l'alcool polyvinylique) ..... | 103 |
| Figure 5.3  | Répartition du caractère acide/base de la composante polaire de l'énergie libre de surface.....   | 105 |
| Figure 5.4  | Influence du nombre de cycles de pelage et du traitement thermique sur la force de séparation .....   | 107 |
| Figure 5.5  | Modification de la topographie de surface du papier Kraft calandré par couchage .....   | 110 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Figure 5.6  | Modification de la rugosité de surface du papier Kraft calandré par couchage.....  | 111 |
| Figure 6.1  | Influence du poids de la couche d'EP-C18 sur le comportement au décollement .....  | 115 |
| Figure 6.2  | Comportement au décollement du papier siliconé et du papier couché avec EP-C18 : a - pelage du ruban adhésif Tesa 7475 ; b - adhésion du ruban Tesa 7475 sur l'acier ..... | 116 |
| Figure 6.3  | Influence de la quantité d'urée sur le comportement au décollement .....   | 117 |
| Figure 6.4  | Influence de la quantité d'urée sur l'énergie libre de surface. Répartition des composantes : a - dispersive et polaire ; b - acide et base .....                          | 118 |
| Figure 6.5  | Influence de la quantité d'urée sur la rugosité de surface.....  | 118 |
| Figure 6.6  | Influence de la température sur le comportement au décollement.....  | 119 |
| Figure 6.7  | Influence de la durée du traitement thermique sur le comportement au décollement .....   | 120 |
| Figure 6.8  | Comportement au décollement. Comparaison EP-C8 vs. EP-C18.....   | 121 |
| Figure 6.9  | Influence du grammage d'EP-C18 sur la capacité de recouvrement du papier commercial.....   | 124 |
| Figure 6.10 | Comportement au décollement du papier commercial couché avec l'EP-C18 .....  | 125 |
| Figure 6.11 | Comportement au décollement du papier commercial couché. Comparaison EP-C8 vs. EP-C18 .....  | 127 |
| Figure 6.12 | Modification de l'énergie libre de surface du papier commercial par couchage d'esters de phosphate .....   | 128 |
| Figure 6.13 | Modification de la rugosité de surface du papier commercial par couchage d'EP-C18 .....  | 129 |
| Figure 6.14 | Influence du grammage d'alcool gras sur la capacité de recouvrement du papier Kraft .....  | 131 |

## Liste des Tableaux

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Tableau 1.1 | Classification des supports antiadhésifs selon l'application.....                                 | 2   |
| Tableau 2.1 | Substrats utilisés pour la fabrication des supports antiadhésifs.....                             | 9   |
| Tableau 2.2 | Comparaison entre les substrats de papier et de plastique.....                                    | 10  |
| Tableau 2.3 | Systèmes de distribution de la silicone sur le substrat.....                                      | 16  |
| Tableau 2.4 | Mécanismes de réticulation de la silicone .....   | 17  |
| Tableau 2.5 | Durcissement de la silicone par addition : Avantages et<br>inconvenients.....                     | 18  |
| Tableau 3.1 | Tension superficielle des liquides utilisés .....   | 75  |
| Tableau 4.1 | Composition du produit synthétisé par la réaction entre le 1-<br>octanol et le $P_2O_5$ .....     | 83  |
| Tableau 4.2 | Composition du produit synthétisé par la réaction entre le 1-<br>octadécanol et le $P_2O_5$ ..... | 84  |
| Tableau 4.3 | Décomposition thermique des esters de phosphate synthétisés .....                                 | 90  |
| Tableau 5.1 | Propriétés de barrière du papier couché avec des esters de<br>phosphate.....                      | 101 |
| Tableau 5.2 | Comportement au pelage du papier Kraft couché.....  | 108 |
| Tableau 6.1 | Repulpabilité du papier Kraft couché avec esters de phosphate .....                               | 123 |



## Liste des Équations

|  |                   |
|--|-------------------|
| $W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$  | Éq. 2.1 ..... 25  |
| $W_C = 2\gamma$  | Éq. 2.2 ..... 26  |
| $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$  | Éq. 2.3 ..... 26  |
| $W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta)$   | Éq. 2.4 ..... 26  |
| $W_A = W_A^d + W_A^p$  | Éq. 2.5 ..... 26  |
| $\gamma_{SL}^d = \gamma_S^d + \gamma_L^d - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$                | Éq. 2.6 ..... 27  |
| $W_A = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$  | Éq. 2.7 ..... 27  |
| $a^3 = \frac{R}{K} \left[ P + 3\pi R W_A + \sqrt{6\pi R P W_A + (3\pi R W_A)^2} \right]$ | Éq. 2.8 ..... 28  |
| $a^3 = \frac{6\pi R^2 W_A}{K}$   | Éq. 2.9 ..... 28  |
| $P = \frac{3}{2} \pi R W_A$  | Éq. 2.10 ..... 29 |
| $G = \frac{\left( P - \frac{a^3 K}{R} \right)^2}{6\pi a^3 K}$                            | Éq. 2.11 ..... 30 |
| $G_A = W_A [1 + \Phi(v, T)]$   | Éq. 2.12 ..... 31 |
| $G_A = W_A \times \Phi(v, T)$  | Éq. 2.13 ..... 31 |
| $G_A = P(1 - \cos \theta)$   | Éq. 2.14 ..... 32 |
| $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  | Éq. 2.15 ..... 42 |
| $\Delta G = (A - Bn_c)RT$  | Éq. 2.16 ..... 46 |
| $We = \frac{\rho Q V}{\sigma} = \frac{\rho \delta V^2}{\sigma} \geq 2$                   | Éq. 2.17 ..... 50 |

$$Re = \frac{\rho Q}{\eta} = \frac{\rho \delta V}{\eta} \quad \text{Éq. 2.18..... 51}$$

$$\frac{[(a ROH) + (b H_2O)]}{(c P_2O_5)} = 3 \quad \text{Éq. 3.1 ..... 55}$$

$$H_3PO_4(\%) = \frac{98 \times (V_2 - V_1) \times N_{NaOH}}{10 \times m} \quad \text{Éq. 3.2 ..... 59}$$

$$MEP C8(\%) = \frac{210,22 \times (V_2^* - V_1^*) \times N_{NaOH}}{10 \times m} \quad \text{Éq. 3.3 ..... 60}$$

$$DEP C8(\%) = \frac{322,43 \times (2V_1^* - V_2^*) \times N_{NaOH}}{10 \times m} \quad \text{Éq. 3.4 ..... 61}$$

$$r = \frac{k \times T}{6 \times \pi \times \eta \times D} \quad \text{Éq. 3.5 ..... 65}$$

$$u = \frac{\varepsilon_r \times \varepsilon_0 \times \zeta}{\eta} \quad \text{Éq. 3.6 ..... 66}$$

$$G^* = G' + iG'' ; \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Éq. 3.7 ..... 67}$$

$$\text{Grammage MEP (g / m}^2\text{)} = \frac{\text{ppm } PO_4^{3-}}{10} \times \frac{M_{MEP}}{95} \quad \text{Éq. 3.8 ..... 72}$$

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \text{Éq. 3.9 ..... 74}$$

$$\gamma^p = 2(\gamma^+ \gamma^-)^{0,5} \quad \text{Éq. 3.10 ..... 74}$$

$$(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0,5} + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{0,5} + (\gamma_s^- \gamma_L^+)^{0,5} = 0,5 \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad \text{Éq. 3.11 ..... 74}$$

$$\text{Adhésion résiduelle} = \frac{\text{Adhésion Tesa avec contact MEP}}{\text{Adhésion Tesa sans contact MEP}} \times 100 \quad \text{Éq. 3.12 ..... 77}$$

$$Ra = \sum_{i=1}^n \frac{(|x_i| - \bar{x})}{n} \quad \text{Éq. 3.13 ..... 81}$$

$$r = \frac{\cos \theta^*}{\cos \theta} \quad \text{Éq. 5.1 ..... 102}$$

## Liste des Abréviations

|        |  |
|--------|--|
| APV    | Alcool PolyVinylique   |
| ASTM   | « American Society for Testing and Materials », i.e. Société américaine pour les essais et les matériaux                 |
| ATG    | Analyse ThermoGravimétrique  |
| ATR    | « Attenuated Total Reflectance », i.e. Réflexion totale atténuée   |
| CLC    | « Cylindrical Laboratory Coater », i.e. Coucheuse de laboratoire cylindrique   |
| CRA    | « Control Release Agent », i.e. Agent de contrôle de pelage  |
| CRML   | Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques   |
| DAA    | « Delayed Action Adhesives », i.e. Adhésif à action retardée   |
| DEL    | Diodes ÉlectroLuminescentes  |
| DEP    | DiEster de Phosphate   |
| DMT    | Derjaguin, Muller et Toporov   |
| DP     | Degré de Polymérisation  |
| EP-C8  | Ester de Phosphate à <b>8</b> atomes de Carbone  |
| EP-C18 | Ester de Phosphate à <b>18</b> atomes de Carbone   |
| FINAT  | Fédération INternationale des fabricants et transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur papiers et autres supports  |
| FTM    | « FINAT Test Methods », i.e. Méthodes de test FINAT  |
| IRTF   | InfraRouge à Transformée de Fourier  |
| JKR    | Johnson, Kendall et Roberts  |
| MEP    | MonoEster de Phosphate   |
| PDMS   | PolyDiMéthylSiloxane   |
| PPS    | Parker Print Surf  |
| PSA    | « Pressure Sensitive Adhesive », i.e. Adhésif sensible à la pression   |
| RFID   | « Radio Frequency IDentification », i.e. Identification par radio fréquence  |
| RMN    | Résonance Magnétique Nucléaire   |
| TAPPI  | « Technical Association of the Pulp and Paper Industry », i.e. Association technique des industries des pâtes et papiers |
| XPS    | Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X   |

## Chapitre 1 - Introduction

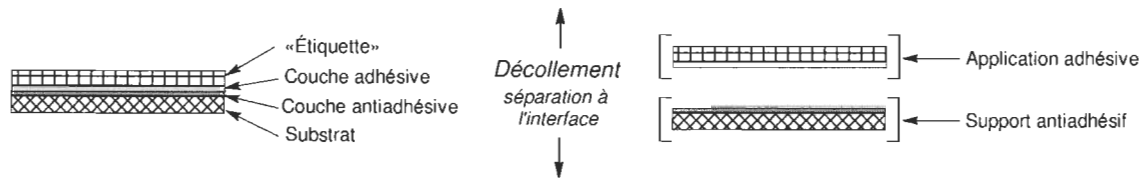
Le concept du support antiadhésif existait avant la Deuxième Guerre mondiale, mais il a connu un essor important avec l'introduction de la silicone en 1943 [1] et au début des années 1950 avec la mise au point du couchage de la silicone [2]. Aujourd'hui, les supports antiadhésifs sont des produits largement utilisés à l'échelle mondiale, mais qui reçoivent, dans la plupart des cas, une attention minimale de la part des gens. Le meilleur exemple dans ce sens est donné par les étiquettes autocollantes. Malgré le fait que les supports antiadhésifs constituent la colonne vertébrale des étiquettes autocollantes, nous les voyons comme un produit d'accompagnement, sans valeur commerciale, qui est rejeté dès que l'étiquette est séparée de son support. En plus, si l'étiquette est appliquée sur la marchandise avant que celle-ci arrive dans le magasin, il est possible que l'acheteur puisse même ne pas avoir conscience de l'existence d'un tel support dans le processus de fabrication de l'étiquette autocollante.

Généralement, il y a deux composantes principales dans un support antiadhésif :

- **le substrat** sous forme de papier ou film de plastique. Il soutient physiquement, au début et après, le processus d'application et de formation d'une couche uniforme de matériau avec des propriétés antiadhésives. Pour des raisons économiques, la quantité de matériau couché doit être minimisée et cette condition est réalisable seulement avec un substrat qui garde en surface la plupart du matériau couché.
- **la couche antiadhésive**. Elle fournit une très faible énergie libre de surface, presque entièrement de nature dispersive, sur le côté couché. La silicone est le matériau universellement utilisé jusqu'à présent pour créer une couche aux propriétés antiadhésives requises. La capacité d'interaction des matériaux, y compris les adhésifs, avec la couche est limitée, d'où une légère séparation à l'interface.

Le substrat et la couche antiadhésive forment une unité inséparable et l'intégrité du support antiadhésif doit rester intangible de sa création jusqu'à sa disposition. Il y a peu

d'applications dans le monde où nous trouvons les supports antiadhésifs de façon indépendante, en tant que produit autonome. D'habitude les supports antiadhésifs font partie d'une matrice adhésive plus complexe, appelée sandwich en langage courant, comme c'est le cas des étiquettes autocollantes. La séparation se produira toujours à l'interface *couche antiadhésive/couche adhésive* lorsque l'étiquette autocollante est pelée de sa matrice. La structure et la fonction de ce sandwich sont présentées à la figure 1.1.



**Figure 1.1 Structure et fonction d'une matrice adhésive**

### 1.1 Support antiadhésif : Classification et fonctions

Par rapport à l'application adhésive ou non adhésive pour laquelle un support antiadhésif est conçu, il y a dans le monde cinq grandes catégories de supports antiadhésifs. Le tableau 1.1 montre ces catégories et les rapports quantitatifs entre eux, sur le marché mondial au fil des années.

**Tableau 1.1 Classification des supports antiadhésifs selon l'application**

| <b>Application</b>                                  | <b>2001 (%)</b><br><b>[3, 4]</b> | <b>2006 (%)</b><br><b>[5]</b> | <b>2010 (%)</b><br><b>[6]</b> |
|---|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <i>Étiquettes autoadhésives</i>                     | 55                               | 49,7                          | 51,5                          |
| <i>Bandes</i><br>(incluant les enveloppes)          | 12                               | 16,4                          | 12                            |
| <i>Arts graphiques</i>                              | 6                                | 6,1                           | 6,2                           |
| <i>Soins médicaux et hygiène</i>                    | 7,5                              | 9,5                           | 9,3                           |
| <i>Construction et isolation</i>                    | 9                                | 9,3                           | 8                             |
| <i>Autres</i>                                       | 10,5                             | 9                             | 13                            |
| <b>Production mondiale (millions m<sup>2</sup>)</b> | <b>24 200</b>                    | <b>30 541</b>                 | <b>33 981</b>                 |

Le marché des supports antiadhésifs est en constante évolution. Aujourd'hui, environ la moitié d'entre eux est utilisée pour fabriquer des étiquettes autocollantes et pas moins de 90 % comme support d'applications autoadhésives [3 - 6].

Dans une application adhésive, le support antiadhésif a plusieurs fonctions [7] :

- Servir de surface de couchage pour l'adhésif;
- Protéger l'adhésif contre la contamination et toutes autres conditions environnementales;
- Empêcher l'adhésif de se coller aux autres substrats indésirables;
- Servir de support pour transporter le matériel à travers une presse d'impression, découpage ou décapage;
- Servir de surface d'enclume pendant le découpage;
- Fonctionner comme mécanisme d'alimentation pour les distributeurs et applicateurs d'étiquettes;
- Libérer l'application adhésive dans des conditions spécifiées par l'utilisateur final;
- Séparer la matrice à l'interface couche adhésive/couche antiadhésive en exerçant une force minimale et sans transfert de masse entre les deux couches;
- Fournir des informations importantes concernant le produit (l'application adhésive).

## **1.2 Support antiadhésif : Tendances et perspectives**

Avec un si grand nombre de fonctions à accomplir, les supports antiadhésifs vont certainement continuer à jouer un rôle important dans l'industrie des applications adhésives dans un proche avenir, mais cette position commence à être menacée pour des raisons

économiques et environnementales. Compte tenu du coût élevé des supports antiadhésifs, allant de 20 % jusqu'à 50 % du coût total des matières premières pour une matrice adhésive [5, 8, 9], les producteurs ont toujours essayé de diminuer l'empreinte financière de ceux-ci. La technologie actuelle permet, pour certaines applications bien définies, de minimiser les coûts de production. En voici quelques exemples.

***Réduction du prix du support antiadhésif et du substrat.*** Actuellement, les papiers utilisés comme substrat sont très chers à cause de la qualité supérieure des fibres constitutives et de la grande quantité d'énergie dépensée pour créer la bande de papier. Il a déjà été démontré que pour certaines applications adhésives, ces papiers peuvent être remplacés par des papiers couchés moins coûteux sans affecter la fonctionnalité globale du produit [8, 10]. Le but de la couche est de limiter la pénétration dans la structure interne du papier réduisant ainsi la quantité de silicone nécessaire pour couvrir la surface.

***Élimination du substrat composant la matrice adhésive.*** Dans ce cas, l'étiquette prend aussi en charge les fonctions du substrat, ayant appliqué d'un côté une couche de matériau antiadhésif et de l'autre côté une couche de matériau adhésif. Cette structure ne peut exister que sous forme de bobines pour permettre à la couche antiadhésive de couvrir la couche adhésive. Les avantages d'un tel système sont évidents [11, 12] :

- Réductions des coûts liés à la réduction de la matière première, emballage, expédition, quantité des déchets et de l'espace d'inventaire;
- Efficacité accrue en raison de changements moins fréquents de bobines et de l'élimination du substrat;
- La couche antiadhésive agit également comme une couche protectrice pour l'étiquette contre les rayons UV, l'humidité et certains produits chimiques;
- La possibilité d'imprimer recto verso l'étiquette si l'encre est appliquée en premier;

- L'élimination du substrat réduit de manière significative l'empreinte écologique de la matrice adhésive.

Néanmoins, il y a des inconvénients qui limitent l'expansion de ce système dans le monde [11, 12] :

- Cette structure ne peut exister que sous forme de bobines;
- L'absence du substrat ne permet pas de formats autres que carrés ou rectangulaires;
- Le grammage de l'étiquette est plus élevé que pour un système conventionnel;
- La présence de la couche de silicone réduit la qualité de l'impression;
- Demande des équipements spéciaux pour l'application finale.

***Élimination du support antiadhésif composant la matrice adhésive.*** Il est évident que l'étiquette est le porteur de l'information à transmettre dans une application adhésive. Nous pouvons beaucoup simplifier le processus si le support antiadhésif et même l'adhésif sont éliminés et l'étiquette est appliquée directement sur le produit. Il existe des technologies de fabrication de produits qui intègrent ces types d'application. Des exemples à cet égard sont l'étiquetage par moulage thermique [13] et par manchon thermorétractable [14], très utilisé pour des produits de soins personnels, boissons et aliments, jouets, produits chimiques et de nettoyage. Un autre exemple d'étiquetage non conventionnel qui peut appartenir à cette catégorie est l'identification par radio fréquence (RFID - « Radio Frequency Identification ») [5]. En plus, à partir de la réalité selon laquelle l'existence d'un support antiadhésif est une conséquence de l'utilisation d'un adhésif sensible à la pression (PSA - « Pressure Sensitive Adhesive »), les chercheurs ont commencé à développer de nouvelles formulations d'adhésifs avec un comportement différent du PSA. Ainsi est apparu le principe de l'adhésif à action retardée (DAA - « Delayed Action Adhesives »). Ce type d'adhésif est inerte (solide non collant) dans des



conditions ambiantes et il devient agglutinant (i.e. PSA) s'il est chauffé au-dessus de sa température de fusion. Les principaux inconvénients de ces adhésifs sont :

- Ils perdent leur pouvoir adhésif après un temps relativement court suite à son activation [15];
- Il y a risque d'activation accidentelle de l'adhésif avant l'utilisation en raison du point de fusion qui peut s'étendre sur un large intervalle de températures [16].

Toutes ces alternatives technologiques ont été développées au détriment des supports antiadhésifs traditionnels en leur soustrayant une partie du marché. Malgré ça, la demande des supports antiadhésifs continue à augmenter ce qui indique que cette structure est loin d'être éliminée de la composition d'une matrice autoadhésive. Cette évolution positive est principalement le résultat de l'utilisation de la silicone comme agent antiadhésif. La grande stabilité chimique et thermique, le décollement facile et contrôlable, sans transfert de masse des adhésifs, font actuellement de la silicone le meilleur choix. Par contre, toutes ces propriétés ne sont pas à son bénéfice lorsqu'il s'agit de la politique post-consommation des supports antiadhésifs. Le réseau des liaisons covalentes de la couche de silicone empêche la désintégration efficace des papiers, l'individualisation et donc la récupération des fibres lors de la trituration des papiers siliconés. Le papetier se trouve en compagnie d'un papier difficile à recycler, qui représente un déchet et finit le plus souvent par être enfouis. Compte tenu de tous ces aspects, l'objectif principal de cette thèse de doctorat est d'évaluer la capacité de différents esters de phosphate à développer des propriétés antiadhésives lorsqu'ils sont appliqués à la surface des papiers. Ainsi, nous espérons créer un papier antiadhésif à base d'ester de phosphate comme agent de décollement, qui s'approche de la fonctionnalité du papier siliconé mais, contrairement au silicone, permet le recyclage des fibres comme il sera démontré plus loin.

La présente thèse est divisée en six chapitres. Dans le premier chapitre nous faisons une brève description des supports antiadhésifs dont leur structure, leur classification et leurs fonctions. Ensuite, nous montrons quelles sont les tendances et les perspectives dans le

domaine des supports siliconés et la raison pour laquelle nous avons choisi ce sujet de recherche.

Dans le deuxième chapitre, nous abordons les aspects théoriques de la fabrication des papiers antiadhésifs, leur comportement au pelage ainsi que la problématique de la recyclabilité des papiers siliconés. Quant à notre sujet de recherche, nous présentons en détails les esters de phosphate : synthèse, applications dans le domaine des pâtes et papiers, propriétés tensioactives et critères de sélection pour cette étude. À la fin du chapitre, nous décrivons le couchage rideau comme technique particulière d'application des esters de phosphate à la surface du papier.

Le troisième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes analytiques utilisés aux cours des chapitres 4, 5 et 6. Nous montrons le protocole pour la synthèse, la purification et l'analyse des esters de phosphate, la sélection du matériel de couchage au laboratoire et des papiers à coucher ainsi que les méthodes utilisées pour la caractérisation de la couche d'ester une fois appliquée à la surface des papiers.

Le quatrième chapitre est entièrement dédié à la caractérisation des esters de phosphate synthétisés. Nous décrivons de façon détaillée les résultats de l'analyse quantitative (dosage potentiométrique et gravimétrique) et qualitative (spectroscopie RMN et IRTF) des esters de phosphate ainsi que leur comportement à la chaleur (le point de fusion, la dégradation thermique) et en solution aqueuse (la solubilité, la charge électrique, l'acidité, la rhéologie des systèmes dispersés).

Dans le cinquième chapitre, nous montrons les résultats des essais de couchage d'esters de phosphate synthétisés sur le papier Kraft calandré avec la coucheuse à barre de Mayer. Dans un premier temps, nous avons analysé l'effet de la couche d'ester sur les propriétés de barrière, telles que la perméabilité à l'air, à l'eau et à la graisse. Nous avons également évalué l'influence de l'ester de phosphate sur les propriétés superficielles du papier, telles que l'énergie libre de surface et la vitesse d'absorption de l'eau. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons essayé de mesurer pour la première fois la résistance au pelage du papier Kraft couché avec des esters de phosphate.

Le sixième chapitre présente le comportement au décollement (la résistance au pelage et l'adhésion résiduelle) des revêtements d'esters de phosphate appliqués sur différents papiers (papier Kraft et papier commercial) avec la coucheuse de laboratoire CLC. Nous analysons l'influence de différents paramètres sur les propriétés antiadhésives, tels que : le type et le grammage d'ester de phosphate, le type de papier support, l'utilisation de l'urée comme agent de liaison, la température et la durée du traitement thermique. Les résultats du comportement au décollement sont corrélés avec d'autres mesures comme la distribution d'ester de phosphate à la surface du papier, la rugosité et l'énergie libre de surface.

## Chapitre 2 - Aspects théoriques

### 2.1 Conception des supports antiadhésifs

Ce sous-chapitre met en discussion le concept de support antiadhésif tel qu'il existe présentement sur le marché. Nous allons faire une courte présentation des principaux substrats et des propriétés requises pour la fabrication des supports antiadhésifs, de la silicone et de ses propriétés particulières qui en font le meilleur agent anti-adhésif et de l'application de la silicone sur des substrats et de sa réaction de durcissement.

#### 2.1.1 Substrats

Dans le monde, il y a un nombre limité de substrats viables économiquement et techniquement pouvant être revêtus de couches antiadhésives. Aujourd'hui, comme en témoignent les données du tableau 2.1, 85 % de ces substrats sont constitués de papiers et seulement 15 % de films de plastiques. Toutefois, les films ont le taux de croissance le plus élevé, en dépit du fait que leur proportion est encore faible par rapport aux papiers. Le substrat principal utilisé pour la fabrication de supports antiadhésifs demeure encore le papier kraft supercalandré : l'Amérique du Nord produit du papier kraft supercalandré tandis que l'Europe produit du papier cristal aussi un papier kraft, mais plus densifié.

**Tableau 2.1 Substrats utilisés pour la fabrication des supports antiadhésifs**

|            | Type de substrat                      | 2001 (%)<br>[3] | 2006 (%)<br>[5] | 2010 (%)<br>[6] |
|------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Papiers    | <i>Papier kraft calandré</i>          | 50              | 43,8            | 41,3            |
|            | <i>Papier couché au kaolin</i>        | 13              | 16,1            | 15,4            |
|            | <i>Papier couché au poly-éthylène</i> | 21              | 15,7            | 17              |
|            | <i>Autres papiers</i>                 | 7               | 9               | 12              |
| Plastiques | <i>Films</i>                          | 9               | 15,4            | 14,3            |

Le choix du substrat, entre le papier et le film, devrait être fait en fonction de la destination finale de l'application antiadhésive, considérant les avantages et les inconvénients de l'un contre l'autre (voir le tableau 2.2).

**Tableau 2.2 Comparaison entre les substrats de papier et de plastique**

| Caractéristique                                | Type de substrat            |                               |
|--|-----------------------------|-------------------------------|
|  | <i>Papier</i>               | <i>Film</i>                   |
| Adhérence et ancrage de la couche antiadhésive | facile                      | difficile                     |
| Lissé  | grand - difficile à obtenir | très grand - facile à obtenir |
| Résistance mécanique                           | bonne                       | très bonne                    |
| Stabilité thermique                            | bonne                       | faible                        |
| Stabilité hygroscopique                        | faible                      | très bonne                    |
| Charge électrostatique à l'état sec            | moyenne                     | très grande                   |
| Découpage                                      | bon                         | très bon                      |
| Épaisseur minimale requise                     | moyenne                     | faible                        |
| Utilisation                                    | presque tous les domaines   | applications haut de gamme    |
| Recyclabilité                                  | bonne                       | moyenne                       |
| Prix   | élevé                       | très élevé                    |

Il y a trois catégories de propriétés clés qui définissent la capacité d'un substrat à être utilisé pour la fabrication d'un support antiadhésif ou à faire partie d'une matrice adhésive :

**Les propriétés de barrière et de surface (le lissé).** Ce sont les propriétés de base, d'après lesquelles un substrat est conçu et auxquelles il répond premièrement. Concrètement, le substrat doit être caractérisé d'une surface très lisse et d'une structure fermée, ayant la porosité la plus faible possible et la plus grande densité possible. Dans ces conditions, la quantité de matériau antiadhésif nécessaire pour couvrir complètement et uniformément la surface du substrat est minimisée [17]. L'avantage secondaire qui découle d'une structure hautement densifiée est la grande valeur de la transmittance. Les capteurs à diodes

électroluminescentes (DEL) qui fonctionnent d'après le principe de la lumière transmise permettent de détecter la position des objets déposés sur le support antiadhésif [18]. Avec ces informations, la machine d'étiquetage enlève l'étiquette et l'applique sur le produit à enregistrer.

Les papetiers réussissent à créer des papiers avec de telles propriétés à partir des fibres sélectionnées, par un raffinage, un pressage humide et un calandrage poussé. L'inconvénient de ce procédé de fabrication est qu'il est très énergivore et les fibres subissent des modifications mécaniques sévères [17]. De bonnes propriétés de barrière peuvent également être obtenues dans des conditions moins sévères pour les fibres, en couchant le papier avec du kaolin, de l'alcool polyvinylique ou par polycouchage en appliquant un film de polymère synthétique (polyéthylène, polypropylène) sur la surface du papier. Quant aux films, qui sont habituellement faits de polyester, ils ont les meilleures propriétés de barrière et de surface, ce qui les rendent très attractifs pour toutes sortes de couchages ultérieurs.

***Les propriétés de résistance mécanique.*** Ces propriétés demeurent aussi importantes lorsque nous parlons de l'élaboration d'un substrat bien que celles qui prévalent soient les propriétés de barrière et de surface. Une grande résistance à la traction et au déchirement est nécessaire pendant les processus de fabrication et de conversion et au moment de l'usage final du produit. Les films de plastique répondent très bien à ces exigences même pour de faibles grammages ou épaisseurs. Quant aux papiers, les propriétés de résistance sont dictées par le type de fibres utilisé, le degré de raffinage, les conditions de fabrication sur la machine à papier, le grammage, l'épaisseur et la teneur en humidité du papier [19].

Pour une matrice adhésive, le substrat agit comme l'enclume lors de la coupe dans le format souhaité. Afin que cette opération soit réalisée avec succès, le substrat doit fournir une dureté et une incompressibilité assez élevée. Cette propriété est obtenue dans le cas du papier par une densité et une zone de contact entre les fibres aussi grande que possible.

**La stabilité dimensionnelle.** Une fois créé, le substrat subit plusieurs étapes de couchage, de laminage et d'assemblage pour arriver finalement à une structure typique d'une matrice adhésive. La stabilité dimensionnelle et la planéité sont donc essentielles pour bien passer à travers toutes ces opérations de fabrication et atteindre l'utilisateur final en bon état. L'humidité et la température sont les principaux facteurs environnementaux responsables de la stabilité dimensionnelle d'un substrat. L'exposition aux gradients élevés de température ou d'humidité peut causer le phénomène de cloquage (l'apparition des rides et de boucles sur le substrat) surtout si le substrat est du papier [20]. L'impact négatif du cloquage se fait sentir à deux niveaux différents :

- Processus de fabrication : pertes de productivité et de matériaux dues au blocage des installations de conversion ou à une impression défectueuse;
- Utilisateur final : perception de mauvaise qualité due à l'apparence inesthétique ou à l'adhésivité faible et inégalement distribuée.

Les méthodes utilisées pour limiter le phénomène de cloquage et augmenter la stabilité dimensionnelle d'un substrat de papier sont [20] :

- L'application de barrières physiques à la surface qui limitent la pénétration de la vapeur d'eau (par couchage ou polycouchage du papier);
- L'entreposage dans des endroits climatisés à humidité et température contrôlées;
- L'emballage des bobines en plastique, l'usage de grammages et d'épaisseurs plus élevés.

### **2.1.2 Silicone**

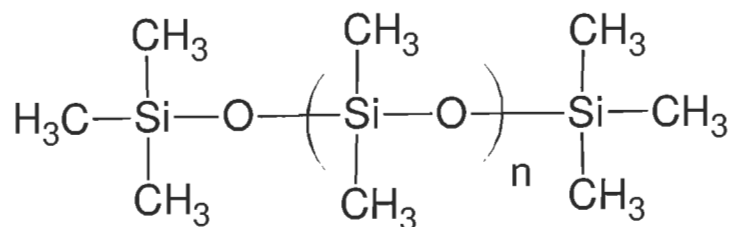
Actuellement, il y a un nombre limité de matériaux qui une fois couchés sur un substrat peuvent lui conférer des propriétés antiadhésives. La condition de base, ne pas avoir un transfert de masse entre adhésif et non-adhésif qui réduirait la performance du produit, limite leur nombre. Dans cette catégorie de matériaux non migrants, nous pouvons identifier : les polyoléfines, les carbamates, les polyacrylates, les complexes de chrome



stéarate, les hydrocarbures fluorés et les silicones [2, 21]. Parmi ceux-ci, la silicone est la plus utilisée pour la fabrication des supports antiadhésifs, car :

- Elle montre de remarquables propriétés antiadhésives et d'ailleurs, elle peut être physiquement et chimiquement modifiée de façon à être « compatible » avec n'importe quel type d'adhésif;
- Le profil du pelage est bien établi dès le départ et il reste assez stable, cela signifie que le comportement du support antiadhésif est moins influencé par des facteurs tels que la durée, les conditions de pelage ou environnementales;
- Son application est développée à l'échelle industrielle; la synthèse, le couchage et la réticulation de la silicone sont des procédés bien connus qui ont atteint la maturité.

Le terme « silicone » se réfère à une grande famille de polymères de silicium avec une chaîne principale composée d'atomes de silicium et d'oxygène en alternance (squelette inorganique de siloxane), où chaque atome de silicium est lié à son tour à des groupes organiques (généralement des groupes méthyle) [22]. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est la plus connue des silicones disponibles dans le commerce. Elle est utilisée dans la fabrication des supports antiadhésifs. Sa structure chimique est représentée à la figure 2.1.



**Figure 2.1** Structure chimique du polydiméthylsiloxane (PDMS)

Comme prévu, les propriétés rhéologiques sont étroitement liées au degré de polymérisation (DP) du PDMS. Par exemple, l'hexaméthylidisiloxane ( $n=0$ ) a une viscosité de 0,65 centistokes (cS), moins que l'eau (1,0 cS), tandis que les composés contenant 3 000 unités siloxane sont solides et possèdent des viscosités de l'ordre du million de centistokes



[22]. La propriété clé de ces composés qui leur confère leur caractère antiadhésif est la faible énergie libre de surface dont ils disposent. Si nous regardons la structure du PDMS, nous remarquons que la tension de surface de ces composés est une conséquence de la présence des groupes méthyle non polaires suspendus à la chaîne linéaire inorganique. Mais il y a un autre facteur qui contribue de manière décisive à la faible valeur de la tension superficielle: c'est la grande flexibilité de la chaîne principale. Cette flexibilité est reflétée dans la température de transition vitreuse du PDMS qui est très faible. Le siloxane a une structure très ouverte, avec un angle Si-O-Si et une liaison Si-O bien plus élevés que dans le cas des composés avec liaisons similaires : polyéthers (C-O-C) ou hydrocarbures (C-C-C). La rotation des groupes méthyle autour des liaisons Si-O est à peu près libre et donc le siloxane peut exposer à l'interface un grand nombre de groupes méthyle. Sans la protection des groupes méthyle, les liaisons Si-O, qui sont fortement polarisées devraient conduire à de fortes interactions intermoléculaires et donc à une grande tension superficielle. Toutefois, les groupes méthyle, très faibles en énergie libre de surface, engendrent un bouclier autour de la chaîne principale et abaissent la tension superficielle du PDMS jusqu'à environ  $20 \text{ mJ/m}^2$  [23, 24]. D'autres caractéristiques ont contribué positivement à la réussite de la silicone en tant que matériau antiadhésif [25, 26] :

- Excellente stabilité thermique et chimique grâce à la liaison Si-O qui forme la chaîne de siloxane, la dégradation thermique du PDMS commence à  $400^\circ\text{C}$ ;
- Facilité à s'étendre sur n'importe quelle surface, le PDMS montre une plus faible énergie libre de surface que presque toutes les surfaces rencontrées dans la nature;
- L'hydrophobicité élevée et les forces intermoléculaires faibles font du PDMS un matériau biocompatible, utilisé dans de nombreuses applications médicales;
- La stabilité et l'absence de toxicité rendent le PDMS compatible avec l'environnement, mais en même temps cette biodurabilité peut avoir aussi un impact négatif: elle peut conduire à l'accumulation du PDMS dans l'environnement.

### 2.1.3 Couchage de la silicone

Le processus de couchage du substrat avec la silicone comprend deux phases distinctes :

- L'application de la sauce de PDMS sur la surface du substrat;
- La réaction de réticulation du PDMS afin de développer une couche solide anti-adhésive sur le substrat.

L'enduction du substrat avec la silicone ressemble à l'opération de couchage du papier, utilisant dans ce cas les mêmes techniques de couchage. Contrairement aux sauces de couchage classiques, la « recette » de silicone est plus facile à appliquer sur différents substrats en raison de l'état liquide des composés de PDMS jusqu'à des degrés de polymérisation assez élevés et de leur faible tension superficielle qui facilite leur étalement sur les surfaces. Toutefois, les propriétés rhéologiques de la silicone doivent être mieux contrôlées à cause du faible grammage qu'il faut couler. Même si les propriétés rhéologiques sont dictées par le DP du PDMS, ce dernier est choisi en fonction de la technique de réticulation plutôt que de servir comme moyen d'ajustement de la viscosité de la sauce. En pratique, la viscosité de la sauce de silicone est contrôlée avec des solvants - (système d'application avec solvant), avec de l'eau - (système d'application sous forme d'émulsion) ou plus récemment grâce aux développements apportés à la technique de durcissement, elle est appliquée sans dilution à 100 % solides ou presque - (système d'application sans solvant). Une comparaison entre différents systèmes de distribution de la sauce de silicone sur le substrat est présentée au tableau 2.3.

La réaction de réticulation ou de durcissement est la plus importante séquence du processus de couchage avec la silicone. Elle permet la formation de liaisons chimiques entre les molécules de PDMS, qui donnent la cohésion au film de silicone, et entre les molécules de PDMS et la surface du substrat, qui donnent l'adhésion ou l'ancrage du film de silicone sur le substrat. Seulement après cette étape nous pouvons parler de l'existence d'un support antiadhésif ayant les fonctions énumérées ci-dessus. La réticulation de la silicone est réalisée par la substitution partielle des groupes méthyle avec des groupes fonctionnels réactifs tels que vinyle, silane, hydroxyle, acrylique, époxyde. Ces groupes

sont stables la plupart du temps, mais deviennent très réactifs dans certaines conditions énumérées au tableau 2.4.

**Tableau 2.3** Systèmes de distribution de la silicone sur le substrat [27]

| Caractéristiques                  | Système d'application  |   |  |
|-----------------------------------|--|---|--|
|                                   | <i>Avec solvant</i>  | <i>Sans solvant</i>   | <i>Émulsion</i>  |
| <i>Technique de couchage</i>      | Méthodes conventionnelles :<br>Coucheuse à gravure directe<br>Coucheuse à gravure inversée<br>Coucheuse à barre de Meyer | Méthodes de précision :<br>Coucheuse multirou-leaux lisses<br>Coucheuse à gravure offset différentielle | Méthodes conventionnelles :<br>Coucheuse à gravure directe<br>Coucheuse à gravure inversée<br>Coucheuse à barre Meyer<br>Presse encolleuse |
| <i>Substrats utilisés</i>         | Le plus polyvalent :<br>Large gamme de substrats<br>Meilleur pour les films  | Moins polyvalent :<br>Substrats qui limitent la pénétration (les papiers couchés ou les films)          | Très polyvalent :<br>Applicable aux substrats avec une certaine porosité   |
| <i>Teneur en matières solides</i> | 6-12 %   | 100 % (ou presque)  | 10-20 %  |
| <i>Grammage de la silicone</i>    | 0,4-1,0 g/m <sup>2</sup>   | 1,0-1,8 g/m <sup>2</sup>  | 0,5-1,5 g/m <sup>2</sup>   |
| <i>Autres observations</i>        | Pollution et toxicité associés au solvant  | Plus grande consommation de silicone  | Risque de déformation des papiers  |

Tableau 2.4 Mécanismes de réticulation de la silicone

| Mécanisme de réticulation | Réactifs/groupes fonctionnels   | Catalyseurs  | Énergie d'activation                     | Développement   |
|---------------------------|---|--|--|---|
| Condensation [25, 27]     | PDMS avec groupes hydroxyle terminaux + alkoxy-silane ou acetoxy-silane | sels organostanniques  | thermique                                | - apparu dans les années 1950,<br>- le principal mécanisme de réticulation entre les années 1950 et 1970,<br>- aujourd'hui presque disparu. |
| Addition [25, 27, 28]     | PDMS avec groupes vinyles + PDMS avec groupes silane                    | complexes de platine et de rhodium                               | thermique                                | - apparu dans les années 1970,<br>- le principal mécanisme de réticulation depuis son apparition.   |
| Radicaux libres [29]      | PDMS avec groupes acryliques  | photoamorceurs : 2-hydroxy cétones                               | rayonnement                              | - Apparus dans les années 1980-1990,  |
| Cationique [29, 30]       | PDMS avec groupes époxy   | photoamorceurs : sels d'iodonium, de sulfonium et de ferrocénium | - ultraviolets<br>- faisceau d'électrons | - le taux de croissance de ces mécanismes est plus lent et plus faible que prévu initialement à leur introduction.                          |

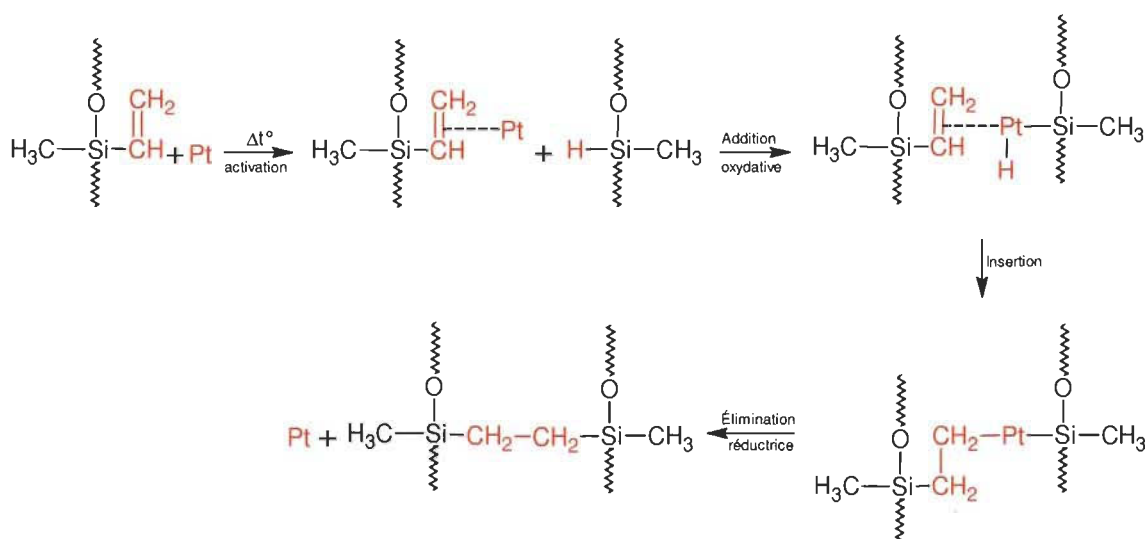
Chaque système de réticulation présente des avantages et des inconvénients (voir le tableau 2.5). Choisir l'un ou l'autre est une question d'équilibre où gagne celui qui combine mieux les performances techniques, économiques et environnementales. L'addition thermique est le mécanisme de réticulation de la silicone qui domine le marché des supports antiadhésifs actuellement ayant une part de marché d'environ 85 % [31]. Ce système réactif comprend quatre composantes :

- 1) un polymère de base, PDMS avec groupes fonctionnels vinyles,
- 2) un polymère de réticulation à courte chaîne, PDMS avec groupes fonctionnels silanes,
- 3) un catalyseur,
- 4) un inhibiteur, son rôle est d'empêcher la réaction de réticulation aussi longtemps que la « sauce » de couchage n'atteint pas une certaine température.

**Tableau 2.5 Durcissement de la silicone par addition : Avantages et inconvénients [32]**

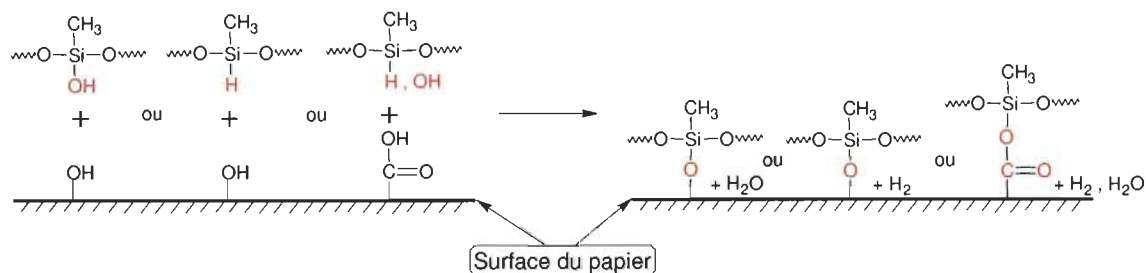
| Avantages  | Inconvénients   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- réticulation achevée en grande partie à la sortie du four,</li> <li>- contribution insignifiante des réactions post-réticulation,</li> <li>- peu de silicone non réticulée qui pourrait migrer vers l'adhésif,</li> <li>- profil relativement stable de la résistance au pelage.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- catalyseur de platine empoisonné par des traces d'amines, de soufre ou d'étain trouvés dans le substrat ou l'installation de couchage,</li> <li>- groupements silanes libres qui peuvent réagir avec les adhésifs acryliques conduisant à la croissance de la résistance au pelage.</li> </ul> |

Un mécanisme général, montré à la figure 2.2, a été proposé pour expliquer la façon dont le platine est impliqué dans la réaction de réticulation additive de la silicone [2]. Une attention particulière doit être accordée aux contaminants qui peuvent empoisonner le catalyseur de platine et au rapport des groupes vinyloxy/silane. À la fin de la réticulation, la silicone ne doit pas contenir des groupes silane libres, car ils peuvent interagir avec les groupes acryliques de l'adhésif, ce qui peut compromettre le bon fonctionnement des étiquettes autocollantes.



**Figure 2.2 Mécanisme simplifié de réticulation de la silicone par addition (adapté de la référence [2])**

En même temps que la réaction de réticulation a lieu aussi l'ancrage de la silicone sur le substrat. La silicone adhère à la surface du papier à travers trois mécanismes possibles : interblocage mécanique, adsorption et chimisorption. L'interaction chimique de la silicone avec la surface du papier (voir la figure 2.3) est principalement responsable du processus d'ancrage et aussi le mécanisme d'adhésion qui compte à long terme [33]. À cet égard, l'interaction entre les groupes hydroxyle ou silane de la silicone et les groupes hydroxyle ou carboxyle localisés à la surface du papier peuvent conduire aux liaisons covalentes (chimisorption) de type silyle-éther ou silyle-ester.



**Figure 2.3 Ancrage de la silicone sur la surface du papier par des liaisons covalentes**

## 2.2 Recyclabilité des papiers siliconés

Présentement, la vraie menace pour l'existence d'un support antiadhésif n'est pas de nature économique (son prix étant imposé dès le départ en tant que partie intégrante du prix de l'étiquette autocollante) mais de nature environnementale. La gestion après usage des supports siliconés recourt le plus souvent à l'enfouissement et à l'incinération [34]. Les autres options moins appliquées font appel à un projet de remise en état des rouleaux de papier siliconé récupérés dans l'installation d'étiquetage industrielle afin de pouvoir les employer à nouveau [35], ou le broyage du papier siliconé en petits morceaux et l'ajout des additifs afin d'obtenir un matériau qui constitue un excellent isolant thermique [36]. La production mondiale du papier siliconé continue à croître d'année en année alors que son taux de recyclage demeure trop bas. Ainsi, il est estimé que seulement en Amérique du Nord chaque année sont enfouis l'équivalent de trente mille camions remplis de supports antiadhésifs [37] ou sur un total de deux millions de tonnes de substrat produit pour la fabrication de supports antiadhésifs chaque année en Amérique du Nord et en Europe de l'Ouest, moins de vingt mille tonnes sont recyclées [38], ce qui représente moins de 1 %. Le réseau des liaisons covalentes créé lors du durcissement chimique de la couche de silicone confère une très grande stabilité aux papiers antiadhésifs et les aide à bien performer. Par contre, la recyclabilité est affectée négativement, puisqu'il est beaucoup plus difficile de briser la couche et de détacher les particules de silicone de la surface des fibres cellulosiques. En outre, les papetiers doivent gérer un nouveau contaminant qui entre dans leur circuit de fabrication en quantité considérable, soit plus d'un gramme de silicone pour chaque mètre carré de papier antiadhésif recyclé. Généralement, le recyclage du papier siliconé soulève des problèmes en cascade pour les fabricants du papier :

- la désintégration insuffisante des papiers lors de la trituration avec l'existence d'amas de fibres reliés par les chaînes de silicone, diminuant la productivité de l'installation et augmentant la quantité de rejets;
- l'incidence élevée de la formation de dépôts sur les surfaces des équipements à cause de la présence des contaminants « stickies » comme la silicone et le PSA,



conduisant à de fréquents arrêts pour nettoyage et par conséquent à des pertes de production;

- la perte inhérente de qualité du papier fabriqué à partir des fibres recyclées étant donné que même une faible teneur en silicone produit une diminution significative des propriétés de résistance mécanique et d'impression du papier.

Il y a très peu d'études concernant le potentiel de recyclage du papier siliconé dans l'industrie papetière. Le procédé standard de recyclage, qui comprend les étapes de trituration, d'épuration et désencrage, semble ne pas fonctionner adéquatement lorsqu'il faut recycler des substrats fibreux siliconés [39]. Toutefois, des chercheurs allemands ont proposé un procédé de mise en pâte des papiers siliconés en présence de sels d'esters de phosphate afin d'améliorer leur désintégration [40]. D'autres ont prouvé la recyclabilité des papiers de bureau mixtes qui contiennent une proportion importante d'endos d'étiquettes autocollantes [35, 41]. À ce jour, deux approches peuvent se distinguer pour le recyclage du papier siliconé :

- Une stratégie *pré-consommation* qui vise la récupération sélective des substrats fibreux antiadhésifs après l'application des étiquettes dans les installations d'étiquetage industrielle, et la récupération des déchets directement des fabricants de papier antiadhésif et d'étiquettes autocollantes. Habituellement, le taux de papier siliconé dans ces déchets est supérieur à 50%. Cette approche est plutôt rencontrée en Europe où plusieurs concepts de recyclage sont maintenant disponibles (Cycle4green, RafCycle), et des programmes de recyclage sont offerts par des entreprises productrices d'étiquettes autoadhésives (Chanelled Resources, Avery Denison, Herma) [42].
- Une stratégie *post-consommation* qui implique la récupération non-sélective des supports antiadhésifs avec les papiers de bureau et les étiquettes appliquées le cas échéant. Le taux des supports siliconés dans ces papiers mixtes est inférieur à 10% et le procédé de recyclage n'est pas différent de celui utilisé pour le recyclage d'un papier conventionnel [35, 41]. Cette situation se produit le plus sou-



vent dans les régions où la récupération des déchets se fait de façon moins sélective, comme c'est le cas en Amérique du Nord.

Même s'il y a des solutions viables pour le recyclage de ces supports, de plus en plus de voix affirment que leur recyclage ne coûte rien de plus que le recyclage d'un papier couché conventionnel [37, 38, 43] si bien que les supports antiadhésifs finissent le plus souvent par être enfouis. L'absence d'un cadre juridique adéquat dans ce domaine, le manque d'éducation, d'information et d'un dialogue constructif de tous les intervenants, engendre une grande inertie dans les politiques de recyclage de ce produit [44].

## **2.3 Décollement des autocollants des supports siliconés**

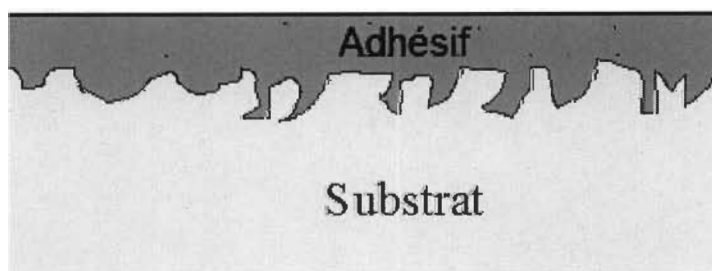
Les supports siliconés constituent le côté non adhésif ou peu adhésif d'une matrice autocollante. Une de ses principales fonctions est d'assurer l'adhérence des PSA afin de garder intacte la structure de la matrice aussi longtemps que nécessaire, mais de permettre en tout temps le décollement de l'autocollant en opposant un minimum de résistance au pelage. Cela signifie que même entre les couches de silicone et d'adhésif il y a certains types d'interactions qui dictent le comportement au décollement des matrices PSA. Évidemment, la séparation se produit toujours à l'interface silicone/adhésif dont les forces d'adhésion sont les plus faibles de toute la structure.

### **2.3.1 Théories d'adhésion**

L'adhésion est la somme des interactions qui maintiennent ensemble deux surfaces, soit les forces localisées à l'interface silicone/adhésif dans le cas particulier des matrices PSA. Plusieurs mécanismes d'adhésion ont été proposés et validés : l'interblocage mécanique, la théorie de l'adsorption physique ou chimique, la théorie de la diffusion, l'interaction électrostatique, la théorie de la couche limite faible [45, 46]. Ces mécanismes, qui sont à la fois complémentaires et contradictoires, se produisent à toutes les échelles dimensionnelles : macroscopique (interblocage mécanique), microscopique (diffusion) et moléculaire (adsorption). Évidemment, la grandeur des forces d'interaction développées dans chaque situation est aussi différente. Ainsi, les liaisons primaires covalentes sont

les plus fortes tandis que les liaisons secondaires de dispersion de London sont les plus faibles interactions trouvées dans le cas de l'adhésion par adsorption [47]. Dans ce qui suit, nous présentons un aperçu des mécanismes d'adhésion qui peuvent apparaître à l'interface silicone/adhésif. La classification est faite en ordre **de grandeur ou d'importance croissante** des interactions à l'interface silicone/adhésif.

L'*interblocage mécanique* se produit uniquement lorsque l'adhésif pénètre dans les pores et autres irrégularités de la surface d'un substrat et le verrouille mécaniquement au substrat (voir la figure 2.4). L'interblocage est donc influencé par la combinaison de facteurs reliés au substrat comme la topographie, la rugosité et la porosité. Il est prévu que l'importance de l'adhésion mécanique s'amplifie avec l'augmentation de la porosité et de la rugosité du substrat puisque plus de sites potentiels pour verrouillage deviennent disponibles. Une étude menée par Dickson et LePoutre montre que dans certains cas la force de pelage, principalement due à des phénomènes d'ancrage mécanique, peut atteindre jusqu'à 60% de la résistance de délamination du papier [48]. La capacité de l'adhésif à mouiller la surface du substrat joue aussi un rôle important dans ce mécanisme d'adhésion. Il faut que la mouillabilité soit assez bonne de sorte que l'adhésif pénètre mieux dans les pores et les aspérités de la surface. La topographie de la surface, par la distribution et la taille des pores, doit aussi être prise en compte. En règle générale, la pénétration des pores devient plus difficile lorsqu'ils sont plus étroits [47].

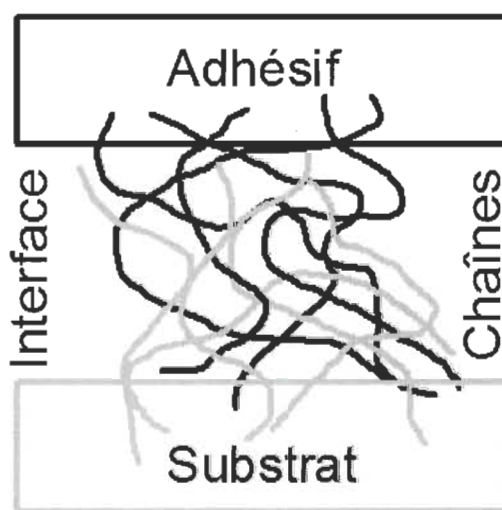


**Figure 2.4** Représentation graphique de l'interblocage mécanique

Le verrouillage mécanique est présent partout où l'adhésion s'installe mais pour l'interface silicone/adhésif il est assez limité compte tenu du fait que les papiers siliconés se caractérisent par une rugosité très faible (bien au-dessous de  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) et une porosité mesurée quasiment nulle [49]. De plus, le critère d'une bonne mouillabilité [50] qui exige

que la tension superficielle de liquide ( $\gamma_L$ ) soit plus faible que l'énergie libre de surface du solide ( $\gamma_S$ ) afin d'obtenir un angle de contact ( $\theta$ ) plus proche de zéro, n'est pas respecté à l'interface silicone/adhésif.

Quand le concept de tentacules de l'adhésif pénétrant dans le substrat est transféré de l'échelle macroscopique (interblocage mécanique) à l'échelle microscopique et macromoléculaire, un autre mécanisme d'adhésion, désigné comme la *théorie de la diffusion*, est créé [47]. Par ailleurs, ce type d'ancrage se produit également si des chaînes de polymères du substrat s'enchevêtrent avec des chaînes de polymères de l'adhésif, phénomène connu sous le nom d'*interdiffusion* ou d'*interdigitation* (voir la figure 2.5). Les interactions de van der Waals entre les monomères sont responsables pour la mise en place d'un réseau qui agit comme promoteur de l'adhésion lorsqu'on essaie de propager une fracture à l'interface. L'énergie dépensée pour défaire l'entremêlement des chaînes est proportionnelle à la densité de connexions dans le réseau mais surtout à la capacité du réseau à dissiper et à absorber cette énergie à travers la nature viscoélastique des polymères. Si les liaisons de van der Waals sont essentielles dans un mécanisme d'interdigitation, il reste très important pour la résistance à la fracture que la longueur des chaînes disponibles à l'interface soit plusieurs fois plus grande que la distance moyenne d'enchevêtrement [51].



**Figure 2.5** Représentation graphique de l'interdiffusion

Un réseau de silicone, dépendamment de la densité de réticulation et du degré de polymérisation de PDMS (polydiméthylsiloxane), peut permettre la diffusion et l'interdiffu-

sion des adhésifs de type PSA. Le squelette de siloxane confère une grande flexibilité aux chaînes de PDMS qui influence positivement le phénomène d'interdigitation. Cette souplesse est conservée en grande partie après la réaction de durcissement à condition que les chaînes de PDMS soient longues et le degré de réticulation faible [52].

La *théorie de l'adsorption* est définie comme l'adhésion se produisant par le contact moléculaire entre deux surfaces différentes. Des interactions apolaires de van der Waals se forment le plus souvent à l'interface adhésif/substrat. En outre, les interactions polaires acide-base et des liaisons d'hydrogène, généralement considérées comme un type particulier d'interaction acide-base, peuvent également contribuer à des forces d'adhésion intrinsèques. Ces liaisons secondaires sont dominantes dans la plupart des assemblages adhésif/substrat. Le contact intime intermoléculaire, c'est-à-dire une bonne mouillabilité est obligatoire afin de développer un mécanisme fonctionnel d'adhésion par adsorption. Cela découle du fait que l'énergie des liaisons van der Waals subit une diminution exponentielle en fonction de la distance intermoléculaire [53]. Evidemment, une grande densité et une répartition uniforme des liaisons intermoléculaires augmentent le pouvoir adhésif à travers l'interface adhésif/substrat [47].

### 2.3.2 Travail d'adhésion

Le travail thermodynamique d'adhésion ( $W_A$ ), qui part de la prémisse que le processus est réversible et l'énergie mise en jeu est entièrement impliquée dans la création de nouvelles surfaces de contact, est énoncé par la formule de Dupré [54]:

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{Éq. 2.1}$$

$$\text{où } \begin{cases} \gamma_S & : \text{ Énergie libre de surface du solide (mJ/m}^2\text{)} \\ \gamma_L & : \text{ Tension superficielle du liquide (mJ/m}^2\text{)} \\ \gamma_{SL} & : \text{ Tension interfaciale solide - liquide (mJ/m}^2\text{)} \end{cases}$$

Lorsque les deux surfaces mises en contact sont identiques d'un point de vue chimique, les énergies superficielles sont égales ( $\gamma_S = \gamma_L = \gamma$ ) et leur énergie interfaciale est nulle

( $\gamma_{SL} = 0$ ). Dans ce cas il va y avoir un travail de cohésion ( $W_C$ ) entre les deux surfaces [53, 55]:

$$W_C = 2\gamma \quad \text{Éq. 2.2}$$

Les interactions entre deux surfaces dissimilaires liquide/solide sont gouvernées par l'équation de Young :

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad \text{Éq. 2.3}$$

Où  $\theta$  est l'angle de contact qui s'établit à l'interface solide/liquide/gaz.

La combinaison des équations 2.1 et 2.3 conduit à une autre formule pour le travail d'adhésion, connue comme l'équation de Young-Dupré [54, 55]:

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad \text{Éq. 2.4}$$

Selon l'équation 2.4, le travail thermodynamique d'adhésion liquide/solide peut être calculé si on mesure l'angle de contact et on connaît la tension superficielle du liquide. Cette équation confirme scientifiquement que l'adhésion est fortement influencée par la mouillabilité. Plus un liquide mouille la surface solide, c'est-à-dire plus petit est l'angle de contact, plus grand sera le travail d'adhésion.

La loi d'additivité est valable dans le cas des attractions intermoléculaires qui donnent le travail d'adhésion [50, 56]. Tel que mentionné précédemment, ces interactions sont réparties en deux grandes catégories, soit les liaisons dispersives de van der Waals (d) et les liaisons polaires acide-base (p). Ainsi, le travail d'adhésion devient la somme de deux termes indépendants :

$$W_A = W_A^d + W_A^p \quad \text{Éq. 2.5}$$

où  $\begin{cases} W_A^d & : \text{Énergie des interactions dispersives (mJ/m}^2) \\ W_A^p & : \text{Énergie des interactions polaires (mJ/m}^2) \end{cases}$

L'énergie libre de surface pour les couches de silicone est généralement faible et entièrement, ou presque entièrement, due à des forces de dispersion pour lesquelles la contribution des interactions de London est dominante. Cependant, des interactions acide-base [57, 58] ou même des liaisons covalentes [59, 60] indésirables peuvent s'établir à l'interface agent antiadhésif/adhésif. Ces liaisons accidentelles augmentent considérablement la résistance au pelage et compromettent le décollement des autocollantes. Afin d'éviter cette situation, la surface de silicone ne doit pas contenir des groupes silane, époxy ou acrylique libres après la réaction de réticulation car ils peuvent interagir avec les groupes acryliques de l'adhésif, conduisant au « verrouillage » à l'interface.

Good, Girifalco et Fowkes ont proposé et validé la règle de la tension interfaciale pour les surfaces qui interagissent par des forces de dispersion [50, 53]:

$$\gamma_{SL}^d = \gamma_S^d + \gamma_L^d - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad \text{Éq. 2.6}$$

La combinaison des équations 2.1, 2.5 et 2.6 conduit à la moyenne géométrique de calcul du travail thermodynamique d'adhésion, applicable aussi pour l'interface silicone/adhésif PSA [50, 53, 56] :

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad \text{Éq. 2.7}$$

L'absence de termes tels que l'angle de contact et l'énergie interfaciale constitue le grand avantage de l'équation 2.7. En conséquence, l'équation permet d'estimer le travail d'adhésion entre deux solides à condition que leur énergie libre de surface soit connue.

En plus de la méthode classique de mesure de l'angle de contact, le travail d'adhésion peut être directement calculé en utilisant des méthodes de contact mécanique des surfaces solides. À cet égard, trois théories ont été développées à partir de l'étude de Hertz qui porte sur le contact mécanique sous charge entre deux sphères élastiques [54, 55] :

- la *théorie JKR* de Johnson, Kendall et Roberts; valable pour les interactions à courte distance et pour les matériaux mous;

- la *théorie DMT* de Derjaguin, Muller et Toporov; applicable pour les interactions à longue portée et pour les matériaux durs,
- la *théorie de Maugis*; théorie générale selon laquelle les théories JKR et DMT sont des cas particuliers.

Parmi celles-ci, la théorie JKR convient le mieux et donc, est la plus utilisée lorsqu'il s'agit de l'étude de l'interaction de matériaux élastiques comme la silicone et ses réseaux de PDMS. Johnson, Kendall et Roberts ont déterminé que le rayon de l'aire de contact ( $a$ ) dû à la déformation est une fonction de la force externe appliquée et du travail d'adhésion [54, 55, 58] :

$$a^3 = \frac{R}{K} \left[ P + 3\pi R W_A + \sqrt{6\pi R P W_A + (3\pi R W_A)^2} \right] \quad \text{Éq. 2.8}$$

$$\text{où } \left\{ \begin{array}{ll} R & : \text{ Combinaison des rayons de courbure des sphères (m)} \\ K & : \text{ Combinaison du module élastique d' Young et du module de Poisson} \\ & \text{ pour les matériaux dont les sphères sont confectionnées (N/m}^2\text{)} \\ P & : \text{ Force externe appliquée (N)} \\ W_A & : \text{ Travail d'adhésion entre les surfaces des sphères (J/m}^2\text{)} \end{array} \right.$$

Lorsque la force externe appliquée est nulle les sphères restent toujours en contact en raison du travail d'adhésion des surfaces. Dans ce cas, l'équation 2.8 est réduite à [61] :

$$a^3 = \frac{6\pi R^2 W_A}{K} \quad \text{Éq. 2.9}$$

Une autre situation particulière est atteinte en continuant à décontracter les sphères afin de les séparer. Lorsque le moindre contact entre surfaces est observé le rayon «  $a$  » devient zéro. Compte tenu de la valeur négative de la force «  $P$  », l'équation 2.8 offre une solution réelle seulement si l'égalité  $6\pi R P W_A = (3\pi R W_A)^2$  est satisfaite. Dans ce cas, la



force nécessaire pour séparer deux solides est directement liée au travail d'adhésion par la formule [54, 61] :

$$P = \frac{3}{2} \pi R W_A \quad \text{Éq. 2.10}$$

Il y a deux façons de déterminer le travail d'adhésion avec la théorie JKR, soit en mesurant le rayon de l'aire de contact dû à la déformation et en appliquant l'équation 2.9, soit en mesurant la force nécessaire pour séparer les surfaces solides et en appliquant l'équation 2.10. Plusieurs conditions doivent être remplies pour que la théorie JKR soit valide [55]. Les sphères sont fabriquées des matériaux élastiques, homogènes et isotropes, ayant la surface la plus lisse possible. Il n'y a pas des forces de frottement et de cisaillement qui agissent pendant le contact entre les sphères. L'expérience est réalisée à intervalles courts dans le domaine de déformation élastique des matériaux. L'équilibre thermodynamique est toujours atteint ce qui fait que l'adhésion et le décollement sont des processus réversibles et le travail intrinsèque d'adhésion peut être calculé.

Théoriquement, à l'équilibre thermodynamique, le calcul de l'énergie libre de surface conduit au même résultat, quelle que soit la méthode de mesure utilisée. Cette supposition est prouvée par Chaudhury et Whitesides [61] qui ont déterminé l'énergie libre de surface de la silicone en parallèle avec l'équation de Young par la mesure de l'angle de contact et avec la théorie JKR par contact mécanique silicone/silicone. Ils ont trouvé une valeur de l'énergie d'environ  $22 \text{ mJ/m}^2$  dans les deux situations. Cependant, dans la plupart des expériences l'énergie calculée en utilisant la technique de mesure de l'angle de contact est plus faible que l'énergie calculée en appliquant la théorie JKR [55]. Il est supposé que la technique de mesure de l'angle de contact n'est pas sensible à de petites variations dans la composition de surface. Par contre, lorsque les solides sont mis en contact par la technique JKR, un réarrangement des groupes fonctionnels peut se produire à la surface et donc le travail d'adhésion augmente. Le principe de l'énergie minimale à l'interface est la force motrice qui entraîne ce processus de réarrangement [57].

Le processus de réarrangement à l'interface mène vers un contact mécanique irréversible, qui s'éloigne plus ou moins du modèle idéal élastique. Ce phénomène est appelé l'hysté-



résis de l'adhésion et apparaît pendant les cycles de charge et de décharge des sphères. Pratiquement, une force de compression plus faible est nécessaire pour arriver à un rayon de contact donné pendant la phase de décharge que celle nécessaire au cours de la phase de charge [55]. Pour un système qui présente une hystérésis, l'énergie effective d'adhésion ( $G$ ) remplace le travail intrinsèque d'adhésion ( $W_A$ ). Le modèle JKR est toujours valide mais une autre équation plus généralisée est proposée [58, 62]:

$$G = \frac{\left( P - \frac{a^3 K}{R} \right)^2}{6\pi a^3 K} \quad \text{Éq. 2.11}$$

L'hystérésis d'adhésion est spécifique pour chaque interface solide/solide, la cause du réarrangement peut être de nature mécanique, électrique ou chimique. Chaudhury et Owen [63] ont étudié l'adhésion entre les surfaces hémisphériques de silicone et les monocouches auto assemblées d'alkylsilane et de fluoroalkylsilane. Les résultats indiquent une hystérésis accentuée au contact silicone/fluoroalkylsilane probablement due à l'interdigitation des chaînes de PDMS dans la monocouche fluorocarbonée. Le phénomène est moins évident au contact silicone/alkylsilane. Un peu plus tard, les mêmes auteurs [64] ont poursuivi leur étude sur l'adhésion des monocouches cristallines dont la capacité d'interdigitation est éliminée, et ont remarqué que l'hystérésis est également présente. Les défauts dans la structure de la monocouche cristalline semblent contrôler cette hystérésis. Perutz *et al.* [62] ont mis en contact des hémisphères identiques de silicone qui contiennent un excès d'agent de réticulation avec groupes silane. L'hystérésis d'adhésion est le résultat de la reconstruction de surface qui permet la formation de complexes entre les groupes silane libres et le catalyseur de platine. Li *et al.* [58] ont mesuré l'énergie libre de surface pour un adhésif PSA et une couche antiadhésive de polycarbamate, et l'hystérésis de contact pour l'interface polycarbamate/adhésif PSA sous différentes vitesses de charge/décharge. Ils ont observé que l'augmentation de température de 25°C à 65°C accroît de manière significative le phénomène d'hystérésis à l'interface polycarbamate/adhésif PSA. Ils soutiennent que les interactions acide-base causent la restructura-

tion interfaciale et que la température amplifie la mise en place de ces liens en augmentant la mobilité des segments de polycarbamate.

### 2.3.3 Résistance au pelage

Le travail d'adhésion, mesuré soit à l'aide de l'angle de contact soit par contact mécanique, ne dépasse jamais la valeur de  $0,1 \text{ J/m}^2$  [51]. Ses valeurs usuelles, toujours comprises entre  $0,01$  et  $0,1 \text{ J/m}^2$  [65], sont d'environ un ou même deux ordres de grandeur plus faibles que l'énergie requise pour le décollement de l'adhésif PSA des supports siliconés [66]. Bien que la différence de grandeur est évidente, il y a suffisamment de preuves dans la littérature qui montrent que la résistance au pelage est directement associée au travail thermodynamique d'adhésion, c'est-à-dire l'énergie dépensée pour le décollement augmente au fur et à mesure que le travail d'adhésion augmente [51, 55, 58]. Cependant, la plupart de l'énergie de séparation est dissipée sous forme de déformation et de chaleur, surtout dans les couches d'adhésif et de silicone. Le lien entre les deux échelles, l'adhésion au niveau microscopique ( $W_A$  - travail d'adhésion) et macroscopique ( $G_A$  - énergie de décollement), est assuré par un facteur multiplicatif ( $\Phi$ ) qui représente cette dissipation viscoélastique [51, 55, 66] :

$$G_A = W_A [1 + \Phi(v, T)] \quad \text{Éq. 2.12}$$

D'autres chercheurs préfèrent exprimer l'énergie de décollement comme étant le produit du travail d'adhésion  $W_A$  et du facteur multiplicatif  $\Phi$  [57, 67] :

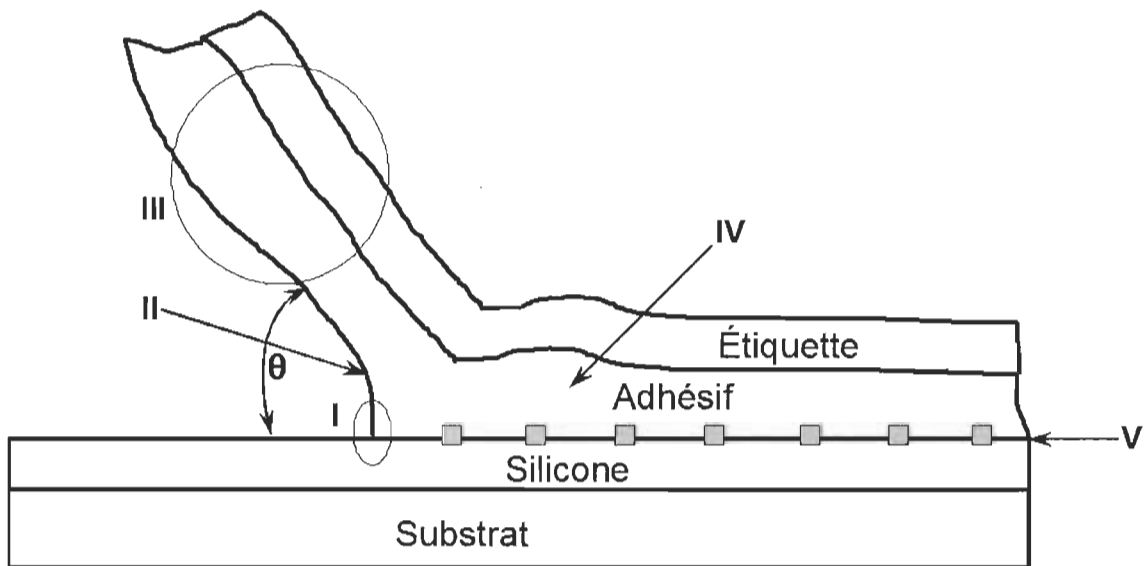
$$G_A = W_A \times \Phi(v, T) \quad \text{Éq. 2.13}$$

Le facteur  $\Phi$  est une propriété des matériaux viscoélastiques comme les adhésifs PSA et est une fonction de la vitesse de décollement ( $v$ ) et de la température ( $T$ ) de l'essai. Évidemment, il est impossible d'élaborer une équation générale pour  $\Phi$  (chaque système possède ses particularités) mais sa grandeur peut être estimée d'après la différence enregistrée entre  $G_A$  et  $W_A$ . Dans la pratique, l'énergie de décollement des rubans adhésifs est calculée à partir des essais au pelage, à l'aide de la formule suivante [66, 68] :

$$G_A = P(1 - \cos \theta) \quad \text{Éq. 2.14}$$

où  $\begin{cases} P & : \text{ Force de pelage par unité de largeur (N/m)} \\ \theta & : \text{ Angle de pelage (}^\circ\text{)} \end{cases}$

Les différentes zones responsables de la dissipation de l'énergie lors de pelage des auto-collants sont présentées schématiquement à la figure 2.6 [67]. Les mécanismes de dissipation dans les zones I et V sont directement liés à l'interface silicone/adhésif, tandis que dans les zones II, III et IV, la dissipation se produit à l'intérieur. Plus précisément, le travail d'adhésion s'exerce dans la zone I, la dissipation par friction est associée à la zone V, tandis que la dissipation viscoélastique  $\Phi$  se produit dans les zones II-IV. Certainement, la dissipation viscoélastique se propage des deux côtés de l'interface si les solides mis en contact sont tous les deux viscoélastiques. L'ensemble silicone/adhésif est un cas extrême puisque la silicone est un matériau majoritairement élastique et l'adhésif se caractérise par une composante visqueuse prépondérante. Il est attendu que, dans ce cas, la dissipation viscoélastique est négligeable dans la silicone et considérable dans l'adhésif [67].



**Figure 2.6 Zones de dissipation de l'énergie lors du pelage**

Un matériau est catalogué antiadhésif s'il possède à la fois une faible énergie libre de surface et une très faible polarité de surface. Une faible énergie de surface est une condition préalable pour avoir des propriétés antiadhésives, mais elle ne suffit pas pour avoir

un décollement facile. Dans leur étude [63], Chaudhury et Owen ont mesuré l'énergie de surface des matériaux hydrocarbonés et fluorocarbonés ainsi que la force de friction qui agit à l'interface silicone/hydrocarbure et silicone/fluorocarbure. Ils ont trouvé une valeur d'énergie de  $9,5 \text{ mJ/m}^2$  pour la surface de fluorocarbure et  $19,3 \text{ mJ/m}^2$  pour celle d'hydrocarbure. Par contre, la force de friction est beaucoup plus grande à l'interface silicone/fluorocarbure ( $2,14 \text{ N/m}^2$ ) qu'à l'interface silicone/hydrocarbure ( $0,46 \text{ N/m}^2$ ). Évidemment, la résistance au pelage suit la tendance indiquée par les valeurs de friction et non celles de l'énergie de surface. Par conséquent, une friction plus faible conduit à un décollement plus facile. Finalement, il est important de tenir compte, en outre, des processus dynamiques qui apparaissent à l'interface lors du pelage.

La courbure de la bande adhésive lors du pelage induit une zone de compression à proximité du point de clivage (zone I) qui donne naissance à une contrainte de cisaillement. La capacité de l'interface à concentrer ou à dissiper cette contrainte a un effet fondamental sur la valeur finale de la force de pelage. Si la friction est faible, donc le glissement est prononcé, le stress se concentre à l'interface et le décollement est facile. Dans ce cas, l'énergie d'adhésion est dissipée essentiellement par la zone V. Si la friction est assez élevée le stress se transmet de plus, à l'intérieur de l'adhésif et la résistance au pelage augmente. En outre la zone V, il y a une dissipation d'énergie dans les zones II-IV.

Newby et Chaudhury [68] ont été les premiers à mettre en évidence le phénomène du glissement des adhésifs PSA sur la surface de la silicone. Ils ont appliqué une faible densité de particules fluorescentes de latex à la surface de l'adhésif avant de le mettre en contact, indépendamment, avec une couche de silicone et une autre de fluorocarbure. Le déplacement des particules lors de décollement a été enregistré par la technique de microscopie à fluorescence. Bien que les particules se déplacent très peu à l'interface fluorocarbure/adhésif ( $1 \text{ }\mu\text{m}$  en moyenne), elles présentent un mouvement oscillatoire prononcé à l'interface silicone/adhésif avec un déplacement net qui peut atteindre jusqu'à  $13 \text{ }\mu\text{m}$ . Le mouvement latéral a été aussi enregistré dans le cas des particules fluorescentes distribuées à mi-chemin de l'épaisseur de la couche d'adhésif. Le déplacement des particules dans la masse de l'adhésif est marquant pour le système fluorocarbure/adhésif tan-

dis qu'il suit la même tendance que celle enregistrée à l'interface pour le système silicone/adhésif. Le mouvement similaire des particules fluorescentes, à la fois dans la masse et à la surface, suggère un écoulement type piston et donc le glissement de l'adhésif lors de son pelage de la couche siliconée. Newby et Chaudhury ont calculé aussi la quantité d'énergie dissipée par friction à l'interface silicone/adhésif avec une fonction qui dépend de la vitesse de pelage et du taux de déplacement des particules marquées [68]. Ils ont trouvé que l'énergie dissipée par frottement représente jusqu'à 60% de l'énergie totale de séparation lorsque le décollement est fait sur un angle de pelage correspondant à 40° et 90°, tandis que le taux n'est que de 40% lorsque le décollement est effectué à un angle de 180°. Ces résultats démontrent que la contrainte est principalement concentrée à l'interface, avec toutefois une dissipation légèrement accrue dans la masse de l'adhésif lorsque l'angle de pelage augmente.

Amouroux *et al.* [67], suite à l'étude de Newby et Chaudhury, ont conçu des expériences systématiques visant à mieux comprendre le rôle de la résistance interfaciale dans le processus de décollement, auxquelles le support antiadhésif est constitué d'un mélange de silicone et une résine silicone à différentes proportions. La résine silicone est connue comme agent de contrôle de pelage (CRA - « Control Release Agent ») et sa présence dans la couche de silicone augmente la résistance au décollement par rapport à un adhésif donné. Il est évident que, dans le cas des essais au pelage sur la silicone pur, le mouvement des particules fluorescentes réparties à la fois sur la surface et à l'intérieur de la couche d'adhésif est semblable. Cela implique un glissement important à l'interface silicone/adhésif et une déformation de cisaillement négligeable à l'intérieur de l'adhésif. Comme dans l'étude de Newby et Chaudhury, environ 50% de l'énergie de décollement est dépensée pour vaincre la friction interfaciale. D'autre part, le déplacement des particules marquées augmente dans la masse de l'adhésif et diminue à sa surface lorsque la teneur en résine augmente progressivement dans la couche de silicone. À un taux de résine de 40% ou 100%, la différence de mouvement « *volume* » versus « *surface* » est très grande, ce qui indique une forte déformation de cisaillement au sein de l'adhésif. En conséquence, la résistance au pelage augmente car la quantité d'énergie dissipée par friction augmente et l'énergie de dissipation dans l'adhésif s'ajoute comme une nouvelle

composante à l'énergie totale de décollement. Amouroux *et al.* [67] ont estimé la quantité d'énergie dissipée dans la couche d'adhésif à partir des valeurs mesurées pour le déplacement des particules marquées dans la masse et à la surface et en fonction du module de conservation de l'adhésif. Ils ont constaté que près d'un tiers de l'énergie totale de décollement est dissipée dans l'adhésif quand il y a 40% de résine dans la couche de silicone. Par contre, ce mécanisme de dissipation de l'énergie survient seulement après un certain temps de contact adhésif/silicone. Le système adhésif/silicone montre une légère augmentation du travail d'adhésion lorsque le taux de résine passe de 0% à 40% dans la couche de silicone. Cela signifie que même si la teneur en résine est élevée, la couche expose toujours à sa surface le composé chimique qui possède la moindre énergie libre, en l'occurrence la silicone. Cependant, l'interface adhésif/silicone subit des changements dans le temps. Les chaînes flexibles de PDMS se déplacent légèrement et laissent les particules de résine silicone apparaître à la surface et enfin interagir avec l'adhésif. Cette évolution pourrait expliquer la transition d'un mécanisme de séparation associé au glissement interfacial à court temps de contact, à une interface plus verrouillée avec dissipation viscoélastique dans l'adhésif pour un plus long temps de contact.

Léger et Amouroux [69] ont continué leur étude en évaluant énergétiquement le processus de réarrangement à l'interface silicone/adhésif lorsque des particules de résine sont incorporées dans la couche de silicone. Grâce à la technique d'analyse JKR ils ont calculé le travail d'adhésion et l'énergie d'adhésion à différentes vitesses de séparation de l'interface silicone/adhésif. L'épaisseur de la couche d'adhésif acrylique a été limitée à quelques nanomètres afin de minimiser la dissipation d'énergie dans celle-ci et de se concentrer principalement sur l'interface. La conclusion de cette étude est que l'énergie d'adhésion dépend fortement du contenu en résine dans la couche de silicone et de la durée de contact silicone/adhésif [69]. Les résultats suggèrent la construction progressive des interactions fortes entre l'adhésif acrylique et la silicone qui se multiplient avec l'augmentation du taux de résine dans la couche de silicone. Cependant, en raison de la chimie complexe du système silicone/adhésif, les auteurs n'ont pas pu identifier clairement la nature et le mécanisme de contrôle des interactions se produisant lors de la reconstruction de l'interface. Un peu plus tard, Amouroux et Léger [70] ont répété l'étude en rem-

plaçant la couche d'adhésif acrylique par une surface modèle constituée d'une monocouche de thiol qui contient des groupes carboxyliques terminaux dans des proportions précises afin de simplifier et de contrôler les interactions à l'interface. Dans ce cas, les interactions possibles sont limitées à la formation des liaisons hydrogène entre le groupement carboxylique du thiol et l'oxygène du squelette siloxane, et aux interactions dipôle-dipôle entre C=O du groupe carboxyle et Si-O du squelette siloxane. Amouroux et Léger ont trouvé que l'augmentation de l'énergie d'adhésion qui se produit par l'incorporation des particules de résine dans la couche de silicone est le compromis de deux effets contraires : *la teneur accrue en oxygène* due à la présence des résines qui tend à favoriser la formation des liaisons d'hydrogène et les interactions dipolaires à l'interface, et *la réduction de la mobilité des chaînes de PDMS* en raison de l'introduction dans le réseau de silicone de nœuds rigides des particules de résine [70]. La rigidification du réseau de silicone peut inhiber la réorganisation des chaînes de PDMS à l'interface et donc la mise en place des liaisons additionnelles silicone/adhésif.

Bien que moins importante, la densité de réticulation des chaînes de PDMS a un effet similaire sur la flexibilité du réseau de silicone que l'incorporation des particules de résine. Ekeland *et al.* [71] ont étudié l'évolution de la résistance au décollement des réseaux de silicone pur avec la vitesse de pelage pour différentes densités de réticulation des chaînes de PDMS. Ils ont observé que la résistance au décollement est faible à basse vitesse de pelage et augmente dans le domaine de haute vitesse lorsque le degré de polymérisation des segments de PDMS entre deux réticulations consécutives est grand. Cette situation s'inverse en quelque sorte dans le cas des segments courts de PDMS réticulé. Un réseau de silicone à faible densité de réticulation permet une plus grande flexibilité aux chaînes de PDMS et donc une réorganisation plus prononcée de l'interface silicone/adhésif. Dans ce cas, les interactions de London et l'enchevêtrement des grandes chaînes partiellement détachées de PDMS avec la couche d'adhésif accroissent. Le résultat est une résistance au décollement qui augmente avec la vitesse de pelage parce que, c'est à haute vitesse ( $> 0,1$  m/s) que la dissipation viscoélastique de l'adhésif devient plus importante. Par contre, le décollement à basse vitesse de pelage ( $< 0,1$  m/s) est facilité par le glissement interfaciale marquant, un phénomène qui est caractéristique des gran-



des chaînes de PDMS. Cependant, les réseaux de silicone à haute densité de réticulation conduisent à des surfaces antiadhésives plus rigides, qui donnent un profil de résistance au décollement plus indépendant de la vitesse de pelage. Dans la pratique, la viscosité et la vitesse de réticulation du PDMS limitent beaucoup le degré de polymérisation maximal qui peut être utilisé pour créer la couche de silicone. De la sorte, l'incorporation des particules de résine dans la couche de silicone représente le seul moyen viable à ce jour pour contrôler l'adhérence et donc la résistance au pelage à l'interface silicone/adhésif PSA [71].

L'adhésion demeure toujours limitée pour les silicones, mais peut être légèrement modifiée à travers des changements apportés à son réseau. Des paramètres comme la densité de réticulation et le degré de durcissement de la silicone, l'épaisseur de la couche de silicone, la présence d'additifs à pelage contrôlé (CRA); imposent la conformation du réseau de silicone. Par conséquent, chaque couche de silicone constitue un réseau unique avec une flexibilité bien particulière qui influence le niveau d'interaction silicone/adhésif, et donc, la résistance au pelage. En outre, il faut ajouter des facteurs externes qui peuvent influencer à leur tour le comportement au pelage, tels que : la nature chimique de l'adhésif, les propriétés du substrat (épaisseur, rugosité et porosité) et surtout les conditions de décollement (temps de contact, température, vitesse et angle de pelage) [52, 72]. Actuellement, le mécanisme proposé pour le décollement à l'interface silicone/adhésif peut être divisé en deux parties. Pour les réseaux qui contiennent seulement des chaînes réticulées de PDMS, le décollement est attribué au phénomène de glissement à la surface de la silicone. Le glissement à l'interface réduit considérablement la déformation viscoélastique de l'adhésif pendant le pelage ce qui se traduit par une séparation facile. Les additifs à pelage contrôlé et les chaînes très longues de PDMS qui entrent dans la structure du réseau de silicone peuvent réduire ou interrompre le glissement à l'interface et permettre simplement une utilisation plus efficace de l'énergie viscoélastique de dissipation dont l'adhésif dispose. En conséquence, la résistance au pelage augmente surtout lorsque le décollement est effectué à moyenne ou à grande vitesse.



## 2.4 Esters de phosphate

Les esters de phosphate sont des produits chimiques de synthèse largement utilisés comme émulsifiants, agents de nettoyage, échangeurs d'ions, agents antistatiques et pour le traitement des fibres [73], agents anticorrosion ou inhibiteurs de rouille [74 - 78]. En effet, les diesters de phosphate et surtout ceux aux longues chaînes aliphatiques sont plutôt peu solubles dans l'eau, leur pouvoir moussant est faible et en conséquence il est difficile de les employer comme agents de nettoyage [75, 76]. Par contre, les sels des monoesters de phosphate ont d'excellentes propriétés moussantes et détergentes, sont non toxiques et n'irritent pas la peau et donc c'est pourquoi ils trouvent notamment des applications dans l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques, les shampoings et autres nettoyants pour le corps [77, 78] ou même pour la cavité orale [79, 80].

### 2.4.1 Synthèse et applications

Les esters de phosphate sont obtenus après une réaction d'estérification en faisant réagir le groupe phosphate avec un alcool. Plusieurs sources de phosphate peuvent être utilisées dans la synthèse : le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ), l'oxychlorure de phosphore ( $POCl_3$ ), l'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide polyphosphorique ( $[HO(P(O)(OH)O)_nH]$ ) ou même un mélange de ceux-ci [74 - 78, 81]. Le produit de réaction est un mélange de mono- et diester de phosphate avec un ratio dépendant des conditions réactionnelles et du rapport stœchiométrique des réactifs. L'estérification est en fait une réaction de condensation. Si l'eau est formée comme produit de la condensation, il peut y avoir la réaction inverse, c'est-à-dire l'hydrolyse de l'ester de phosphate. Normalement, le monoester constitue le composé majoritaire de l'estérification puisque le diester de phosphate est plus enclin à l'hydrolyse. Toutefois, l'élimination totale du diester du milieu réactionnel n'est possible que dans certains cas bien spécifiques tels que les réactions sélectives effectuées en présence de catalyseurs [82, 83]. La présence du diester dans les produits commerciaux est tolérée tant que la performance du monoester de phosphate n'est pas affectée de façon significative. Les triesters de phosphate sont encore plus difficiles à obtenir. L'oxychlorure de phosphore est la seule source de phosphate qui

permet en conditions normales une estérification complète en raison de sa forte réactivité et du fait que le produit de la condensation est l'acide chlorhydrique plutôt que l'eau.

Grâce à leur propriétés, et surtout à leur caractère tensioactif, les esters de phosphate trouvent un grand nombre d'applications dans l'industrie des pâtes et papiers tels que :

- *Agent d'imperméabilisation à la graisse* [84]. Les sels d'esters de phosphate dont la partie hydrocarboné est une chaîne fluoroalkyle sont ajoutés dans la pâte à papier ou appliqués directement à la surface du papier afin d'augmenter sa résistance à la graisse et à l'eau. La composition chimique peut également inclure un tensioactif anionique pour assurer la stabilité de l'émulsion d'ester dans l'eau dure et un agent de rétention cationique pour fixer les particules d'ester sur les fibres.
- *Additif de désencrage* [85]. L'encre qui accompagne les papiers recyclés est couramment éliminée par la technique de flottation. Cela implique l'utilisation d'un tensioactif qui aide les particules d'encre à s'attacher aux bulles d'air et un collecteur (typiquement l'acide oléique) qui les amasse à la surface de la colonne. Les esters de phosphate aux chaînes aliphatiques peuvent jouer successivement le rôle de tensioactif et de collecteur. C'est la dureté de l'eau qui produira la précipitation de l'ester de phosphate transformant ainsi le tensioactif en un collecteur.
- *Additif de flottation des charges* [86]. La technique de flottation est inefficace pour la séparation des charges. Les savons et autres tensioactifs non ioniques ne parviennent pas non plus à améliorer la situation. Étonnement, les esters de phosphate obtenus à partir des alcools gras éthoxylés rendent possible la flottation des charges. L'efficacité de séparation est comparable à d'autres techniques plus coûteuses, comme par exemple la technique de lavage.
- *Agent d'amélioration du brillant* [87]. L'ajout des esters de phosphate dans la sauce de couchage pour les papiers change ses propriétés superficielles et rhéologiques. Le degré de distribution des charges, le profil de l'écoulement et la pénétration de la sauce dans le papier sont mieux contrôlés. La feuille du papier finie

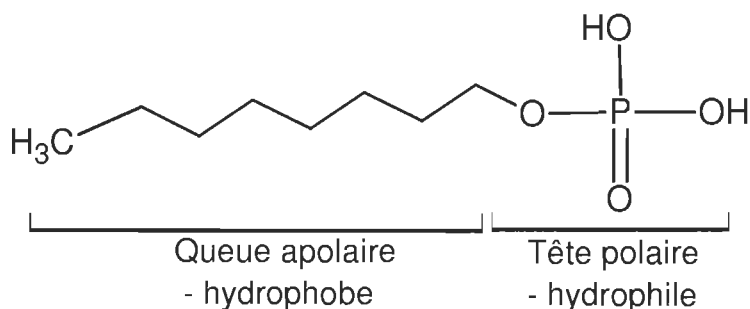
montre une surface plus lisse, plus brillante et plus réceptive à l'encre et donc une qualité d'impression supérieure.

- *Agents de réduction du peluchage* [88]. Le peluchage est associé au décollement des fibres à la surface du papier. Ce phénomène se produit pendant le séchage du papier ou, plus courant, lors de l'impression du papier. Une diminution significative du peluchage sans autres effets secondaires est enregistrée lorsque des esters de phosphate sont ajoutés dans la pâte de fabrication du papier. Il semble que l'ester de phosphate retenu sur les fibres abaisse l'énergie libre de la surface et donc réduit l'adhésion, par exemple la tension exercée par un film d'encre en surface du papier lors de l'impression.
- Autres applications reliées au domaine de pâte et papier : agent de conditionnement des feutres [89], recyclage des papiers siliconés [40], retardateur de flamme pour les matériaux cellulosiques [90].

Les études dirigées au CRML ont confirmé à nouveau l'effet positif des esters de phosphate sur la réduction du peluchage des papiers [91, 92]. Les résultats de ces études ont amené par la suite à s'intéresser à l'application des esters de phosphate en surface du papier pour tenter de développer des propriétés antiadhésives.

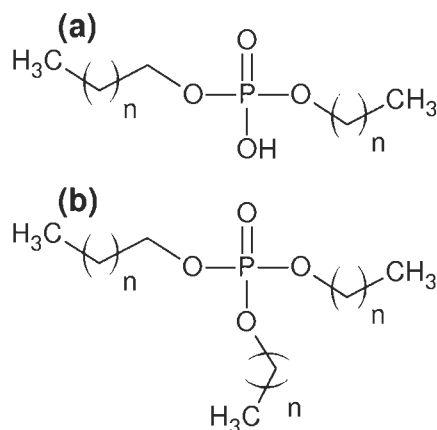
#### **2.4.2 Caractère tensioactif**

Les esters de phosphate sont des composés chimiques constitués de groupement phosphate (phosphore pentavalent) d'un côté et de 1 à 3 groupements hydrocarbonés de l'autre, liés ensemble par des liaisons P-O-C. Lorsque la partie hydrocarbonée présente une hydrophobicité élevée, telle que celle engendrée par une chaîne carbonée suffisamment longue, les esters de phosphate deviennent des molécules amphiphiles possédant à la fois une partie hydrophile - phosphate et une partie hydrophobe - chaîne aliphatique. Ces composés, sous leur représentation la plus simple, comprennent une tête polaire et une queue hydrophobe (figure 2.7).



**Figure 2.7** Caractère amphiphile des monoesters de phosphate

Le caractère tensioactif se fait remarquer surtout pour les monoesters de phosphate tandis que dans le cas des di- ou triesters de phosphate, il est plutôt limité à cause des chaînes alkyles qui créent un bouclier autour du groupement polaire phosphate diminuant l'activité de celui-ci. De plus, chaque chaîne alkyle ajoutée à la molécule d'ester de phosphate diminue le nombre de fonctions hydroxyle disponibles sur le groupement phosphate, fonctions capables de se dissocier dans l'eau et qui donc, contribuent significativement à la polarité de la molécule (figure 2.8).



**Figure 2.8** Restriction du groupement polaire dans le cas des di- (a) et triesters de phosphate (b)

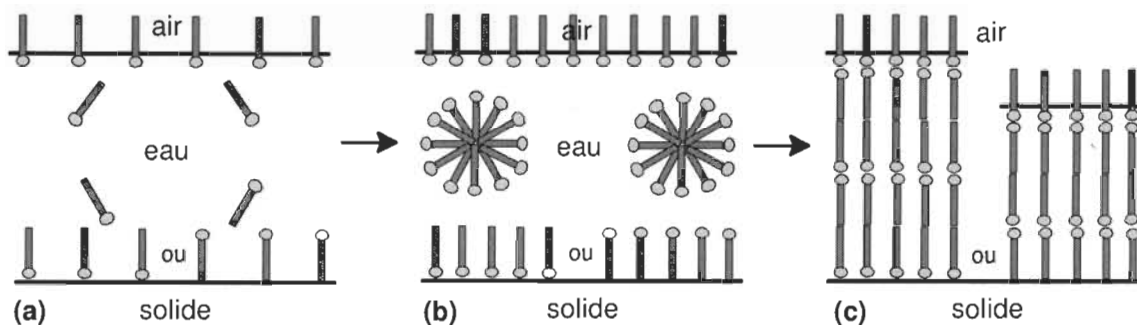
Dans ce qui suit, nous présentons une brève description des propriétés des tensioactifs, en particulier le comportement des esters de phosphate en tant qu'agent tensioactif, étant donné que ces propriétés constituent le fondement de ce thème de recherche. Lorsqu'une molécule amphiphile est mise dans l'eau, sa chaîne carbonée produit une distorsion dans la structure des liaisons d'hydrogène. L'eau tente d'isoler la distorsion en déployant un

plus grand nombre de ses molécules autour de la queue hydrophobe. Cette structuration différentielle de l'eau engendre la baisse de l'entropie ( $S$ ) du système et donc l'augmentation de son énergie libre de Gibbs ( $\Delta G > 0$ ) conformément à la deuxième loi de la thermodynamique (voir l'équation 2.15). Afin de minimiser l'énergie du système pour répondre au second principe de la thermodynamique ( $\Delta G < 0$ ) les tensioactifs se séparent de la phase aqueuse et s'adsorbent à chaque interface disponible. L'adsorption se produit de façon bien structurée en favorisant les interactions convenables du point de vue entropique [93]. Par exemple, les molécules amphiphiles adsorbées à l'interface eau/air orienteront toujours leur chaîne alkyle hydrophobe vers l'air, avec qui elles établissent des interactions dispersives, et leur tête hydrophile vers l'eau, avec qui elles établissent des interactions polaires (figure 2.9a). Comme résultat, la tension superficielle de l'eau diminue et avec elle l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G < 0$ ) du système.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Éq. 2.15}$$

En raison de l'agitation thermique, l'adsorption aux interfaces est un processus dynamique qui se poursuit pour un système donné jusqu'à une concentration limite de tensioactif dans l'eau, appelée concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC les molécules amphiphiles s'associent et forment des agrégats appelés micelles dans la phase aqueuse (figure 2.9b). Dans sa représentation la plus courante, proposée par Hartley en 1936 [93], la micelle est une sphère créée par l'association de 50 jusqu'à 100 molécules tensioactives, dont le rayon est égal à la longueur de la chaîne alkyle. Telle que l'adsorption à l'interface eau/air, les micelles limitent les interactions défavorables en exposant la tête polaire du tensioactif vers l'eau et en isolant les chaînes hydrophobes à l'intérieur [93]. L'association des tensioactifs dans l'eau continue bien après la CMC avec la création des structures beaucoup plus grandes et complexes que les micelles. Les tensioactifs purs peuvent même cristalliser de l'eau à des concentrations très élevées, engendrant des structures lamellaires qui alternent les arrangements tête-tête et queue-queue (figure 2.9c) [94]. Cependant, les tensioactifs ayant une longue queue hydrophobe vont plutôt précipiter de l'eau étant donné la grande capacité de rotation de l'atome de carbone qui rend difficile l'alignement de longues chaînes alkyle d'après ce modèle. Compte tenu des

interactions des molécules amphiphiles, la résistance des cristaux est faible, ce qui permet une transition facile entre les différentes structures (cristalline/micellaire/monomère) au fur et à mesure qu'on ajoute de l'eau.

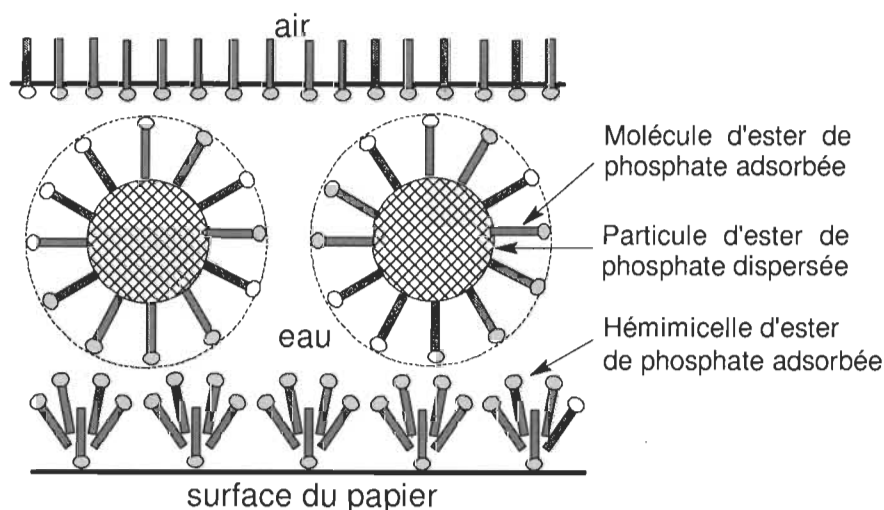


**Figure 2.9 Comportement d'un tensioactif dans l'eau à différentes concentrations : (a) - faible ; (b) - CMC ; (c) - élevée**

Le modèle théorique présenté à la figure 2.9c peut servir de référence pour émettre des hypothèses sur le décollement des rubans adhésifs des papiers couchés avec esters de phosphate. Dans ce cas particulier, le papier constitue le solide, l'ester de phosphate représente le tensioactif et la couche d'adhésif PSA remplace l'air. L'orientation des chaînes apolaires vers l'adhésif entraîne un faible travail d'adhésion à l'interface ester/adhésif et crée ainsi les circonstances pour une légère séparation. Pourtant, la flexibilité de la molécule d'ester de phosphate est beaucoup plus grande que celle du polymère PDMS dans le réseau de silicone, raison pour laquelle il faut s'attendre à un réarrangement plus important à l'interface. Les éventuelles interactions polaires phosphate-adhésif développées à cette occasion peuvent augmenter de façon significative le travail d'adhésion. Il y aura un déplacement du stress lors de pelage de l'interface vers l'intérieur de la couche d'ester de phosphate. Si la cohésion des molécules d'ester est plus faible que l'adhésion avec le PSA, le décollement produit toujours la délamination de la couche. Bien que la résistance au pelage soit faible, la contamination de l'adhésif par l'ester de phosphate réduit son pouvoir collant et compromet donc sa fonctionnalité. La solution à ce problème est la réduction de l'épaisseur de la couche d'ester de phosphate jusqu'à une monocouche uniformément distribuée à la surface du papier. Ce concept devient fortement idéalisé lorsque la mise en place de liaisons covalentes entre la surface du papier et le groupement phosphate de l'ester, vient accompagner la création de la monocouche. L'éta-

L'établissement des liens forts papier/phosphate élimine la possibilité de réorganisation de la monocouche et en revanche assure une adhérence minimale et constante face à l'adhésif.

En termes réels, les esters de phosphate s'éloignent du comportement idéal d'un tensioactif dans une solution aqueuse. À des concentrations bien au-delà de la CMC, ils forment des dispersions ou des émulsions dans l'eau plutôt que des micelles (figure 2.10). La stabilité de la dispersion est assurée par l'adsorption spécifique des molécules amphiphiles à la surface des particules, processus qui ressemble thermodynamiquement au principe de la création des micelles. En ce qui concerne les interactions ester/papier, l'attraction mutuelle entre les chaînes hydrophobes et leur tendance naturelle à s'échapper du milieu aqueux conduit à l'adsorption de l'ester de phosphate à la surface du papier sous forme d'agréats appelés hémimicelles [95].



**Figure 2.10 Comportement d'un ester de phosphate dans l'eau**

### 2.4.3 Choix des esters de phosphate

Une grande variété d'esters de phosphate et de leurs dérivés peut être synthétisée à l'heure actuelle :

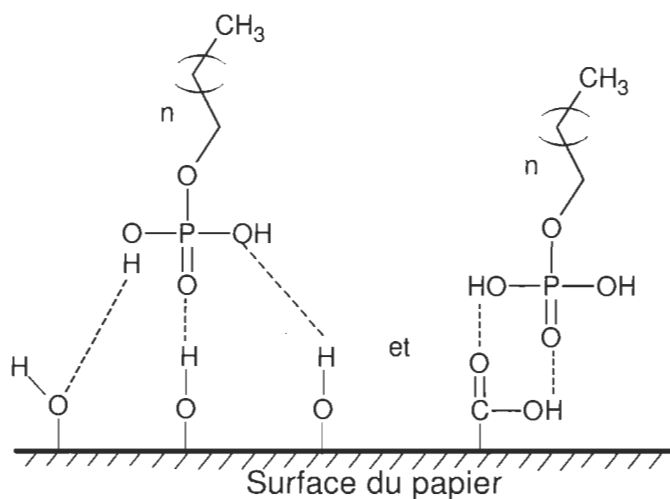
- avec chaînes alkyles de différentes longueurs, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées,
- avec plus d'une tête polaire dans la molécule,



- partiellement ou complètement estérifiés (mono-, di- ou triesters de phosphate),
- sous forme de sels ou d'acides.

Le choix judicieux de l'ester de phosphate pour la production des papiers antiadhésifs est basé sur l'idée de maximiser leur caractère tensioactif et les interactions ester/papier. Le comportement rhéologique et thermodynamique des esters de phosphate dans l'eau sont d'autres aspects à considérer surtout lors du couchage sur les papiers.

**Sels vs acides.** Un monoester de phosphate peut être obtenu sous sa forme acide ( $R-PO_4H_2$ ) ou de sel ( $R-PO_4^{2-} 2M^+$ ). Le cation ( $M^+$ ) se dissocie mieux dans l'eau que le proton ( $H^+$ ), d'où le caractère tensioactif anionique toujours plus prononcé du sel de monoester de phosphate que celui de son homologue acide. Néanmoins, la répulsion électrostatique empêche l'adsorption du sel de monoester sur le papier puisque les deux surfaces se chargent négativement dans l'eau. Par contre, les protons de la forme acide se dissocient partiellement dans l'eau, d'où une charge moindre de la molécule. De plus, la présence du proton permet l'adsorption de l'ester de phosphate en raison des interactions acide-base [95], c'est-à-dire la formation des liaisons hydrogène avec la surface du papier (figure 2.11).



**Figure 2.11** Adsorption de l'ester de phosphate sur le papier par liaisons hydrogène

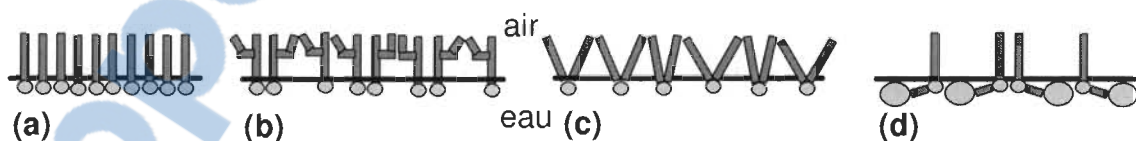
**Longueur de la chaîne alkyle.** L'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe réduit la solubilité du tensioactif dans l'eau mais l'augmente dans un solvant organique.

Une chaîne plus longue augmente la prédisposition des molécules amphiphiles à s'adsorber aux interfaces et à former des agrégats de type micelles dans l'eau [96]. Pour une série homologue d'hydrocarbures, l'énergie libre de Gibbs du processus d'adsorption et d'agrégation décroît linéairement avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la molécule amphiphile (Équation 2.16) [93]. Le point de fusion ainsi que la tendance du tensioactif à précipiter dans l'eau en présence des contre-ions augmentent aussi avec la croissance de la chaîne hydrophobe [96].

$$\Delta G = (A - Bn_c)RT \quad \text{Éq. 2.16}$$

où  $\left\{ \begin{array}{ll} A; B & : \text{ Constantes positives spécifiques pour chaque série d'hydrocarbure} \\ n_c & : \text{ Nombre d'atomes de carbone} \\ R & : \text{ Constante des gaz (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \\ T & : \text{ Température (K)} \end{array} \right.$

**Ramification et insaturation.** Le branchement de la chaîne alkyle conduit à une densité d'encombrement à l'interface plus faible comparativement aux chaînes linéaires (voir la figure 2.12), donc l'efficacité de l'agent tensioactif diminue [97]. Par contre, la solubilité dans l'eau montre une faible augmentation car le branchement diminue superficiellement l'hydrophobicité et les liaisons insaturées présentent un caractère légèrement polaire. La stabilité thermique et face à l'oxydation ainsi que le point de fusion du tensioactif subissent également des réductions modérées [96].



**Figure 2.12** Densité d'encombrement des chaînes alkyles : (a) linéaires ; (b) ramifiées ; (c) doubles queues ; (d) doubles têtes

**Degré d'estérification.** Les monoesters de phosphate montrent le meilleur caractère tensioactif parmi toutes les catégories d'esters de phosphate existants (mono-, di- ou tri substitués), grâce à une densité d'encombrement supérieure de la chaîne alkyle à l'interface (figure 2.12a) et à une plus grande polarité du groupement phosphate. Comparati-

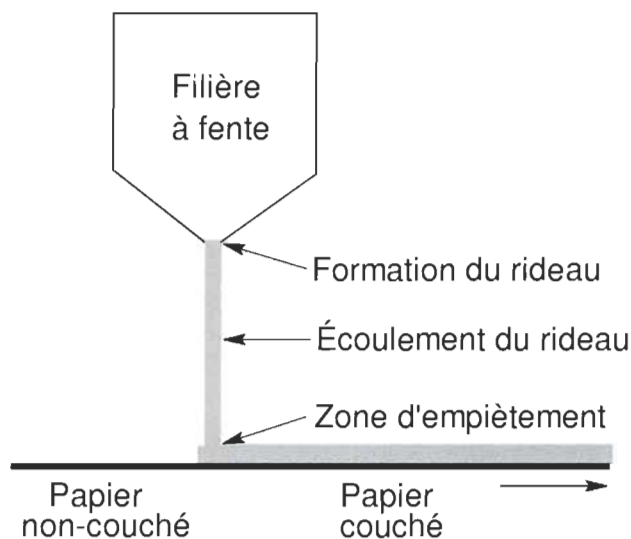
vement, les diesters de phosphate sont moins tensioactifs car ils permettent une densité d'encombrement plus faible (figure 2.12c) et leur groupement phosphate est plus enfermé (figure 2.8a), donc montre une polarité apparente moindre. Finalement, c'est la conformation défavorable qui réduit le caractère tensioactif, bien que les diesters de phosphate ont deux fois plus d'atomes de carbone que les monoesters, d'où thermodynamiquement (voir l'équation 2.16), une tendance plus prononcée à s'adsorber à l'interface [97]. En outre, la réduction du nombre de groupes hydroxyle pour les di- et triesters de phosphate limite encore plus la probabilité d'interaction ester/papier et donc la possibilité d'avoir un bon ancrage de la couche. En conséquence, les monoesters de phosphate, sous leur forme acide et avec chaînes alkyles linéaires saturées, semblent être le meilleur choix pour cette étude.

## 2.5 Couchage rideau

Dans ce qui suit, nous allons faire une brève description de la technique de couchage rideau même si les résultats de cette étude ne nous ont pas permis de se rendre jusqu'à cette étape. Pourtant, le couchage rideau reste une technique pleinement applicable dans le cas du processus d'enduction des esters de phosphate sur papier. Par contre, l'équipement de couchage doit plutôt être placé en dehors de la machine à papier conjointement avec une technique de séchage sans contact compte tenu du risque de dépôt de l'ester de phosphate sur les surfaces solides.

La mécanisation du couchage a commencé au début du XX<sup>ème</sup> siècle et depuis un grand nombre d'équipements de couchage du papier se sont développés. Actuellement, les équipements de couchage peuvent être classés selon le principe d'application et de dosage de la couche: coucheuses à rouleau, coucheuses à lame d'air, coucheuses à lame traînante, coucheuses hybrides ou spéciales [98]. Le couchage rideau est un procédé d'enduction spécial d'un substrat plan en mouvement. Le rideau sous forme d'un film de liquide à épaisseur constante est produit par une filière à fente et est ensuite soumis à une chute libre avant de se déposer sur la surface à revêtir (voir la figure 2.13). Dans ce cas, l'enduction peut être considérée comme une lamination améliorée où une « bande » li-

quide et le substrat fusionnent. Les premiers équipements commerciaux apparus dans les années 1970 ont été utilisés dans l'industrie photographique pour appliquer simultanément des couches multiples [99]. Dans les années 1990, la technologie a été transférée à l'industrie du papier pour la fabrication des papiers spéciaux [100]. Aujourd'hui, le couchage rideau se profile comme un nouveau procédé de couchage pour les papiers et cartons d'impression où barrière.



**Figure 2.13 Principe du couchage rideau [101]**

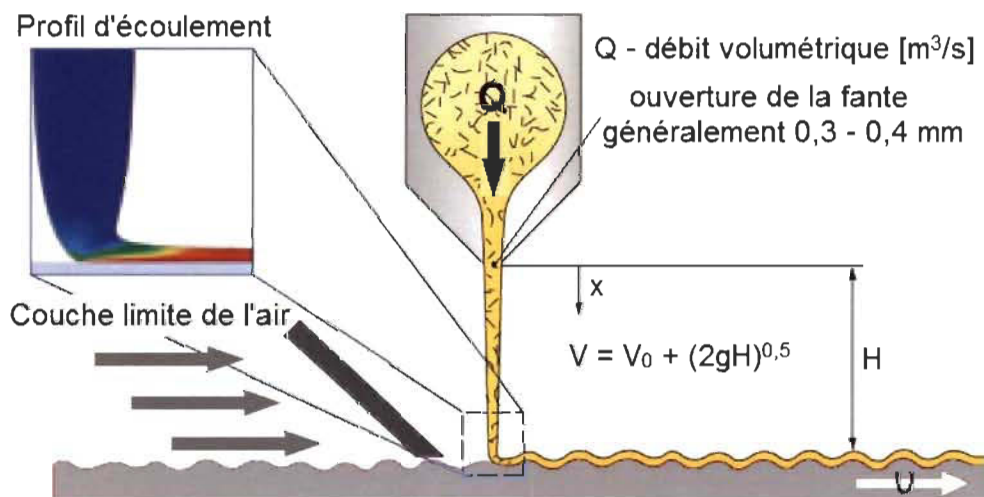
Il y a quatre caractéristiques qui font du couchage rideau une technique de couchage spéciale [102] :

- le « *sans contact* », il n'y a pas de dispositifs d'enduction et de distribution qui touchent la surface du substrat,
- le *pré dosage*, la couche est formée avant qu'elle vienne en contact avec le substrat,
- le *faible impact*, la colonne de liquide exerce une faible pression hydrostatique sur le substrat,
- le *contour véritable*, la couche suit de près la topographie de la surface de couchage.

Les avantages économiques, qualitatifs et opérationnels qui en découlent sont évidents [102, 103] :



- Répartition uniforme, à grande vitesse d'une couche mince, sans défauts et d'épaisseur constante sur la surface du substrat. En particulier, le grammage de la couche appliquée dépend uniquement du débit volumétrique ( $Q$ ) et de la vitesse de la bande ( $U$ ) - voir la figure 2.14.
- Il y a moins de stress mécanique pour la bande de papier car aucun dispositif n'agit sur elle. Ainsi, le couchage rideau permet le revêtement des papiers moins résistants. De plus, la faible pression exercée par le film au moment de l'impact sur la bande, limite beaucoup la pénétration de la sauce de couchage dans la structure interne du papier. Les propriétés de barrière sont améliorées grâce à une distribution des matériaux plus en surface.
- L'excès de sauce de couchage est éliminé et donc, on élimine aussi les problèmes liés à sa gestion. L'avantage est beaucoup plus important lorsque plusieurs couches s'appliquent en un seul passage, comme c'est le cas de la coucheuse rideau à fentes multiples latérales.



**Figure 2.14 Couchage rideau : paramètres du processus et profil de l'écoulement [100]**

Le processus du couchage comprend trois étapes critiques pour les résultats de l'enduction (voir la figure 2.13) : la formation du rideau dans la fente de la filière, l'écoulement et l'empiètement du rideau sur la bande à couler [100, 101]. À sa sortie,

le film de liquide est caractérisé par une vitesse  $V_0$ , une épaisseur  $\delta_0$  et un débit volumétrique  $Q$  proportionnels à l'ouverture de la fente et à la pression appliquée dans la filière. Pendant son écoulement, il est accéléré et étiré gravitationnellement jusqu'à une vitesse  $V$  et une épaisseur  $\delta$  ( $\delta < \delta_0$ ) lors de l'impact avec la bande de papier. Cette vitesse est proportionnelle avec la hauteur  $H$  de chute du rideau (voir la figure 2.14). Les forces de gravité, d'inertie, de tension superficielle et visqueuse qui agissent dans chaque point du rideau établissent le comportement à l'écoulement. Les études [101, 104] ont montré qu'un nombre de Weber ( $We$ ) (qui représente le rapport entre les forces d'inertie et de tension superficielle) plus grand que 2 est requis pour assurer la stabilité du film lors de sa chute.

$$We = \frac{\rho Q V}{\sigma} = \frac{\rho \delta V^2}{\sigma} \geq 2 \quad \text{Éq. 2.17}$$

$$\text{où } \begin{cases} We & : \text{ Nombre de Weber} \\ \rho & : \text{ Masse volumique du liquide (kg m}^{-3}\text{)} \\ Q & : \text{ Débit volumétrique par unité de largeur (m}^2\text{s}^{-1}\text{)} \\ V & : \text{ Vitesse du liquide (m s}^{-1}\text{)} \\ \sigma & : \text{ Tension superficielle du liquide (N m}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

Comme en témoigne l'équation 2.17 la stabilité du rideau augmente avec l'épaisseur, la vitesse d'écoulement, le débit volumétrique et avec la réduction de la tension superficielle ( $\sigma$ ) du liquide. Les rideaux avec un nombre de Weber plus petit que 2 peuvent être stables si la viscosité est suffisamment élevée. Le comportement à l'étirement du rideau dans la zone d'empiètement est critique pour les résultats du processus de couchage. Ici le film est fortement étiré étant donné que la vitesse de la bande du papier est plusieurs fois supérieure à sa vitesse. Un étirement insuffisant du film conduit à une couverture inégale de la surface. L'élasticité est beaucoup améliorée avec les épaississants qui modifient la rhéologie de la sauce de couchage [105].

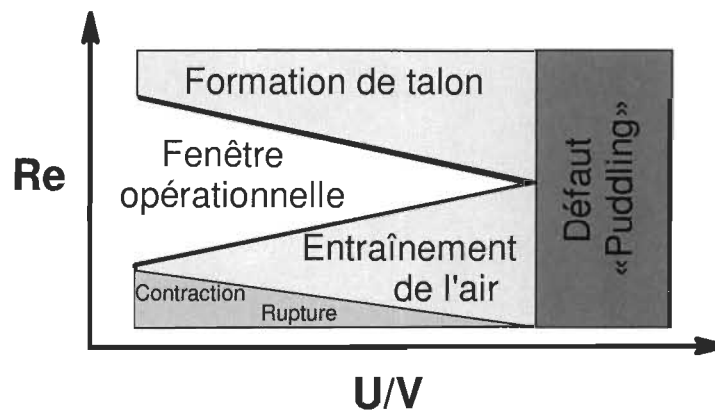
Pour le couchage rideau, le nombre de Reynolds ( $Re$ ) illustré à l'équation 2.18 (qui représente le rapport entre les forces d'inertie et visqueuses) caractérise le régime d'écoulement et la fenêtre opérationnelle du processus de couchage [101, 104].

$$Re = \frac{\rho Q}{\eta} = \frac{\rho \delta V}{\eta} \quad \text{Éq. 2.18}$$

où

$$\left\{ \begin{array}{ll} Re & : \text{Nombre de Reynolds} \\ \rho & : \text{Masse volumique du liquide (kg m}^{-3}\text{)} \\ \delta & : \text{Épaisseur du film de liquide (m)} \\ V & : \text{Vitesse du liquide (m s}^{-1}\text{)} \\ \eta & : \text{Viscosité dynamique du liquide (N s m}^{-2}\text{)} \end{array} \right.$$

La fenêtre opérationnelle signifie la plage dans laquelle les paramètres du processus peuvent être modifiés sans affecter la qualité du couchage. Elle peut s'exprimer graphiquement de façon adimensionnelle (en fonction du  $Re$  et du rapport de vitesses  $U/V$ ) comme le montre la figure 2.15.



**Figure 2.15** Fenêtre opérationnelle adimensionnelle pour le couchage rideau [101, 106]

En dehors de la fenêtre opérationnelle le couchage rideau est impossible à réaliser en raison des phénomènes critiques suivants [101, 104] :

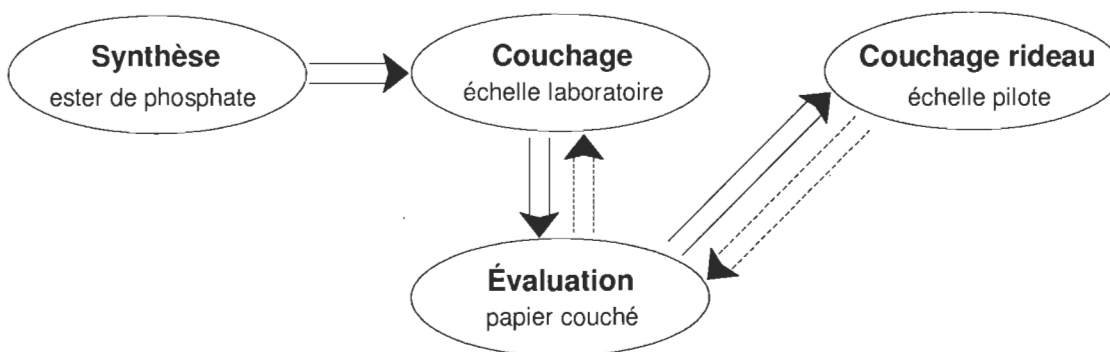
- rupture du rideau à faible débit volumétrique,
- entraînement de l'air et une couverture insuffisante à haute vitesse et à faible débit volumétrique,
- formation du talon à grand débit volumétrique et à faible vitesse,
- entraînement de l'air avec formation du talon à grand débit volumétrique et à haute vitesse,
- défaut « puddling » au-delà d'une certaine vitesse.



## Chapitre 3 - Matériel et méthodes

### 3.1 Schéma des travaux

Globalement, le plan expérimental de cette thèse est divisé en quatre étapes. Les relations entre chacune d'entre-elles sont montrées à la figure 3.1. Les flèches pleines indiquent l'ordre logique des travaux tandis que les flèches pointillées suggèrent un retour à une étape précédente pour d'autres changements ou investigations supplémentaires. Une brève description des fonctions de chaque étape est présentée ci-dessous, suivi d'une autre plus détaillée, plus tard dans ce chapitre.



**Figure 3.1** Schéma du plan expérimental de la thèse

L'étape **Synthèse** consiste en :

- Synthétiser des esters de phosphate avec différentes longueurs de chaîne alkyle,
- Isoler les esters de phosphate du milieu réactionnel,
- Caractériser les propriétés des esters de phosphate,
- Préparer et caractériser les dispersions d'esters de phosphate.

L'étape **Couchage** au laboratoire vise à :

- Sélectionner les substrats de papier et ces surfaces susceptibles d'être recouvertes par des esters de phosphate,

- Choisir les méthodes de couchage qui permettent l'application des dispersions d'esters de phosphate à l'échelle de laboratoire,
- Choisir les conditions techniques pour l'enduction et pour le traitement de la couche d'ester.

Les objectifs de l'étape **Évaluation** du papier couché sont de :

- Déterminer le grammage de l'ester de phosphate appliqué,
- Estimer l'uniformité de distribution de l'ester à la surface,
- Évaluer les propriétés antiadhésives des papiers couchés avec esters,
- Évaluer la capacité d'ancrage et la cohésion interne de la couche d'ester,
- Évaluer la recyclabilité des papiers couchés avec esters de phosphate.

L'étape d'évaluation est décisive pour les travaux de recherche qui suivent. Si le papier couché répond bien aux propriétés requises d'un support antiadhésif alors nous pouvons passer à l'étape suivante et appliquer l'ester de phosphate à l'échelle pilote par couchage rideau. Sinon, nous devons retourner à l'étape précédente et apporter des changements au processus d'enduction et traitement de la surface.

À l'étape **Couchage rideau**, deux aspects technologiques seront étudiés en cas de la mise en œuvre de cette étape finale :

- L'application en continu de la dispersion d'ester de phosphate par couchage rideau,
- L'impact de l'ester de phosphate sur le fonctionnement de la machine à papier au cas où l'unité de couchage sera placée directement sur la machine.



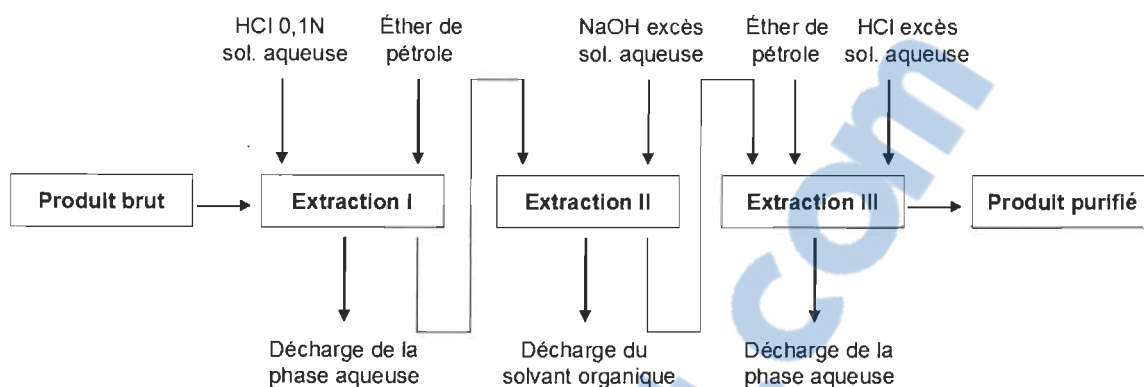
met aussi de réduire la quantité de réactifs non consommés et d'empêcher une éventuelle décomposition de l'ester de phosphate formé en raison d'un excès d'eau utilisé.

$$\frac{[(a ROH) + (b H_2O)]}{(c P_2O_5)} = 3 \quad \text{Éq. 3.1}$$

La réaction de l'alcool gras avec le pentoxyde de phosphore est catalysée par l'acide phosphorique. Ce dernier est formé par la réaction du pentoxyde de phosphore avec l'eau. En conséquence l'anhydride est introduit dans le milieu réactionnel en deux étapes. Une première portion de 20% est mélangée à l'alcool et à l'eau pour obtenir une concentration d'acide phosphorique d'environ 85% m/m. Le reste est incorporé après que la dissolution complète de l'anhydride solide précédemment ajouté soit constatée. La présence du résidu solide est un bon indicateur du temps d'arrêt de la réaction. En fait, lorsque cette quantité est constante pendant plus d'une heure, la réaction peut être arrêtée.

### 3.2.2 Purification

Outre le monoester de phosphate, qui représente le principal produit de la réaction, le mélange final peut aussi contenir le diester de phosphate ainsi qu'une certaine proportion d'alcool gras et d'acide phosphorique non réagis, des produits secondaires comme l'acide pyrophosphorique et d'autres composés non ioniques. La nature et la quantité des impuretés sont assujetties à la longueur de la chaîne alkyle de l'alcool gras utilisé. Ainsi, le taux d'impuretés est faible et n'affecte pas la fonctionnalité du monoester de phosphate si la synthèse est réalisée à partir d'un alcool gras à longue chaîne alkyle tel que le 1-octadécanol. Pourtant, les impuretés deviennent trop nombreuses lorsque l'alcool gras à courte chaîne (1-octanol) est utilisé dans la synthèse. C'est pourquoi une méthode de séparation s'impose afin de purifier le produit obtenu. La méthode de purification choisie comprend une suite de trois extractions (phase aqueuse / phase organique) combinées à des traitements acido-basiques afin d'éliminer les produits secondaires (voir la figure 3.3). La phase organique est constituée d'éther de pétrole comme solvant et une petite quantité d'alcool dénaturé (mélange éthanol 85% / méthanol 15%) qui agit comme anti-émulsifiant et démoissant.



**Figure 3.3 Schéma de purification des monoesters de phosphate**

La première extraction est faite avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1N qui empêche les esters de phosphate du mélange final de passer dans la phase aqueuse. Elle sert à enlever les substances à caractère ionique, dont l'acide phosphorique, et à les éliminer lors de la décharge de la phase aqueuse. Pour la deuxième extraction, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, qui neutralise complètement l'acidité des esters et fournit même un léger caractère alcalin au mélange, est ajoutée dans la phase organique retenue. Les sels d'esters de phosphate formés sont plus dissociés sous leur forme ionique, ce qui les rend relativement solubles dans la phase aqueuse. À leur tour, l'alcool gras non réagi et d'autres espèces non ioniques se trouvent presque entièrement dans la phase organique de la seconde extraction, d'où ils sont éliminés lors de la décharge du solvant organique. Finalement, la phase aqueuse est réacidifiée pendant la troisième extraction avec l'acide chlorhydrique en excès. Par conséquent, la forme acide des esters de phosphate est obtenue, ce qui les rend solubles dans la phase organique. Les sels inorganiques créés comme le chlorure de sodium sont éliminés lors de la décharge de la phase aqueuse pendant que le produit purifié est isolé par l'évaporation du solvant organique.

### 3.2.3 Caractérisation

Trois types d'analyses ont été utilisées pour la caractérisation des esters de phosphate. L'analyse quantitative par dosage titrimétrique et gravimétrique vise à établir la composition chimique du produit obtenu après la synthèse et la purification. Les méthodes d'analyse qualitative comme la spectroscopie IRTF et RMN donnent des indices sur la structure chimique des produits de synthèse. En plus de permettre de caractériser sur leurs

propriétés physicochimiques, l'analyse thermogravimétrique, le point de fusion et la constante d'acidité des esters de phosphate offrent des informations sur les conditions de couchage et le traitement de la couche une fois l'ester appliqué sur papier.

### **3.2.3.1 Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie IRTF est une méthode d'analyse essentiellement qualitative basée sur les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans un composé exposé aux rayonnements infrarouge. Chaque groupement chimique commence à vibrer suite à l'absorption d'une partie de la lumière infrarouge à des longueurs d'ondes bien spécifiques. L'intensité d'absorption donne naissance aux bandes d'absorption qui une fois rassemblées créent le spectre IRTF.

L'analyse par spectroscopie IRTF vise à confirmer la synthèse des esters de phosphate en identifiant dans les spectres la présence des bandes d'absorption distinctives de la chaîne alkyle, du groupement phosphate et de la liaison P-O-C. Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR équipé d'un accessoire Smart iTR (Réflexion Totale Atténuée - ATR) qui élimine l'étape de préparation de l'échantillon. Une moyenne de 16 numérisations pour l'intervalle des nombres d'ondes de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  a été obtenue à une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.3.2 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

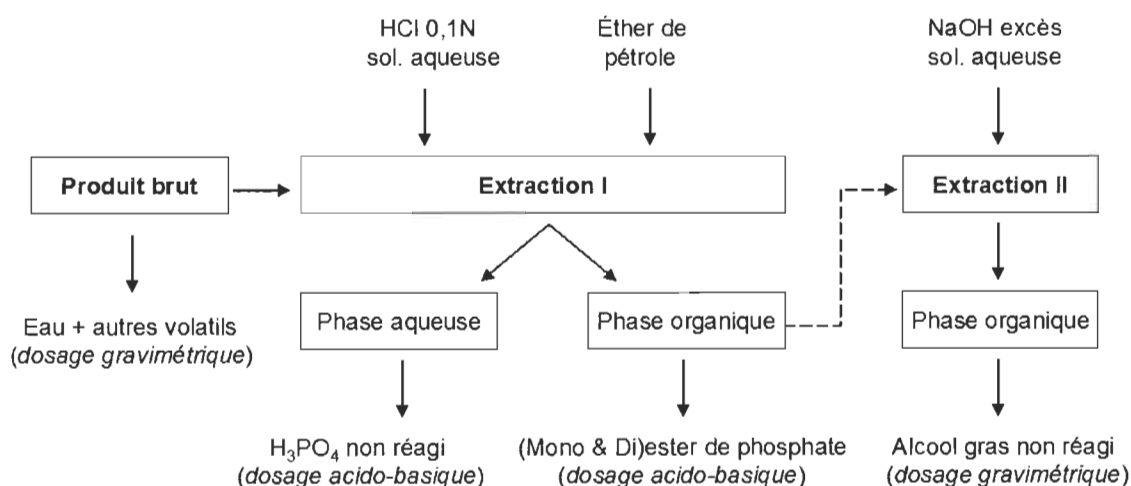
Le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire a lieu lorsque le noyau possède un spin nucléaire non nul. Le noyau se comporte comme un petit aimant lorsqu'il est placé dans un champ magnétique uniforme et son excitation est produite par une radiofréquence de faible énergie de l'ordre du mètre.

Tel que mentionné dans la spectroscopie IRTF, les informations contenues dans les spectres de RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^{13}\text{C}$  aident à confirmer la synthèse des esters de phosphate en identifiant les pics qui mettent en évidence la présence de la chaîne alkyle, du groupement phosphate et même le type de liaison entre eux. Les mesures RMN  $^{13}\text{C}$  ont été effectuées sur spectromètre INOVA 300 de Varian en utilisant les techniques de polarisation croi-

sée (CP) et de rotation à l'angle magique (MAS) pour des échantillons à l'état solide. Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  sont enregistrés à une radiofréquence de 75 MHz pour l'ester de phosphate à 8 atomes de carbone (MEP-C8) et de 100 MHz pour l'ester de phosphate à 18 atomes de carbone (MEP-C18). Les spectres (CP-MAS) RMN  $^{31}\text{P}$  du solide ont été réalisés sur un spectromètre de type Bruker DPX à une fréquence de 121 MHz pour le MEP-C8 et à 161 MHz pour le MEP-C18. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport à l'acide phosphorique utilisé comme référence du standard externe. Tous les spectres ont été acquis à une vitesse de rotation de 10 Hz.

### 3.2.3.3 Analyse quantitative des esters synthétisés

Le schéma de purification peut être d'ailleurs adapté pour déterminer la composition chimique quantitative des esters de phosphate synthétisés à 8 atomes de carbone (voir la figure 3.4). Lors de la première extraction, l'acide phosphorique non réagi passe dans la phase aqueuse tandis que les esters de phosphate restent dans la phase organique. Tous ces composés ont un caractère acide et peuvent être dosés quantitativement par titrages acido-basique.



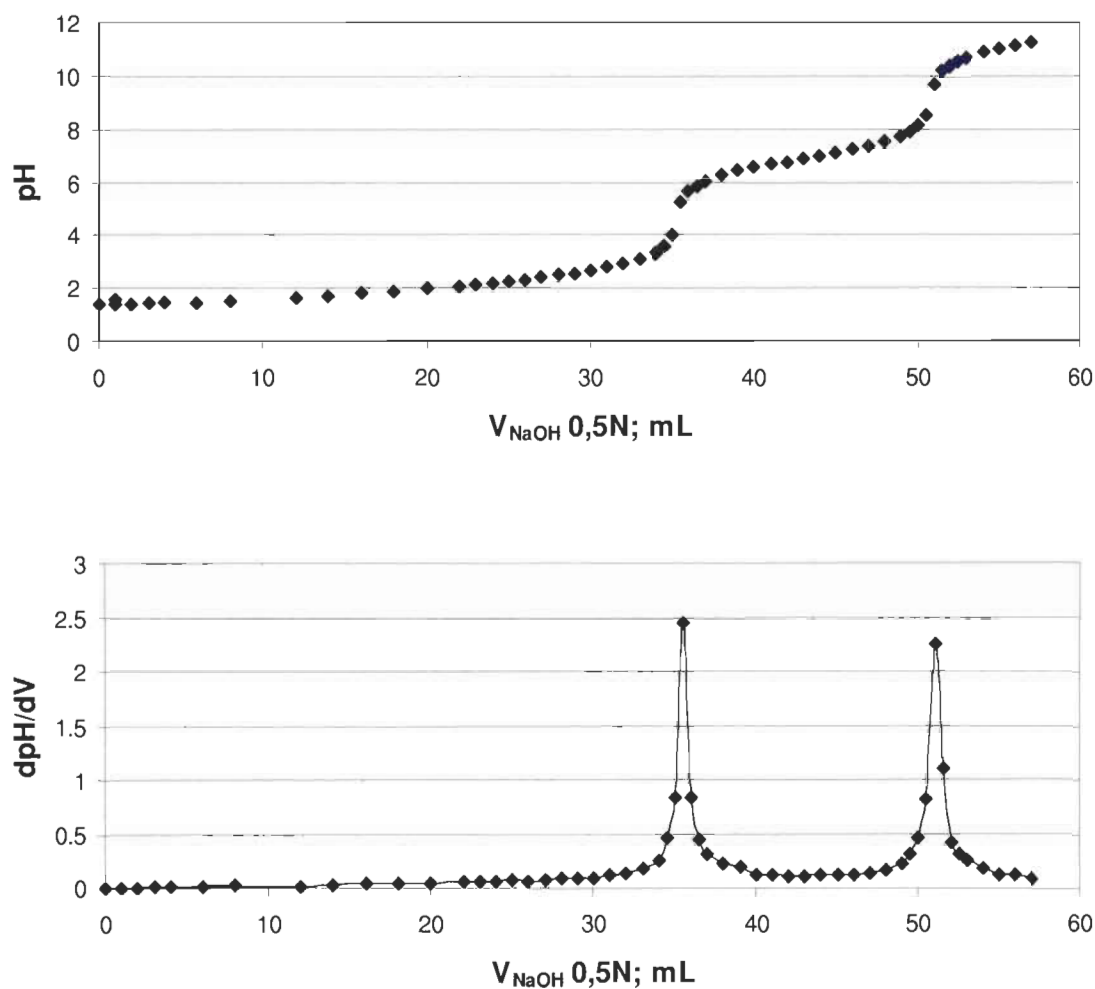
**Figure 3.4** Schéma d'analyse quantitative des esters synthétisés

Les valeurs de pH ont été enregistrées avec un appareil Mettler-Toledo SevenMulti pH-Conductivity Meter équipé avec une électrode de pH Inlab Expert Pro. Les volumes de solution de NaOH consommés jusqu'aux points d'équivalence correspondent aux points





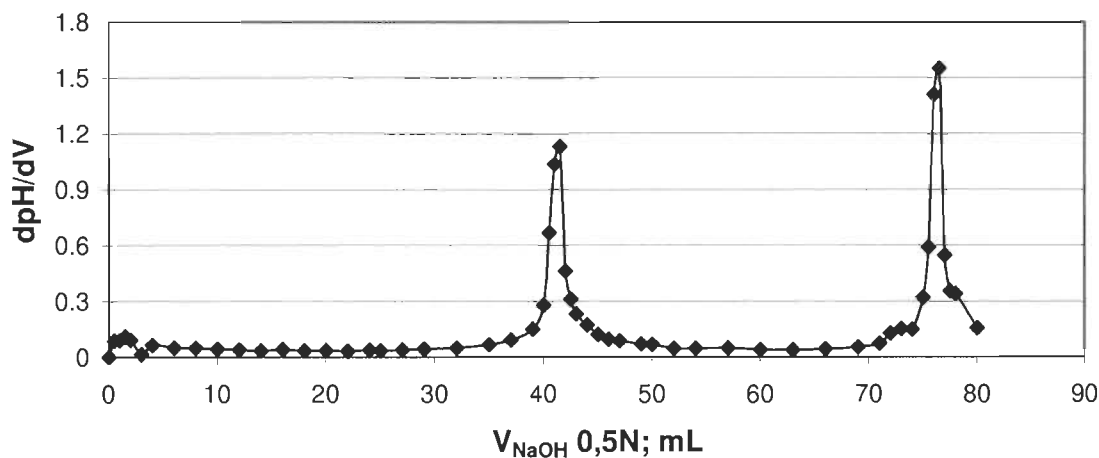
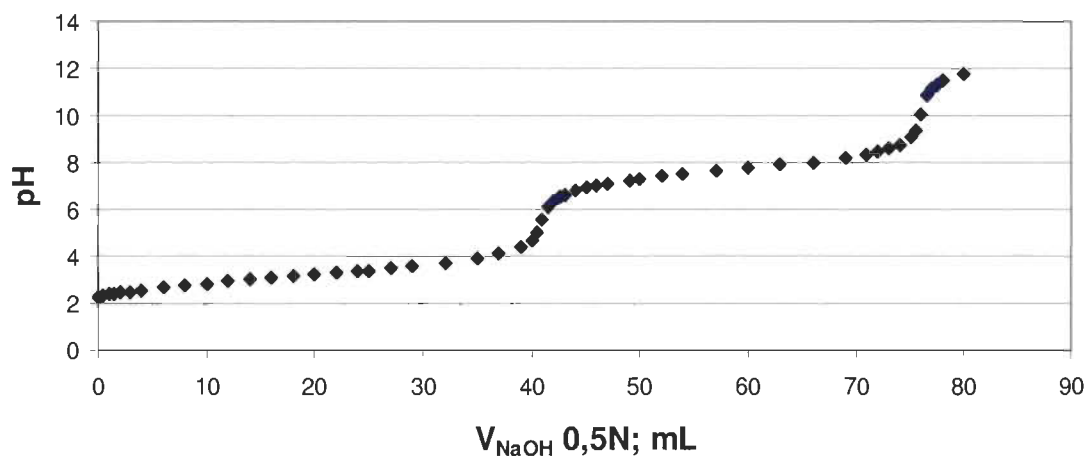
d'inflexion des courbes de pH et deviennent à leur tour des maximums sur le graphique de la vitesse de variation de pH (voir les figures 3.5 et 3.6). Ces volumes permettent le calcul de la quantité d'acide phosphorique résiduel par l'intermédiaire de l'équation 3.2 et de la quantité de mono et diester de phosphate à l'aide des équations 3.3 et 3.4.



**Figure 3.5** Dosage de  $H_3PO_4$  résiduel : Courbe de titrage (haut);  
Détection des pointes d'équivalence (bas)

$$H_3PO_4(\%) = \frac{98 \times (V_2 - V_1) \times N_{NaOH}}{10 \times m} \quad \text{Éq. 3.2}$$

où  $\left\{ \begin{array}{ll} V_1 & : \text{Volume de NaOH consommé jusqu'au premier point d'équivalence} \\ V_2 & : \text{Volume de NaOH consommé jusqu'au deuxième point d'équivalence} \\ N_{NaOH} & : \text{Normalité de la solution de NaOH} \\ m & : \text{Masse du produit complètement sec analysé} \end{array} \right.$



**Figure 3.6** Dosage des esters de phosphate - C8 : Courbe de titrage (haut); Détection des points d'équivalence (bas)

$$MEP\ C8(\%) = \frac{210,22 \times (V_2^* - V_1^*) \times N_{NaOH}}{10 \times m} \quad \text{Éq. 3.3}$$

$$DEP\ C8(\%) = \frac{322,43 \times (2V_1^* - V_2^*) \times N_{NaOH}}{10 \times m} \quad \text{Éq. 3.4}$$

où  $\begin{cases} MEP\ C8 & : \text{ Monoester de phosphate ayant 8 atomes de carbone} \\ DEP\ C8 & : \text{ Diester de phosphate ayant 8 atomes de carbone} \end{cases}$

La méthode gravimétrique vient compléter le schéma d'analyse quantitative. Par exemple, l'eau et d'autres volatils qui sont présents dans le produit brut peuvent être évaporés par séchage à 105°C et déterminés par différence du poids. À son tour, l'alcool gras non réagi et d'autres espèces non ioniques se trouvent presque entièrement dans la phase organique de la seconde extraction, d'où ils peuvent être dosés par évaporation à sec du solvant.

### 3.2.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse qui consiste dans l'étude de la variation de poids d'une substance en fonction de la température. L'ATG est effectuée dans le but de déterminer la température maximale qui peut être employée sans décomposer les esters de phosphate lors des traitements thermiques des papiers couchés. Environ 10 mg d'échantillon sont déposés sur la microbalance d'un analyseur thermogravimétrique de type Perkin-Elmer Diamond TG/DTA muni d'un module d'analyse thermodifférentielle (ATD). Le logiciel Pyris Series-Diamond TG/DTA de l'appareil permet de gérer la température du four comme suit :

- augmenter de 50°C jusqu'à 105°C à un taux de 20°C/min,
- garder 15 min la température de 105°C,
- augmenter de 105°C jusqu'à 575°C à un taux de 5°C/min,
- garder 15 min la température de 575°C,
- changer simultanément l'atmosphère d'azote par l'oxygène,
- passer de 575°C à 1000°C à un taux de 10°C/min,

- garder 15 min la température de 1000°C.

### 3.2.3.5 Point de fusion

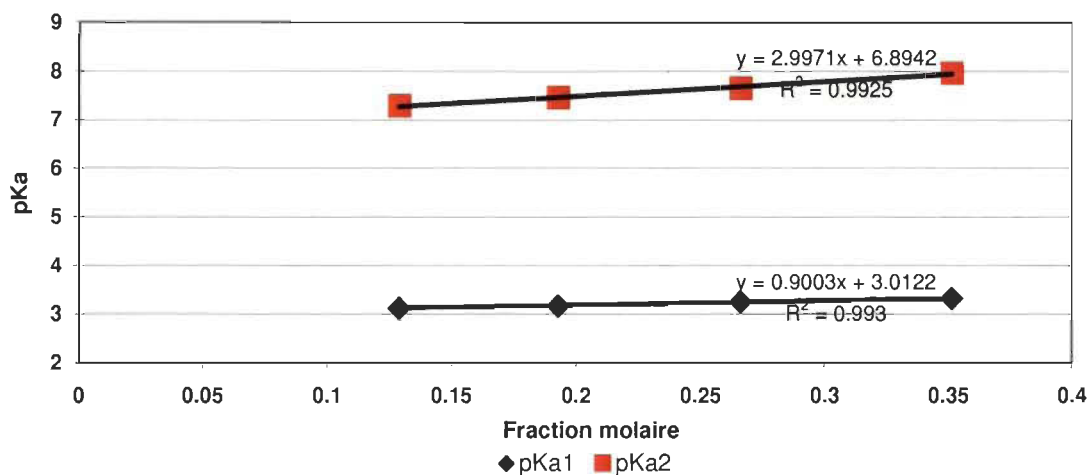
Le point de fusion représente la température enregistrée habituellement à pression atmosphérique, à laquelle une substance solide passe à l'état liquide. Cette propriété est d'une grande signification pour l'évolution de l'étude. Le simple fait de placer la température d'expérimentation d'un côté ou de l'autre du point de fusion des esters de phosphate peut changer la façon de les disperser dans l'eau, de les appliquer sur papier ou bien leur intensité d'interaction avec celui-ci. L'instrument analogique Melting Point Apparatus de la compagnie Electrothermal a été utilisé pour cette mesure. L'appareil est facile à utiliser, quelques milligrammes d'échantillon introduits dans un tube capillaire avec une extrémité fermée étant placés dans le bloc de chauffage. La vitesse de chauffage est réglée manuellement à l'aide de deux réglages. Le réglage grossier permet une montée rapide de la température jusqu'à proximité du point de fusion, à une vitesse de 20°C/min. Par contre, le réglage fin donne la possibilité d'obtenir une mesure précise à 1°C de la température de fusion en utilisant une vitesse de chauffage plus lente, située entre 1 et 10°C/min. La prise de température est faite directement sur un thermomètre et la lecture est facilitée grâce à une lentille grossissante.

### 3.2.3.6 Détermination des pKa des monoesters de phosphate

Comme nous l'avons vu précédemment dans la figure 3.2 qui montre la réaction de synthèse des MEP, ceux-ci sont des acides puisqu'ils contiennent encore deux protons libres restant du réactif phosphate de départ. La meilleure méthode pour quantifier le caractère acide des MEP est de déterminer leur constante d'ionisation (pKa) dans l'eau, surtout que nous utilisons des dispersions aqueuses lors de l'enduction de la surface de différents substrats.

Des difficultés prévalent lors de la mesure de pKa des produits avec des contraintes de solubilité dans l'eau, comme c'est le cas des MEP avec des chaînes alkyles. Afin d'estimer avec précision le pKa de ces composés, nous avons trouvé un système binaire eau-

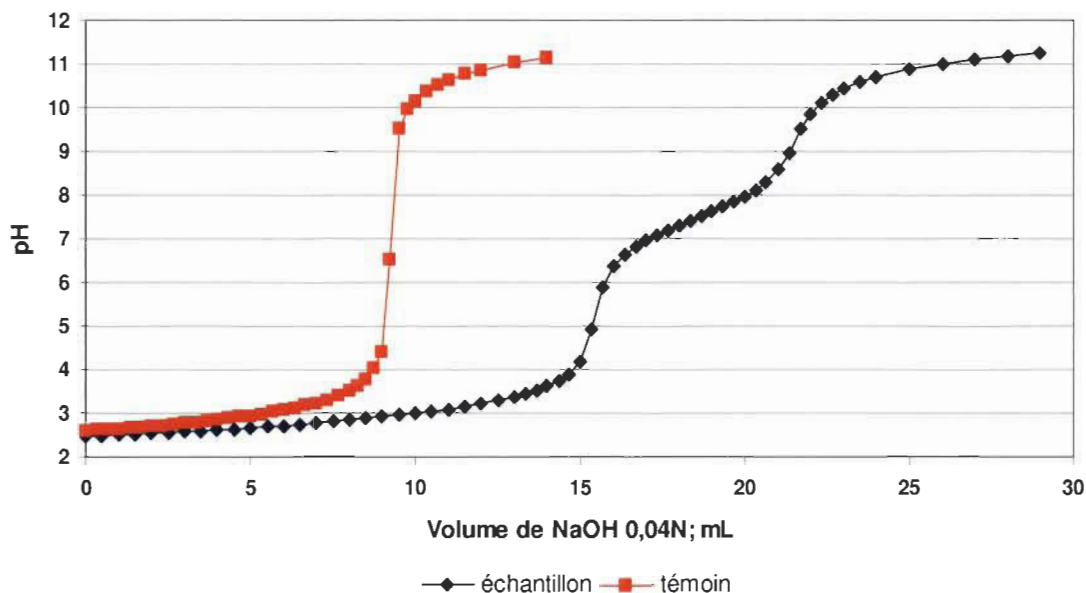
solvant organique qui permet à la fois la dissolution complète de l'échantillon et de plus une bonne miscibilité des liquides. Au départ, le pKa a été mesuré pour différents mélanges hydroorganiques en utilisant la méthode potentiométrique. Il y a une relation linéaire entre la fraction molaire de solvant organique et la valeur de pKa [107].



**Figure 3.7** Évolution des pKa de MEP-C8 avec la fraction molaire de méthanol (mélange eau-méthanol)

En représentant graphiquement cette dépendance, nous pouvons déterminer le pKa aqueux par l'extrapolation de cette équation linéaire au cas bien particulier qui correspond à la valeur zéro de la fraction molaire du solvant organique (voir la figure 3.7). Plusieurs solvants sont disponibles pour le MEP-C8, mais il a été impossible d'en trouver un approprié pour le MEP-C18. Parmi ceux-ci, le méthanol a représenté le meilleur choix étant donné sa disponibilité, sa fonctionnalité et sa compatibilité avec l'eau.

Des échantillons de MEP-C8 purifié (75-100 mg) ont été dissous dans 100 mL de mélanges eau-méthanol de proportions bien définies : 25, 35, 45 et 55% de méthanol en volume. Nous avons ajusté la force ionique de chaque mélange à 0,1 mol/L avec du chlorure de potassium et l'acidité à 0,0035 mol/L avec l'acide chlorhydrique. Le titrage potentiométrique (voir la figure 3.8) a été réalisé manuellement à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,04 mol/L qui suit exactement les caractéristiques de la solution titrée : la même proportion eau-méthanol et la même force ionique.



**Figure 3.8** Courbe de titrage potentiométrique de MEP-C8 dans méthanol-eau 35% (v/v)

Les valeurs de pH ont été enregistrées avec un appareil Mettler-Toledo SevenMulti pH-Conductivity Meter équipé avec une électrode de pH Inlab Expert Pro étalonnée de nouveau après chaque mélange utilisé. Afin de restreindre l'interférence du dioxyde de carbone les solutions ont été fraîchement préparées peu de temps avant d'être utilisées et le titrage a été réalisé sous atmosphère inerte d'azote. Le milieu réactionnel a été thermostaté à  $25,0 \pm 0,1$  °C avec un bain thermostaté Krüss Neslab RTE-111. Trois titrages, deux échantillons et un témoin (même protocole sauf échantillon), ont été effectués pour chaque fraction molaire de méthanol. Les résultats montrés à la figure 3.7 représentent la moyenne de ceux-ci.

### 3.2.4 Dispersions des monoesters de phosphate

#### 3.2.4.1 Préparation

Les deux esters de phosphate synthétisés présentent des états d'agrégation différents à pression et température usuelles auxquelles nous faisons le couchage. Le MEP-C18 est solide alors que le MEP-C8 est liquide dans les conditions ambiantes de laboratoire. Si le MEP-C8 se caractérise par une faible viscosité et donc peut être appliqué directement

sur papier sans l'émulsifier, le MEP-C18 doit être dispersé avant l'étape de couchage. Le mélangeur de laboratoire à haut cisaillement Silverson L4RT-A est employé pour la désintégration et l'homogénéisation de MEP-C18 dans l'eau. L'appareil permet l'obtention des dispersions uniformes après 5 minutes d'exploitation à une vitesse de rotation de 10000 rpm (rotation par minute) sans causer trop de mousse. Nous avons opté pour une consistance de travail de 10% (w/w) afin de procurer une viscosité assez élevée aux dispersions aqueuses de MEP-C8, nécessaire lors de l'enduction sur papier.

### 3.2.4.2 Potentiel Zêta et taille des particules

Le potentiel Zêta et la taille des particules donnent des informations importantes concernant la stabilité et le degré de solubilité des dispersions d'esters de phosphate dans l'eau. Les mesures ont été faites avec l'appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern à partir des dispersions préparées comme décrit ci-dessus. La diffusion dynamique de la lumière sert à mesurer la taille des particules. Cette technique mesure le coefficient de diffusion des particules soumises au mouvement brownien et calcule une distribution de taille des particules au moyen de la relation de Stokes-Einstein (voir l'équation 3.5).

$$r = \frac{k \times T}{6 \times \pi \times \eta \times D} \quad \text{Éq. 3.5}$$

$$\text{où } \begin{cases} r & : \text{ Rayon hydrodynamique de la particule (m)} \\ k & : \text{ Constante de Boltzmann (NmK}^{-1}\text{)} \\ T & : \text{ Température (K)} \\ \eta & : \text{ Viscosité dynamique du milieu de dispersion (Nm}^{-2}\text{s)} \\ D & : \text{ Coefficient de diffusion (m}^2\text{s}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

La technique d'électrophorèse laser Doppler sert à mesurer le potentiel zêta. Les particules commencent à se déplacer à une vitesse liée à leur potentiel zêta lorsqu'un champ électrique est appliqué sur la dispersion. Cette vitesse est mesurée au moyen d'un procédé d'interférométrie laser appelé PALS (Phase Analysis Light Scattering - analyse de phase de la lumière diffuse). Il permet de calculer la mobilité électrophorétique et, à partir de la relation de Smoluchowski (voir l'équation 3.6), le potentiel zêta et sa distribution.



$$u = \frac{\epsilon_r \times \epsilon_0 \times \zeta}{\eta} \quad \text{Éq. 3.6}$$

$$\text{où } \begin{cases} u & : \text{ Mobilité électrophorétique (m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}) \\ \epsilon_r & : \text{ Permittivité relative du milieu de dispersion} \\ \epsilon_0 & : \text{ Permittivité du vide (C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}) \\ \zeta & : \text{ Potentiel Zêta (V)} \\ \eta & : \text{ Viscosité dynamique du milieu de dispersion (Nm}^{-2}\text{s)} \end{cases}$$

### 3.2.4.3 Viscosité dynamique et viscoélasticité

Généralement, la viscosité est définie comme la résistance d'un fluide à la déformation produite par une contrainte de cisaillement. Si on fait le rapport entre cette contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse d'écoulement qui l'accompagne on obtient la grandeur physique appelée viscosité dynamique. La connaissance des caractéristiques rhéologiques des dispersions est très utile pour prédire la performance de l'opération de couchage, c'est-à-dire le grammage et la qualité de la couche appliquée. Les mesures de viscosité ont été réalisées avec le rhéomètre Stresstech contrôlé par le logiciel Stresstech v3.80. L'appareil permet entre autres de déterminer les grandeurs viscoélastiques intrinsèques de la matière par analyse mécanique dynamique. L'échantillon est soumis à une contrainte oscillatoire (sinusoïdale) et on mesure le module de cisaillement complexe, qui donne accès aux modules de conservation - associé à la réponse élastique et de perte - associé à la réponse de type visqueux et par conséquent au facteur de perte (voir l'équation 3.7). Plus le facteur de perte est grand plus la fraction d'énergie dissipée (perdue) est grande, donc la dispersion a un caractère visqueux plus prononcé. Les expériences en mode oscillation ont été précédées d'un essai de balayage dynamique de la contrainte à plusieurs fréquences (dynamic stress sweep measurement) afin de trouver le domaine du comportement viscoélastique linéaire de la dispersion. En fonction des valeurs de viscosité mesurées nous avons utilisé la géométrie à cylindres coaxiaux, dont la configuration CC25 pour les dispersions plus visqueuses et la configuration DG (Double Gap - double partition) pour celles moins visqueuses. Tous les essais ont été conduits à la température de  $25 \pm 0,1$  °C à l'aide d'un bain thermostaté externe Krüss Neslab RTE-111.

$$G^* = G' + iG'' ; \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Éq. 3.7}$$

$$\text{où } \begin{cases} G^* & : \text{ Module de cisaillement complexe (Pa)} \\ G' & : \text{ Module de conservation (Pa)} \\ G'' & : \text{ Module de perte (Pa)} \\ i & : \text{ Unité imaginaire } (i^2 = -1) \\ \tan \delta & : \text{ Facteur de perte ou d'amortissement} \end{cases}$$

### 3.3 Expérimentation sur le couchage

Cette partie décrit les types de papiers et les équipements utilisés pour l'enduction des esters de phosphate, ainsi que les analyses effectuées en lien avec la couche déposée. Le couchage est l'opération d'enduction et de dosage sur la surface d'un substrat (généralement papier ou carton) avec un mélange des substances ou matières afin de changer les propriétés de celle-ci. Comme par exemple, le couchage des charges minérales permet d'accroître le lissé, la prise de l'encre, la blancheur et le brillant et fourni à l'imprimeur une feuille présentant une surface d'impression de qualité supérieure [98, 108]. Ou bien, l'application d'une couche de silicone rend la surface antiadhésive et permet ultimement la fabrication des étiquettes autoadhésives.

#### 3.3.1 Substrats pour couchage

Essentiellement, l'application des esters de phosphate a été faite sur papiers ayant des propriétés similaires à ceux utilisés pour le revêtement à la silicone, c'est-à-dire une structure fermée (faible porosité), une surface lisse (faible rugosité) et une bonne résistance mécanique (grande résistance à la traction et au déchirement). La raison pour laquelle le papier doit avoir ces caractéristiques est expliquée au chapitre précédent, au point 1.1.1. Les esters de phosphate ont été couchés sur trois types de papiers :

- papier kraft calandré,
- papier kraft précouché avec alcool polyvinylique,
- papier commercial précouché deux côtés avec kaolin.

**Le papier kraft** est fabriqué sur la machine à papier pilote d'Innofibre à partir des fibres kraft très raffinées, sans agents d'encollage, à un grammage situé autour de  $85 \text{ g/m}^2$ . Avant de passer au couchage, le papier est calandré avec la calandre de laboratoire Beloit Wheeler (une fois à  $80^\circ\text{C}$  et 1000 psi) afin d'obtenir une rugosité PPS d'environ  $3 \mu\text{m}$  sur le côté lisse et une porosité PPS aussi faible que  $5 \text{ mL/min}$ .

**Le papier précouché avec alcool polyvinylique** est réalisé à partir du papier kraft précédemment décrit sur lequel on a appliqué d'un côté une couche d'alcool polyvinylique (APV) d'environ  $5 \text{ g/m}^2$ . L'APV utilisé est 99+% hydrolysé et a une masse moléculaire comprise entre 85000 et 124000. Il a été couché sur papier à partir d'une solution aqueuse de 10% (m/m) avec un des deux équipements de couchage disponibles au laboratoire (voir le paragraphe 2.3.2). Le revêtement d'APV diminue d'avantage la rugosité PPS jusqu'à  $2 \mu\text{m}$  et évidemment la porosité du papier devient nulle dans ce cas.

**Le papier commercial** est une sorte de papier glacé à un grammage moyenne de  $80 \text{ g/m}^2$ , couchée sur les deux faces avec du kaolin selon les informations obtenues du fournisseur. Le calandrage rend les deux faces lisses et glacées dont la rugosité PPS sur un côté est assez faible que  $0,9 \mu\text{m}$ . Les deux couches agissent comme une barrière de sorte que la porosité mesurée est presque zéro. La grande résistance à la traction et au déchirement et le faible taux de cendres - 13,4% signifient qu'il n'y a pas des charges minérales incorporées dans la masse fibreuse cellulosique.

Une précouche barrière de pigments ou d'alcool polyvinylique limite de plus la migration de l'ester à l'intérieur du papier et représente une opportunité pour évaluer l'interaction du MEP avec d'autres types de surfaces que les fibres cellulosiques. Il est également intéressant de noter ici les essais de couchage du MEP sur papier journal au début de notre étude. Grâce à sa disponibilité, l'utilisation de la pâte mécanique semblait très attirante mais la faible résistance mécanique des structures formées par les fibres lignocellulosiques conduisait toujours au déchirement du papier couché lors du décollement de la bande adhésive. C'est à cause du manque de résistance que le papier journal a été exclu d'emblée.

### 3.3.2 Matériel de couchage

Deux coucheuses de laboratoire - la coucheuse à tige et la CLC 7000 ont été utilisées tout au long de cette étude. Étant donné que les résultats obtenus au laboratoire ont toujours requis des ajustements, nous n'avons jamais été en mesure de passer à l'étape suivante, celle d'enduction à l'échelle pilote par couchage rideau. Les deux coucheuses employées fonctionnent en discontinu et leur principe de fonctionnement vient reproduire dans une certaine mesure celui rencontré sur les coucheuses industrielles. Ainsi, la coucheuse à tige est constituée d'une barre «Mayer Rod» enveloppée d'un fil métallique pouvant avoir différents diamètres, semblable à celle que nous trouvons sur une coucheuse industrielle à barre rotative Champion. La barre est caractérisée par son filetage (le diamètre et le pas du fil d'enroulage). La différence majeure réside au niveau des fonctions que la barre exerce dans les deux cas. À l'échelle industrielle, elle reste fixe par rapport à ses coordonnées de référence et tourne à contresens du trajet de la feuille pour régulariser le poids de couche. Pour la coucheuse de laboratoire la feuille de papier est fixée sur une table, la barre ne tourne pas, mais elle est animée d'un mouvement de translation qui va permettre la distribution uniforme et la régularisation du poids de couche d'ester de phosphate à la surface du papier. Dans ce cas l'épaisseur (grammage) de la couche d'ester de phosphate est dictée par trois paramètres :

- la consistance du produit que l'on applique sur papier,
- la hauteur à laquelle est située la barre par rapport au papier,
- la caractéristique de la barre (diamètre et pas du fil).

Pour l'application d'esters de phosphate sur le papier, la barre numéro 0 a été employée (diamètre et pas du fil minimum).

La CLC 7000 (Cylindrical Laboratory Coater) fabriquée par Simutech International est une coucheuse à lame complètement automatisée qui permet l'application des revêtements à très grande vitesse (jusqu'à 2200 m/min). L'équipement est composé d'un cylindre qui tourne sur lequel est déposé le substrat à revêtir et une caisse d'alimentation de la

sauce de couchage munie à l'extrémité inférieure d'une lame qui sert à distribuer et régulariser le poids de couche. La caisse peut être pressuriser ou fonctionner à la pression atmosphérique. Au-dessus du cylindre il y a un system de séchage aux lampes infrarouges utilisé pour préchauffer le substrat et évaporer l'eau contenue dans la sauce de couchage. Comme dans le cas de la coucheuse à tige, le grammage appliqué avec la CLC 7000 est dicté par trois paramètres :

- la consistance de la sauce de couchage,
- la distance enregistrée entre la lame et le cylindre,
- le niveau de la sauce et la pression dans la caisse d'alimentation.

À son tour, la perméabilité du substrat, la rhéologie de la dispersion d'ester de phosphate et la vitesse de déplacement de la barre ou la vitesse de rotation du cylindre vont aussi influencer l'uniformité de distribution et le poids de couche. Tous les essais ont été effectués avec la barre ayant le plus fin filetage dans le cas de la coucheuse à tige et à la pression atmosphérique et à une vitesse de rotation de 700 m/min dans le cas de la coucheuse CLC 7000.

### **3.3.3 Évaluation des papiers couchés**

Tel que présenté plus tôt dans ce chapitre, l'objectif de cette étape est d'évaluer les propriétés antiadhésives et la recyclabilité des papiers couchés avec monoesters de phosphate, ainsi que toutes autres caractéristiques (comme le grammage, l'énergie libre de surface, la topographie et l'uniformité de la couche) qui peuvent expliquer ou prédire le comportement au décollement du ruban adhésif.

#### **3.3.3.1 Poids de la couche d'ester de phosphate**

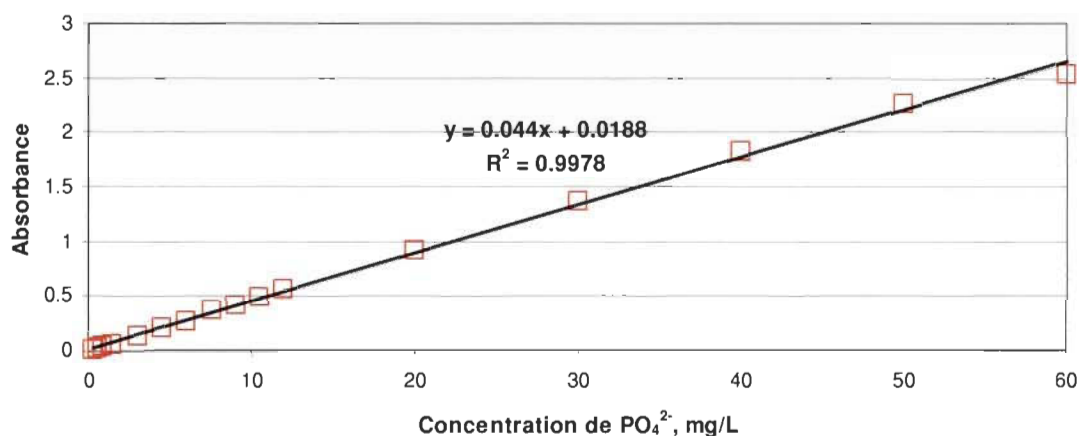
Le moyen le plus facile de déterminer le grammage d'une couche est d'enregistrer la différence de poids du substrat avant et après l'application de revêtement. Cependant, cette méthode est inexacte lorsque les substrats à enduire sont des papiers qui font toujours échange d'humidité avec l'environnement. À cet égard, la détermination du poids de la

couche est fondée sur le dosage de l'ion phosphate caractéristique pour tous les esters de phosphate utilisés. La méthode est composée de trois étapes successives dont : l'oxydation complète (digestion) du papier couché, le dosage spectrophotométrique de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  et le calcul du grammage d'ester de phosphate.

Un carré de papier couché de 10x10 cm est déchiré et introduit dans un bécher de forme haute de 150 mL de capacité avec graduation et base plane, couvert par un verre de montre. Un volume de 10 mL d'acide sulfurique concentré (98%) est ajouté afin de bien tremper le papier et l'ensemble est chauffé sur une plaque chauffante jusqu'au premier dégagement des vapeurs. Normalement, l'échantillon devient une pâte noire complètement désintégrée environ 15 min après l'arrêt du chauffage. Un volume total de 10 mL de peroxyde d'hydrogène (30%) est introduit à plusieurs reprises pour compléter l'oxydation de la matière organique. À ce stade, tout le phosphore provenant de l'ester est transformé en ions phosphate et polyphosphate dans la phase liquide. L'hydrolyse de polyphosphate est essentielle étant donné que seul l'ion phosphate est dosé par spectrophotométrie. Pour ce faire, le liquide est dilué avec 50 mL d'eau déminéralisée et cette solution acide est portée 15 min à ébullition. Après son refroidissement à la température ambiante, elle est passée à travers un papier filtre pour retenir les impuretés solides. Le filtrat et l'eau de lavage sont collectés dans une fiole jaugée de 100 mL et le niveau est ajusté avec de l'eau au trait de jauge. Un volume de 1 mL de cette solution finale est prélevé chaque fois que l'analyse spectrophotométrique de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  est effectuée.

Le dosage spectrophotométrique de  $\text{PO}_4^{3-}$  est basé sur la réaction de l'ion phosphate avec le molybdate d'ammonium pour former l'hétéro polyacide molybdophosphorique de couleur jaune et le réduire dans un complexe phosphomolybdénique, un composé dont la concentration est proportionnelle à l'intensité de la couleur bleu engendrée, conformément à la loi de Lambert-Beer [109, 110, 111]. Premièrement, une courbe d'étalonnage est réalisée avec des solutions de  $\text{PO}_4^{3-}$ , obtenues par dilution à partir d'une solution mère de 1 g/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (voir la figure 3.9). Dans les tubes de mesure du spectrophotomètre HACH DR/4000u, d'une capacité de 10 mL, sont introduits successivement : le volume approprié de solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pour atteindre des concentrations comprises

entre 0,3 et 60 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 2 mL d'acide sulfurique 1N; 0,5 mL d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydrate 0,055M; 1 mL de sulfite de sodium 10% (m/v); de l'eau déminéralisée pour compléter la différence jusqu'à 10 mL. La lecture de l'absorbance se fait après 24 heures à une longueur d'onde de 715 nm contre un témoin élaboré de la même manière sauf que la solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  est remplacée par de l'eau.



**Figure 3.9** Courbe d'étalonnage pour le dosage du phosphate

L'interpolation linéaire sur la courbe d'étalonnage permet la détermination de la concentration de  $\text{PO}_4^{3-}$  dans notre échantillon et à partir d'ici le calcul du poids de la couche d'ester de phosphate conformément à l'équation 3.8:

$$\text{Grammage MEP (g / m}^2\text{)} = \frac{C_{\text{PO}_4^{3-}}}{10} \times \frac{M_{\text{MEP}}}{95} \quad \text{Éq. 3.8}$$

où  $\begin{cases} C_{\text{PO}_4^{3-}} & : \text{Concentration de phosphate dans l'échantillon (ppm ou mg/L)} \\ M_{\text{MEP}} & : \text{Masse moléculaire du monoester de phosphate couché (g/mol)} \end{cases}$

Le papier revêtu de l'alcool gras (1-octadécanol) constituent un type de substrat couché bien particulier, le poids de la couche étant déterminé dans ce cas par dosage gravimétrique. Pour y parvenir, l'alcool gras est extrait du papier avec alcool dénaturé (mélange éthanol 85% / méthanol 15%) dans un appareil de Soxhlet pendant 8 heures. Le résidu organique est pesé après l'évaporation à sec du solvant et exprimé en  $\text{g/m}^2$  lorsque le poids est rapporté à la superficie de l'échantillon. Néanmoins, les extractibles du papier

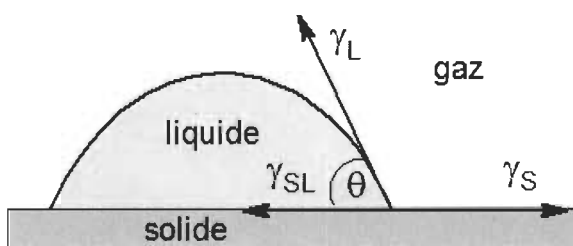


s'ajoutent à la valeur obtenue pour le grammage de la couche et sont prises en compte en effectuant une extraction témoin du papier non couché.

### 3.3.3.2 Énergie libre de surface

L'énergie libre de surface est un paramètre important pour caractériser l'interaction d'une surface solide et surtout les phénomènes d'adhésion dont les surfaces sont impliqués. En règle générale, un support antiadhésif doit posséder une faible énergie libre pour permettre une séparation facile des adhésifs. La méthode la plus utilisée pour déterminer cette énergie est la mesure de l'angle de contact d'un solide par rapport à plusieurs liquides ayant des propriétés superficielles bien connues (voir le tableau 3.1). Cependant, cette méthode est moins suggérée pour l'analyse d'une structure capillaire poreuse comme c'est le papier à cause du phénomène d'absorption qui accompagne dans ce cas l'étalement du liquide à la surface. Autrement dit, les valeurs obtenues pour l'énergie libre de surface seront plus ou moins influencées par la porosité et la rugosité du papier analysé.

L'angle de contact ( $\theta$ ) permet d'évaluer la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité et en termes de géométrie il représente la tangente au profil d'une goutte de liquide déposée à la surface du substrat et la surface du substrat (voir la figure 3.10).



**Figure 3.10 Formation de l'angle de contact d'après Young**

À l'équilibre, l'interaction entre la goutte et la surface du solide est dictée par 3 paramètres conformément à l'équation de Young (voir l'équation 2.3) [112]. À partir de l'équation de Young il découle plusieurs méthodes de calcul de l'énergie dont certaines permettent de distinguer la nature des interactions à l'interface (polaire ou dispersive)

comme est le cas de la méthode de Van Oss-Chaudhury-Good [113]. Celle-ci complète les indications données par le modèle d'Owens-Wendt en ajoutant à la composante polaire de l'énergie des informations supplémentaires concernant le caractère acide/base de la surface.

L'énergie totale de surface, pour les liquides et solides, s'exprime sous la forme :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \text{Éq. 3.9}$$

$$\text{où } \begin{cases} \gamma^d & : \text{ Composante dispersive} \\ \gamma^p & : \text{ Composante non dispersive ou polaire} \end{cases}$$

De plus, Van Oss, Chaudhury et Good ont divisé la composante polaire  $\gamma^p$  en  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  qui représentent les composantes acide et base. L'équation reliant ces composantes est :

$$\gamma^p = 2(\gamma^+ \gamma^-)^{0,5} \quad \text{Éq. 3.10}$$

À partir de l'équation de Young, Van Oss, Chaudhury et Good obtiennent l'équation :

$$(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0,5} + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{0,5} + (\gamma_s^- \gamma_L^+)^{0,5} = 0,5 \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad \text{Éq. 3.11}$$

Les équations 3.9, 3.10 et 3.11 permettent de calculer l'énergie libre de surface  $\gamma_s$  de solide et toutes ces composantes ( $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$ ,  $\gamma_s^+$  et  $\gamma_s^-$ ) si la mesure d'angle de contact est prise pour 3 liquides différents. Les liquides doivent être judicieusement choisis afin que l'ensemble des interactions polaires et apolaires soit représenté. À cet égard, il faut opter pour au moins un liquide complètement démunie de la composante polaire, c'est-à-dire entièrement apolaire comme c'est le cas du 1-bromonaphtalène (voir le tableau 3.1). Cette méthode, développée par Van Oss-Chaudhury-Good, est la plus complète. Elle donne le plus d'information sur les propriétés de la surface étudiée.

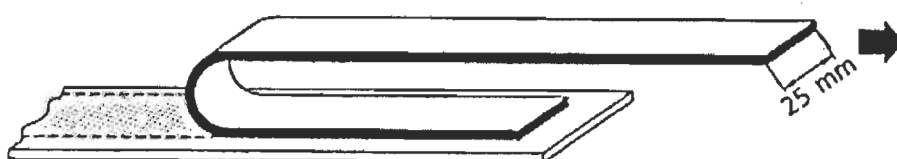
Les mesures d'angle de contact ont été faites avec l'appareil FTA 4000 Microdrop conçu par First Ten Angström, modèle couplé à un logiciel d'analyse d'images Fta 32 Video. Les valeurs d'angle de contact qui servent à calculer l'énergie libre de surface représentent la moyenne d'au moins cinq mesures distinctes pour chaque liquide utilisé.

**Tableau 3.1 Tension superficielle des liquides utilisés**

| <b>Liquide</b>  | <b>Tension superficielle, (mJ/m<sup>2</sup>)</b> |                                   |                                |                              |                             |
|-----------------|--|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|                 | <i>Totale</i><br>$\gamma_L$                      | <i>Dispersive</i><br>$\gamma_L^d$ | <i>Polaire</i><br>$\gamma_L^p$ | <i>Acide</i><br>$\gamma_L^+$ | <i>Base</i><br>$\gamma_L^-$ |
| Eau             | 72,80  | 21,80                             | 51,00                          | 25,50                        | 25,50                       |
| Formamide       | 58,00  | 39,00                             | 19,00                          | 2,280                        | 39,60                       |
| Ethylène glycol | 48,00  | 29,00                             | 19,00                          | 1,92                         | 47,00                       |
| Bromonaphtalène | 44,40  | 44,40                             | 0                              | 0                            | 0                           |

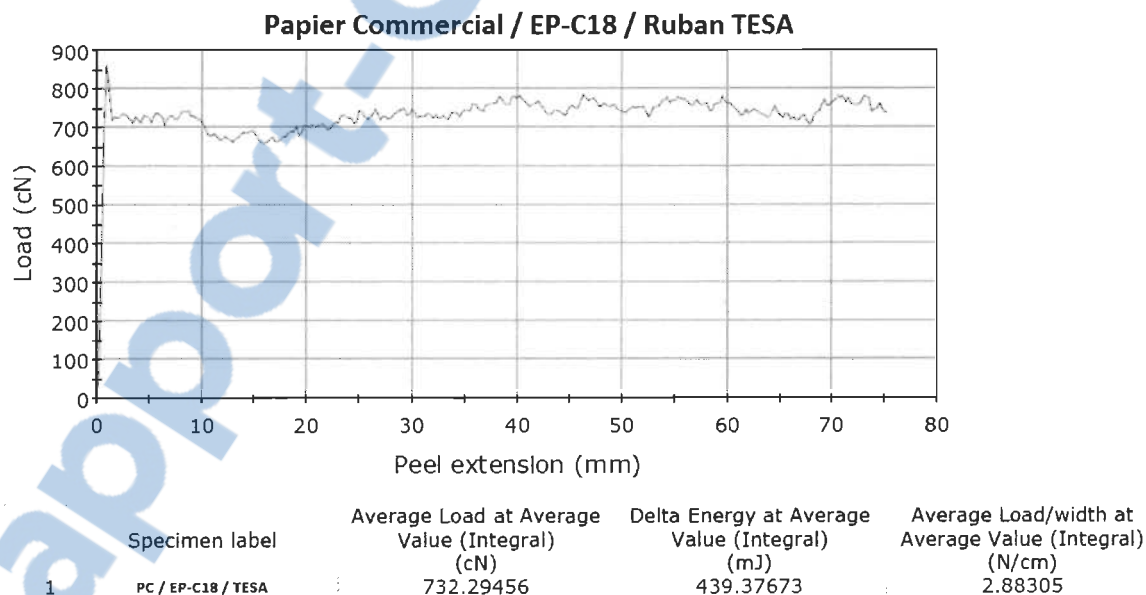
### 3.3.3.3 Résistance au pelage et adhésion résiduelle

À l'heure actuelle il y a plusieurs organisations telles que ASTM, PSTC, AFERA, FINAT etc. qui s'occupent du développement et de la standardisation des méthodes d'essai pour l'industrie des étiquettes autoadhésives. Parmi le large spectre de problèmes étudiés, ces organismes ont premièrement créé des méthodes qui vérifient si la fonctionnalité du produit est respectée, soit une légère séparation de l'étiquette autocollante tout en conservant ensuite son pouvoir adhésif. Deux méthodes d'essai FINAT ont été choisies à cette fin, la FTM 10 qui mesure le pouvoir anti-adhérent des supports siliconés et la FTM 11 qui évalue l'effet de la surface siliconée sur les propriétés collantes des adhésifs [114]. Comme indiqué plus haut, les méthodes se rapportent toujours au silicone étant donné que c'est l'agent antiadhésif globalement employé présentement, mais elle peuvent aussi bien s'appliquer lorsque les esters de phosphate forment la couche antiadhésive.



**Figure 3.11 Représentation graphique du décollement du ruban adhésif selon les normes FINAT FTM 10 et FTM 11**

Dans un premier temps, l'échantillon (le papier couché avec l'ester de phosphate) est mis en contact avec le ruban adhésif standard Tesa 7475 à base acrylique conformément à la méthode FTM 10. Après le conditionnement selon la même méthode, l'éprouvette est collée contre une plaque en plastique qui sert de support physique, à l'aide d'un autre ruban adhésif double face. L'assemblage est montée sur l'appareil de mesure de la résistance au pelage avec sa plaque fixée dans la pince inférieure et le côté partiellement détaché du ruban Tesa 7475 immobilisé dans la pince supérieure mobile. L'essai est réalisé sur l'appareil Instron modèle 4201 couplé au logiciel d'analyse BlueHill. La résistance au pelage, indiquant la force requise pour délaminer les composantes de la matrice autoadhésive, est exprimée en centinewton par unité de largeur. Elle représente la moyenne obtenue par l'intégration des valeurs enregistrées sur toute la longueur de l'éprouvette, sauf les 10 premiers et les 5 derniers mm du pelage (voir la figure 3.12). La force de séparation est déterminée d'après les conditions spécifiées (pression, température et humidité de l'air, vitesse et angle de pelage) dans la méthode FTM 10 étant donné que celles-ci ont un impact significatif sur le comportement au pelage des matrices autoadhésives.



**Figure 3.12 Profil de résistance au pelage**

Après la séparation de l'éprouvette par la méthode FTM 10, la bande adhésive Tesa 7475 est récupérée et appliquée à nouveau, côté adhésif vers le bas, sur une plaque d'acier inoxydable. Ce nouvel assemblage est placée dans l'appareil Instron 4201 de la même

manière que décrite précédemment et le décollement est effectué conformément aux conditions indiquées dans la méthode FTM 11. La force d'adhésion contre la plaque en acier s'exprime et se calcule comme présenté pour la résistance au pelage. La procédure est répétée pour la bande adhésive Tesa 7475 qui n'a jamais été en contact avec le papier enduit d'ester de phosphate. L'adhésion résiduelle est exprimée en pourcentage et représente le rapport entre les forces d'adhésion pour la bande qui a été et la bande qui n'a pas été en contact avec la couche d'ester de phosphate (voir l'équation 3.12). De faibles pourcentages d'adhésion résiduelle indiquent un transfert de masse, c'est à dire que l'ester de phosphate est arraché de la surface du papier lors de décollement, phénomène qui réduit le pouvoir adhésif subséquent du ruban Tesa 7475.

$$\text{Adhésion résiduelle} = \frac{\text{Adhésion Tesa avec contact MEP}}{\text{Adhésion Tesa sans contact MEP}} \times 100 \quad \text{Éq. 3.12}$$

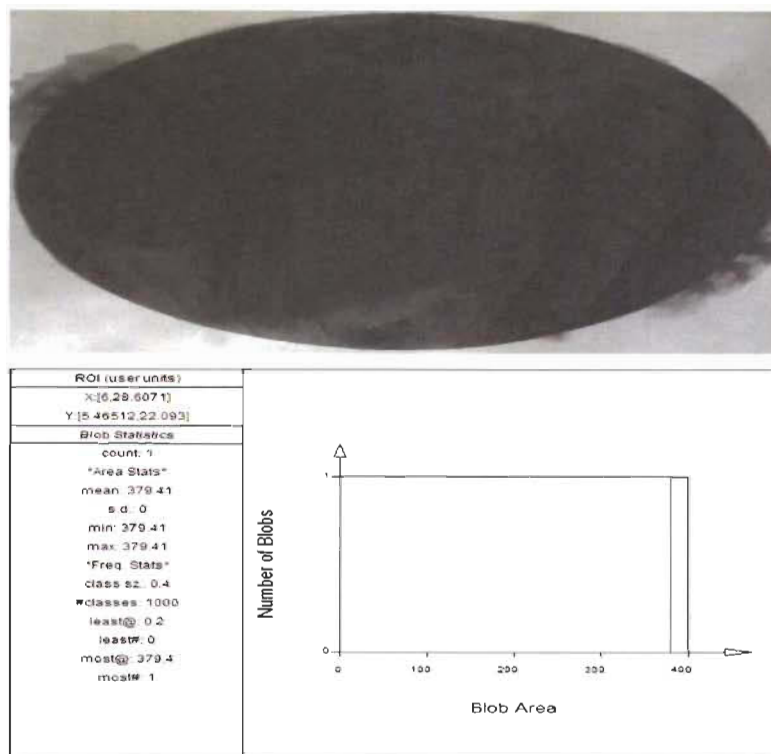
### 3.3.3.4 Distribution et capacité de recouvrement

L'exposition du papier couché aux différents colorants aqueux donne des informations sur l'uniformité, c'est-à-dire la distribution et le recouvrement, ainsi que sur les propriétés de barrière aux liquides polaires pour la couche d'ester de phosphate. L'essai donne aussi la possibilité d'évaluer la qualité d'enduction de l'ester de phosphate sur papier par différentes techniques de couchage. À cet égard, la littérature spécialisée [115, 116] décrit des méthodes créées pour évaluer la qualité de la couverture des surfaces de papier avec silicone qui peuvent ainsi se prêter à caractériser la couche d'ester de phosphate ou d'alcool gras appliquée sur un substrat fibreux. La technique utilisée dans cette étude est l'analyse d'image des surfaces couchées après le passage d'un colorant révélateur, car elle est la plus moderne et donne des résultats quantifiables. Le colorant est choisi en fonction de la composition chimique de la surface sur laquelle on fait l'enduction. Une solution d'iodure de potassium iodée (1 g/L I<sub>2</sub> et 6 g/L KI) est utilisée lorsque l'amidon est présent à la surface, tandis que la solution aqueuse du Cristal violet (0,2 g/L) est employée pour marquer la surface des fibres cellulosiques.

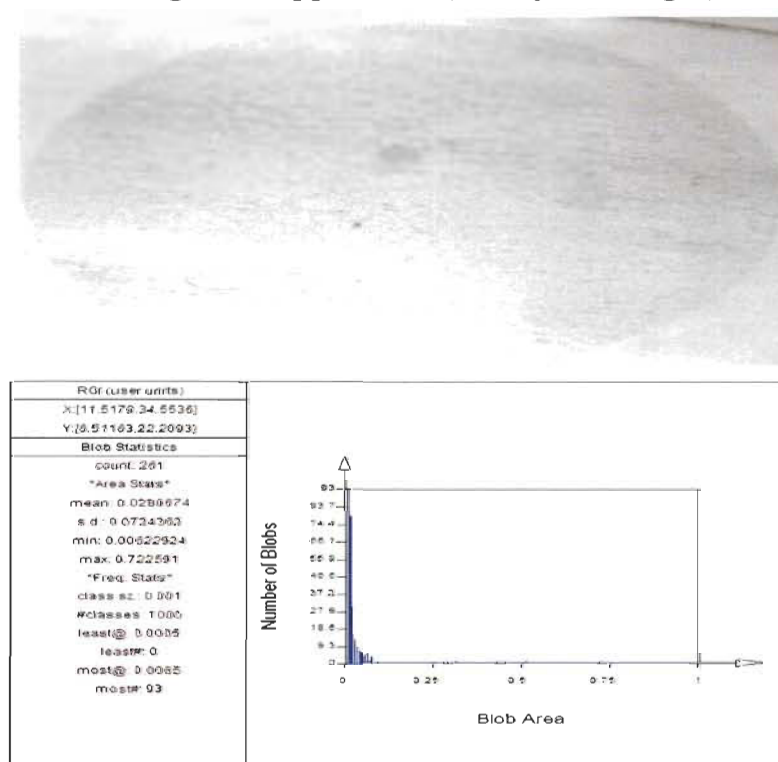
Le papier est fixé avec le côté couché dans un dispositif pour l'essai de Cobb [117] ayant une superficie de  $100 \text{ cm}^2$ . Un volume de  $100 \text{ cm}^3$  de solution de colorant est appliqué sur la surface pendant 1 min. Ensuite, le liquide est éliminé et l'échantillon essuyé entre deux papiers buvards en faisant passer un rouleau de 13 kg en dessus, deux fois aller-retour. La surface ainsi développée est photographiée avec une caméra vidéo JAI CV-M30. L'image captée est envoyée à un logiciel d'analyse d'image Video Savant 4.0 (2) pour la compilation des données. L'analyse se fait à chaque fois sur la plus grande zone rectangulaire qui s'inscrit complètement dans le cercle révélé. Le traitement de l'image acquise s'effectue en noir et blanc, soit en niveaux de gris (pixels) répartis sur une échelle dont 0 correspond au noir total et 255 au blanc. La première étape consiste à déterminer la distribution des niveaux de gris pour le papier couché avant et après le traitement de coloration. L'intervalle de seuil de gris pour l'analyse d'image de l'échantillon est établi en choisissant :

- comme *seuil de gris supérieur* le plus bas niveau de gris enregistré pour le papier avant coloriage,
- comme *seuil de gris inférieur* le plus bas niveau de gris enregistré pour le papier après coloriage.

L'analyse statistique de l'image au moyen du logiciel d'analyse d'image Video Savant 4.0 (2) permet l'expression des résultats semi quantitatifs, tel que: le nombre total de points, l'aire moyenne d'un point, la distribution des points en fonction de leur aire pour l'intervalle de seuil de gris donné, l'écart type. Les figures 3.13 et 3.14 montrent des images des papiers après le contact avec la solution de  $\text{I}_2/\text{KI}$  et leur analyse statistique d'image, respectivement. À partir de ces données nous pouvons calculer la proportion de la surface (en pourcentage) non touchée par le colorant, avec toutes les discussions qui découlent d'ici : distribution, cohésion interne, ancrage, propriétés de barrière de la couche d'ester de phosphate.



**Figure 3.13** Papier commercial sans couche d'ester de phosphate :  
Image développée (haut); Analyse d'image (bas)

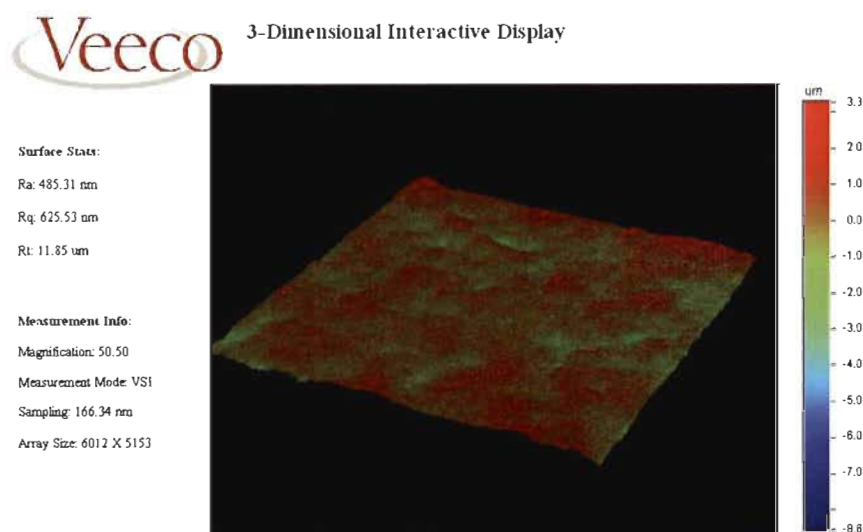


**Figure 3.14** Papier commercial avec couche d'ester de phosphate :  
Image développée (haut); Analyse d'image (bas)



### 3.3.3.5 Topographie de la surface

La profilométrie optique est une technique d'analyse des surfaces sans contact physique entre l'appareil de mesure et l'échantillon. Elle permet de cartographier les surfaces sous forme des images topographiques bi- ou tridimensionnelle qui donnent des informations de nature visuelle sur la micro-géométrie superficielle, et mathématiques par des calculs de rugosité. Les images ont été prises avec le profilomètre optique Veeco WYKO NT1100 en mode VSI (Vertical Shift Interference) qui sert à analyser des surfaces rugueuses comme c'est le cas de la plupart des papiers. Le principe de fonctionnement repose sur l'interférométrie en lumière blanche à balayage vertical. La lumière réfléchie par l'échantillon produit des franges d'interférences, plus les franges sont nettes et meilleur est le focus. De plus dans ce mode, la lumière blanche est filtrée par un filtre à densité neutre qui sert à en préserver la taille et la cohérence. Durant la mesure, l'objectif interférométrique est animé d'un mouvement vertical qui permet de balayer la surface à différentes hauteurs. Ce débattement est proportionnel à la rugosité, étant de l'ordre de 50 micromètres pour l'analyse du papier. La superficie de l'échantillon analysée dans cette étude est de 1mm x 1mm, mesurable avec l'objectif à zoom optique 50x et en utilisant la fonction «stitching» du logiciel Vision qui assemble 140 images individuelles de  $93\mu\text{m} \times 122\mu\text{m}$  (voir la figure 3.15). Toutes ces conditions permettent d'avoir des images avec une résolution latérale de moins de 1 micromètre et verticale de moins de 1 nanomètre.



**Figure 3.15** Topographie de la surface du papier commercial

Les paramètres de rugosité déterminés par le logiciel Vision à partir d'une image topographique sont  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_p$ ,  $R_v$ ,  $R_z$  et  $R_t$ . Parmi ceux-ci, le  $R_a$ , défini comme la rugosité moyenne, est le plus adéquat. Mathématiquement parlant, il correspond à la moyenne arithmétique de toutes les valeurs absolues des écarts entre le plan moyen et les pics ou les creux du profil de rugosité (voir l'équation 3.13) [118].

$$R_a = \sum_{i=1}^n \frac{(|x_i| - \bar{x})}{n} \quad \text{Éq. 3.13}$$

où  $\begin{cases} x_i & : \text{ Distance entre les pics ou les creux et l'abscisse à l'origine } (\mu m) \\ \bar{x} & : \text{ Distance entre le plan moyen et l'abscisse à l'origine } (\mu m) \end{cases}$

### 3.3.3.6 Rugosité et porosité des papiers

La rugosité des papiers est mesurée conformément à la méthode standardisée TAPPI T555 om-10 [119] avec un appareil Labtech de conception PPS (Parker Print Surf). Les échantillons sont plaqués pneumatiquement entre un support mou et l'anneau de mesure à une pression de serrage de 1960 kPa. L'appareil enregistre le débit d'air qui s'écoule parallèlement à la surface du papier, entre l'anneau et le papier, pour un gradient de pression entrée/sortie bien établi. Les valeurs de rugosité sont calculées et exprimées en  $\mu m$  avec l'équation de Hagen-Poiseuille à partir des débits mesurés.

Concernant la mesure de la porosité, celle-ci est réalisée avec le même appareil mais en utilisant le dispositif de mesure de la perméabilité à l'air conçu par Hagerty [120]. Ainsi, l'appareil enregistre le débit d'air qui passe à travers un échantillon de superficie bien connue, lorsqu'il est plaqué entre deux anneaux de mesure à une pression de serrage de 1960 kPa et à une différence de pression sur les deux côtés bien calibrée. La porosité est exprimée directement en unités de débit volumétrique, c'est-à-dire en mL/min.

### 3.3.3.7 Recyclabilité des papiers couchés avec esters de phosphate

Pour différencier ce papier antiadhésif des autres papiers traditionnellement produits sur le marché, il est essentiel que le nouveau papier développé soit recyclable. Des tests effectués sur les papiers siliconés courants montrent qu'il est difficile, voire impossible de

dégager les fibres de cellulose de silicone lors de la trituration, première étape du recyclage du papier [121]. La méthode utilisée pour évaluer la recyclabilité est la norme volontaire de la Fiber Box Association (FBA) et l'American Forest & Paper Association (AF&PA) [122]. Cette méthode est divisée en 2 parties, soit la repulpabilité et la recyclabilité proprement dite. La procédure pour évaluer la repulpabilité est simple : les échantillons de papiers couchés avec esters de phosphate ont été soumis à une trituration contrôlée (temps, température, consistance, force d'agitation). Après un temps défini, les échantillons seront tamisés. Lorsque les rendements de tamisage sont supérieurs à 85%, les échantillons soumis au test sont jugés repulpables. Pour juger de la recyclabilité, la pâte tamisée est utilisée pour faire des formettes. Si le compte des saletés possédant une surface  $\geq 0.4 \text{ mm}^2$  est inférieur à 15 ou il n'excède pas 30% du nombre enregistré dans le cas d'une formette témoin faite à partir des fibres sans esters de phosphate, le papier couché est jugé recyclable. De plus, la surface des équipements, comme le tamiseur et le désintégrateur, ne doivent pas présenter des dépôts après l'essai et les propriétés de résistance mécanique des formettes doivent montrer une diminution maximum de 10% par rapport aux valeurs respectives pour les formettes de contrôle.

## Chapitre 4 - Caractérisation des esters de phosphate synthétisés

### 4.1 Analyse quantitative

Les esters de phosphate, mono- et di- substitués, sont les principaux produits de la réaction d'estérification entre un alcool gras et l'anhydride phosphorique. Il peut aussi y avoir dans le mélange final, une certaine proportion d'alcool gras et d'acide phosphorique non réagis, des produits secondaires comme l'acide pyrophosphorique et d'autres esters et composés non ioniques. Une méthode de séparation et de purification de l'ester de phosphate s'impose lorsque la concentration des produits secondaires est trop élevée. À cet égard, le tableau 4.1 présente les résultats de l'analyse du produit brut obtenu après la réaction de synthèse de l'ester de phosphate à 8 atomes de carbone (EP-C8). Le monoester de phosphate constitue le composé principal du mélange final mais on relève aussi la présence d'une quantité non négligeable d'acide phosphorique et d'alcool gras non réagis. La proportion de monoester est largement supérieure à celle du diester : environ 80 % contre seulement 20 %.

**Tableau 4.1 Composition du produit synthétisé par la réaction entre le 1-octanol et le  $P_2O_5$**

| Composant                                      | Pourcentage massique (%) |
|--|--------------------------|
| Acide phosphorique non réagi                   | 13,1                     |
| Monoester de phosphate                         | 64,1                     |
| Diester de phosphate                           | 18,2                     |
| Alcool non réagi, autres produits non ioniques | 4,6                      |
| <i>Total</i>                                   | <i>100</i>               |

*Remarque :* Le pourcentage des différents composants est représenté par rapport au produit brut synthétisé complètement sec. L'analyse montre aussi un pourcentage d'eau et d'autres volatils d'environ 10 %.

Contrairement à la réaction avec 1-octanol (C8), la réaction de l'anhydride phosphorique avec 1-octadécanol (C18) est plus propre et plus sélective. L'analyse potentiométrique du produit synthétisé montre une quantité négligeable d'acide phosphorique non réagi et l'absence de diester de phosphate dans ce cas (voir le tableau 4.2). Compte tenu de ces avantages et des difficultés du processus d'extraction des esters de phosphate à longue chaîne alkyle, nous avons décidé de garder et d'utiliser ce produit (l'EP-C18) sans une purification supplémentaire.

**Tableau 4.2 Composition du produit synthétisé par la réaction entre le 1-octadécanol et le  $P_2O_5$**

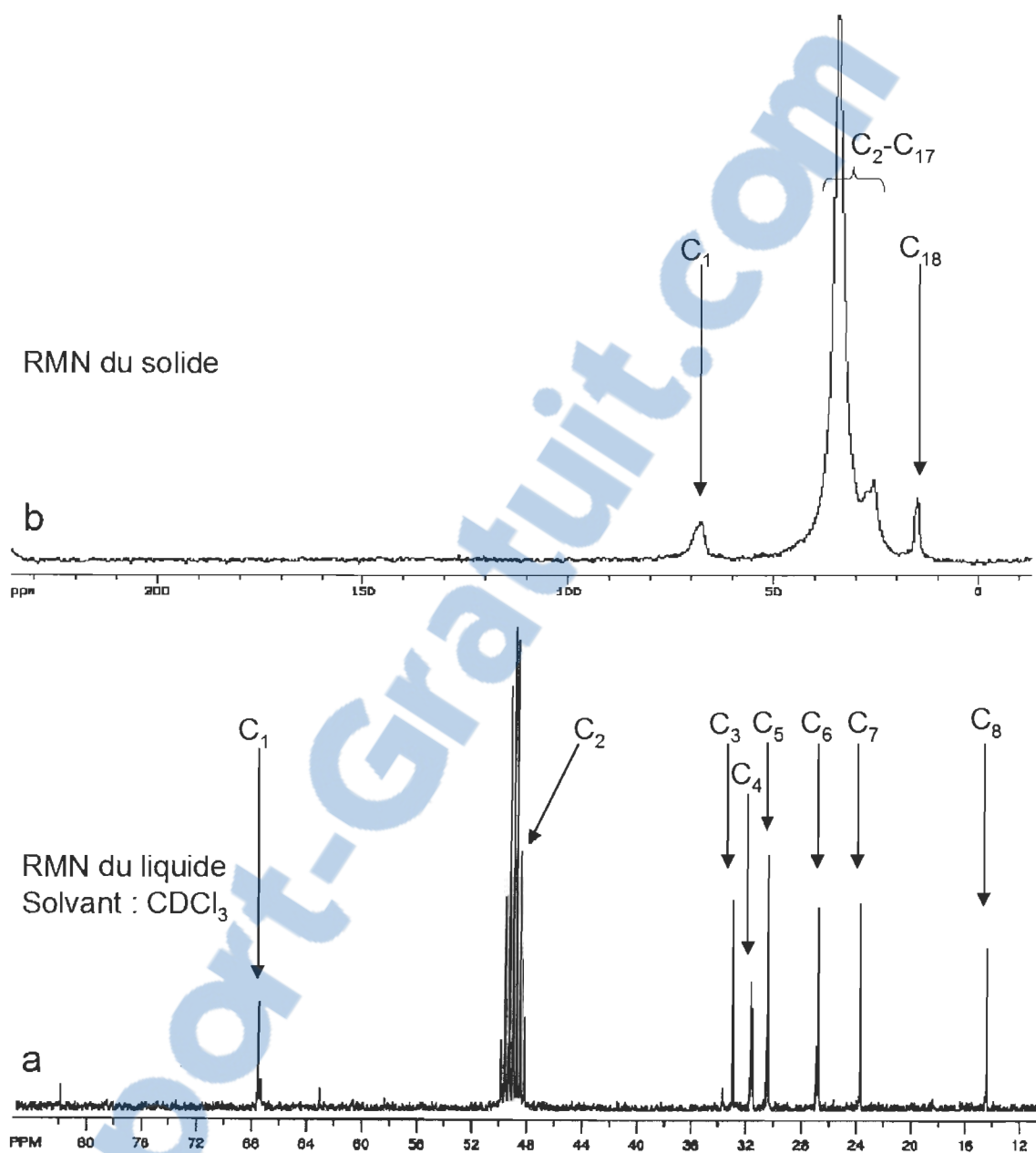
| Composant                                      | Pourcentage massique (%) |
|--|--------------------------|
| Acide phosphorique non réagi                   | < 1                      |
| Monoester de phosphate                         | > 98                     |
| Diester de phosphate                           | 0                        |
| Alcool non réagi, autres produits non ioniques | < 1                      |
| <i>Total</i>                                   | <i>100</i>               |

D'autres études similaires [92, 123, 124] montrent également que la sélectivité de la réaction de synthèse (définie comme le rapport entre le nombre de moles de mono- et diester obtenus) est liée à la longueur de la chaîne alkyle de l'alcool gras. La quantité de diester diminue au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle augmente, comme une conséquence de l'encombrement stérique engendré. Dans ce sens, la proportion de diester après la réaction est 18,2 % pour le C8 tandis que pour le C18 le produit ne contient pas de diester de phosphate. Un autre aspect intéressant est que la proportion de diester diminue d'avantage due aux extractions réalisées. L'EP-C8 ne contient que 10 % de diester après purification. Ceci peut être expliqué par la différence de solubilité affichée par le mono- et le diester de phosphate. Lors de la deuxième extraction les esters sont solubilisés avec la soude afin de les passer quantitativement dans la phase aqueuse. Étant donné que la solubilité de diester de phosphate dans l'eau

demeure limitée même pour ses sels, une bonne partie de celui-ci préfère toujours le solvant organique, d'où la réduction de la teneur en diester après extraction.

## 4.2 Spectroscopie RMN

Les analyses de RMN de proton ( $^1\text{H}$ ) et de spectrométrie de masse effectuées au cours des études précédentes [92, 123, 124] confirment que les esters de phosphate sont les principaux produits de la réaction de phosphorylation des alcools gras avec l'anhydride phosphorique. La spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  a été choisie comme technique complémentaire d'analyse qualitative des produits synthétisés et purifiés pour cette étude. D'abord, les analyses RMN confirment la formation de l'ester de phosphate par l'intermédiaire des pics  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  (voir la figure 4.1). Le groupement phosphate de l'ester de phosphate change les déplacements chimiques des atomes de carbone situés à sa proximité. Ainsi, les déplacements chimiques des pics  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  de l'ester de phosphate sont toujours plus grands que les déplacements enregistrés pour les pics  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  de l'alcool gras homologue [125]. Par exemple, le déplacement chimique de  $\text{C}_1$  passe de 61-62 ppm dans le cas d'un alcool gras à 67-68 ppm pour l'ester de phosphate homologue. Cette transition confirme effectivement l'existence dans la molécule d'ester de la liaison (P)O-C entre le groupement phosphate et la chaîne alkyle.

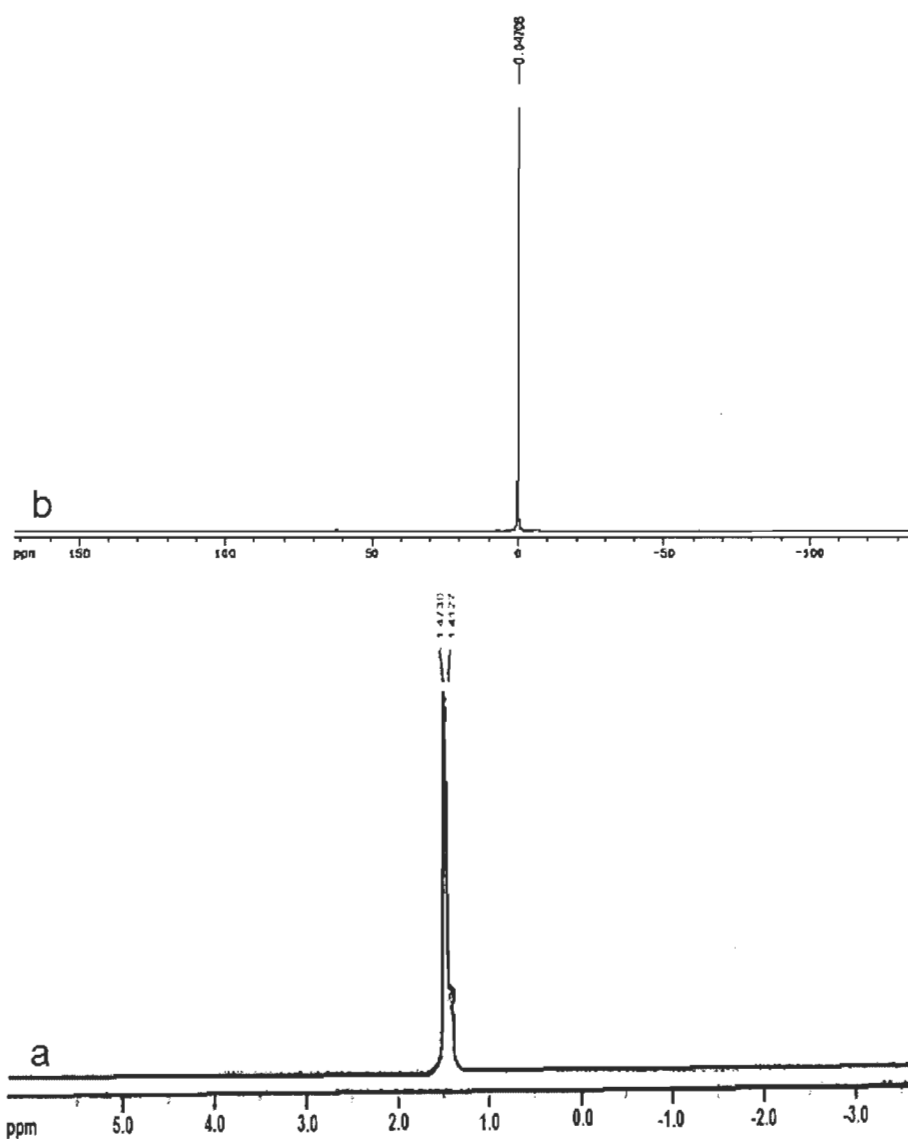


**Figure 4.1** Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des esters de phosphate synthétisés et purifiés : a - EP-C8 ; b - EP-C18

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ne comportent qu'un seul pic pour un déplacement chimique non nul ce qui veut dire que le produit purifié ne contient pas de phosphore provenant de l'acide phosphorique, car son déplacement chimique est nul (voir la figure 4.2). Il y a une petite différence de conformation des pics des deux esters synthétisés. Le spectre de l'EP-C18 montre un seul pic étroit (0,05 ppm) tandis que le spectre de l'EP-C8 présente un pic principal à 1,47 ppm accompagné d'un épaulement à 1,41 ppm. Le second signal



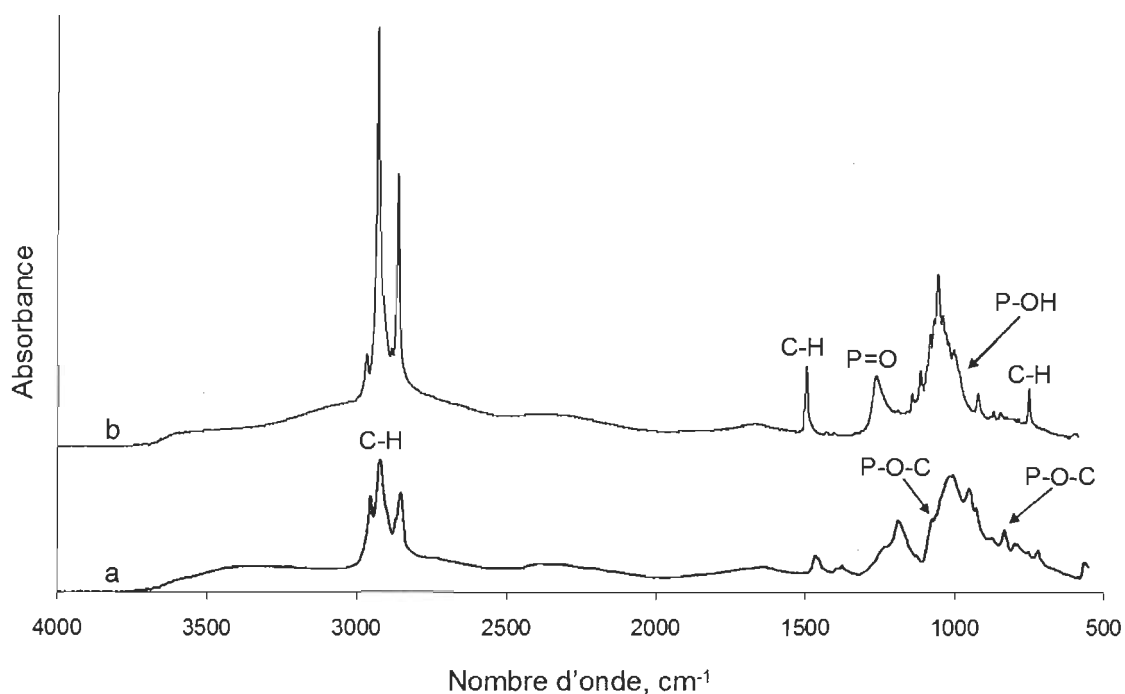
dans ce spectre peut être relié à la présence du diester de phosphate dans la composition de l'EP-C8 synthétisé. Selon les données publiées pour les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  [126, 127, 128], les résonances observées dans la région des déplacements chimiques proche de zéro correspondent à différents esters de phosphate, plus précisément aux structures phosphate de types mono- et diesters.



**Figure 4.2** Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des esters de phosphate synthétisés et purifiés : a - EP-C8; b - EP-C18

### 4.3 Spectroscopie IRTF

La figure 4.3 montre les spectres IR des produits de la réaction d'estérification, après l'étape de purification. Les esters de phosphate peuvent être caractérisés par deux types de bandes d'absorption en infrarouge, une catégorie qui découle de l'atome de carbone du groupement aliphatique et l'autre de l'atome de phosphore du groupement phosphate. La chaîne alkyle est identifiée par l'absorption due à l'élongation C-H ( $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ ), la déformation C-H ( $1470-1450\text{ cm}^{-1}$ ) et les vibrations C-H ( $730-720\text{ cm}^{-1}$ ) caractéristiques aux chaînes de carbone contenant plus de quatre groupes fonctionnels méthylène [129]. Le groupement phosphate est caractérisé par une bande d'absorption correspondante à la liaison P=O ( $1240-1200\text{ cm}^{-1}$ ), un épaulement correspondant à la liaison P-O(H) ( $990-940\text{ cm}^{-1}$ ) et les deux bandes correspondantes à la liaison P-O(C) ( $1090-1080\text{ cm}^{-1}$  et  $890-840\text{ cm}^{-1}$ ) [130, 131, 132]. La présence sur les spectres IR des bandes d'absorption caractéristiques à la fois aux chaînes alkyles et au groupement phosphate confirme à nouveau la formation des esters de phosphate suite à la réaction de l'anhydride phosphorique avec des alcools gras.



**Figure 4.3** Spectres IR des esters de phosphate synthétisés et purifiés : a - EP-C8; b - EP-C18

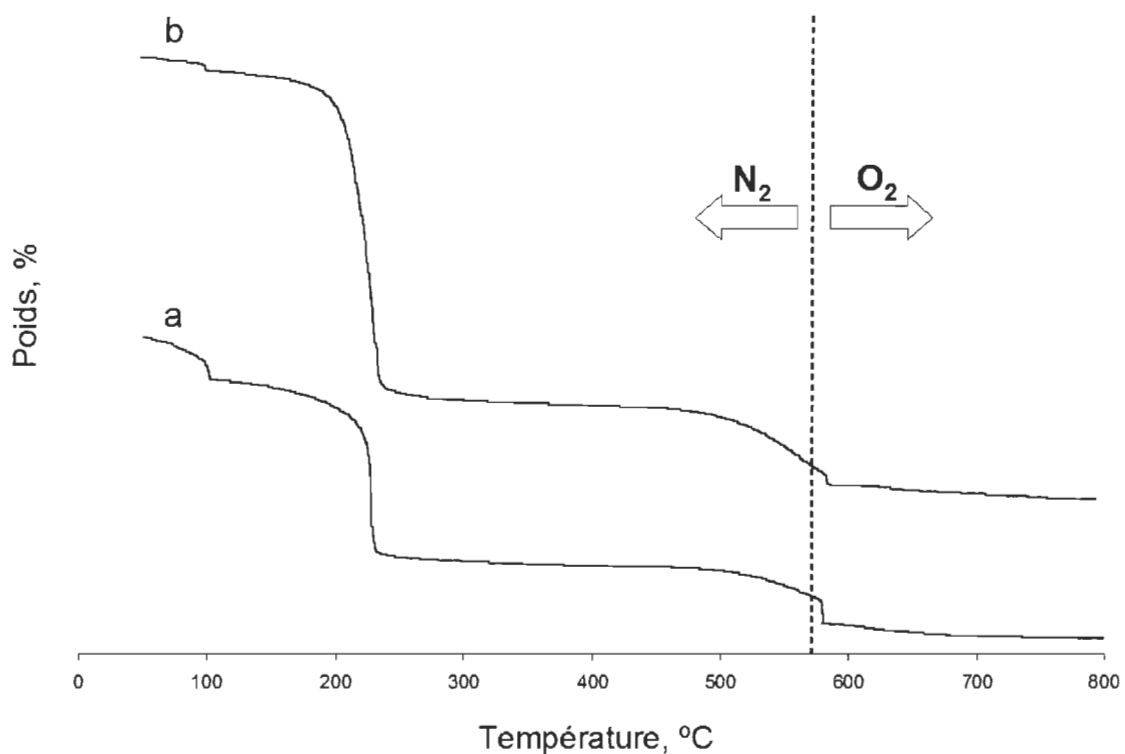
#### 4.4 Point de fusion et stabilité thermique

Les deux esters obtenus montrent des états de la matière différents selon le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle. L'EP-C8 est liquide à pression et température usuelles tandis que l'EP-C18 est solide. Cela signifie que le point de fusion de ces composés augmente avec la masse molaire, c'est-à-dire avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle. Le point de fusion mesuré pour l'EP-C18 a donné des valeurs situées entre 65 et 70°C, soit quelques degrés Celsius de plus que le point de fusion de l'alcool gras homologue - le 1-octadecanol (59°C). L'EP-C8 est liquide à la température ambiante mais il devient solide à 4°C, telle qu'elle est dans la chambre froide qui sert pour l'entreposage frigorifique. Un autre aspect intéressant est que l'EP-C8 purifié est un mélange du produit à l'état liquide et des cristaux qui coexistent. Ceci démontre une pureté élevée obtenue après le protocole d'extraction de l'EP-C8 et la capacité de ce tensioactif de cristalliser à forte concentration.

La dégradation thermique des esters de phosphate dans une atmosphère inerte d'azote a lieu dans une seule étape. La vitesse de décomposition augmente de façon exponentielle dans l'intervalle de température de 200 à 250°C et après devient presque nulle jusqu'à environ 500°C. Il y a aussi une deuxième phase de dégradation, d'une intensité beaucoup plus faible, qui se produit lorsque l'oxygène remplace l'azote comme environnement de décomposition, autrement dit à 575°C (voir la figure 4.4). La structure chimique des esters de phosphate avec une partie organique carbonée et une autre inorganique représentée par le groupement phosphate peut expliquer l'évolution de la courbe de dégradation thermique. La chaîne alkyle se dégrade en premier tandis que le phosphate agit comme un ignifugeant en engendrant des sous-produits phosphorylés pendant la dégradation thermique qui retarde de plus la décomposition. Ainsi, l'EP-C8, qui contient plus de phosphore et moins de carbone que l'EP-C18, est thermiquement plus stable, avec une perte de poids aux températures intermédiaires plus petite (voir le tableau 4.3). La température à laquelle commence la décomposition thermique des esters de phosphate est aussi un paramètre très important de cette étude. Après l'application de l'ester de phosphate, le papier subit un traitement thermique qui a deux fonctions :

- évaporer l'eau si l'ester est appliqué à partir d'une dispersion ou d'une émulsion,
- faire interagir chimiquement le groupement phosphate et la surface de couchage pour assurer une bonne adhésion de la couche d'ester.

L'énergie thermique utilisée dans ce cas, agit en tant qu'énergie d'activation pour continuer la réaction d'estérification. Les analyses thermogravimétriques montrent que les esters de phosphate peuvent résister à des températures allant jusqu'à 180°C et même 200°C, sans risque de dégradation thermique.



**Figure 4.4** Spectres ATG des esters de phosphate synthétisés et purifiés : a - EP-C8; b - EP-C18

**Tableau 4.3** Décomposition thermique des esters de phosphate synthétisés

| Échantillon | T <sub>d1</sub><br>°C | T <sub>d2</sub><br>°C | Perte de poids<br>(%) à T <sub>d2</sub> | Perte de poids<br>(%) à 575°C |
|-------------|-----------------------|-----------------------|---|-------------------------------|
| EP-C8       | 175                   | 240                   | 61.91                                   | 78.45                         |
| EP-C18      | 185                   | 250                   | 73.77                                   | 92.77                         |

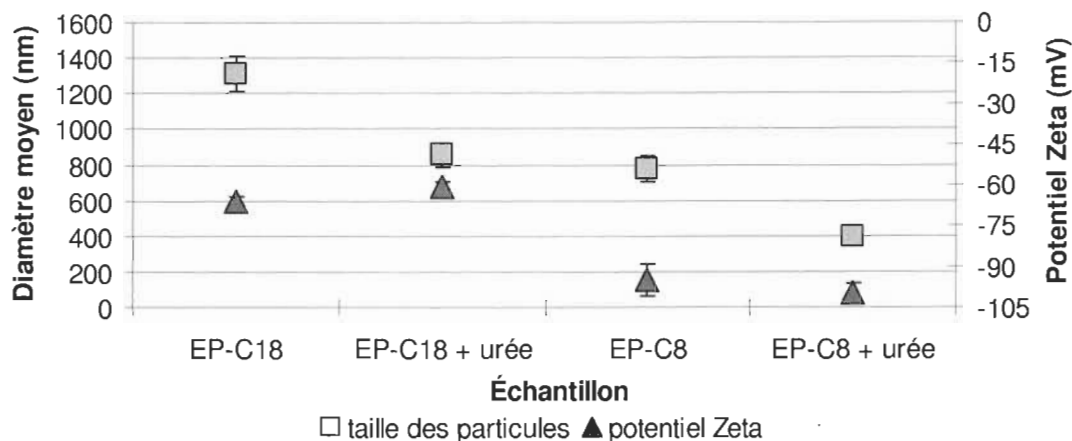
*Remarque :* Les substances volatiles (alcool dénaturé, eau, autres pertes à 105°C) n'ont pas été prises en compte. Elles représentent environ 13,5% pour l'EP-C8 et 3% pour l'EP-C18.

#### 4.5 Comportement dans l'eau : solubilité, charge électrique et acidité

Généralement, l'application d'une couche mince et uniforme sur papier exige au préalable la mise en suspension ou en émulsion aqueuse de l'ester de phosphate. Le comportement de l'ester de phosphate dans l'eau est étroitement lié à sa structure chimique et aux conditions de préparation de la dispersion ou de l'émulsion comme la durée et l'intensité de la désintégration.

La solubilité dans l'eau des esters de phosphate est la résultante de l'hydrophobie de la chaîne alkyle et de l'hydrophilie du groupement phosphate. Contrairement aux alcools gras dont ils dérivent, les esters de phosphate dans leur forme acide sont un peu plus solubles dans l'eau grâce à une polarité plus forte du groupement phosphate. Puisque la longueur de la chaîne alkyle est la seule différence entre les deux esters de phosphate synthétisés, il est évident que cela impose également la différence de solubilité. Cet effet est clairement montré à la figure 4.5 où on voit que le diamètre des particules dans l'eau augmente au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente dans la chaîne alkyle. Comme prévu, la solubilité des esters de phosphate augmente encore plus lorsque l'on ajoute dans l'eau de l'urée, une base faible qui polarise d'avantage le groupement phosphate. Les esters de phosphate sont facilement dispersés (EP-C18) ou émulsionnés (EP-C8) dans l'eau au niveau colloïdal sous agitation. La stabilité des particules est assurée de façon électrostatique grâce à la dissociation des protons disponibles sur le groupement phosphate. Le mécanisme de stabilisation ressemble en principe à la formation de micelles par les tensioactifs immergés dans l'eau (voir les figures 2.9b et 2.10). La mesure du potentiel Zêta soutient cette hypothèse. La surface des particules se charge négativement conduisant à des valeurs de potentiel Zêta toujours inférieur à -30 mV ce qui démontre une grande stabilité des colloïdes. Le potentiel Zêta de l'EP-C8 est environ 50% plus négatif que celui de l'EP-C18, signe qu'il se dissocie et se charge plus dans l'eau. De façon surprenante, l'addition de l'urée en proportion stœchiométrique ne change pas significativement la valeur du potentiel Zêta (moins de 5 mV de variation), même si le degré de dissociation de l'ester et donc sa charge dans l'eau augmente à cette occasion. La seule explication plausible est que ces contre-ions additionnels demeurent à l'intérieur

du plan de cisaillement de la particule et donc il est impossible de les prendre en compte par la mesure de potentiel Zêta.



**Figure 4.5** Caractéristiques des particules d'ester de phosphate dans l'eau

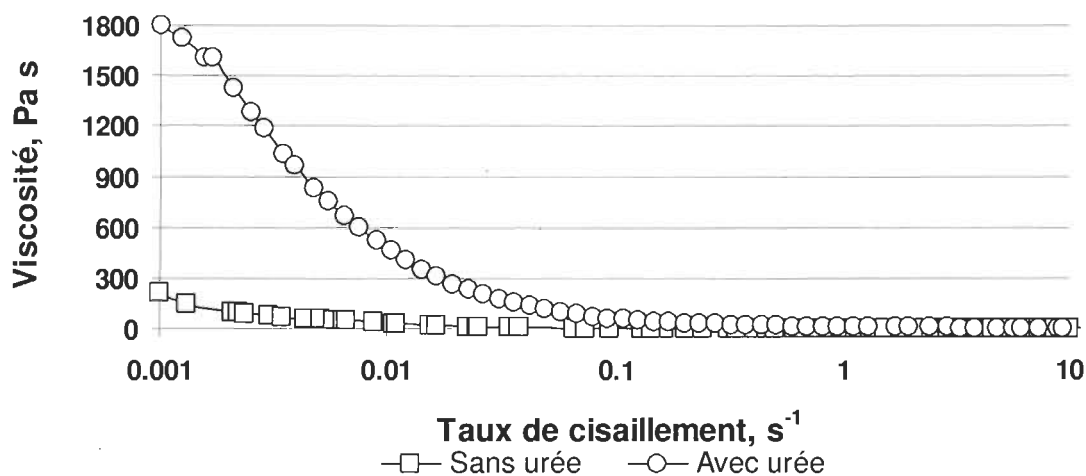
La dissociation des esters de phosphate dans l'eau produit des protons qui confèrent un caractère acide aux dispersions ou aux émulsions aqueuses. À cet égard, le groupement phosphate d'un monoester de phosphate contient deux fonctions hydroxyles libres, capables de se déprotoner en milieu aqueux. Chimiquement, les monoesters de phosphate peuvent être considérés des acides diprotiques faibles, ayant deux constantes d'acidité -  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ . La littérature ne donne pas de valeurs des  $pK_a$  pour des longueurs de chaînes supérieures à 4 carbones. Les mesures des constantes d'acidité ou plutôt des  $pK_a$ s ( $pK_a = -\log K_a$ ) du EP-C8 ont révélé une valeur de 3,0122 pour le  $pK_{a1}$  et de 6,8942 pour le  $pK_{a2}$ . Comparativement, le  $pK_{a1}$  de l'acide phosphorique est de 2,12 et le  $pK_{a2}$  à la valeur de 7,21. Théoriquement, les monoesters de phosphate sont des acides plus faibles que l'acide phosphorique de départ puisque la chaîne alkyle limite la dissociation. La première constante d'acidité confirme cette supposition alors que la seconde est juste un peu plus grande que ce qu'on attendait obtenir. Il ne faut pas oublier que, malgré le protocole de purification, l'EP-C8 contient encore assez d'impuretés qui peuvent influencer les valeurs mesurées des constantes d'acidité. Les problèmes de solubilité nous ont empêchés de déterminer les constantes d'acidité de l'EP-C18. Toutefois, on anticipe pour

l'EP-C18 une acidité un peu plus faible que celle de l'EP-C8 compte tenu de la différence de longueur de la chaîne alkyle.

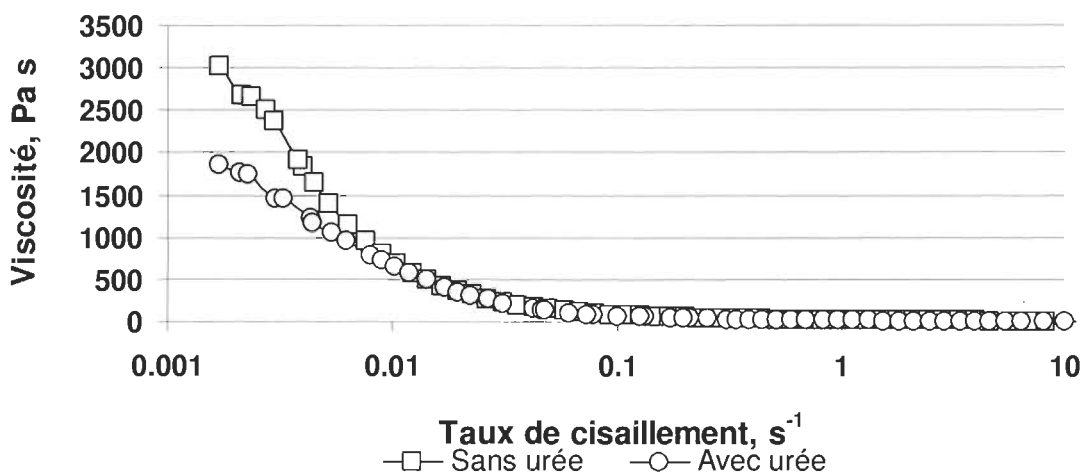
Les résultats montrent que l'acidité des esters de phosphate synthétisés est plus faible mais comparable à celle de l'acide phosphorique. Cette acidité peut nuire à la surface du papier surtout si l'application de la couche d'ester de phosphate est suivie d'un traitement thermique de longue durée à des températures élevées. Dans un tel cas, le papier noircit particulièrement si sa surface est composée de cellulose, d'amidon, d'alcool polyvinylique ou d'autres substances organiques qui se dégradent en présence des acides relativement forts.

#### **4.6 Rhéologie des dispersions (émulsions) d'esters de phosphate**

La longueur de la chaîne alkyle influence fortement la rhéologie des deux esters de phosphate synthétisés. L'EP-C8 qui a une consistance massique comprise entre 85 et 90 % après purification, est liquide à la température ambiante et montre une viscosité relativement faible, comparable à celle d'une huile. Par contre, les dispersions d'EP-C18 présentent des viscosités élevées selon la consistance de la phase dispersée. Ainsi, pour une consistance de seulement 10 % de EP-C18 dans l'eau, la viscosité de la dispersion est comparable à celle d'une purée concentrée. Les rhéogrammes présentés à la figure 4.6 et 4.7 montrent ces différences de viscosité ainsi que le comportement *pseudoplastique* (*rhéofluidifiant*) - la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, ceci indépendamment du temps, pour l'émulsion d'EP-C8 et la dispersion d'EP-C18. L'addition de l'urée ne change pas le comportement rhéofluidifiant du système mais par contre elle agit comme épaississant dans le cas de l'émulsion d'EP-C8 et comme désépaississant dans le cas de la dispersion d'EP-C18. Évidemment, les changements de la viscosité de la sauce de couchage se reflètent dans la rhéologie du processus de couchage et donc dans la qualité finale de l'application des esters de phosphate.



**Figure 4.6** Comportement pseudoplastique des émulsions de EP-C8



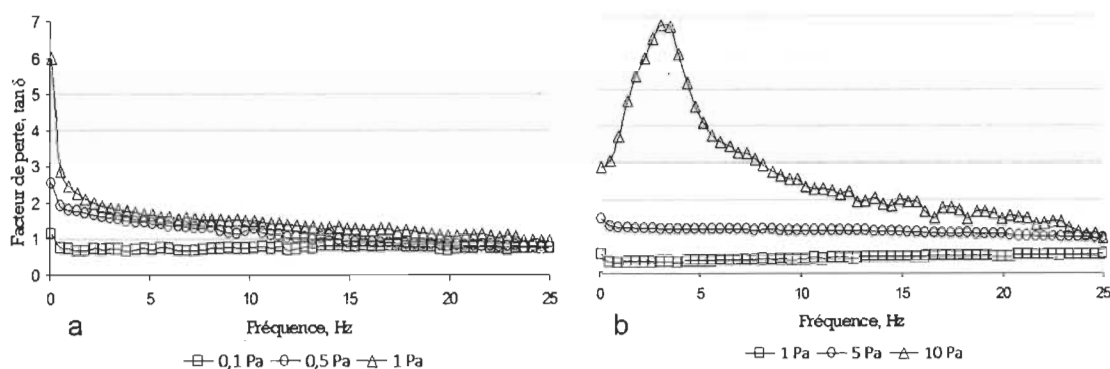
**Figure 4.7** Comportement pseudoplastique des dispersions de EP-C18

*Remarque :* L'urée est ajoutée de façon stœchiométrique à la quantité d'ester de phosphate. L'EP-C8 est émulsifié dans l'eau à 50 % (m/m) pour permettre la dissolution de l'urée tandis que la consistance de la dispersion de l'EP-C18 demeure presque inchangée après l'ajout de l'urée - à environ 10 %.

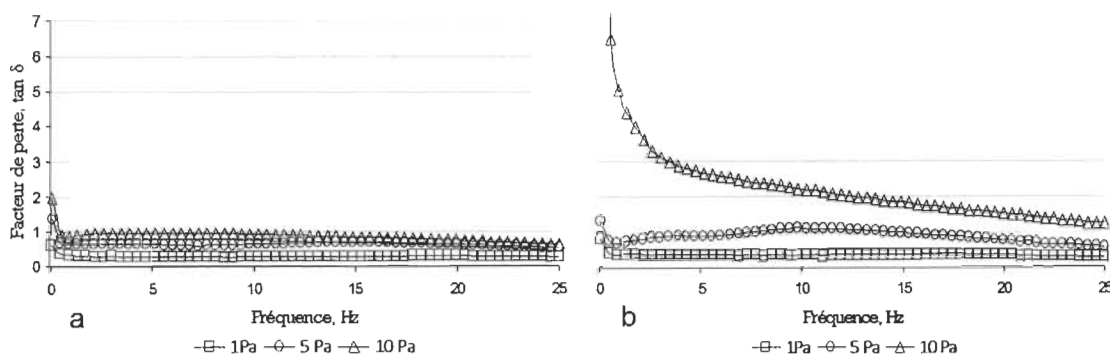
L'urée change aussi le comportement viscoélastique de la dispersion ou de l'émulsion d'ester de phosphate. Un facteur de perte sous-unitaire indique une prépondérance de la composante rhéologique élastique. À l'inverse, un facteur de perte plus grand que 1 reflète une composante visqueuse majoritaire. Le rapport des deux composantes influence notablement la capacité d'étalement de l'ester de phosphate à la surface du papier.



Comme il est montré à la figure 4.8, la faible viscosité de l'EP-C8 entraîne un facteur de perte plus grand que 1 sous une moindre contrainte de cisaillement. La présence de l'urée en quantité stœchiométrique augmente de manière significative la viscosité ainsi que le caractère élastique de l'émulsion d'EP-C8. La composante élastique accroît d'un ordre de grandeur après l'addition de l'urée puisque le facteur de perte devient plus grand que 1 pour des contraintes 10 fois plus grandes. L'urée a un effet inverse, bien que moins prononcé, sur la viscoélasticité de la dispersion de l'EP-C18, sa présence en diminuant l'élasticité. Pour une même contrainte de cisaillement de 10 Pa (voir la figure 4.9), la dispersion de l'EP-C18 qui contient de l'urée montre un facteur de perte plus grand que 1 et donc une prédominance de la composante visqueuse. À l'inverse, en absence de l'urée le facteur de perte est unitaire et par conséquent les composantes élastique et visqueuse sont égales en l'absence de l'urée.



**Figure 4.8** Comportement viscoélastique des émulsions de EP-C8 :  
a - sans urée ; b - avec urée



**Figure 4.9** Comportement viscoélastique des dispersions de EP-C18 :  
a - sans urée ; b - avec urée

## 4.7 Conclusions

Les monoesters de phosphate sont les principaux produits de la réaction d'estérification entre un alcool gras et l'anhydride phosphorique. La sélectivité et le rendement de la réaction dépendent de la longueur de la chaîne alkyle de l'alcool gras. Une purification s'impose dans le cas de la synthèse de l'EP-C8 car le milieu réactionnel contient une grande proportion de produits secondaires et de réactifs non réagis. Les analyses quantitatives montrent une bonne efficacité du protocole de purification par extractions successives. Les analyses qualitatives effectuées sur les produits synthétisés et purifiés, comme les spectroscopies IRTF et RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  du solide, confirment la structure chimique des esters de phosphate tel que la présence de la chaîne alkyle, du groupement phosphate, ainsi que l'existence de la liaison P-O(C). En conclusion, les méthodes de synthèse et purification proposées permettent l'obtention d'une manière relativement facile des esters de phosphate avec une pureté acceptable.

Les esters de phosphate synthétisés sont des composés chimiques avec une stabilité thermique jusqu'à une température d'environ 200°C. Dans ces conditions, la couche d'esters de phosphate appliqués à la surface du papier peuvent subir des traitements thermiques sévères sans risquer d'être dégradée. Pourtant, les esters de phosphate synthétisés présentent une acidité assez grande, comparable à celle de l'acide phosphorique. Cette acidité peut nuire à la surface du papier surtout si l'application de la couche d'ester de phosphate est suivie d'un traitement thermique de longue durée à des températures élevées.

La longueur de la chaîne alkyle est le paramètre qui influence le plus les propriétés des esters de phosphate synthétisés. Ainsi, l'accroissement du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique de 8 à 18 : augmente considérablement le point de fusion, la viscosité des systèmes dispersés et la vitesse de décomposition thermique; et réduit la solubilité, l'acidité et la charge électrique dans l'eau. En fonction de leur état d'agrégation à la température ambiante, les esters de phosphate forment dans l'eau des dispersions ou des émulsions colloïdales qui sont stabilisées électrostatiquement par la dissociation des protons appartenant aux groupements hydroxyles libres.

La rhéologie des systèmes dispersés des esters de phosphate dans l'eau montre un comportement pseudoplastique. L'urée, utilisée dans cette étude en tant que catalyseur, modifie la viscosité des systèmes dispersés, agissant à la fois comme épaississant pour l'émulsion d'EP-C8 et comme désépaississant pour la dispersion d'EP-C18. La modification de la rhéologie du processus de couchage par l'ajout de l'urée, c'est-à-dire l'ajustement de la viscosité et de la viscoélasticité de la sauce de couchage, permet une meilleure capacité d'étalement de l'ester de phosphate à la surface du papier.

## Chapitre 5 - Application d'esters de phosphate sur le papier - essais préliminaires

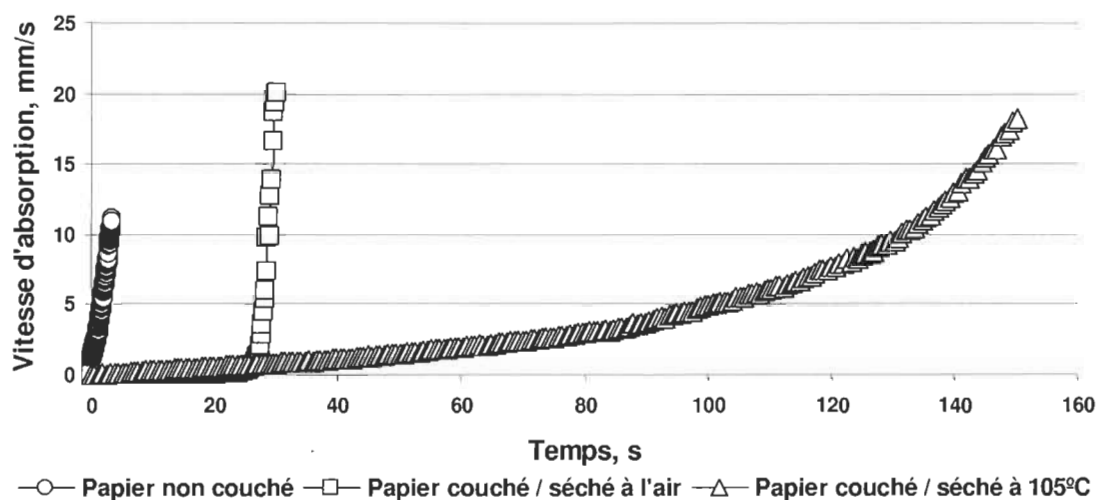
Les premiers essais de couchage d'esters de phosphate ont été réalisés au laboratoire avec la coucheuse à barre de Mayer, sur des papiers Kraft calandrés. Dans un premier temps, nous avons analysé l'effet de la couche d'ester sur les propriétés de barrière, telles que la perméabilité à l'air - méthode de la porosité PPS [119], la perméabilité à l'eau - méthode de Cobb [117] et la perméabilité à la graisse - méthode à l'huile de castor [133]. Nous avons également évalué l'influence de l'ester de phosphate sur les propriétés superficielles des papiers, telles que l'énergie libre de surface et la vitesse d'absorption de l'eau. Dans la seconde partie de cette étude préliminaire nous avons essayé de mesurer pour la première fois la résistance au pelage des papiers couchés avec les esters de phosphate synthétisés. La méthode utilisée à cet effet est une adaptation de la norme ASTM F88-99 [134] et l'adhésif employé est le ruban adhésif double face 401M fabriqué par l'entreprise 3M. Les résultats de cette étude préliminaire se sont matérialisés par la publication d'un article [135].

### 5.1 Propriétés superficielles et de barrière

Le couchage des esters de phosphate sur le papier est un sujet totalement nouveau, n'ayant jamais été tenté auparavant. En conséquence, nous avons décidé de commencer par appliquer une couche assez épaisse, d'environ  $10 \text{ g/m}^2$ , pour assurer une couverture complète et uniforme de la surface du papier. Étant donné que l'EP-C8 est un liquide à faible viscosité lors de l'application, le contrôle du grammage est presque impossible dans ce cas. Le produit pénètre facilement même dans une structure fermée comme le papier Kraft calandré. Il semble que l'EP-C8 réussit à rendre accessibles les pores internes du papier Kraft et à les imprégner par l'effet de capillarité, grâce à ses faibles valeurs de viscosité et de tension superficielle. Ainsi, l'application d'EP-C8 directement sur le papier ressemble plutôt à un processus d'imprégnation que de couchage de la surface. Le papier Kraft calandré devient complètement transparent après l'enduction de l'EP-C8.

D'autre part, la viscosité de l'EP-C18 est ajustable par la consistance de la dispersion, ce qui permet un contrôle facile du poids appliqué. La couche d'EP-C18 est distribuée essentiellement à la surface du papier mais cette distribution change avec le traitement thermique suivant l'étape de couchage. Le goniomètre FTA 4000 avec son logiciel nous donne la possibilité de suivre l'évolution de la géométrie d'une microgoutte de liquide déposée à la surface du papier. Cette évolution peut être finalement corrélée avec le profil de distribution de l'ester de phosphate dans l'épaisseur du papier. Cet essai ne peut pas être réalisé sur du papier siliconé car la goutte d'eau s'évapore avant d'être absorbée. Comme on peut le voir à la figure 5.1, une microgoutte d'eau est rapidement absorbée lorsqu'elle est déposée à la surface du papier Kraft calandré. L'hydrophilie élevée de la cellulose provoque l'absorption totale de la goutte en moins de 4 secondes. L'enduction du papier avec l'EP-C18, un tensioactif faible et prédominant hydrophobe, retarde beaucoup l'absorption de l'eau. Lorsque l'on met une microgoutte d'eau sur le revêtement d'EP-C18 séché à la température ambiante, elle garde ses paramètres inchangés pendant plus de 25 secondes, mais elle est par la suite rapidement absorbée. Ceci démontre que l'EP-C18 n'arrive pas à pénétrer la structure du papier et qu'il forme une couche barrière physiquement adsorbée à la surface. Lorsqu'on met une goutte de taille comparable sur un revêtement d'EP-C18 séché à une température qui dépasse son point de fusion, nous remarquons une vitesse d'absorption de l'eau très faible au départ mais qui augmente de façon continue dans le temps. Dans ce cas, il faut environ 150 secondes pour que l'absorption de la microgoutte soit complète. Il est clair que, une fois fondu, l'EP-C18 commence à pénétrer la structure du papier et on assiste à un déplacement du produit de la surface vers l'intérieur. La distribution de l'ester dans l'épaisseur du papier offre très peu d'espace disponible pour l'eau et donc limite davantage sa vitesse d'absorption. Le fait que l'eau est tout de même absorbée montre que les interactions ester/cellulose sont également d'ordre physique malgré le traitement thermique effectué. Si des liaisons chimiques s'établissaient entre le groupement phosphate et la cellulose, le papier couché exposerait toujours à sa surface des chaînes alkyle hydrophobes fixes qui arrêteraient de façon permanente l'absorption de l'eau.

Le principe de la perméabilité à la graisse repose sur la résistance à la pénétration d'un substrat fibreux pendant au moins 15 secondes face à un mélange d'huile de castor et des solvants organiques (mélange binaire de toluène et heptane) en proportions différentes. Le numéro 0 du kit représente l'huile de castor à 100% - plus visqueuse et moins agressive tandis que les numéros 11 et 12 représentent le mélange des solvants à 100% - moins visqueux et beaucoup plus agressif. Évidemment, l'échantillon qui échoue à l'essai avec le kit numéro 0 ne montre pas de résistance à la graisse tandis qu'un échantillon qui réussit à passer l'essai avec le kit numéro 12 indique une imperméabilité à la graisse.



**Figure 5.1 Effet de l'EP-C18 sur la capacité du papier à absorber l'eau**

*Remarque :* Le poids de la couche d'ester de phosphate appliquée sur le papier est d'environ  $12 \text{ g/m}^2$ .

La perméabilité à l'eau est évaluée par la méthode de Cobb qui mesure la quantité d'eau adsorbée / absorbée par unité de surface du papier en 60 secondes. Pour ce faire, la surface de l'échantillon est mise en contact avec de l'eau déminéralisé qui exerce une pression hydrostatique de 1 cm (colonne d'eau) à l'aide du dispositif Cobb.

Le papier Kraft calandré utilisé lors de cette étude a une structure fermée, ayant peu de pores permettant le passage de l'air mais qui n'oppose aucune résistance à l'eau ou à la graisse. L'enduction de la surface avec les deux esters de phosphate synthétisés fournit au



papier d'excellentes propriétés de barrière comme le montre les données du tableau 5.1. Ces résultats sont dus principalement à l'enduction du papier avec des grammages assez élevés de produit. Le traitement thermique qui suit l'étape de couchage influence aussi positivement les propriétés de barrière. En effet, il est effectué bien au-dessus des points de fusion des deux esters de phosphate, donnant ainsi la possibilité aux revêtements de mieux pénétrer le papier. Les résultats de la perméabilité à l'eau, comme déjà remarqué lors de l'essai d'absorption de la microgoutte d'eau, montrent clairement que les revêtements d'esters de phosphate ne créent que des barrières physiques qui empêchent temporairement l'accès de l'eau aux fibres cellulosiques. De plus, ils mettent en évidence encore une fois la différence de solubilité enregistrée entre les deux esters de phosphate synthétisés. L'EP-C18 qui dispose d'une chaîne alkyle beaucoup plus longue et donc plus hydrophobe que l'EP-C8 limite plus l'accessibilité de l'eau aux fibres cellulosiques. D'autre part, les papiers couchés avec les deux esters présentent des résultats similaires quant à la perméabilité à la graisse malgré les différences évidentes de solubilité dans des solvants organiques. Il semblerait que, la grande quantité d'ester de phosphate appliqué ( $> 10 \text{ g/m}^2$ ) ainsi que la courte durée de l'analyse ( $\sim 15 \text{ s}$ ) sont responsables des valeurs élevées et indifférenciées de la résistance à la graisse.

**Tableau 5.1 Propriétés de barrière du papier couché avec des esters de phosphate**

| <b>Papier Kraft calandré</b> | <b>Caractéristiques / Écart type</b>   |  |   |  |
|------------------------------|--|--|---|--|
|                              | <i>Grammage d'ester de phosphate</i><br>Spectrophotométrie<br>( $\text{g/m}^2$ ) | <i>Perméabilité à l'air</i><br>Porosité PPS<br>( $\text{ml/min}$ ) | <i>Perméabilité à l'eau</i><br>Cobb <sub>60</sub><br>( $\text{g/m}^2$ ) | <i>Perméabilité à la graisse</i><br>Huile de castor<br>(numéro de kit) |
| Non couché                   | $0 \pm 0$  | $7,5 \pm 0,3$  | $116 \pm 11$  | $0 \pm 0$  |
| Couché avec EP-C8            | $10,9 \pm 0,3$   | $0 \pm 0$  | $47 \pm 2$  | $11,6 \pm 0,5$   |
| Couché avec EP-C18           | $11,6 \pm 1,1$   | $0,4 \pm 0,1$  | $16 \pm 1$  | $11,8 \pm 0,4$   |

*Remarque :* Les papiers couchés avec les esters de phosphate ont été soumis à un traitement thermique dans le four, pendant une heure à  $105^\circ\text{C}$ .

L'énergie libre de surface est une grandeur thermodynamique qui permet d'évaluer les propriétés adhésives des solides. Habituellement, les matériaux antiadhésifs possèdent une faible énergie libre de surface ayant une composante dispersive prépondérante afin de minimiser les interactions physico-chimiques avec d'autres surfaces. Les mesures d'angle de contact pour le calcul de l'énergie libre de surface exigent de la part du matériau solide une structure fermée, sans pores, afin de limiter le phénomène d'absorption et une surface lisse, sans aspérités, afin d'enregistrer un angle de contact plus juste. Toutes les surfaces analysées remplissent la première condition mais pas nécessairement la seconde. À cet égard, le papier Kraft montre une rugosité PPS élevée, d'environ 3  $\mu\text{m}$  sur le côté calandré, qui peut même doubler après l'application des dispersions ou émulsions aqueuses d'esters de phosphate sur la surface. L'influence de la rugosité sur la mesure de l'angle de contact peut être facilement expliquée par l'équation de Wenzel. Cette relation propose un facteur de rugosité ( $r$ ) étant le rapport entre la surface réelle sur laquelle la goutte est déposée et sa projection qui représente une surface sans rugosité [136]. Le rapport est toujours supérieur à 1 puisque en réalité toutes les surfaces sont plus ou moins rugueuses. Finalement, Wenzel arrive à exprimer le facteur de rugosité tout simplement en termes d'angles de contact, comme on peut le voir à l'équation suivante :

$$r = \frac{\cos \theta^*}{\cos \theta} \quad \text{Éq. 5.1}$$

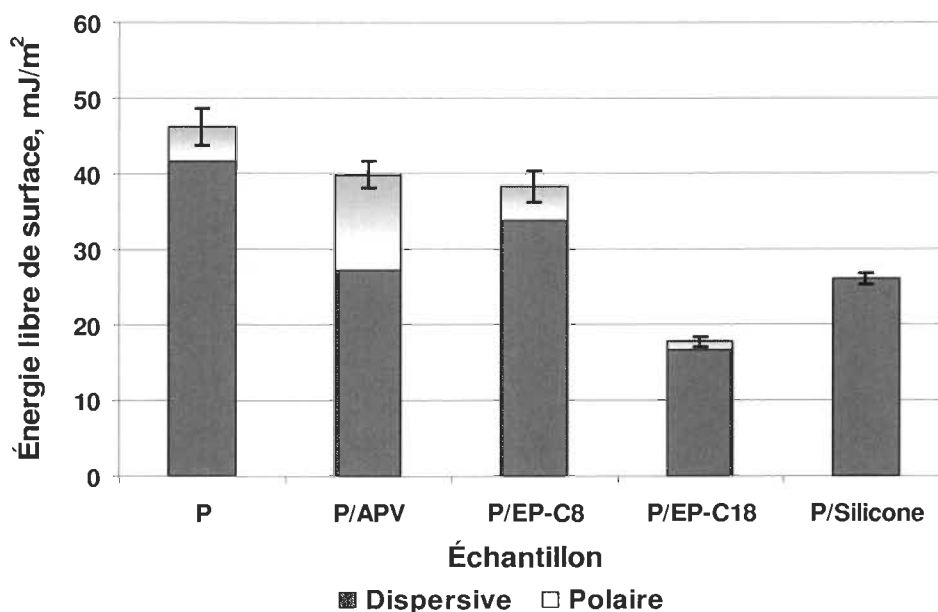
où  $\begin{cases} \theta^* & : \text{ angle de contact apparent, mesuré sur la surface rugueuse } (^\circ) \\ \theta & : \text{ angle de contact véritable, mesuré sur la surface non rugueuse } (^\circ) \end{cases}$

Il y a deux conséquences très importantes découlant de l'équation 5.1. La première concerne les liquides qui mouillent les surfaces solides ( $\theta < 90^\circ$ ). Pour que l'équation de Wenzel ait du sens il faut que  $\theta^* < \theta$ , c'est-à-dire que l'angle de contact apparent ( $\theta^*$ ), donc ce que nous mesurons, soit plus petit que l'angle de contact véritable ( $\theta$ ). En d'autres mots, les liquides qui mouillent les solides semblent s'étaler davantage sur une surface rugueuse que sur une moins rugueuse. La deuxième conséquence de l'équation de Wenzel concerne les liquides qui ne mouillent pas les surfaces solides ( $\theta > 90^\circ$ ). Dans ce cas, le facteur de rugosité ( $r$ ) est supérieur à 1 seulement si  $\theta^* > \theta$ . Autrement dit, les liquides



qui ne mouillent pas les solides semblent s'étaler moins sur une surface rugueuse que sur une plus lisse. En conclusion, plus la rugosité de la surface analysée est grande plus l'angle de contact mesuré s'éloigne de sa valeur réelle et donc l'énergie libre de surface calculée reflétera d'avantage l'influence de la topographie de surface.

La figure 5.2 montre les valeurs des énergies libres de surface obtenues pour le papier Kraft calandré (P), le papier Kraft ayant appliqué à sa surface un revêtement d'alcool polyvinylique (P/APV) et d'esters de phosphate synthétisés (P/EP-C8 et P/EP-C18). L'énergie libre de surface d'un papier commercial siliconé (P/Silicone) est également indiquée à titre comparatif. La surface du papier présente en général un excès d'énergie important ce qui conduit à un travail d'adhésion élevé en contact avec la plupart des formulations adhésives. La même chose peut être observée pour le papier couché avec l'APV. Le revêtement d'APV ne réduit que très peu l'énergie libre du papier et de plus, accroît la proportion de la composante polaire en raison d'une densité plus élevée des groupements hydroxyles à la surface.

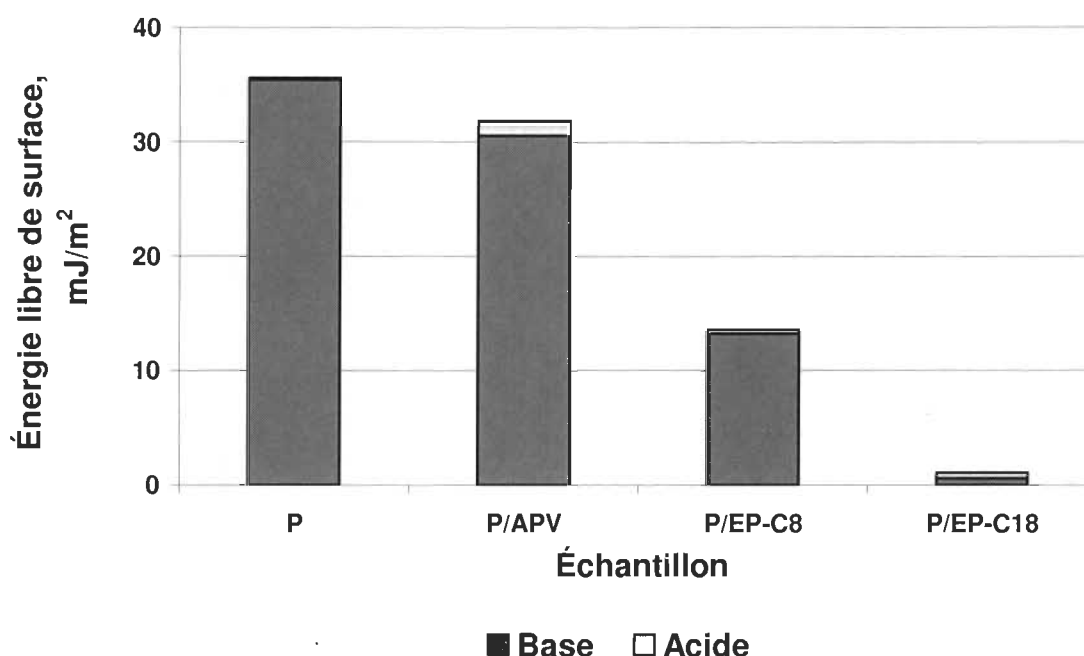


**Figure 5.2** Modification de l'énergie libre de surface du papier Kraft par couchage (P : papier Kraft calandré ; P/APV : papier Kraft couché avec l'alcool polyvinylique)

Le calcul de l'énergie libre de surface du papier enduit avec l'EP-C8 nous indique une grande valeur, un résultat assez surprenant étant donné la présence de la chaîne aliphatique apolaire. En réalité, les mesures de l'angle de contact sont fortement influencées par le caractère tensioactif de cet ester de phosphate. L'EP-C8 est un produit ni liquide ni solide à la température ambiante d'où la difficulté de déterminer sa tension superficielle ou son énergie libre de surface. Nous avons essayé de prendre des mesures d'angle de contact sur des surfaces refroidies afin de solidifier l'EP-C8. Malgré cette tentative, l'EP-C8 agit toujours comme tensioactif lorsqu'une goutte de liquide polaire, par exemple l'eau ou le formamide, est déposée à sa surface. L'ester de phosphate s'adsorbe toujours à l'interface goutte/air ce qui diminue la tension superficielle du liquide, en l'étalant plus sur la surface. L'angle de contact mesuré est beaucoup plus petit et l'énergie libre de surface calculée plus grande dans ce cas. Le fait que l'EP-C8 quitte aisément la couche d'ester de phosphate pour aller se solubiliser dans la goutte de liquide, nous indique également les interactions faibles, de nature dispersive, établies entre les molécules d'ester. Nous ne rencontrons pas ce type de problème lorsqu'on fait les mesures d'angle de contact sur la couche d'EP-C18. La solubilité de l'ester de phosphate ayant une chaîne alkyle si longue est trop faible pour que son caractère tensioactif puisse apparaître. Contrairement à l'EP-C8, l'énergie libre de surface calculée pour l'EP-C18 est d'environ  $18 \text{ mJ/m}^2$ , même beaucoup plus faible que celle enregistrée pour des matériaux ayant une structure chimique similaire comme la paraffine. Les alcanes solides et le silicone montrent une énergie libre totalement dispersive d'environ  $25 \text{ mJ/m}^2$  [25]. En effet, les mesures d'angle de contact sur la couche d'EP-C18 sont influencées par la rugosité élevée du papier Kraft couché, conduisant à cette valeur de l'énergie totale de surface beaucoup plus faible que dans la réalité. Bien que les résultats des énergies libres des esters de phosphate soient influencés par de nombreux facteurs, ils montrent que ceux-ci peuvent être utilisés pour former des couches ayant des propriétés antiadhésives.

Tous les matériaux analysés sauf le silicone démontrent une composante polaire de l'énergie libre de surface. Dans le cas des esters de phosphate, cette composante est nécessaire tant qu'elle offre la possibilité de créer des liaisons fortes ester/papier, mais elle n'est pas souhaitable si elle conduit aux interactions ester/adhésif. En ce qui concerne la

répartition acide/base de la composante polaire, la figure 5.3 nous montre un caractère plutôt basique des surfaces évaluées. Cette situation est tout à fait normale pour la cellulose et l'alcool polyvinylique car ils contiennent des groupements hydroxyles basiques. Par contre, aucune hypothèse ne peut être formulée dans le cas des esters de phosphate étant donné qu'ils contiennent des groupements hydroxyles acides.



**Figure 5.3** Répartition du caractère acide/base de la composante polaire de l'énergie libre de surface

## 5.2 Comportement au décollement

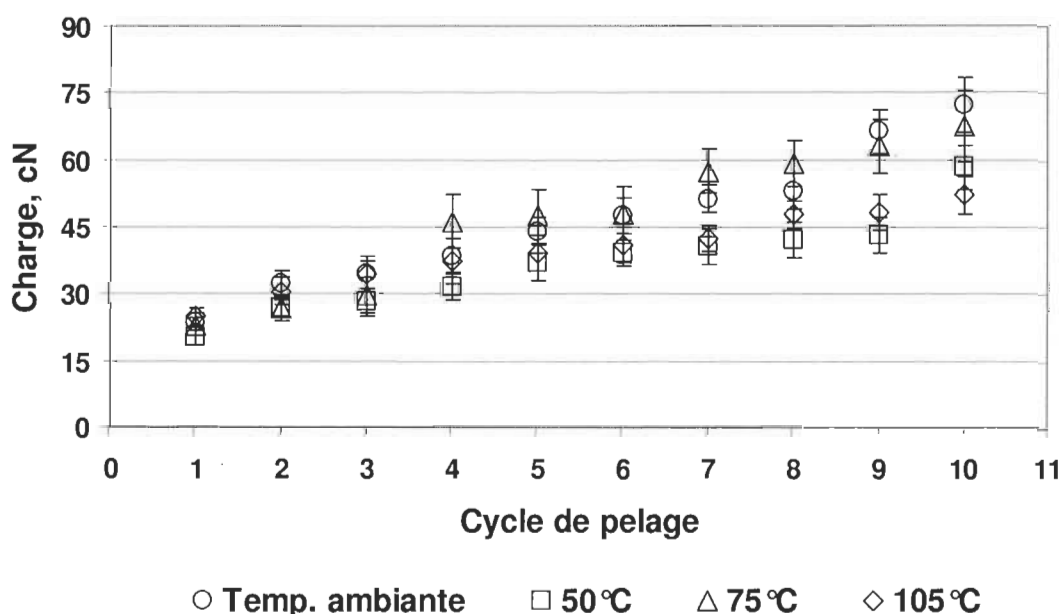
Les interactions des papiers couchés avec les adhésifs PSA sont évaluées au niveau macroscopique par la mesure de la résistance au pelage. Celle-ci est exprimée comme l'énergie ou la force requise pour séparer sous un certain angle de pelage les deux entités. On mesure une adhésion instantanée « tack » si les interfaces sont mises en contact pour une courte période de temps avant la séparation et une adhésion stable « peel » si la résistance au pelage est mesurée après un temps de contact prolongé (au moins 100 fois plus élevé que celui enregistré dans le cas de l'adhésion instantanée) [72]. Lors de cette étude, nous avons décidé de mesurer l'adhésion instantanée afin de pouvoir effectuer un grand nombre d'essais dans un court intervalle de temps. À cet égard, la norme ASTM F88-99,

choisie pour mesurer la résistance au pelage, préserve les conditions de détermination illustrée par la méthode FTM 10, sauf le temps de contact (quelques minutes au lieu de 20 heures), l'adhésif utilisé (à base de caoutchouc naturel au lieu de base acrylique) et la vitesse de séparation (100 mm/min au lieu de 300 mm/min).

Les essais au pelage des papiers Kraft couchés avec l'EP-C18 indiquent le décollement très facile du ruban adhésif 401M tel que requis d'un matériau ayant de bonnes propriétés antiadhésives. Par contre, on peut observer visuellement que la séparation a lieu par la couche d'ester de phosphate et donc il y a un transfert de masse qui accompagne le décollement, une migration qui est orientée toujours du papier couché vers le ruban adhésif. Ceci confirme que, pour un grammage d'environ  $10 \text{ g/m}^2$ , l'EP-C18 est présent en excès à la surface du papier et de plus la cohésion des molécules d'ester de phosphate est trop faible pour assurer l'intégrité de la couche après la séparation. La forte contamination de l'adhésif PSA avec des esters de phosphate n'est pas tolérable car elle réduit ou même neutralise son pouvoir collant et donc sa fonctionnalité. Plusieurs cycles de pelage ont été effectués sur le même échantillon afin d'éliminer l'excès d'ester de phosphate de la surface et d'atteindre la couche superficielle d'EP-C18 adsorbée directement sur les fibres Kraft. Théoriquement, l'adhésion de cette monocouche d'ester avec la surface du papier est plus forte que la cohésion des molécules d'ester de phosphate compte tenu de la répartition des interactions polaires et dispersives dans chaque situation. En conséquence, la résistance au pelage devrait rester faible et le transfert de masse devrait s'interrompre lorsque l'adhésif entre en contact avec cette monocouche adsorbée d'EP-C18. Cependant, le cycle final de pelage se caractérise par une augmentation de la force de pelage et par un fort arrachage de la surface du papier en raison du fait que les fibres sont exposées au contact avec l'adhésif. Cela prouve que en dépit du traitement thermique effectué, le travail d'adhésion de l'EP-C18 avec le papier demeure faible et que finalement l'adhésif l'emporte.

Les papiers Kraft couchés avec l'EP-C8 montrent un comportement au pelage légèrement différent comparativement aux papiers couchés avec l'EP-C18 en raison du fait que l'EP-C8 est un liquide ayant une faible viscosité à la température de l'essai. Dans ce cas, l'es-

ter de phosphate est plutôt imprégné dans le papier que couché à sa surface. Le produit mouille bien la surface des fibres cellulosiques agissant comme lubrifiant pour l'interface papier/adhésif. Comme on peut voir à la figure 5.4 la force de séparation est faible et augmente légèrement avec les cycles de pelage. Cela signifie que l'adhésif réussit à extraire chaque fois une certaine proportion d'ester de phosphate imprégné dans la structure du papier. Au fur et à mesure que la quantité de lubrifiant diminue, les fibres commencent à être exposées au contact avec l'adhésif engendrant les premiers signes d'arrachage de la surface. Après la séparation, le ruban adhésif 401M conserve une partie de son pouvoir collant malgré la contamination évidente avec l'ester de phosphate. Cette situation se produit probablement parce que l'EP-C8, liquide et plus polaire, se mélange mieux avec l'adhésif que l'EP-C18, solide et plus dispersif.



**Figure 5.4** Influence du nombre de cycles de pelage et du traitement thermique sur la force de séparation

*Remarque :* Le papier Kraft calandré a été couché avec l'EP-C8 et soumis à un traitement thermique dans le four, pendant 6 heures aux différentes températures.

Les traitements thermiques ont été effectués afin de faire réagir chimiquement les fonctions hydroxyles de la cellulose et de l'ester de phosphate [137]. Il est supposé que la chaleur agit comme énergie d'activation pour cette réaction d'estérification. La création

de la liaison chimique P-O-C constitue l'étape essentielle du processus de production d'un nouveau papier antiadhésif puisque c'est le seul moyen d'empêcher le transfert de masse et les interactions polaires de l'ester avec l'adhésif PSA. Malheureusement, les résultats des essais au pelage ne montrent pas de changements significatifs une fois les traitements thermiques effectués (voir la figure 5.4).

Deux solutions ont été proposées pour limiter la pénétration de l'EP-C8 dans la structure du papier. La première tentative a été d'appliquer un revêtement barrière d'APV à la surface du papier avant le couchage de l'ester de phosphate (APV / EP-C8), et la deuxième a été d'utiliser un mélange visqueux d'APV et d'EP-C8 comme sauce de couchage (APV + EP-C8). Les résultats de l'essai au pelage de ces échantillons sont présentés au tableau 5.2.

**Tableau 5.2 Comportement au pelage du papier Kraft couché**

| <b>Papier Kraft couché avec :</b> | <i>Grammage appliqué sur papier</i><br>(g/m <sup>2</sup> ) | <i>Force de pelage / Écart type</i><br>(cN) | <i>Énergie de pelage par échantillon</i><br>(mJ) | <i>Cycle de pelage</i> | <i>Observation</i>            |
|-----------------------------------|--|---|--|------------------------|-------------------------------|
| APV                               | 2  | 3095 ± 163                                  | 1512   | 1                      | Rupture de l'échantillon      |
| APV + EP-C8                       | 4-8  | 360 ± 32                                    | 140  | 2                      | Délamination de l'échantillon |
| EP-C8                             | 10-12  | 72 ± 3                                      | 31   | >10                    | Petit arrachage               |
| APV / EP-C8                       | 2-4  | 66 ± 4                                      | 15   | >20                    | Surface intacte               |
| Silicone                          | 1  | 190 ± 9                                     | 97   | 1                      | Surface intacte               |

*Remarque :* Le papier Kraft calandré a été couché et soumis à un traitement thermique dans le four, pendant 6 heures à 105°C.

Comme prévu, l'adhésif interagit fortement avec les surfaces polaires qui possèdent un grand excès d'énergie libre, telles que les surfaces du papier Kraft non couché et couché avec l'APV. Dans ces cas, le décollement de la bande adhésive produit la rupture (la déchirure) de l'échantillon du premier cycle de pelage. Le papier recouvert avec un mé-



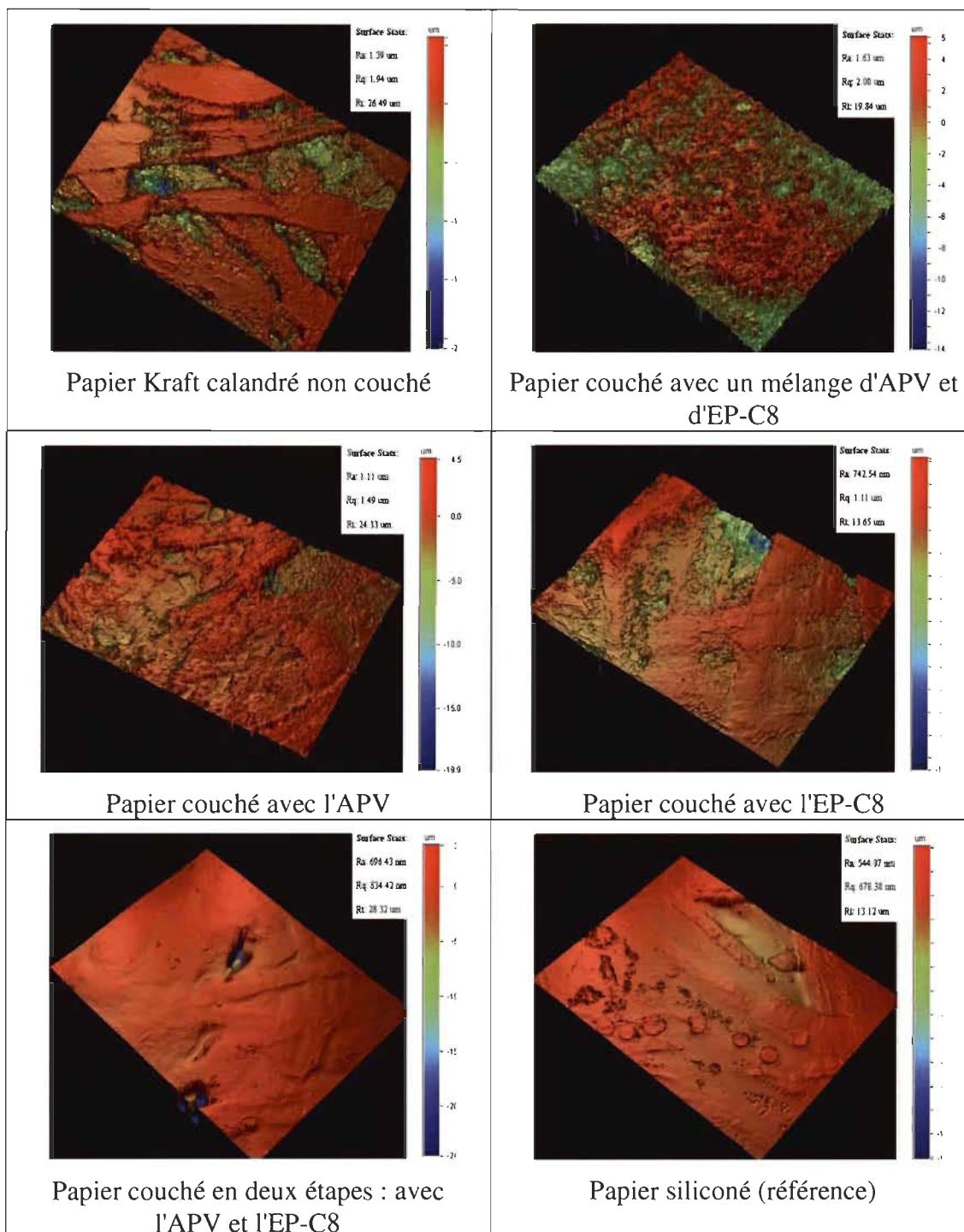
lange de 30% d'APV et de 70% d'EP-C8 (m/m) permet le décollement de l'adhésif pendant le premier cycle de pelage mais la séparation se produit par la couche appliquée et non à l'interface. L'échantillon est finalement délaminé lors du deuxième cycle de pelage. Par contre, le papier Kraft couché successivement avec l'APV et l'EP-C8 montre une faible résistance au pelage et une surface intacte après plus de 20 cycles de pelage. De plus, il y a une moindre contamination de l'adhésif car la quantité d'ester de phosphate disponible à la surface est petite. Le comportement au pelage de cet échantillon s'approche le plus de celui enregistré dans le cas du papier siliconé, considéré comme référence pour cette étude. Néanmoins, il est difficile de prédire quelle sorte d'interactions, chimiques ou physiques, s'établissent entre l'alcool polyvinylique et l'ester de phosphate. La seule chose claire est qu'il y a une meilleure compatibilité chimique entre l'APV et l'EP-C8 qu'entre la cellulose et l'EP-C8.

Les images obtenues par profilométrie optique nous ont permis de mettre en évidence les changements que les différentes couches appliquées apportent à la topographie de surface du papier Kraft (voir la figure 5.5). Des valeurs de rugosité ( $R_a$ ) sont également calculées à partir des images afin de donner un côté plus objectif à l'analyse (voir la figure 5.6). La topographie de la surface influence l'adhésion et donc la valeur de la résistance au pelage. En règle générale, les surfaces ayant une haute densité d'aspérités favorisent l'adhésion par le mécanisme d'interblocage mécanique à condition que l'adhésif mouille bien le matériau. Si l'adhésif ne pénètre pas suffisamment ces espaces libres à cause d'un temps de contact trop court ou d'une mauvaise mouillabilité, l'aire de contact diminue et avec elle, le travail d'adhésion également.

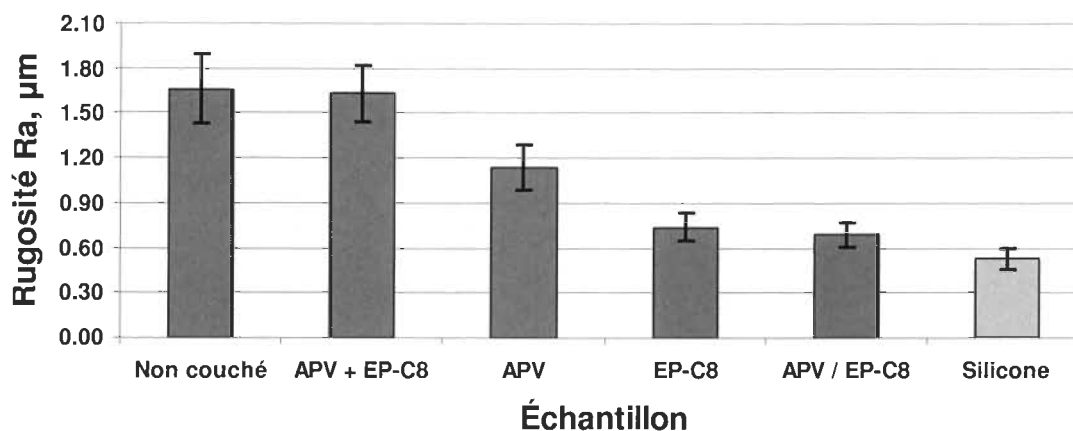
Les papiers Kraft calandrés non couchés et ceux couchés avec l'APV et le mélange d'APV et d'EP-C8, montrent une surface rugueuse qui possède de plus une énergie libre élevée. Ces deux paramètres expliquent aisément pourquoi l'adhésif interagit si fortement avec ces surfaces. En revanche, l'enduction du papier Kraft avec l'EP-C8 et successivement avec l'APV et l'EP-C8 remplit les espaces libres réduisant sensiblement la rugosité de la surface. Conjointement, l'ester de phosphate décroît l'énergie libre de surface ou agit comme couche sacrificielle ce qui finalement conduit au décollement facile du



ruban adhésif. On peut remarquer que la topographie de surface du papier Kraft double couché avec APV/EP est très semblable à celle du papier siliconé de référence, fait qui démontre davantage la compatibilité chimique entre l'APV et l'EP-C8.



**Figure 5.5** Modification de la topographie de surface du papier Kraft calandré par couchage



**Figure 5.6** Modification de la rugosité de surface du papier Kraft calandré par couchage

### 5.3 Conclusions

L'enduction du papier Kraft avec l'EP-C18 est un processus simple, facile à mettre en pratique puisque l'ester de phosphate forme des dispersions dans l'eau dont la viscosité est aisément contrôlée par la consistance. Cependant, l'application de l'EP-C8 sur la surface du papier Kraft est problématique. En tant que produit liquide à faible viscosité, l'EP-C8 pénètre très bien la structure du papier ce qui fait que l'enduction ressemble plutôt à un processus d'imprégnation que de couchage de la surface. L'application d'une pré-couche barrière d'APV ou l'augmentation de la viscosité de l'EP-C8, en le mélangeant avec l'APV, limite la pénétration de l'ester de phosphate dans la structure du papier Kraft.

Les esters de phosphate confèrent au papier Kraft d'excellentes propriétés de barrière. Les résultats montrent une surface presque imperméable à l'eau et à la graisse lorsqu'on applique sur le papier une couche d'ester de phosphate d'environ  $10 \text{ g/m}^2$ . Le traitement thermique effectué au-delà du point de fusion de l'ester de phosphate influence positivement les propriétés de barrière car il donne la possibilité aux revêtements de mieux pénétrer la structure du papier Kraft. Malheureusement, les esters de phosphate ne créent que des barrières physiques qui empêchent temporairement l'accès des liquides aux fibres cellulosesques. Comparativement, l'EP-C18 qui dispose d'une chaîne alkyle beaucoup plus

longue et donc plus hydrophobe que l'EP-C8 empêche plus longtemps l'accessibilité de l'eau et d'autres liquides aux fibres cellulosiques.

Le papier Kraft couché avec l'EP-C8 indique une énergie libre de surface élevée contrairement au papier Kraft couché avec l'EP-C18 qui montre une faible énergie de surface. Néanmoins, les mesures d'angle de contact qui servent à calculer les énergies sont influencées par de nombreux facteurs comme le comportement tensioactif dans le cas de l'EP-C8 et la rugosité de surface dans le cas de l'EP-C18. Globalement, la diminution de l'énergie libre de surface du papier après l'application des esters de phosphate nous montre que ceux-ci peuvent être utilisés pour former des revêtements ayant des propriétés antiadhésives. Les couches d'esters de phosphate possèdent une composante polaire de l'énergie libre de surface, qui est nécessaire tant qu'elle offre la possibilité de créer des liaisons fortes ester/papier, mais qui devient indésirable si elle conduit aux interactions ester/adhésif.

L'EP-C8 et l'EP-C18 forment des couches inertes à la surface du papier Kraft. La cohésion des molécules d'ester de phosphate ainsi que leur adhésion avec les fibres cellulosiques est faible. Les traitements thermiques effectués n'apportent pas de grands changements quant à l'ancrage de la couche d'ester de phosphate sur la surface du papier Kraft calandré. Bien qu'elle soit très facile, la séparation du ruban adhésif 401M des papiers Kraft couchés a lieu toujours par le revêtement d'ester de phosphate. Le transfert de l'ester sur la bande adhésive réduit considérablement le pouvoir collant et donc la fonctionnalité de l'adhésif PSA. La surface de l'échantillon utilisé pour l'essai de décollement finit le plus souvent par être arrachée si les cycles de pelage se poursuivent. Le papier Kraft couché successivement avec l'APV et l'EP-C8 présente le meilleur comportement au décollement avec une faible résistance au pelage, une surface intacte après plus de 20 cycles de pelage et une moindre contamination de l'adhésif. Apparemment, il y a une meilleure compatibilité chimique entre l'APV et l'EP-C8 qu'entre la cellulose et l'EP-C8.

## Chapitre 6 - Application d'esters de phosphate sur le papier - essais avec la coucheuse CLC

Ce chapitre présente le comportement antiadhésif des revêtements d'esters de phosphate appliqués sur le papier avec la coucheuse de laboratoire CLC. Celle-ci est un équipement de couchage complètement automatique qui nous a permis d'appliquer des couches très minces et uniformes d'esters de phosphate à la surface du papier. Nous avons analysé l'influence de différents paramètres sur les propriétés antiadhésives, tels que : le type et le grammage d'ester de phosphate, le type de papier support, l'utilisation d'un agent de liaison, la température et la durée du traitement thermique. La résistance au pelage et l'adhésion résiduelle ont été évaluées avec les méthodes d'essais FINAT FTM 10 et FTM 11 respectivement. À cette fin, nous avons choisi le ruban adhésif standard Tesa 7475 à base acrylique et support en PVC. Ces analyses sont également complétées par d'autres mesures, comme la distribution d'ester de phosphate à la surface du papier, la rugosité et l'énergie libre de surface.

### 6.1 Couchage d'esters de phosphate sur le papier Kraft calandré

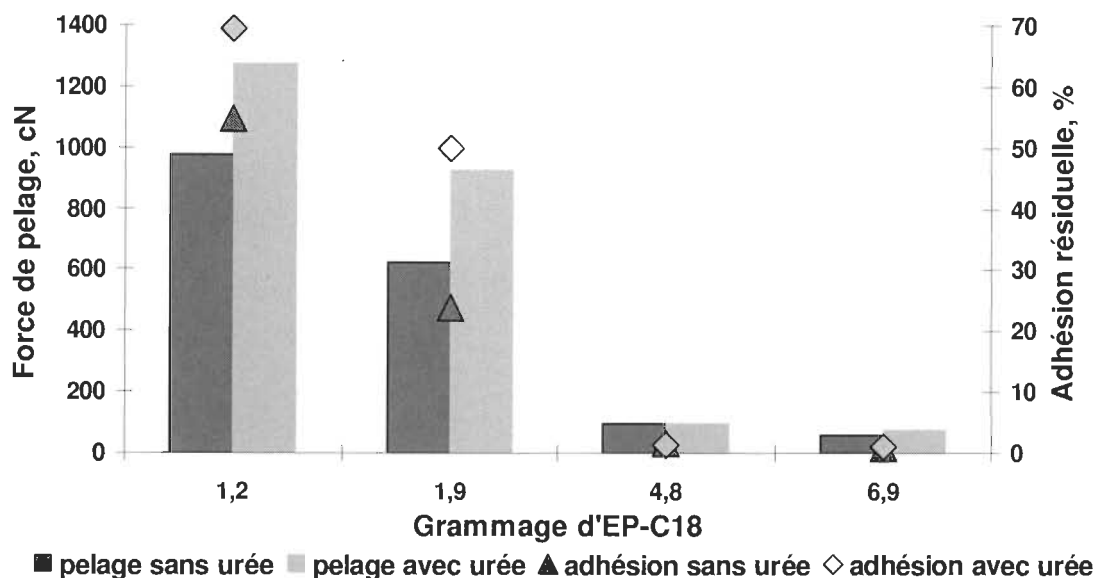
Les résultats du chapitre précédent montrent clairement qu'il est impossible d'évaluer correctement les propriétés antiadhésives des esters de phosphate sans :

- ***Appliquer un grammage approprié.*** L'excès d'ester de phosphate à la surface est inacceptable dans la mesure où il migre vers l'adhésif PSA et réduit une grande partie de son pouvoir collant. En même temps, l'idée d'application d'une monocouche est utopique parce qu'elle est impossible à mettre en pratique par les techniques de couchage actuelles. Toutefois, chaque type de papier a une certaine capacité d'absorption qui fait qu'une quantité d'ester de phosphate pénètre toujours dans la structure au moment du traitement thermique. Ainsi, nous pouvons obtenir une surface complètement couverte tout en ayant une épaisseur de couche moindre si l'excès d'ester de phosphate appliqué à la surface est comparable à la quantité absorbée par la structure du papier.

- *Utiliser un agent de liaison.* Les interactions chimiques ester de phosphate/surface du papier sont limitées peu importe la température et la durée du traitement thermique effectué. Nous avons décidé d'utiliser l'urée comme agent de liaison afin de permettre le greffage du groupement phosphate et donc de l'ester de phosphate sur la cellulose. Le mécanisme de réaction de la cellulose avec le phosphate en présence de l'urée n'est pas encore élucidé mais chose certaine il conduit finalement à la création de liaisons P-O-C [138]. Normalement, la vitesse de la réaction augmente lorsque la température du milieu dépasse le point de fusion de l'urée qui est situé à 135°C.

### 6.1.1 Effet du poids de la couche sur le comportement au décollement

Dans un premier temps, nous avons évalué la résistance au pelage et l'adhésion résiduelle du papier Kraft après avoir appliqué à sa surface plusieurs grammages d'EP-C18. Tel que présenté à la figure 6.1, le poids de la couche d'ester de phosphate influence fortement le comportement au décollement. Un grammage plus élevé que 5 g/m<sup>2</sup> provoque le décollement très facile du ruban adhésif (la force de pelage est faible) mais entraîne également une forte contamination de l'adhésif puisque son pouvoir collant est supprimé (l'adhésion résiduelle est presque nulle). Pour un grammage en-dessous de 2 g/m<sup>2</sup> la résistance au pelage augmente significativement, néanmoins la contamination est moins sévère car le ruban Tesa 7475 garde une bonne partie de l'adhésion initiale. La surface du papier Kraft couché n'est pas arrachée lors du pelage tant que le grammage d'ester de phosphate est supérieur à 1 g/m<sup>2</sup>. Toutes ces remarques demeurent toujours valables lors de l'ajout de l'urée, sauf que dans ce cas la résistance au pelage et l'adhésion résiduelle sont beaucoup plus grandes lorsque le grammage d'ester de phosphate est petit. Ces changements du comportement au décollement démontrent l'existence d'une réaction chimique qui se produit entre l'EP-C18 et la cellulose en présence de l'urée. Pourtant, ce n'est pas la réaction anticipée car la force de pelage du ruban adhésif Tesa 7475 du papier Kraft couché augmente au lieu de diminuer. Le côté positif de cette réaction est que l'ester de phosphate est mieux ancré à la surface du papier et donc il y a moins de contamination de l'adhésif PSA. Cela permet au ruban adhésif Tesa 7475 de garder une plus grande partie de son pouvoir collant.

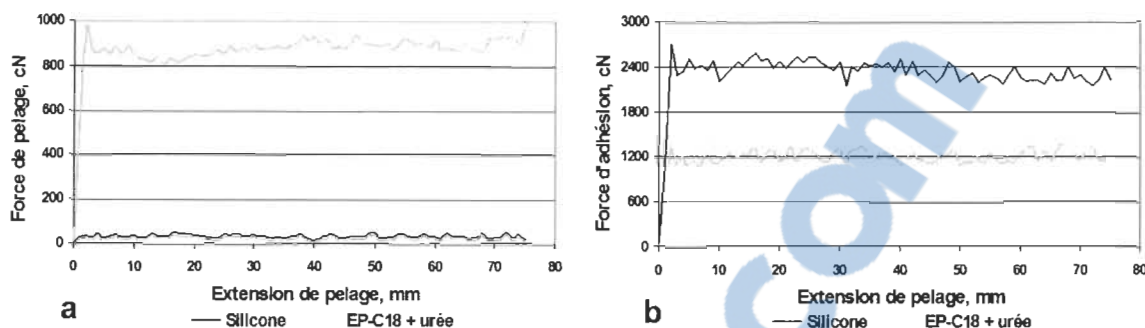


**Figure 6.1** Influence du poids de la couche d'EP-C18 sur le comportement au décollement

*Remarque :* Le papier Kraft calandré a été couché et soumis à un traitement thermique dans le four, pendant 1 heure à 140°C. L'urée est ajoutée de façon équimolaire à la quantité d'ester de phosphate.

Nous avons décidé de comparer le comportement au décollement du papier siliconé (référence) et du papier Kraft couché avec EP-C18 en présence de l'urée (échantillon) afin d'évaluer l'écart qui les sépare. Comme on peut voir à la figure 6.2 le décollement du ruban adhésif Tesa 7475 du papier siliconé nous indique une force de pelage qui est au moins d'un ordre de grandeur plus faible que la force enregistrée lors du décollement du ruban Tesa 7475 du papier couché avec EP-C18. De plus, la force d'adhésion du ruban Tesa 7475 sur une plaque en acier inoxydable est deux fois plus grande après que le ruban a été en contact avec la couche de silicone qu'avec la couche d'EP-C18.

En conclusion, le comportement au décollement est optimal lorsque le poids de la couche d'EP-C18 appliquée sur le papier Kraft est compris entre 1 et 3 g/m<sup>2</sup>. La surface du papier reste intacte et le ruban adhésif garde une fraction importante de son pouvoir collant après le pelage. C'est dans cet intervalle de grammages que nous allons faire les essais suivants.



**Figure 6.2 Comportement au décollement du papier siliconé et du papier couché avec EP-C18 : a - pelage du ruban adhésif Tesa 7475 ; b - adhésion du ruban Tesa 7475 sur l'acier**

*Remarque :* Le papier Kraft calandré a été couché et soumis à un traitement thermique dans le four, pendant 1 heure à 140°C. Le poids de la couche d'EP-C18 est de 1,9 g/m<sup>2</sup>. L'urée est ajoutée de façon équimolaire à la quantité d'ester de phosphate.

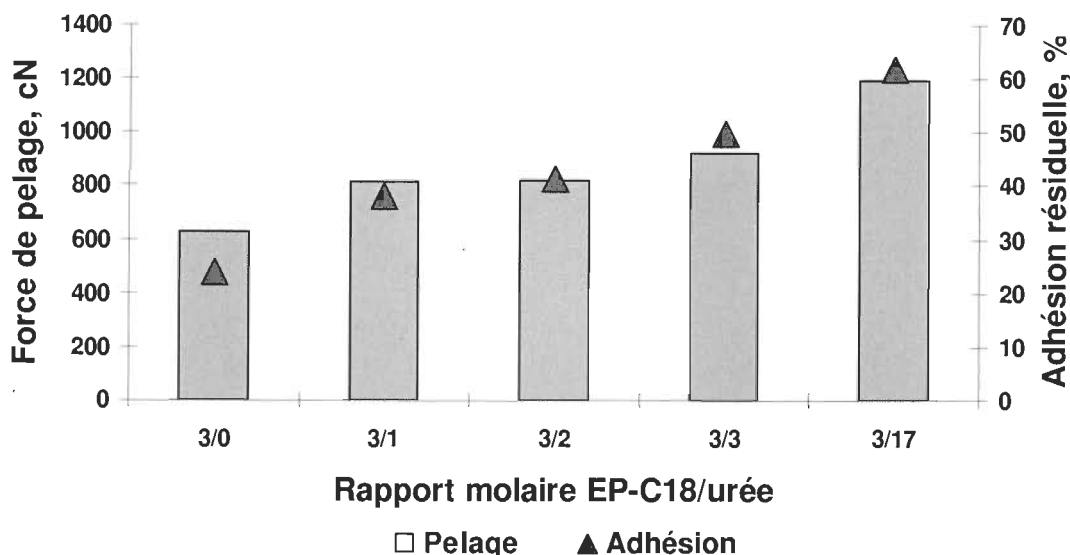
### 6.1.2 Effet de l'urée sur le comportement au décollement

Compte tenu que l'urée semble être en mesure de faire réagir l'ester de phosphate avec la cellulose, nous avons pris la décision d'étudier l'impact de différents paramètres tels que la quantité d'urée, la température et la durée du traitement thermique sur cette réaction de phosphorylation via le comportement au décollement.

#### 6.1.2.1 Rapport molaire EP-C18/urée

Comme indiqué à la figure 6.3, la plus petite quantité d'urée ajoutée à la dispersion d'EP-C18 entraîne une augmentation considérable de la résistance au pelage et de l'adhésion résiduelle subséquente. Cette augmentation se poursuit également au fur et à mesure que la fraction d'urée devient plus grande. Les valeurs de la force de pelage et de l'adhésion résiduelle sont doublées en présence d'un large excès d'urée (rapport molaire EP-C18/urée de 3/17), signe de l'accroissement du taux de la réaction chimique. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui montre un rendement élevé pour la réaction de phosphorylation de la cellulose lorsque l'urée est présente en excès dans le milieu réactionnel [138].





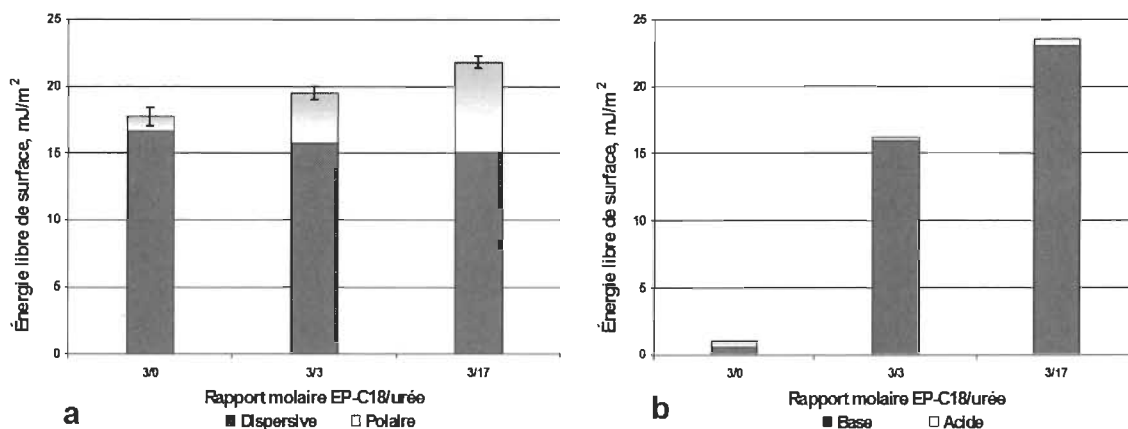
**Figure 6.3 Influence de la quantité d'urée sur le comportement au décollement**

*Remarque :* Le papier Kraft calandré a été couché et soumis à un traitement thermique dans le four, pendant 1 heure à 140°C. Le poids de la couche d'EP-C18 est de 1,9 g/m<sup>2</sup>.

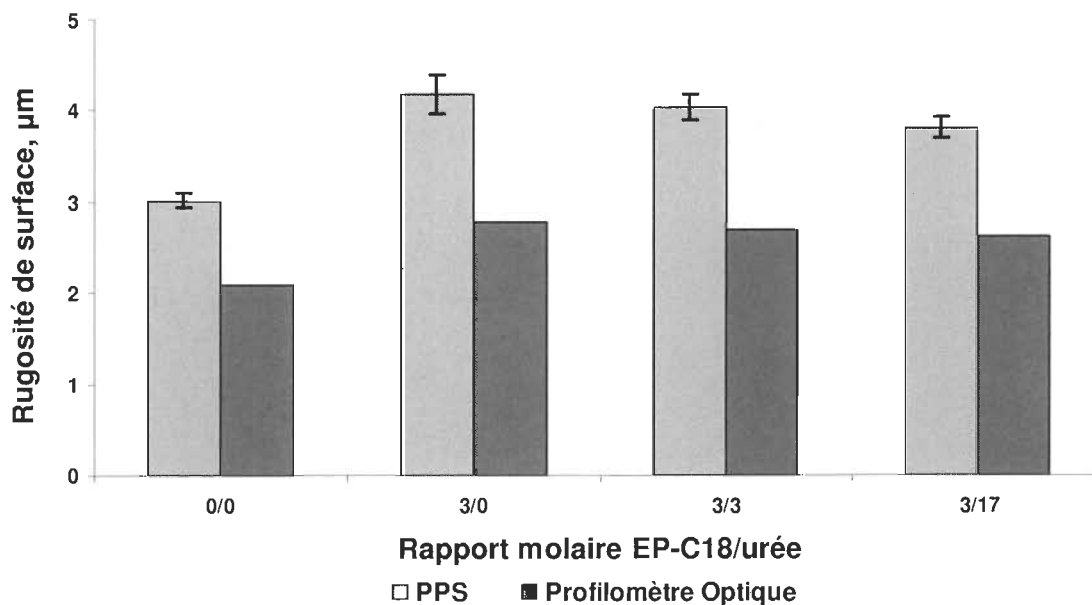
Évidemment, la croissance de la résistance au pelage représente le plus grand inconvénient de l'utilisation de l'urée comme agent de liaison. L'adhérence supérieure du ruban Tesa 7475 aux surfaces qui contiennent de l'urée peut être simplement expliquée par l'évolution de l'énergie libre de surface (voir la figure 6.4). L'ajout d'un composé chimique polaire comme l'urée, à l'EP-C18, augmente l'énergie libre de surface et surtout sa composante polaire qui permet la mise en place des interactions plus fortes que celles de nature dispersive. La présence de l'urée est davantage démontrée par le caractère basique de la surface qui augmente en même temps avec la quantité d'urée ajoutée. Pour cette raison, nous avons limité la quantité d'urée pour la plupart des essais réalisés à un rapport molaire EP-C18/urée de 3/3.

La rugosité de surface contribue également à la résistance au pelage par le mécanisme d'interblocage mécanique. Tel que présenté à la figure 6.5, il n'y a pas de variation nette de la rugosité de surface du papier Kraft couché quel que soit le rapport molaire EP-C18/urée utilisé. Cela prouve une fois de plus que l'urée est le principal responsable de la croissance de la résistance au pelage. Néanmoins, il faut noter que la surface du papier

Kraft calandré (notée « 0/0 » à la figure 6.5) subit d'importants changements topographiques lors du couchage puisque sa rugosité augmente significativement. Les fibres celluliques localisées à la surface du papier sont contraintes davantage après l'étape de calandrage. Lorsque l'eau contenue dans la sauce de couchage touche le papier, les fibres sont partiellement libérées et quittent leur plan initial. Le traitement thermique qui suit ne fait que « figer » la nouvelle structure qui montrera sûrement une rugosité accrue.



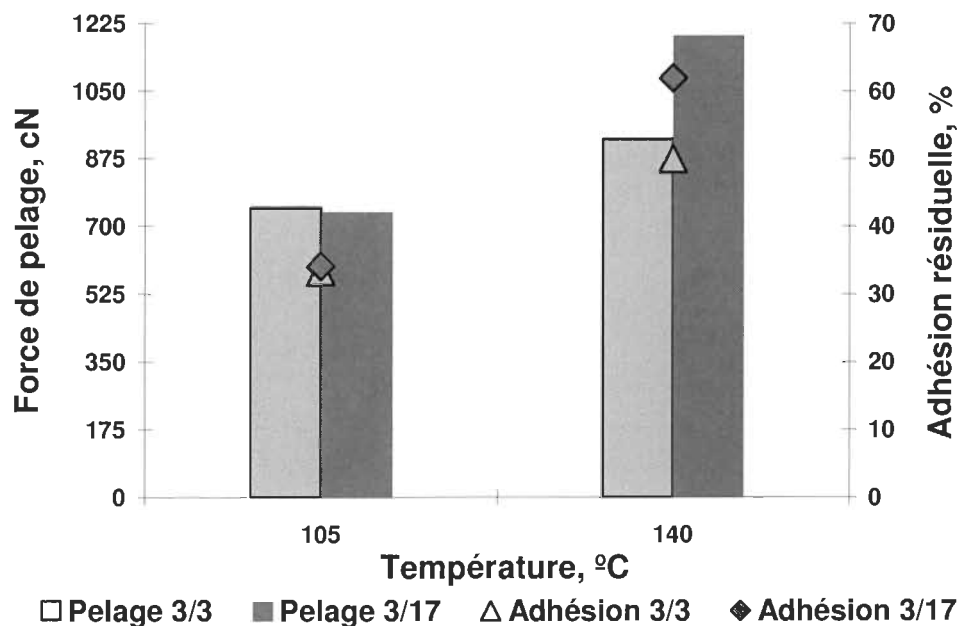
**Figure 6.4** Influence de la quantité d'urée sur l'énergie libre de surface. Répartition des composantes : a - dispersive et polaire ; b - acide et base



**Figure 6.5** Influence de la quantité d'urée sur la rugosité de surface

### 6.1.2.2 Température du traitement thermique

Le papier Kraft couché avec l'EP-C18 en présence de l'urée a été soumis à un traitement thermique à deux températures différentes qui dépassent normalement le point d'ébullition de l'eau afin d'assurer un séchage à grande vitesse de la couche d'ester de phosphate. Les deux températures choisies ont un impact différent sur l'état d'agrégation de l'urée. À 105°C l'urée reste solide tandis qu'à 140°C elle fond. Selon Nuessle *et al.* [138] la vitesse de la réaction de phosphorylation augmente considérablement si l'urée est fondue car celle-ci agit comme solvant pour les composés phosphorylés. Le comportement au décollement montré à la figure 6.6 révèle exactement cette situation. La résistance au pelage et l'adhésion résiduelle accroissent lorsque le traitement thermique est effectué à 140°C. En outre, il semble qu'à 105°C, la réaction est tellement lente que même si l'on ajoute un excès d'urée, le comportement au décollement ne change guère. Dans ces conditions, le traitement thermique effectué à 140°C s'avère le meilleur choix malgré le risque élevé de dégrader la surface du papier à cette température.

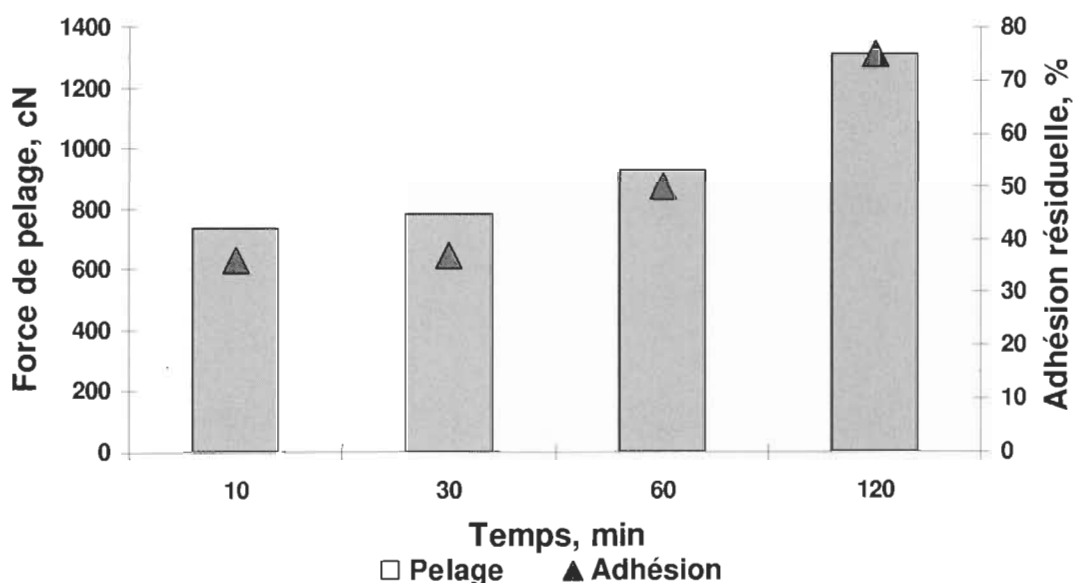


**Figure 6.6** Influence de la température sur le comportement au décollement

*Remarque :* Le papier Kraft calandré a été couché et soumis à un traitement thermique dans le four, pendant 1 heure. Le poids de la couche d'EP-C18 est de 1,9 g/m<sup>2</sup>.

### 6.1.2.3 Durée du traitement thermique

La durée du traitement thermique comme la température a un impact significatif sur les interactions chimiques ester de phosphate/cellulose en présence de l'urée et ainsi sur le comportement au décollement. Tel que présenté à la figure 6.7, la phosphorylation est caractérisée par une forte inertie car la résistance au pelage et l'adhésion résiduelle restent pratiquement inchangées 30 minutes après le début de la réaction. Des changements importants au niveau du comportement au décollement se produisent lorsque la durée du traitement thermique est prolongée à plus d'une heure. Cependant, la surface du papier Kraft commence à noircir lors d'un contact prolongé avec l'ester de phosphate acide à 140°C. Pour cette raison, nous avons décidé de limiter la durée du traitement thermique à 1 heure maximum au cours des essais suivants.

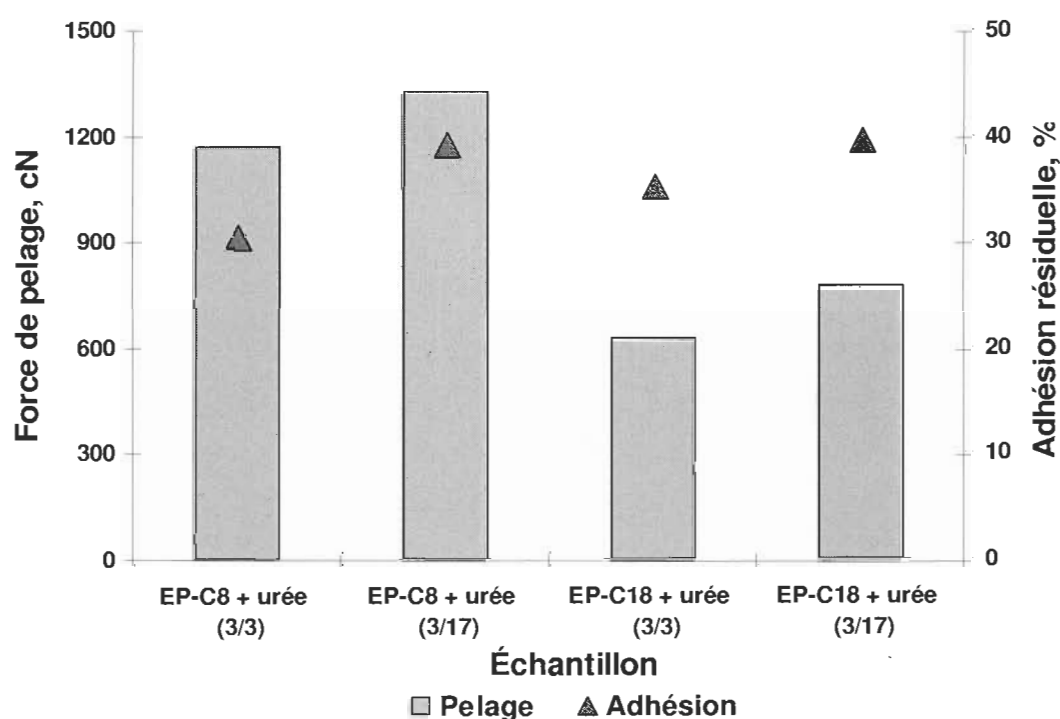


**Figure 6.7** Influence de la durée du traitement thermique sur le comportement au décollement

*Remarque :* Le papier Kraft calandré a été couché et soumis à un traitement thermique à 140°C dans le four. Le poids de la couche d'EP-C18 est de 1,9 g/m<sup>2</sup>. L'urée est ajoutée de façon équimolaire à la quantité d'ester de phosphate.

### 6.1.3 Effet du type d'ester de phosphate sur le comportement au décollement

L'urée augmente la viscosité de l'émulsion d'EP-C8, permettant l'application de celui-ci par couchage, directement sur du papier Kraft. Malgré cela, la plupart de l'EP-C8 continue à pénétrer dans la structure du papier Kraft pendant le traitement thermique ce qui rend impossible les essais au pelage. Afin de comparer le comportement au décollement d'EP-C8 et de l'EP-C18, nous avons appliqué en premier une précouche barrière d'APV à la surface du papier Kraft et puis la couche d'ester de phosphate synthétisé. Les résultats de ces essais sont présentés à la figure 6.8.



**Figure 6.8** Comportement au décollement. Comparaison EP-C8 vs. EP-C18

*Remarque :* Le papier Kraft calandré a été précouché avec l'APV et puis avec l'ester de phosphate. L'ensemble a été soumis à un traitement thermique dans le four, pendant 1 heure à 140°C. Le poids de la couche d'ester de phosphate est d'environ 1,2 g/m<sup>2</sup>.

Dans l'ensemble, l'EP-C18 montre un meilleur comportement au décollement que l'EP-C8 car le ruban adhésif Tesa 7475 est pelé plus facilement tandis que le pouvoir collant

est pratiquement le même dans les deux cas. Évidemment, ces résultats reflètent l'incidence de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés antiadhésives. L'EP-C18 qui a deux fois plus d'atomes de carbone que l'EP-C8 limite davantage les interactions polaires avec l'adhésif et donc affiche un caractère antiadhésif plus prononcé. Il faut se rappeler qu'on cherche toujours, comme c'est le cas du silicone, à avoir une résistance au pelage aussi faible que quelques dizaines de centinewtons (voir la figure 6.2a) et une adhésion résiduelle aussi proche que possible de 100%. Nous remarquons aussi des différences au niveau du comportement au décollement de l'EP-C18 couché directement sur le papier Kraft et de l'EP-C18 couché sur le papier Kraft précouché avec l'APV. Pour un grammage comparable d'EP-C18, il est plus difficile de séparer le ruban Tesa 7475 du support Papier/EP-C18 que du Papier/APV/EP-C18. Par contre, l'adhésif PSA garde une fraction plus importante de son pouvoir collant après avoir été en contact avec l'ensemble Papier/EP-C18 qu'avec l'ensemble Papier/APV/EP-C18. Comme prévu, la couche barrière d'APV garde l'ester de phosphate en surface, ce qui fait que la quantité minimale nécessaire pour une couverture complète diminue également. Apparemment, l'EP-C18 est présent dans un léger excès à la surface du papier Kraft précouché avec l'APV, même si le poids de la couche est aussi faible que  $1,2 \text{ g/m}^2$ , d'où le pelage plus facile et la contamination supplémentaire.

#### 6.1.4 Recyclabilité du papier Kraft couché

Les feuilles du papier Kraft couché restantes après les analyses ont été classées en fonction du type d'ester de phosphate utilisé et selon la présence de la précouche d'APV afin d'évaluer leur potentiel de recyclage. Les résultats des étapes de trituration et de tamisage sont présentés au tableau 6.1. Comme nous pouvons l'observer, le papier Kraft demeure complètement repulpable quel que soit le type d'ester de phosphate appliqué, les conditions de traitement de la couche, la présence d'autres composés chimiques comme l'urée ou l'alcool polyvinylique. Un très faible pourcentage de refus a été enregistré lorsque le papier Kraft a été précouché avec l'APV mais ceci est dû au fait que le polymère est difficile à solubiliser une fois séché.

**Tableau 6.1 Repulpabilité du papier Kraft couché avec esters de phosphate**

| <b>Échantillon</b>                   | <i>EP-C8</i> | <i>EP-C18</i> | <i>EP-C8 / APV</i> | <i>EP-C18 / APV</i> |
|--------------------------------------|--------------|---------------|--------------------|---------------------|
| <b>Quantité du papier (g)</b>        | 23,67        | 18,07         | 23,37              | 23,80               |
| <b>Tamisat du classage (g)</b>       | 23,67        | 18,07         | 22,72              | 23,66               |
| <b>Refus du classage (g)</b>         | 00,00        | 00,00         | 0,65               | 0,14                |
| <b>Rendement de récupération (%)</b> | 100          | 100           | 97,2               | 99,1                |

Les formettes réalisées avec les fibres récupérées indiquent dans tous les cas un compte des saletés beaucoup inférieur à la limite imposée par la norme d'analyse utilisée [122]. De plus, la surface des équipements, comme le tamiseur et le désintégrateur, reste propre après les essais. En conclusion, le papier Kraft couché avec des esters de phosphate peut être jugé parfaitement recyclable. Ces résultats sont tout à fait normaux puisque, contrairement au silicone qui est un polymère réticulé, les esters de phosphate sont de petites molécules qui même si elles réagissaient chimiquement avec la cellulose ne seraient pas en mesure d'empêcher la désintégration du papier Kraft. Il convient de noter que cette étude concerne seulement la possibilité de réutiliser les fibres cellulosiques. Nous considérons que l'effet des esters de phosphate sur la qualité de l'eau blanche constitue une question tout à fait différente de ce sujet de recherche et c'est la raison pour laquelle nous ne l'avons pas abordée.

## **6.2 Couchage d'esters de phosphate sur le papier commercial**

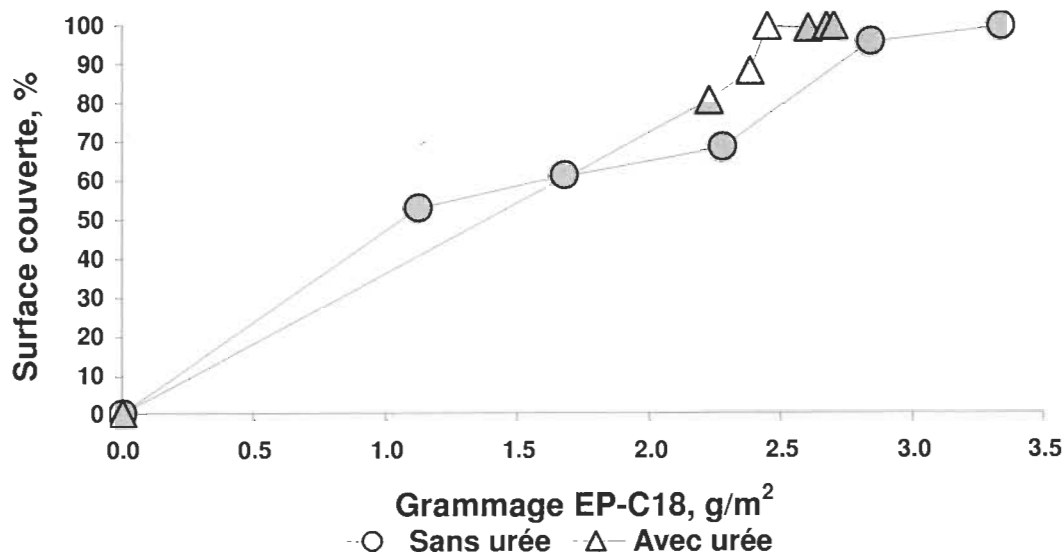
Nous avons également étudié le comportement au décollement des esters de phosphate appliqués sur une surface non fibreuse, lisse et rigide. À cet égard, nous avons utilisé comme substrat pour couchage un papier commercial, couché léger contenant du kaolin. Le couchage contient aussi de l'amidon comme liant. Les esters de phosphate synthétisés sont appliqués directement sur cette couche. Deux séries d'essais ont été réalisées, une



première sans ajout d'urée et une autre dans laquelle l'urée est en mélange équimolaire avec l'ester de phosphate. Le traitement thermique qui suit l'étape de couchage est effectué au four pendant 1 heure à 140°C. La fonction hydroxyle de l'aluminosilicate hydraté et de l'amidon est en quelque sorte l'équivalent de l'hydroxyle cellulosique, celle-ci assurant au moins théoriquement, les fondements pour une éventuelle réaction d'estérification entre l'ester de phosphate et la couche.

### 6.2.1 Capacité de couverture de la surface

Plusieurs grammages d'esters de phosphate ont été couchés sur le papier commercial afin de déterminer le poids minimal auquel la couche appliquée couvre complètement la surface. Les résultats de l'analyse d'image des surfaces exposées à la solution aqueuse d'iodure de potassium iodée sont présentés à la figure 6.9. Selon le test colorimétrique, il faut environ 3,3 g/m<sup>2</sup> d'EP-C18 pour le recouvrement complet de la surface du papier commercial. Lorsqu'on ajoute de l'urée, cette quantité diminue jusqu'à 2,4 g/m<sup>2</sup> en raison des changements du comportement viscoélastique de la dispersion aqueuse d'EP-C18. Tel que montré au chapitre 4, l'urée diminue la viscosité et la prédominance élastique de la dispersion d'EP-C18 ce qui la rend plus malléable et donc plus facile à l'étaler sur la surface.

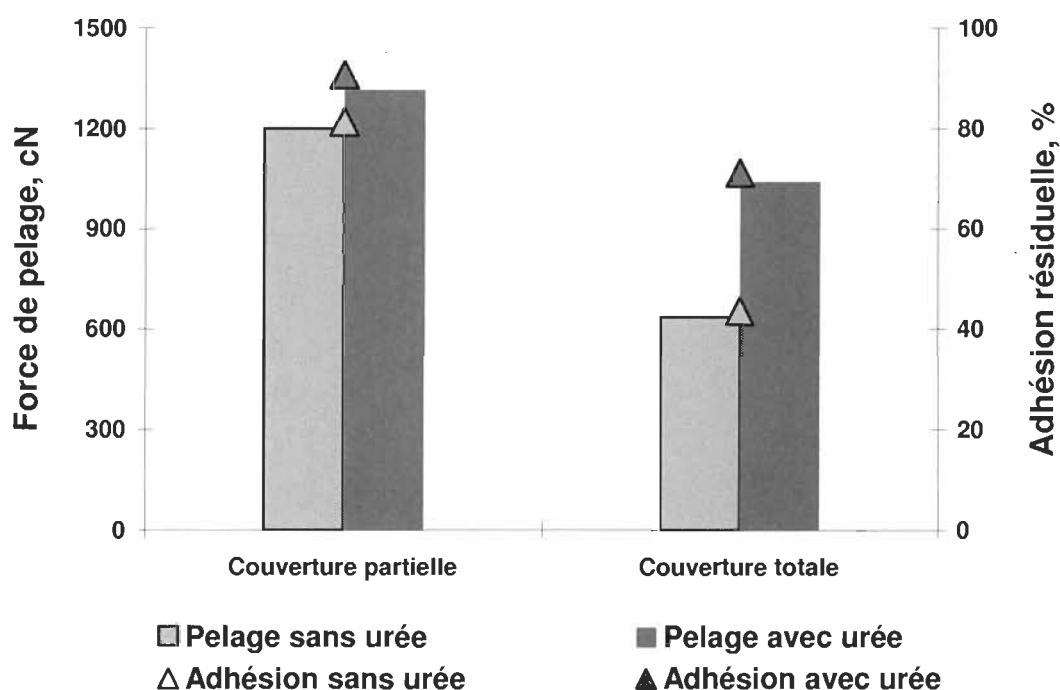


**Figure 6.9** Influence du grammage d'EP-C18 sur la capacité de recouvrement du papier commercial

## 6.2.2 Comportement au décollement

Le test colorimétrique nous a permis de sélectionner deux catégories d'échantillons pour l'analyse du comportement au décollement :

- Le papier commercial recouvert en proportion de 70-80% avec l'EP-C18, indiqué comme « Couverture partielle » à la figure 6.10.
- Le papier commercial recouvert avec l'EP-C18 dans une proportion supérieure à 99%, indiqué comme « Couverture totale » à la figure 6.10.



**Figure 6.10 Comportement au décollement du papier commercial couché avec l'EP-C18**

Il est toujours plus difficile de réaliser le pelage du ruban adhésif Tesa 7475 à partir d'une surface partiellement couverte que d'une surface complètement couverte avec l'EP-C18. Cependant, l'adhésif Tesa 7475 garde en majeure partie son pouvoir collant lorsque la quantité d'EP-C18 présente à la surface du papier est minimale, indice qu'on limite le transfert de masse dans ce cas. Comme indiqué ci-dessus lors de l'application des esters de phosphate sur le papier Kraft, l'ajout de l'urée dans la dispersion de couchage ne fait qu'amplifier la force de pelage et l'adhésion résiduelle. Cela signifie que les esters de

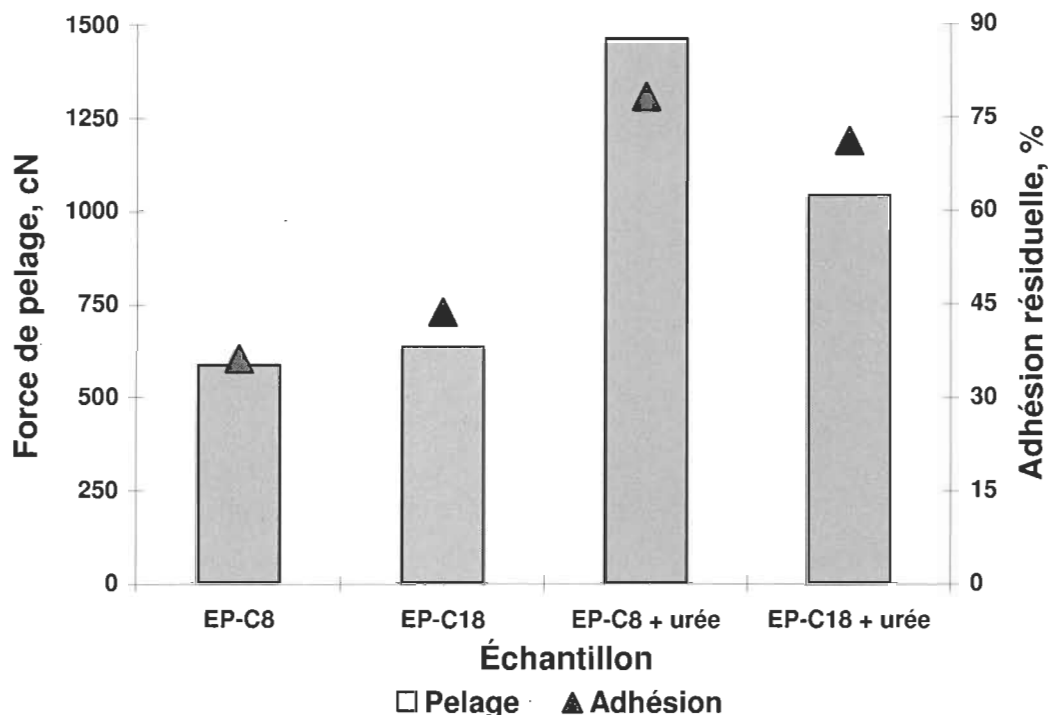
phosphate en présence de l'urée réagissent chimiquement de la même façon quelle que soit la surface de couchage, soit la cellulose, l'APV ou le kaolin.

Les valeurs très élevées d'adhésion résiduelle obtenues avec le ruban Tesa 7475 pelé du papier commercial couché avec l'EP-C18 sans urée sont surprenantes. Apparemment, l'ester de phosphate développe des interactions plus fortes avec la surface du papier commercial qu'avec la surface du papier Kraft. Ces interactions assurent un bon ancrage de la couche d'ester de phosphate d'où un moindre transfert et donc une adhésion résiduelle élevée. Néanmoins, l'orientation des molécules d'ester de phosphate est aussi favorable aux interactions avec l'adhésif PSA car la résistance au pelage augmente également.

### 6.2.3 Comparaison EP-C8 - EP-C18

Des essais de couchage de l'EP-C8 sur le papier commercial ont été réalisés en parallèle avec l'application de l'EP-C18. Nous avons remarqué une très grande résistance au pelage du papier commercial couchés avec l'EP-C8 en présence de l'urée. En fait, dans ce cas, le pelage du ruban adhésif Tesa 7475 est si difficile que le plus souvent, la surface des échantillons testés finit par être arrachée. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas mentionné jusqu'ici les essais de couchage de l'EP-C8 sur le papier commercial. Toutefois, afin de comparer le comportement au décollement de l'EP-C8 et de l'EP-C18, nous avons décidé de sélectionner parmi les échantillons qui montrent une surface complètement recouverte d'ester de phosphate, ceux qui parviennent de plus à passer le test de pelage. Les résultats enregistrés sont présentés à la figure 6.11. Il n'y a pas de différences significatives entre le comportement au décollement du papier commercial couché avec l'EP-C8 et l'EP-C18. Le ruban adhésif Tesa 7475 est relativement facile à peler peu importe l'ester de phosphate présent à la surface. Pourtant, l'adhésif est assez contaminé puisque après ce contact, le ruban possède moins de la moitié du pouvoir collant initial. Tel que remarqué dans de nombreux essais précédents, l'ajout de l'urée change complètement le comportement au décollement, c'est-à-dire que la résistance au pelage et l'adhésion résiduelle montent en flèche. En effet, la force de pelage de l'échantillon couché avec le mélange d'EP-C8 et d'urée est si grande que toute valeur supérieure

provoquerait certainement l'arrachage de la surface ou même la délamination de l'échantillon. Ces valeurs mesurées en présence de l'urée nous indiquent une plus grande réactivité de l'EP-C8 que de l'EP-C18 avec la surface du papier commercial.

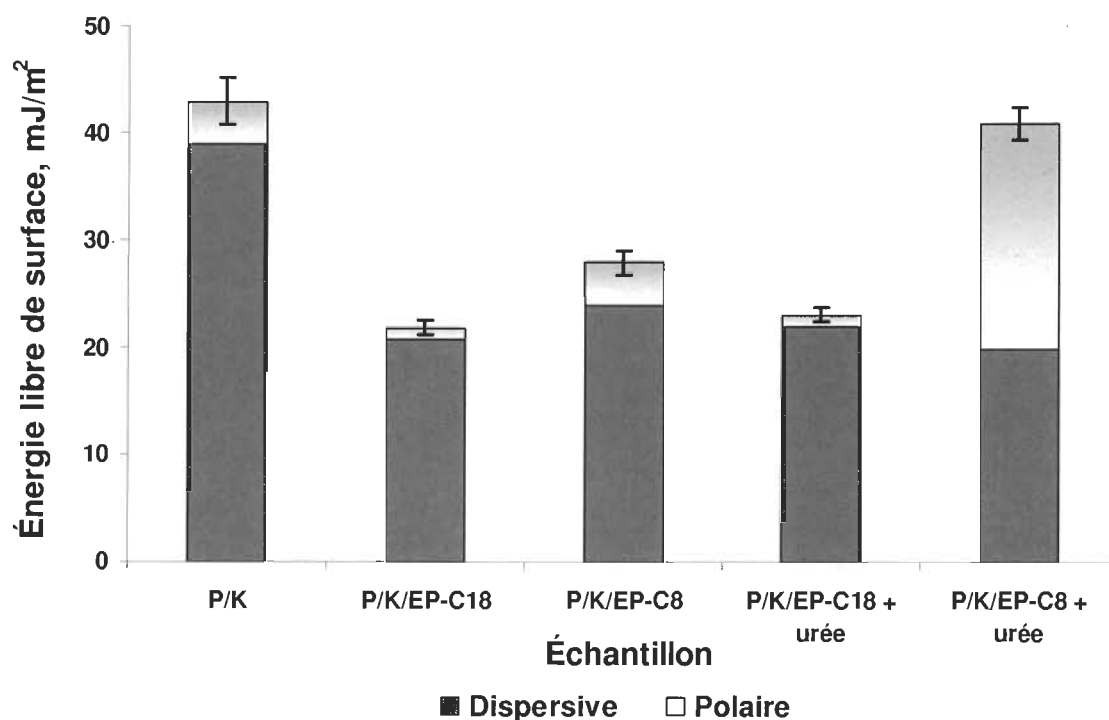


**Figure 6.11** Comportement au décollement du papier commercial couché. Comparaison EP-C8 vs. EP-C18

#### 6.2.4 Énergie libre de surface

L'énergie libre de la surface du papier commercial (P/K) tel que du papier Kraft dépasse de loin la valeur de  $40 \text{ mJ/m}^2$ . Bien entendu, cette valeur est trop grande pour qu'une surface puisse présenter des propriétés antiadhésives de sorte qu'un adhésif PSA soit pelé facilement. L'enduction du papier commercial avec les esters de phosphate diminue l'énergie libre de surface bien en-dessous du seuil de  $30 \text{ mJ/m}^2$  (voir la figure 6.12) ce qui nous permet d'effectuer l'essai de pelage avec des adhésifs PSA comme le ruban Tesa 7475. La seule exception est le papier commercial couché avec le mélange équimolaire d'EP-C8 et d'urée. Dans ce cas, non seulement l'énergie libre ne baisse presque pas, mais de plus, la composante polaire est très grande. Cela peut expliquer pourquoi le ruban Tesa 7475 adhère si fortement à cette surface et donc la valeur très élevée enregistrée

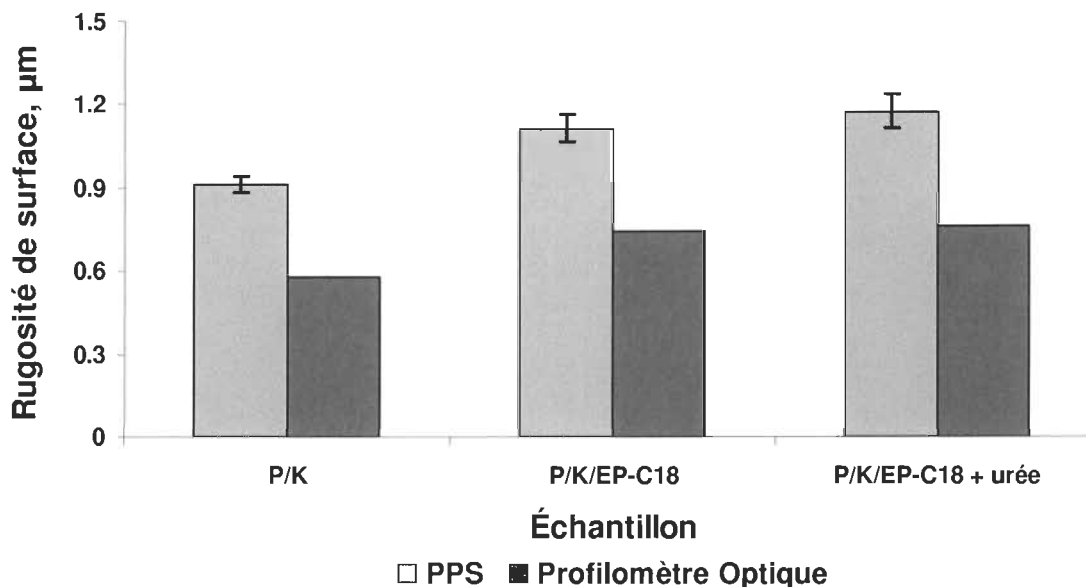
pour la force de pelage. Il y a une grande différence entre l'énergie libre de surface du papier commercial couché avec le mélange d'EP-C8+urée et d'EP-C18+urée. Apparemment, l'ester de phosphate à courte chaîne alkyle n'est pas capable d'empêcher l'urée d'exposer sa polarité à la surface comme le fait l'ester de phosphate à longue chaîne alkyle.



**Figure 6.12** Modification de l'énergie libre de surface du papier commercial par couchage d'esters de phosphate

Un autre aspect intéressant est que la surface couverte avec l'EP-C8 montre une énergie libre qui s'approche de celle calculée pour la surface couverte avec l'EP-C18. Cela signifie que les mesures de l'angle de contact ne sont pas influencées par le caractère tensioactif de l'ester de phosphate comme nous l'avons constaté lors de l'analyse du papier Kraft couché avec l'EP-C8. Contrairement au papier Kraft, la surface du papier commercial semble mieux interagir avec l'EP-C8 d'où un meilleur ancrage de la couche d'ester. En outre, l'énergie libre du papier commercial couché avec l'EP-C18 est plus proche de la réalité car sa valeur dépasse le seuil de 20 mJ/m<sup>2</sup>. L'explication se trouve dans les mesures de rugosité de surface. La rugosité du papier commercial est environ 4 fois plus petite que celle du papier Kraft calandré et ce rapport se maintient même après l'application des

esters de phosphate sur la surface (voir les figures 6.5 et 6.13). Une rugosité plus petite engendre une mesure plus juste de l'angle de contact et donc le calcul plus exact de l'énergie libre de surface.



**Figure 6.13** Modification de la rugosité de surface du papier commercial par couchage d'EP-C18

### 6.3 Couchage de l'alcool gras sur le papier Kraft

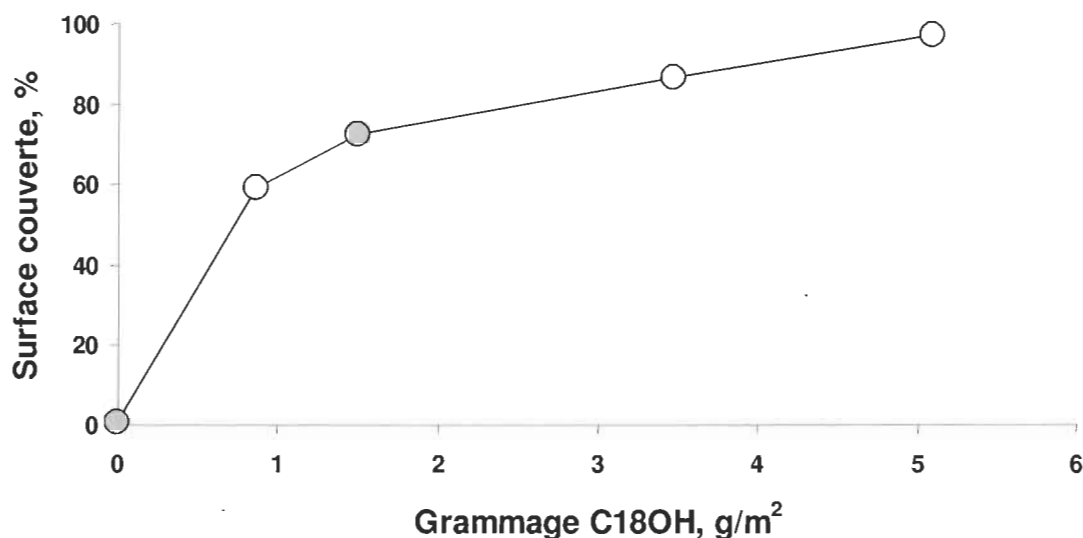
Tous les essais réalisés jusqu'à présent montrent que l'ester de phosphate réagit avec la surface du papier en présence d'urée, mais le mécanisme de la réaction reste inconnu. Afin d'élucider ce problème, nous avons mené une autre étude dont les premiers résultats ont été déjà publiés [139]. Dans cette étude, les fibres Kraft ont été traitées avec les deux esters de phosphate synthétisés en présence et en absence de l'urée. Après la réaction, les fibres ont été bien lavées pour éliminer tout composé non réagi et analysées par différentes techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie IRTF-ATF, la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  de solide et la spectroscopie XPS. En absence de l'urée, les fibres celluliques subissent une dégradation sévère mais il n'y a aucun signe qui démontre la réaction avec les esters de phosphate. Par contre, les fibres Kraft sont chimiquement modifiées en présence de l'urée mais les spectres confirment seulement le greffage du groupement phosphate. Les résultats de l'étude montrent également un rendement de réaction

supérieur lorsque la phosphorylation est faite avec l'EP-C8. Cela signifie que l'ester de phosphate est clivé en phosphate et en chaîne alkyle avant que la réaction d'estérification se produise. Si tel est le cas, le mélange d'ester de phosphate et d'urée crée à la surface du papier deux couches différentes : une première couche de phosphate lié par des liaisons covalentes à la surface du papier et éventuellement par dessus, une deuxième couche non liée et plus hétérogène, composé principalement du résidu alkyle. Une telle répartition des couches nous aide à comprendre les résultats du comportement au pelage lors de l'utilisation de l'urée. Les valeurs très élevées obtenues pour la résistance au pelage suggèrent que l'adhésif PSA entre plutôt en contact avec la couche phosphorylée polaire. Cette situation est fort probable seulement si la chaîne alkyle formée par le clivage de l'ester de phosphate quitte la surface en pénétrant la structure du papier. Une faible quantité de ce résidu disponible à la surface est équivalente à une résistance au pelage élevée et à une adhésion résiduelle aussi élevée car la surface du ruban adhésif après pelage est plus propre.

Afin de démontrer que le résidu alkyle pénètre mieux le papier que l'ester de phosphate, nous avons couché le papier Kraft calandré avec l'alcool gras homologue. Le clivage de l'ester de phosphate en présence de l'urée se produit le plus probablement au niveau de la liaison P-O-C ce qui conduit au phosphate et à l'alcool gras - c'est-à-dire le résidu alkyle. Nous avons choisi de couler le 1-octadecanol (C18-OH) puisqu'il est le réactif utilisé dans la synthèse de l'EP-C18. Plusieurs grammages d'alcool gras ont été appliqués sur le papier Kraft et l'ensemble a été soumis à un traitement thermique au four, pendant 1 heure à 140°C. Le test colorimétrique réalisé du côté couché de la feuille montre que les fibres de cellulose sont toujours exposées au colorant même si le poids d'alcool gras appliqué est de 5 g/m<sup>2</sup>. Cependant, le colorant parvient moins à toucher les fibres situées au verso de la feuille (côté non couché). L'analyse d'image effectuée au verso de la feuille (voir la figure 6.14) nous indique qu'à partir de 5 g/m<sup>2</sup> l'alcool gras, une barrière complète au colorant aqueux est créée, et celui-ci est distribué plutôt dans la structure du papier Kraft qu'à sa surface. Ces observations sont également soutenues par les résultats des essais au pelage. Tous les échantillons de papier Kraft couché avec le 1-octadecanol sont complètement arrachés lors du pelage du ruban adhésif Tesa 7475, ce qui prouve



une fois de plus que l'alcool gras est plus enclin à pénétrer le papier que de former une couche à sa surface.



**Figure 6.14** Influence du grammage d'alcool gras sur la capacité de recouvrement du papier Kraft

## 6.4 Conclusions

La couche d'ester de phosphate ayant un poids compris entre 1 et 3 g/m<sup>2</sup> est suffisante pour couvrir entièrement la surface de la plupart des papiers testés, dont le papier Kraft, le papier Kraft précouché avec l'APV et le papier commercial. Le comportement au décollement est optimal dans cet intervalle de grammage car l'excès d'ester de phosphate à la surface est minimal. Ainsi, la surface du papier couché reste intacte après le pelage du ruban adhésif Tesa qui garde davantage une fraction importante de son pouvoir collant. Cependant, la force de pelage enregistrée des papiers couchés avec l'ester de phosphate est au moins d'un ordre de grandeur plus élevé que celle des papiers siliconés.

L'urée fait réagir chimiquement l'ester de phosphate avec la surface peu importe le type de papier utilisé. Le comportement au décollement change après l'ajout de l'urée dans la sauce de couchage, autrement dit la résistance au pelage et l'adhésion résiduelle augmentent. L'ampleur des changements est influencée par la quantité d'urée, la température et la durée du traitement thermique. La croissance de la résistance au pelage et de l'adhésion

résiduelle est plus importante lorsque la quantité d'urée, la température et la durée sont plus élevée. Généralement, l'EP-C18 donne un meilleur comportement au décollement que l'EP-C8 puisqu'il fournit un pelage plus facile pour une adhésion résiduelle comparable.

Une autre étude menée en parallèle confirme que les esters de phosphate réagissent avec les fibres cellulosiques en présence de l'urée mais les analyses démontrent seulement le greffage du groupement phosphate. Apparemment, l'urée produit le clivage de l'ester de phosphate en ion phosphate et en chaîne alkyle, probablement sous la forme d'un alcool gras, avant la réaction d'estérification. Ce dernier étant liquide à la température du traitement thermique, il pénètre dans la structure du papier et laisse la couche de phosphate greffé plus exposée à la surface. Il y a une forte interaction de l'adhésif PSA avec cette couche phosphorylée polaire, engendrant une résistance au pelage élevée. En même temps, il y a un transfert de masse moindre lors du pelage du ruban adhésif. Une surface adhésive moins contaminée conduit automatiquement à une adhésion résiduelle plus élevée.

L'analyse de la recyclabilité montre que le papier Kraft couché demeure complètement recyclable quel que soit le type d'ester de phosphate appliqué, les conditions de traitement de la couche et la présence d'autres composés chimiques comme l'urée ou l'alcool polyvinylique.

## Conclusions

Les papiers antiadhésifs sont des papiers produits en quantités importantes mais dont le taux de recyclage demeure toujours très faible. Le silicone qui sert généralement comme couche de revêtement antiadhésif empêche la désintégration adéquate du substrat fibreux et donc la récupération des fibres individualisées lors de la trituration. Une solution à ce problème pourrait être le remplacement du silicone par un autre agent de revêtement qui normalement garde la fonctionnalité et garantit la recyclabilité du produit. Cette étude propose l'utilisation des esters de phosphate comme nouveaux matériaux de revêtement antiadhésif.

Les monoesters de phosphate sont les principaux produits de la réaction d'estérification entre un alcool gras et l'anhydride phosphorique. La sélectivité et le rendement de la réaction dépendent de la longueur de la chaîne alkyle de l'alcool gras. Une purification du produit s'impose lorsqu'on utilise des alcools gras à courte chaîne alkyle, qui sont liquides à la température ambiante, comme c'est le cas de la synthèse de l'EP-C8. Le protocole de purification choisi comprend une suite de trois extractions liquide-liquide qui permet l'obtention d'une manière relativement facile des esters de phosphate avec une pureté acceptable.

Les esters de phosphate synthétisés sont des composés chimiques avec une bonne stabilité thermique. Ils sont facilement dispersés ou émulsifiés dans l'eau, dans laquelle ils engendrent une acidité assez grande, comparable à celle de l'acide phosphorique. La viscosité des systèmes dispersés des esters de phosphate dans l'eau accroît au fur et à mesure que la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'application d'un ester de phosphate liquide, à faible viscosité, sur la surface des papiers est problématique. Ainsi, l'EP-C8 pénètre très bien la structure du papier ce qui fait que l'enduction ressemble plutôt à un processus d'imprégnation que de couchage de la surface. Ce phénomène peut être limité si on utilise un épaississant, comme l'urée pour l'émulsion d'EP-C8, ou si le couchage de l'ester de phosphate est réalisé directement sur une précouche barrière d'APV ou de kaolin appliquée précédemment sur le papier.

Dans un premier temps nous avons appliqué sur le papier Kraft calandré une couche d'esters de phosphate en excès, d'environ  $10 \text{ g/m}^2$ , afin d'assurer une couverture complète et uniforme de la surface du papier. Les résultats montrent que les esters de phosphate synthétisés fournissent au papier des excellentes propriétés de barrière, comme la résistance à l'air, à l'eau et à la graisse. De plus, les esters de phosphate réduisent l'énergie libre de surface du papier Kraft, condition nécessaire pour qu'une surface présente des propriétés antiadhésives. Malheureusement, ces couches sont inertes, c'est-à-dire que les interactions ester-ester ainsi que ester-papier sont faibles et plutôt de nature physique, malgré les traitements thermiques effectués. Bien que la résistance au pelage soit faible, la séparation du ruban adhésif des papiers Kraft couchés a lieu toujours par le revêtement d'ester. Le transfert de l'ester de phosphate sur la bande adhésive est un phénomène indésirable car il réduit considérablement le pouvoir collant et donc la fonctionnalité de l'adhésif PSA. Le papier Kraft couché successivement avec l'APV et l'EP-C8 a été le seul échantillon qui a montré un comportement au décollement approprié, avec une faible résistance au pelage et une moindre contamination de l'adhésif.

Dans les seconds essais de couchage d'esters de phosphate, nous avons appliqué un grammage beaucoup plus faible, compris entre 1 et  $3 \text{ g/m}^2$  et de plus nous avons utilisé l'urée comme agent de liaison de l'ester à la surface du papier. Les résultats du décollement des rubans adhésifs confirment les propriétés antiadhésives des surfaces de papiers enduites avec des esters de phosphate. Ainsi, la surface du papier couché reste intacte après le pelage du ruban adhésif qui garde davantage une fraction importante de son pouvoir collant. L'ajout de l'urée dans la sauce de couchage augmente l'adhésion résiduelle mais également la résistance au pelage des échantillons. La croissance est plus importante lorsque la quantité d'urée, la température et la durée du traitement thermique sont plus élevées. En conséquence, le ruban adhésif peut conserver jusqu'à 90% de son pouvoir collant initial tandis que la résistance au pelage est au moins un ordre de grandeur plus grande que celle enregistrée lors du pelage des papiers siliconés.

Une autre étude menée en parallèle confirme que les esters de phosphate réagissent avec les fibres cellulosiques en présence de l'urée mais les analyses démontrent seulement le

greffage du groupement phosphate polaire. Apparemment, l'urée produit le clivage de l'ester de phosphate en ion phosphate et en chaîne alkyle, probablement sous la forme d'un alcool gras, avant la réaction d'estérification. Si exposée, la couche de phosphate greffé interagit fortement avec l'adhésif PSA d'où la valeur élevée de la résistance au pelage. Cependant, il y a un transfert de masse moindre lors du pelage du ruban adhésif car la couche phosphorylée est ancrée chimiquement à la surface.

L'analyse de la recyclabilité montre que le papier Kraft couché demeure complètement recyclable quel que soit le type d'ester de phosphate appliqué, les conditions de traitement de la couche et la présence d'autres composés chimiques comme l'urée ou l'alcool polyvinylique. Malgré le fait que la résistance au pelage demeure toujours trop élevée par rapport au silicone, ces résultats sont prometteuses dans la perspective du développement d'un nouveau papier antiadhésif plus vert. Il ne reste que de trouver le bon catalyseur qui contrairement à l'urée, va greffer toute la molécule d'ester de phosphate à la surface du papier. C'est à ce moment-là que nous allons exploiter au maximum les propriétés antiadhésives des esters de phosphate car le groupement phosphate polaire sera complètement caché et seule la chaîne alkyle apolaire sera exposée à la surface.

## Bibliographie

- 1 Owen, M.J. 1981. *Why silicones behaves funny*. Chemtech, 11, 288. Revised and reprinted in Chimie Nouvelle, 85, 27 (2004): 27-33.
- 2 Cray, S. 2007. *Silicone Release Coatings for the Pressure Sensitive Adhesive Industry* (article). Silicones in Industrial Applications (chapitre). Inorganic Polymers (livre). Nova Science Publishers.
- 3 Reardon, C.M. 2002. *The market for release liner*. Paper, Film and Foil Converter. 76 (11): RL6-RL10.
- 4 Reardon, C.M. 2003. *Spotlight on the North American market*. Paper, Film and Foil Converter. 77 (10): RL1-RL2.
- 5 Reardon, C.M. 2007. *Release liner: Threats & Opportunities*. Paper, Film and Foil Converter. 81 (11): 26-29.
- 6 Spaulding, M.A. 2011. *What the global release-liner market will look like in 2015*. <http://convertingcurmudgeon.com/2011/03/31/what-the-global-release-liner-market-will-look-like-in-2015>. Consulté le 23 juillet 2014.
- 7 Heintzelman, S. 1998. *The release liner gives a label its backbone*. Converting Magazine. 16 (7): 56-57.
- 8 Döhler, H. 2004. *The real alternative release liner applications with low cost papers*. Degussa Performance Materials, Goldschmidt AG, Germany.
- 9 Lautenschlager, H. 2008. *More or less silicone*. Global Release Liner Industry Conference. February 6-8. Amsterdam.
- 10 Döhler, H. 2005. *Low-cost paper applications*. Paper, Film and Foil Converter. 79 (11): 48-49.

- 
- 11 Katz, S. 2008. *Linerless Labels*. Label & Narrow Web. October. <http://www.labelandnarrowweb.com/article2008s//10/linerless-labels>. Consulté le 23 juillet 2014.
  - 12 Diamond, C. 2012. *Linerless Labels*. Label & Narrow Web. October. [http://www.labelandnarrowweb.com/issues/2012-10/view\\_features/linerless-labels-298576/](http://www.labelandnarrowweb.com/issues/2012-10/view_features/linerless-labels-298576/). Consulté le 23 juillet 2014.
  - 13 Kenny, J. 2010. *In-mold Labels*. Label & Narrow Web. October. [http://www.labelandnarrowweb.com/issues/2010-10/view\\_features/in-mold-labels/](http://www.labelandnarrowweb.com/issues/2010-10/view_features/in-mold-labels/). Consulté le 23 juillet 2014.
  - 14 Kenny, J. 2010. *Shrink Labels*. Label & Narrow Web. September. <http://www.labelandnarrowweb.com/articles/2010/09/shrink-labels>. Consulté le 23 juillet 2014.
  - 15 Petrie, E.M. 2007. *Linerless PSA Products: A Disruptive Technology?*. Special-Chem - Adhesives & Sealants Formulation. February. <http://www.specialchem4adhesives.com/home/editorial.aspx?id=1805>. Consulté le 23 juillet 2014.
  - 16 Rasmussen, M.O.H. 2009. *Heat-sealable label*. United States Patent Application Publication US2009/0120571 A1.
  - 17 Kjellgren, H. 2005. *Barrier properties of greaseproof paper*. Licentiate Thesis. Karlstad University. Sweden.
  - 18 Fry, G. D.; Wannamaker, F. M.; Lien, J.; \_Edwards, F.; Hupp, B. 2008. *Low-Opacity Release Paper, Release-Paper Backing and Methods*. United States Patent Application US20080248318 A1.



- 
- 19 Engel, J.P. *Key properties used to select paper release liners for pressure sensitive tape applications*. TECH XXVII Global Conference Speaker. <http://www.pstc.org/files/public/Engel.pdf>. Consulté le 23 juillet 2014.
  - 20 Thyberg, M. 2006. *New meaning for sticky summer heat*. Machine Design. August. 78 (15) : 56-61.
  - 21 Jones, D. 1997. *Factors Affecting the Selection and Performance of Silicone Release Coatings*. Dow Corning Corporation.
  - 22 Bondurant, S.; Ernster, V.; Herdman; R. 1999. *Silicone Chemistry* (chapitre). Safety of Silicone Breast Implants (livre). The National Academies Press. Washington, DC. <http://www.nap.edu/catalog/9602.html>. Consulté le 23 juillet 2014.
  - 23 Owen, M.J. 1981. *Why silicones behaves funny*. Chemtech, 11, 288. Révisé et ré-imprimé en Chimie Nouvelle, 85, 27 (2004): 27-33.
  - 24 Colas, A. 2007. Silicones in Industrial Applications *in* Inorganic Polymers, de Jaeger, R. et Gleria, M. Éditeurs. Nova Science Publishers.
  - 25 Colas, A.; Curtis, J. 2004. *Silicones Biomaterials: History and Chemistry* (p. 80-86). Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine - Second Edition, Elsevier Academic Press.
  - 26 Stevens, C. 2007. *Silicones and their Impact on the Environment* (article). Silicones in Industrial Applications (chapitre). Inorganic Polymers (livre). Nova Science Publishers.
  - 27 Kuo, A.C.M. 2003. *Part 2 - Cure Chemistries and Delivery Systems*. Silicone Release Coatings for the Pressure Sensitive Industry - Overview & Trends. Dow Corning Corporation.

- 
- 28 Mikrut, M. 2007. *Low Surface Energy Rubber Materials: Relationship Between Network Architecture and Tack of Silicone Rubbers* (thèse de doctorat). University of Twente. Netherlands.
  - 29 Ferenz, M. 2005. *Innovative Developments for UV Silicone Release Coatings*. Adhesives & Sealants Industry. 12 (4): 29-34.
  - 30 Kerr, S.R. 1996. *UV silicone release coatings: State of the art*. Adhesives Age. 39 (8): 26-32.
  - 31 Holwell, A.J. 2008. *Global Release Liner Industry Conference*. Platinum Metals Review. 52 (4): 243–246.
  - 32 Ballan, D.G. 1998. *An Overview of Silicone Coating Technology*. Paper, Film and Foil Converter. 72 (5): 46-49.
  - 33 Fidder, C. 2004. *Silicone - Adhesive Interactions in Release Liner Applications*. Afera 2<sup>nd</sup> Technical Seminar. 25-26 March. Brussels.
  - 34 Hapler, H. 1992. *Release Liner Waste Management - More than a Burning Issue*. Package Print & Converting. 39 (7): 25-27.
  - 35 Venditti, R.; Gilbert, R.; Zhang, A.; AbuBakr, S. 2000. *The Effect of Release Liner Materials on Adhesive Contaminants, Paper Recycling and Recycled Paper Properties*. Proceedings of 2000 TAPPI Recycling Symposium. March 5-8. Washington D.C. p. 593-603.
  - 36 Pottelbergh, E.V.; Verhasselt, B. 2013. *Method for recycling sheet material coated with a release agent and uses of the thus recycled material*. United States Patent US 2013/0216734 A1.
  - 37 Polischuk, T. 2009. *Release Liners: A Commentary "Waste generated from pressure-sensitive labeling is a growing concern"*. Package Printing. August.

- 
- <http://www.packageprinting.com/article/release-liner-waste-growing-issue-pressure-sensitive-labeling-sustainability-concerns-continue-gain-traction-411597/1>. Consulté le 23 juillet 2014.
- 38 Kenny, J. 2007. *Release Liners - Believe it or not: Release liner is recyclable*. Label & Narrow Web. May. [http://www.labelandnarrowweb.com/issues/2007-05/view\\_product-reviews/release-liners-45806/](http://www.labelandnarrowweb.com/issues/2007-05/view_product-reviews/release-liners-45806/). Consulté le 23 juillet 2014.
  - 39 Kumar, R. 1998. *Development of Pressure-Sensitive Adhesive Stamps Requirements*. Proceedings from the 1998 Tappi Recycling Symposium. March 8-12. New Orleans. p. 333-338.
  - 40 Hentzschel, P.; Kamutzki, W.; Wolf, D. 1996. *Process for Recycling Silicone-Coated Paper*. United States Patent 5,567,252.
  - 41 Hess, J.; Sena-Gomes, R.; Davie, L.; Sykes, M. 2001. *Recyclability of Mixed Office Waste Papers Containing Pressure Sensitive Adhesives and Silicone Release Liners*. TAPPI 2001 Pulping Conference. November 4-7. Seattle.
  - 42 BPIF Labels. *Recycling of release liner material*. Brochure pour les producteurs industriels des étiquettes autocollantes (en anglais). [http://www.bpiflabels.org.uk/filemanager\\_net/files/BPIFL\\_Release\\_liner\\_Layout\\_1.pdf](http://www.bpiflabels.org.uk/filemanager_net/files/BPIFL_Release_liner_Layout_1.pdf). Consulté le 23 juillet 2014.
  - 43 Frost, C. 2005. *Recycle release liners? Now there's an idea*. Label & Narrow Web. May. <http://news-business.vlex.com/vid/recycle-release-liners-55596249>. Consulté le 23 juillet 2014.
  - 44 Katz, S. 2008. *Waste Recycling*. Label & Narrow Web. July/August. [http://www.labelandnarrowweb.com/issues/2008-07/view\\_features/waste-recycling/](http://www.labelandnarrowweb.com/issues/2008-07/view_features/waste-recycling/). Consulté le 23 juillet 2014.

- 
- 45 Czech, Z.; Kowalczyk, A.; Swiderska, J. 2011. *Pressure-Sensitive Adhesives for Medical Applications* (chapitre). Wide Spectra of Quality Control (livre édité par Isin Akyar). InTech Publisher.
- 46 Packham, D.E. 2011. *Theories of Fundamental Adhesion* (chapitre). Handbook of Adhesion Technology (livre édité par Lucas F.M. da Silva, Andreas Öchsner et Robert D. Adams). Springer Berlin Heidelberg Publisher.
- 47 Frihart, C.R. 2005. *Wood Adhesion and Adhesives* (chapitre). Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites (livre édité par Roger M. Rowell). CRC PRESS Publisher.
- 48 Dickson, R.; Lepoutre, P. 1997. *Mechanical interlocking in coating adhesion to paper*. Tappi Journal. 80 (11): 149-157.
- 49 Ben-Zion, O.; Nussinovitch, A. 2002. *Testing the rolling tack of pressure-sensitive adhesive materials. Part II: Effect of adherend surface roughness*. Journal of Adhesion Science & Technology. 16 (5): 599-619.
- 50 Kinloch, A.J. 1987. *Interfacial contact* (chapitre). Adhesion and adhesives: Science and technology (livre). Chapman and Hall Publisher.
- 51 Leger, L.; Creton, C. 2008. *Adhesion mechanisms at soft polymer interfaces*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 366 (1869): 1425-1442.
- 52 Kuo, A.C.M. 2003. *Part 3 - Understanding Release Force*. Silicone Release Coatings for the Pressure Sensitive Industry - Overview & Trends. Dow Corning Corporation.
- 53 Lobato, E.M.d.C. 2004. *Determination of Surface Free Energies and Aspect Ratio of Talc*. Master's Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University.

---

<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-11182004-120456/>. Consulté le 23 juillet 2014.

- 54 Pocius, A.V.; Kinning, D.J.; Yarusso, D.J.; Thakkar, B.; Mangipudi, V.S.; Tirrell, M. 1997. *Adhesion at polymer interfaces and pressure sensitive adhesive tapes*. *Plastics Engineering*. 53 (12): 31-36.
- 55 Qi, J. 2000. *Measurement of Surface and Interfacial Energies between Solid Materials Using an Elastica Loop*. Master's Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University. <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-10202000-10490059/>. Consulté le 23 juillet 2014.
- 56 Fowkes, F.M.; Mostafa, M.A. 1978. *Acid-Base Interactions in Polymer Adsorption*. *Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development*. 17 (1): 3-7.
- 57 Kinning, D.J. 1997. *Surface and Interfacial Structure of Release Coatings for Pressure Sensitive Adhesives I. Polyvinyl N-Alkyl Carbamates*. *The Journal of Adhesion*. 60 (1-4): 249-274.
- 58 Li, L.-H.; Macosko, C.; Korba, G.L.; Pocius, A.V.; Tirrell, M. 2001. *Interfacial Energy and Adhesion between Acrylic Pressure Sensitive Adhesives and Release Coatings*. *The Journal of Adhesion*. 77 (2): 95-123.
- 59 Frances, J.M.; Kerr III, S.; Pinto, O. 2002. *UV/EB silicon release coatings: New developments enhance performance and cost effectiveness. (Radiation Curing)*. *Adhesives Age*. 45 (1): 30-34.
- 60 Simpson, T.R.E.; Keddie, J.L. 2003. *Evidence from Infrared Ellipsometry for Covalent Bonding at a Polymer/Polymer Interface with Relevance to "Lock-Up" in Pressure-Sensitive Adhesive Laminates*. *The Journal of Adhesion*. 79 (12): 1207-1218.

- 
- 61 Chaudhury, M.K.; Whitesides, G.M. 1991. *Direct measurement of interfacial interactions between semispherical lenses and flat sheets of poly(dimethylsiloxane) and their chemical derivatives*. Langmuir. 7 (5): 1013-1025.
- 62 Perutz, S.; Kramer, E.J.; Baney, J.; Hui, C.Y.; Cohen, C. 1998. *Investigation of adhesion hysteresis in poly(dimethylsiloxane) networks using the JKR technique*. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics. 36: 2129-2139.
- 63 Chaudhury, M.K.; Owen, M.J. 1993. *Adhesion Hysteresis and Friction*. Langmuir. 9 (1): 29-31.
- 64 Chaudhury, M.K.; Owen, M.J. 1993. *Correlation between adhesion hysteresis and phase state of monolayer films*. The Journal of Physical Chemistry. 97 (21): 5122-5126.
- 65 Gay, C. 2002. *Stickiness: Some fundamentals of adhesion*. Integrative and Comparative Biology. 42 (6): 1123-1126.
- 66 Gordon, G.V.; Perz, S.V.; Tabler R.L; Stasser, J.L.; Owen M.J.; Tonge, J.S. 1998. *Silicone release coatings: A closer look at release mechanisms*. Dow Corning Corporation.
- 67 Amouroux, N.; Petit, J.; Léger, L. 2001. *Role of interfacial resistance to shear stress on adhesive peel strength*. Langmuir. 17 (21): 6510-6517.
- 68 Newby, B.Z.; Chaudhury, M.K. 1997. *Effect of interfacial slippage on viscoelastic adhesion*. Langmuir. 13 (6): 1805-1809.
- 69 Léger, L.; Amouroux, N. 2005. *Modulation of adhesion at silicone elastomer - acrylic adhesive interface*. The Journal of Adhesion. 81 (10-11): 1075-1099.
- 70 Amouroux, N.; Léger, L. 2006. *Modulation of adhesion at acrylic adhesive-silicone elastomer interfaces*. The Journal of Adhesion. 82 (9): 919-932.

- 
- 71 Ekeland, R.; Tonge, S.J.; Gordon, V.G. 2005. *Release force understanding - Recent Findings*. Dow Corning Corporation.
- 72 Benedek, I. 2004. *Rheology of Pressure-Sensitive Adhesives* (chapitre). *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications - Second Edition* (livre). Marcel Dekker Publisher.
- 73 Bajaj, P.; Gupta, A.P.; Ojha, N. 2000. *Antistatic and hydrophilic synthetic fibres: A critique*. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*. C40 (2&3): 105-138.
- 74 Nozaki, T.; Kurosaki, T.; Wakatsuki, J.; Aimono, K. 1988. *Process for producing phosphoric ester salt of high purity*. United States Patent US 4739092 A.
- 75 Kurosaki, T.; Manba, A. 1982. *Method for producing a phosphoric monoester*. United States Patent 4,350,645.
- 76 Matsunaga, A.; Fujiu, A.; Tsuyutani, S.; Nozaki, T.; Ueda, M. 2002. *Process For The Preparation Of Phosphoric Monoester*. United States Patent US6407277 B1.
- 77 Tsuyutani, S.; Kengo, S.; Kazumori, A.; Sakata, W.; Morishita, W. 2004. *Process for preparing phosphoric ester*. United States Patent US 6,710,199 B2.
- 78 Ueyama, N.; Nishimoto, Y. 2006. *Process for producing phosphate*. United States Patent US 2006/0142605 A1.
- 79 Harvey, K.; Hayes, H.; Morton, A.J. 1982. *Dentifrice*. United States Patent 4,350,680.
- 80 Fütterer, T.J.; Hough, L.A.; Reiersen, R.L. 2012. *Mono-, di- and polyol alkoxylate phosphate esters in oral care formulations and methods for using same*. United States Patent US 8,263,049 B2.



- 
- 81 Xuechuan, W.; Taotao, Q.; Huarui, A.; Longfang, R.; Yating, Z. 2009. *Synthesis of Amphoteric Phosphate Ester Fatliquor by Polyphosphoric Acid and Its Application in Free-chrome tanning*. 30<sup>th</sup> Congress of International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (prétirés), Beijing - China.
- 82 Sakakura, A.; Katsukawa, M.; Ishihara, K. 2005. *Selective synthesis of phosphate monoesters by dehydrative condensation of phosphoric acid and alcohols promoted by nucleophilic bases*. Organic Letters. 7 (10): 1999-2002.
- 83 Sakakura, A.; Katsukawa, M.; Ishihara, K. 2007. *The oxorhenium (VII) - catalyzed direct condensation of phosphoric acid with an alcohol*. Angewandte Chemie International Edition. 46 (9): 1423-1426.
- 84 Aoyama, H.; Amimoto, Y. 1993. *Oil proof composition for paper*. European Patent Office. 0 280 115 B1.
- 85 Van den Haak, G. M. 1981. *Method of deinking paper pulp and paper products obtained employing this method*. European Patent Office. 0 030 057 A1.
- 86 Hornfeck, K.; Hoefer, R.; Rybinski, W.v. 1993. *Process for the flotation of fillers from deinked waste paper using organic phosphoric acid esters*. United States Patent. 5,232,551.
- 87 Woodward, F.E. 1980. *Paper coating composition*. United States Patent. 4,183,766.
- 88 Brouillette, F.; Morneau, D.; Fournier, F. 2009. *Compositions for reducing paper linting and dusting*. United States Patent. US 7,491,294 B2.
- 89 Owiti, C.A.; Khan, A.Q. 1992. *Paper mill press felt conditioner*. United States Patent. 5,167,767.

- 
- 90 Rupper, P.; Gaan, S.; Salimova, V.; Heuberger, M. 2010. *Characterization of chars obtained from cellulose treated with phosphoramidate flame retardants*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 87 (1): 93-98.
- 91 Brouillette, F. 2007. *Determination of the relative efficiency of anti-linting chemicals in the production of a SCB paper*. Preprints 93<sup>rd</sup> PAPTAC Annual Meeting. C55-C60.
- 92 Hadj-Bouazza, A.; Brouillette, F. 2010. *Synthesis of phosphate mono esters and study of their effect on the reduction of the linting propensity of paper*. TAPPSA Journal. 2 : 34-37.
- 93 Schramm, L.L; Marangoni, G. 2000. *Surfactants and their solutions: Basic principles* (chapitre). Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry (livre édité par Laurier L. Schramm). Cambridge University Press Publisher.
- 94 Myers, D. 2006. *Higher-level surfactant aggregate structures: Liquid crystals, continuous biphases, and microemulsions* (chapitre). Surfactant Science and Technology - Third Edition (livre). John Wiley & Sons Publisher.
- 95 Rosen, M.J. 2004. *Adsorption of surface-active agents at interfaces: The electrical double layer* (chapitre). Surfactants and Interfacial Phenomena - Third Edition (livre). John Wiley & Sons Publisher.
- 96 Rosen, M.J. 2004. *Characteristic features of surfactants* (chapitre). Surfactants and Interfacial Phenomena - Third Edition (livre). John Wiley & Sons Publisher.
- 97 Myers, D. 2006. *Fluid surfaces and interfaces* (chapitre 3). Surfactant Science and Technology - Third Edition (livre). John Wiley & Sons Publisher.
- 98 Kouris, M., Kocurek, M.J. 1997. *La transformation du papier : Couchage et finissage*. Partie 1 - Couchage. Livre traduit de l'anglais et publié par : Centre collégial de développement de matériel didactique (CCDMD).

- 
- 99 TSE Troller AG. 2008. *Curtain Coating in the Paper Industry*. <http://www.packaging-int.com/article/paper-curtain-coating.html>.
- 100 Trefz, M.; Fröhlich, U. 2005. *Production experience with curtain coating for woodfree coated paper*. Tappi Journal. 4 (11): 3-7.
- 101 Triantafillopoulos, N.; Grön, J.; Luostarinen, I.; Paloviita, P. 2004. *Operational issues in high-speed curtain coating of paper, Part I: The principles of curtain coating*. Tappi Journal. 3 (11): 6-10.
- 102 Tripathi, P.; Joyce, M.; Fleming, P.D. 2006. *New curtain coating technology offers benefits for barrier-coated grades*. TAPPI Solutions. 89 (7): 24-27.
- 103 Marley, M.E. 2008. *A coating with a future*. PPI. 50 (5): 36-37.
- 104 Bohnenkamp, B.; Trefz, M.; Fröhlich, U.; Boschert, M.; Stegner, D. 2005. *The potential of curtain coating for modern paper machine concepts*. PAPTAC 91<sup>TH</sup> Annual Meeting - 91<sup>E</sup> Congr  Annuel ATPPC, p. A73-A77.
- 105 Hamers, C.; Schatl, M.; Krumbacher, E.; Birkert, O. 2005. *Curtain coating for graphics*. PPI. 47 (7): 36-37.
- 106 Triantafillopoulos, N.; Grön, J.; Luostarinen, I.; Paloviita, P. 2004. *Operational issues in high-speed curtain coating of paper, Part II: Curtain coating of light-weight coated paper*. Tappi Journal. 3 (12): 11-16.
- 107 Demiralay, E.C.; Yilmaz, H. 2012. *Potentiometric pKa Determination of Piroxicam and Tenoxicam in Acetonitrile-Water Binary Mixtures*. SDU Journal of Science (E-Journal). 7 (1): 34-44.
- 108 Santos, N.F.; Velho, J.L. 2004. *Coating structure with calcium carbonate pigments and its influence on paper and print gloss*. Pulp and Paper Canada. 105 (9): 43-46.

- 
- 109 Mihajlović, R.P.; Kaljević, V.M.; Vukašinović, M.P.; Mihajlović, L.V.; Pantić, I.D. 2007. *Spectrophotometric method for the determination of phosphorus in natural waters using the bismuth-phosphomolybdate complex*. Water SA. 33 (4): 513-518.
- 110 Pradhan, S.; Pokhrel, M.R. 2013. *Spectrophotometric determination of phosphate in sugarcane juice, fertilizer, detergent and water samples by molybdenum blue method*. Scientific World. 11 (11): 58-62.
- 111 Mahadevaiah, M.S.; Kumar, Y.; Galil, M.S.A.; Suresha, M.S.; Sathish, M.A.; Nagendrappa, G. 2007. *A simple spectrophotometric determination of phosphate in sugarcane juices, water and detergent samples*. E-Journal of Chemistry. 4 (4): 467-473.
- 112 Young, T. 1805. *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 95: 65-87.
- 113 Żenkiewicz, M. 2007. *Methods for the calculation of surface free energy of solids*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 24 (1): 137-145.
- 114 *Méthode de test FINAT. FTM 10, FTM 11*. 2001. Manuel Technique FINAT 6<sup>ème</sup> édition (version française). La Haye. Pays Bas.
- 115 *FINAT Test Method. FTM 25*. 2005. FINAT Technical Handbook 7<sup>th</sup> edition. Hague. Netherlands.
- 116 Duraiswamy, C.; Joyce, M. K.; Fleming, P. D.; Joyce, T. W. 2001. *Effect of starch type on the silicone holdout of release papers*. Tappi Journal. 84 (3): 1-14.
- 117 TAPPI Test Methods. 1998. *Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test)*. T 441 om-98.

- 
- 118 Stephan, P. 2009. *Influence de la rugosité en fatigue de contact : rôle du rodage*. Thèse de doctorat. École doctorale de l'École Polytechnique. France.
- 119 TAPPI Test Methods. 2010. *Roughness of paper and paperboard (Print-surf method)*. T555 om-10.
- 120 Hagerty, A.G.; Walkinshaw, W.J.; Foley, M.P. 1993. *Design of a modern air permeability instrument comparable to Gurley-type instruments*. Tappi Journal. 76 (2): 97-100.
- 121 Paradis, J. 2012. *Développement d'un nouveau papier antiadhésif recyclable pour les endos d'étiquettes*. Rapport technique présenté dans le cadre du « Programme d'aide à la recherche et au transfert (PART) ». Référence PART2010A001. Projet No 640-00-720.
- 122 *Voluntary standard for repulping and recycling corrugated fiberboard treated to improve its performance in the presence of water and water vapor*. 2010. <http://www.corrugated.org/upload/WaxAlternativesStandard.pdf>.
- 123 Traoré, M. 2008. *Étude de l'effet des esters de phosphate sur le peluchage*. Rapport de stage. CIPP-UQTR. Trois-Rivières, Québec, Canada.
- 124 Paillusseau, M. 2008. *Réduction du peluchage du papier en impression offset*. Rapport de stage. CIPP-UQTR. Trois-Rivières, Québec, Canada.
- 125 Spectral Database for Organic Compounds SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Japan. [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi). Consulté le 23 juillet 2014.
- 126 Kolowith, L.C.; Ingall, E.D.; Benner, D. 2001. *Composition and cycling of marine organic phosphorus*. Limnology and Oceanography. 46 (2): 309-320.

- 
- 127 Sannigrahi, P.; Ingall, E. 2005. *Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters: Evidence from  $^{31}\text{P}$  NMR*. *Geochemical Transactions*. 6 (3): 52-58.
- 128 Young, C.L.; Ingall, E.D. 2010. *Marine dissolved organic phosphorus composition: Insights from samples recovered using combined electrodialysis/reverse osmosis*. *Aquatic Geochemistry*. 16 (4): 563-574.
- 129 Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. 2001. *Infrared spectroscopy* (chapitre). *Introduction to spectroscopy - Third edition* (livre). Thomson learning Publisher.
- 130 Amaral, I.F.; Granja, P.L.; Barbosa, M.A. 2005. *Chemical modification of chitosan by phosphorylation: an XPS, FT-IR and SEM study*. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 16 (12): 1575-1593.
- 131 Suflet, D.M.; Chitanu, G.C.; Popa, V.I. 2006. *Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose*. *Reactive and Functional Polymers*. 66 (11): 1240-1249.
- 132 Leone, G.; Torricelli, P.; Giardino, R.; Barbucci R. 2008. *New phosphorylated derivatives of carboxymethylcellulose with osteogenic activity*. *Polymers for Advanced Technologies*. 19 (7): 824-830.
- 133 TAPPI Test Methods. 2002. *Grease resistance test for paper and paperboard*. T 559 cm-02.
- 134 ASTM Standards. 1999. *Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Material*. ASTM F88-99.
- 135 Belosinschi, D.; Chabot, B.; Brouillette, F. 2012. *Release paper: Can phosphate esters be an alternative to silicone?*. *BioResources*. 7 (1): 902-912.

- 
- 136 Baier, R.E.; Shafrin, E.G; Zisman, W.A. 1968. *Adhesion: Mechanisms that assist or impede it*. Science. New Series. 162 (3860): 1360-1368.
- 137 Ly, B.; Brouillette, F. 2010. *Understanding interactions between cellulose fibers and phosphate esters in papermaking*. Proceedings 11<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Hamburg. Germany. 365-368.
- 138 Nuessle, A.C.; Ford, F.M.; Hall, W.P.; Lippert, A.L. 1956. *Some aspects of the Cellulose-Phosphate-Urea reaction*. Textile Research Journal. 26 (1): 32-39.
- 139 Shi, Y.; Belosinschi, D.; Brouillette, F.; Belfkira, A.; Chabot, B. 2014. *Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters*. Carbohydrate Polymers. 106 : 121-127.