

Table des Matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Mots Clés.....	iv
Table des Matières	v
Liste des Figures.....	viii
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des Équations	xii
Liste des Abréviations.....	xiii
Chapitre 1 - Introduction	1
1.1 L'arbre et son anatomie.....	1
1.2 Les fibres de bois et leur composition chimique	4
1.3 La lignine	6
1.4 Les hémicelluloses	8
1.5 La cellulose	9
1.6 Le procédé de mise en pâte	11
1.7 Réticulation des fibres de cellulose.....	13
1.8 L'utilité du prétraitement	16
1.9 Alkylation des fibres phosphorylées	18
Chapitre 2 - Matériels et méthodes	21
2.1 Réactifs et produits chimiques utilisés.....	21
2.2 Réactions chimiques	22
2.2.1 Propargylation de la pâte Kraft.....	22
2.2.2 Phosphorylation de la pâte Kraft	24
2.2.3 Tosylation d'alcools primaires.....	24

2.2.4	Protection des fibres Kraft phosphorylées	26
2.2.5	Alkylation des fibres Kraft phosphorylées.....	27
2.2.6	Digestion des fibres Kraft phosphorylées pour analyse UV- visible.....	27
2.3	Caractérisation des fibres modifiées	29
2.3.1	Test d'égouttage.....	29
2.3.2	Microscopie électronique à balayage.....	30
2.3.3	Spectroscopie infrarouge	31
2.3.4	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire	33
2.3.5	Analyseur d'angle de contact.....	33
2.3.6	Analyse thermogravimétrique.....	34
2.3.7	Analyse de la répartition des longueurs des fibres (FQA)	35
2.3.8	Spectroscopie UV-visible	35
2.3.9	Analyse élémentaire.....	38
2.4	Évaluation des propriétés mécaniques	40
2.4.1	Préparation des feuilles tests.....	40
2.4.2	Tests optiques	43
2.4.3	Tests mécaniques	44
Chapitre 3 - Résultats		48
3.1	Effets des prétraitements et des conditions réactionnelles sur les propriétés physiques des fibres propargylées.....	48
3.1.1	Effets sur les propriétés optiques.....	48
3.1.2	Effets sur les propriétés mécaniques.....	49
3.1.3	Effet de raffinage	52
3.2	Alkylation des fibres Kraft phosphorylées.....	58
3.2.1	Phosphorylation des fibres Kraft	58
3.2.2	Protection de la fibre pour éviter sa dégradation	58
3.3	Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur le caractère hydrophobe des fibres	60
3.3.1	Caractérisation par infrarouge (FTIR)	60
3.3.2	Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du carbone 13.....	61
3.3.3	Caractérisation par analyse élémentaire.....	62

3.3.4	Caractérisation de la stabilité thermique par thermogravimétrie.....	62
3.3.5	Caractérisation du caractère hydrophobe par analyse d'angle de contact avec l'eau.....	64
Chapitre 4 - Conclusions.....		67
Annexes.....		69
Bibliographie.....		72

Liste des Figures

Figure 1.1	Structure d'un arbre et les échanges de nutriments.....	2
Figure 1.2	Structure générale du tronc d'un arbre.....	3
Figure 1.3	Structure microscopique d'un bois de résineux.....	4
Figure 1.4	Structure d'une fibre lignocellulosique.....	5
Figure 1.5	Structure des unités S, G et H (en ordre) de la lignine.....	7
Figure 1.6	Structure modèle pour la lignine de bois mou.....	7
Figure 1.7	Structure de l'hémicellulose galactoglucomannane.....	8
Figure 1.8	Structure générale d'une chaîne de cellulose.....	9
Figure 1.9	Organisation supramoléculaire de la cellulose.....	10
Figure 1.10	Morphologies des régions cristallines de la cellulose.....	10
Figure 1.11	Modifications chimiques possibles sur la cellulose.....	11
Figure 1.12	Séparation des fibres lignocellulosiques.....	12
Figure 1.13	Schéma illustrant la réticulation de fibres de cellulose.....	13
Figure 1.14	Réticulation sélective et non sélective des fibres.....	14
Figure 1.15	Cycloaddition Azoture-Alcyne catalysée par le cuivre.....	15
Figure 1.16	Réticulation de la pâte Kraft par la CuAAC.....	15
Figure 1.17	Synthèse de la cellulose propargylée.....	16
Figure 1.18	Effet du prétraitement sur les fibres de cellulose.....	17
Figure 1.19	Mécanisme proposé de la phosphorylation à l'aide de MEP.....	19
Figure 1.20	Synthèse sélective d'un MEP.....	20
Figure 1.21	Synthèse dérivés 5-fluoro-2'-désoxyuridine.....	20
Figure 2.1	Formation du sel de phosphate de tributylammonium.....	26
Figure 2.2	Alkylation des fibres phosphorylées.....	27
Figure 2.3	Montage du test d'égouttage.....	29
Figure 2.4	Angle de contact avec l'eau.....	34
Figure 2.5	Désintégrateur.....	41
Figure 2.6	Formette anglaise, agitateur métallique perforé et rouleau métallique.....	42
Figure 2.7	Presse pneumatique et supports pour séchage.....	43
Figure 2.8	Modèle $L^*a^*b^*$	44

Figure 2.9	Division des feuilles pour les différents tests.....	45
Figure 2.10	Appareil de test de déchirure et la force appliquée par ce test.	45
Figure 2.11	Appareil de test d'éclatement et la force appliquée par ce test.	46
Figure 2.12	Appareil de test d'élongation et de rupture et la force appliquée par ce test.....	47
Figure 3.1	Propriétés optiques des fibres selon différents traitements.	48
Figure 3.2	Indice d'éclatement des fibres selon différents traitements.	49
Figure 3.3	Indice de rupture des fibres selon différents traitements.....	49
Figure 3.4	Élongation des fibres selon différents traitements.	50
Figure 3.5	TEA des fibres selon différents traitements.	51
Figure 3.6	Indice de déchirure des fibres selon différents traitements.	51
Figure 3.7	Indice d'égouttage des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.....	53
Figure 3.8	Indice d'éclatement des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.....	54
Figure 3.9	Indice de rupture des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.	55
Figure 3.10	Élongation des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.....	55
Figure 3.11	TEA des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.....	56
Figure 3.12	Indice de déchirure des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.....	56
Figure 3.13	Clichés MEB 250X des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.....	57
Figure 3.14	Spectres IR avant et après alkylation.	60
Figure 3.15	Spectres RMN ¹³ C avant et après alkylation.	61
Figure 3.16	Profil de dégradation thermique avant et après phosphorylation.....	63
Figure 3.17	Profil de dégradation thermique avant et après alkylation.	64
Figure 3.18	Angles de contact avec l'eau des fibres cellulosiques avant et après modifications.	65
Figure 3.19	Dispersibilité des fibres dans l'eau.	66
Figure 4.1	Spectres IR des essais d'alkylation préliminaires	70
Figure 4.2	Tosylation du naphthalèneméthanol.....	71

Figure 4.3 Greffage de molécules antibactériennes et hydrophobes sur la cellulose phosphorylée 71

Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Composition chimique des parois cellulaires d'une fibre lignocellulosique.	6
Tableau 2.1	Réactifs et produits chimiques utilisés.....	21
Tableau 3.1	Analyses FQA des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.....	53
Tableau 3.2	Essais préliminaires d'alkylation.....	59
Tableau 3.3	Teneur en carbone et taux d'alkylation.....	62
Tableau 3.4	Angle de contact moyen et temps d'absorption de gouttelette d'eau.....	64

Liste des Équations

$C = \frac{a-b}{m}$	Éq. 2.1.....	36
$m_f = \frac{V_f \times m_d}{0,1L}$	Éq. 2.2.....	37
$m_p = C \times 0,01L \left(\frac{M_p}{M_{H_2PO_4}} \right)$	Éq. 2.3.....	37
$\%P = \frac{m_p}{m_f} \times 100$	Éq. 2.4.....	37
$DS_p = \frac{M_{UAG}}{\frac{M_p}{\%P} \times 100\% - \Delta M}$	Éq. 2.5.....	37
$M_i = M_{UAG} + (\Delta M \times DS_p)$	Éq. 2.6.....	38
$\%C_i = \frac{6M_c}{M_p} \times 100\%$	Éq. 2.7.....	39
$\%C_f = \frac{6M_c + (L \times M_c \times DS_a)}{M_i + [(M_c + 2M_H) \times L \times DS_a]} \times 100\%$	Éq. 2.8.....	39
$\Delta\% = \%C_f - \%C_i$	Éq. 2.9.....	39
$DS_a = \frac{\Delta\% (M_i)^2}{[1201(M_i) - 14,03(\Delta\% \times M_i) - 101100,18] \times L}$	Éq. 2.10.....	40
$T\% = \frac{DS_a}{DS_p} \times 100\%$	Éq. 2.11.....	40

Liste des Abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR	Réflectance totale atténuée (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
C _n OTs	Tosylate d'alkyle primaire de n longueur de chaîne carbonée
CuAAC	Cycloaddition Azoture-Alcyne catalysée par le cuivre (<i>Copper catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition</i>)
DMAc	Diméthylacétamide
DP	Degré de polymérisation
DS	Degré de substitution
FTIR	Infrarouge à transformées de Fourier
FQA	Analyse de la qualité des fibres (<i>Fiber Quality Analysis</i>)
ILO	Indice Limite d'Oxygène
KF	Fibres Kraft
KF-P	Fibres Kraft phosphorylées
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEP	Mono-ester de phosphate
RMN	Résonance magnétique nucléaire
TAPPI	Technical Association for the Pulp and Paper Industry
TBA	Tributylamine
TBAF	Fluorure de tétra-n-butylammonium
TEA	Absorption de l'énergie de rupture par traction (<i>Tensile Energy Absorption</i>)
THF	Tétrahydrofurane
UAG	Unité anhydroglucose

Chapitre 1 - Introduction

Au cours de la dernière décennie, un changement important des habitudes de consommation de médias imprimés a pris place à l'échelle mondiale. Une numérisation importante de l'économie a mené à une baisse considérable de la consommation du papier journal et des papiers d'impression [1,2], ce qui n'a pas manqué de toucher sévèrement l'industrie québécoise des pâtes et papiers qui est largement basée sur la production de ces grades de papiers. En revanche, le marché des papiers spécialisés, tels les cartons et papiers d'emballage, résiste mieux à l'épreuve du temps. Il est donc important de trouver de nouvelles façons de valoriser les installations disponibles dans notre province par le développement de nouveaux produits papetiers tels les papiers d'emballage ultrarésistant et ignifuges. Le Ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs du Québec a justement prévu l'injection de fonds pour «développer de nouveaux produits et de nouveaux marchés dans le secteur des pâtes et papiers» [3] dans son plan stratégique 2012-2017. Transformer l'industrie québécoise des pâtes et papiers s'avère donc une préoccupation commune au sein du gouvernement et de la communauté scientifique.

La problématique étant soulevée, il sera donc maintenant pertinent de s'intéresser aux théories et aux fondements des recherches réalisées. Nous commencerons par investiguer l'anatomie générale d'un arbre, puis, nous verrons en détail la chimie de ses composantes. Finalement, la formation de la pâte à papier et les réactions de modification chimique des fibres seront discutées.

1.1 L'arbre et son anatomie

Les arbres sont des plantes ligneuses capables de fixer le CO_2 à l'aide d'eau et de lumière. Elles sont vascularisées avec des tissus de transport spécialisés permettant de distribuer les nutriments aux différentes parties de l'arbre. Ce sont des plantes vivaces possédant une tige persistante. On y reconnaît trois parties principales : les racines, le tronc et les feuilles. Les racines assurent l'apport en eau et en minéraux. Le tronc sert de support mécanique et permet le transport et le stockage des nutriments. Finalement, les

feuilles produisent l'énergie nécessaire à la croissance de l'arbre via la photosynthèse. La Figure 1.1 représente les différentes parties de l'arbre et les échanges de nutriments y prenant place.

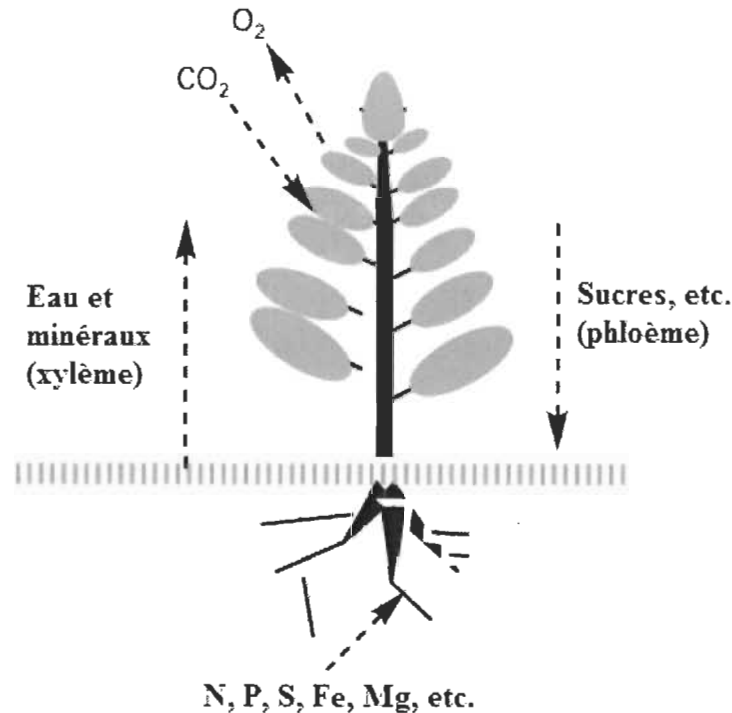


Figure 1.1 Structure d'un arbre et les échanges de nutriments [4].

La partie de l'arbre la plus importante en chimie du papier est le tronc. C'est à partir de sciures de bois d'aubier générées par l'industrie du bois d'œuvre que la majorité des pâtes à papier sont préparées. Le tronc possède une structure concentrique. Au centre, on retrouve la moelle. Cette partie centrale est formée de tissus tendres qui contenaient initialement les nutriments qui ont permis la croissance du jeune arbre. On retrouve ensuite le bois de cœur. Il s'agit d'un tissu biologiquement inactif. En fait, c'est une couche de bois d'aubier mort ayant pour fonction principale le soutien du tronc. Sa couleur plus foncée est due au dépôt d'extractibles (substances chimiques simples présentes dans la sève et les cellules de stockage) prenant place lorsque le bois d'aubier meurt. La couche suivante est l'aubier. Celle-ci a pour rôle le transport de la sève brute (eau et minéraux) vers les feuilles. Vient ensuite le cambium. Cette zone génératrice est responsable de la croissance en diamètre de l'arbre. Il s'agit d'une mince couche de cellules. Finalement, on retrouve l'écorce. Celle-ci joue un rôle de protection et de transport de la sève élaborée.

rée par le phloème, un tissu conducteur situé dans la partie interne de l'écorce. Dans le tronc, il est possible de reconnaître trois directions principales : la direction longitudinale, la direction radiale et la direction tangentielle. Un arrangement particulier des cellules prend place selon ces trois directions. À la Figure 1.2, on peut voir un schéma général d'un tronc d'arbre selon le plan transverse et selon une vue de coupe.

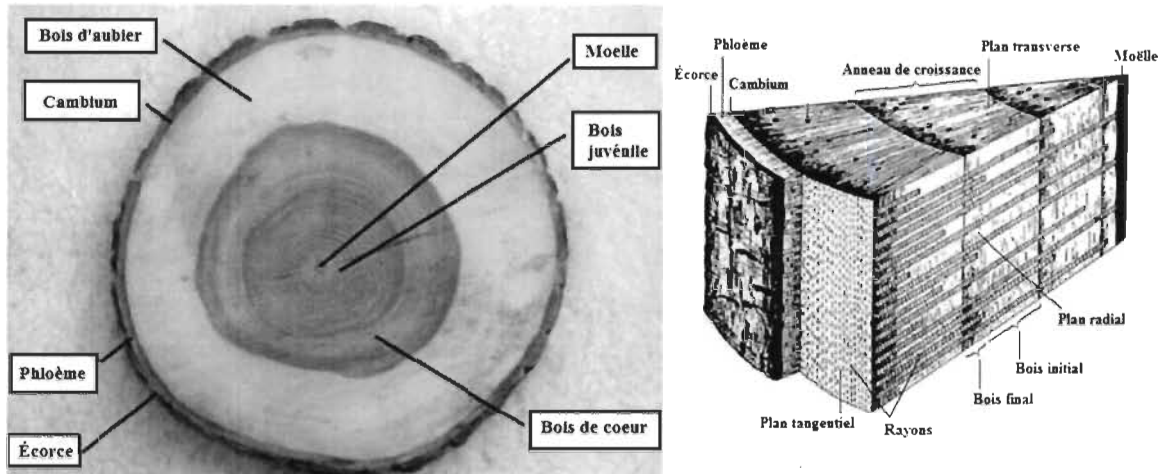


Figure 1.2 Structure générale du tronc d'un arbre [5].

Lorsqu'on regarde le tronc d'un point de vue microscopique, on peut y repérer différents types de cellules et d'arrangement cellulaires. Pour faciliter l'exercice, seule la structure du résineux sera vue en détail. Environ 90% du volume est occupé par des cellules allongées appelées trachéides. Celles-ci sont orientées dans l'axe longitudinal. Elles sont en moyenne longues de 3 à 7 mm avec un diamètre corrélé de 15 à 80 μm . Elles ont comme rôle le support mécanique et la conduction de la sève. Dans les axes radial et tangentiel, on peut voir trois types de cellules. D'abord, il y a les trachéides transversales. Ceux-ci jouent le même rôle de conduction de la sève que les trachéides longitudinales. Par contre, elles ne sont présentes que chez certaines espèces de résineux. Ensuite, il y a les parenchymes. Ces cellules servent de tissus de réserve. Les parenchymes s'arrangent de deux façons chez le résineux : elles forment des rayons ligneux et des rayons fusiformes en se liant avec des trachéides transversales. Les rayons ligneux ont pour rôle le transport transverse des nutriments. Les rayons fusiformes eux, ont pour fonctions le support de canaux résinifères. Des cellules épithéliales tapissent l'intérieur

de ces canaux. Elles sécrètent et emmagasinent la résine des arbres. À la Figure 1.3, la structure microscopique d'un bois de résineux est présentée.

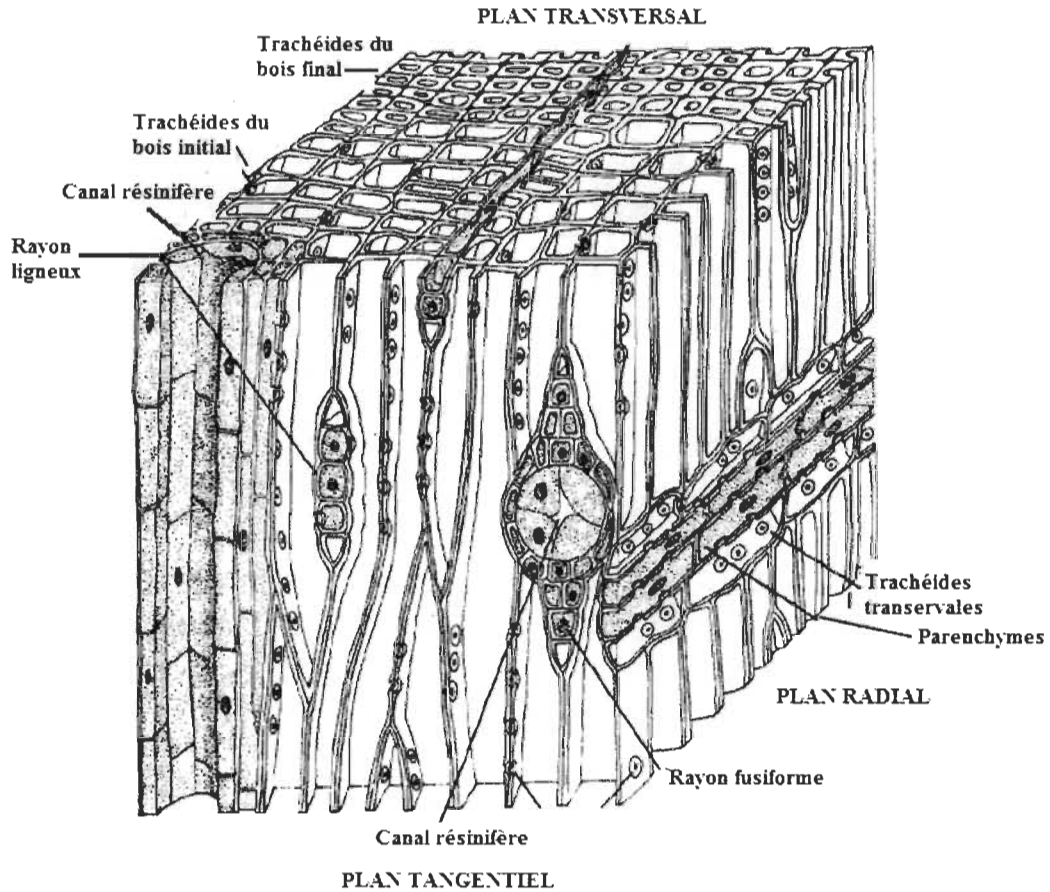


Figure 1.3 Structure microscopique d'un bois de résineux [6].

1.2 Les fibres de bois et leur composition chimique

Étant donné leur abondance, leur longueur et leur force, ce sont principalement les trachéides longitudinales que l'on retrouve dans la composition des papiers. Ceux-ci sont aussi appelés fibres. Elles possèdent une forme cylindrique et un arrangement moléculaire particulier. Le centre de la fibre est appelé Lumen (L). Il s'agit d'un canal central creux permettant le transport vertical de la sève brute. Les fibres sont jointes ensemble par un produit rigidifiant nommé lamelle mitoyenne (LM). Celle-ci sert de colle entre les différentes fibres. La fibre est composée d'une paroi primaire (P) et d'une paroi secon-

daire (la paroi secondaire est composée de 3 sous-structures S1, S2 et S3). La Figure 1.4 présente un schéma de la structure d'une fibre.

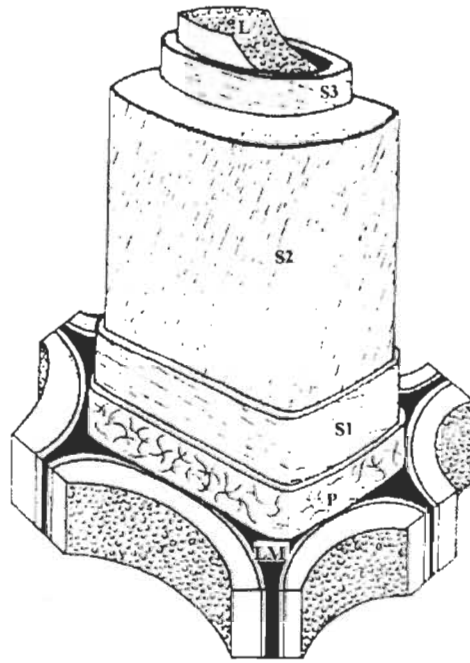


Figure 1.4 Structure d'une fibre lignocellulosique [7].

Les différentes parois cellulaires se distinguent par leur composition chimique et leur arrangement spatial. Trois produits polymériques principaux composent la fibre : la lignine, les hémicelluloses et la cellulose. Ces trois composantes seront discutées plus en détail dans les sections 1.3, 1.4 et 1.5. Par contre, la composition de chacune des parois peut être décrite tout de même. Dans le Tableau 1.1, la composition chimique en pourcentage et une note concernant l'arrangement spatial sont présentées.

Tableau 1.1 Composition chimique des parois cellulaires d'une fibre lignocellulosique [5].

Couche -	Lignine (%)	Hémicelluloses (%)	Cellulose (%)	Épaisseur (μm)	Arrangement spatial -
Lamelle mitoyenne (LM)	90	10	0	1,00-2,00	-
Paroi primaire (P)	70	20	10	0,03-0,10	Filaments de cellulose peu nombreux et croisés
Paroi secondaire externe (S1)	40	25	35	0,10-0,20	Filaments de cellulose orientés aléatoirement
Paroi secondaire centrale (S2)	15	30	55	0,50-8,00	Filaments de cellulose orientés dans l'axe longitudinal
Paroi secondaire interne (S3)	5	40	55	0,07-0,10	Filaments de cellulose orientés aléatoirement

1.3 La lignine

La lignine est un polymère naturel constitué d'unités aromatiques. Son motif fondamental élémentaire est l'unité phénylpropane. Elle possède une température de transition vitreuse entre 130 et 150 °C et absorbe fortement la lumière. On retrouve principalement la lignine dans la lamelle mitoyenne (LM) des fibres de bois. En industrie, elle est surtout considérée comme un déchet et on l'utilise comme combustible au sein du procédé Kraft (voir section 1.6). Sa structure exacte est inconnue et varie selon l'espèce, les conditions météorologiques, la localisation, l'âge de l'arbre, les procédés d'extraction, etc. Il existe trois unités phénylpropane qui composent la lignine : l'unité syringyle (S), l'unité gäiacyle (G) et l'unité hydroxyphénylpropane (H). La structure chimique de ces trois unités est illustrée à la Figure 1.5.

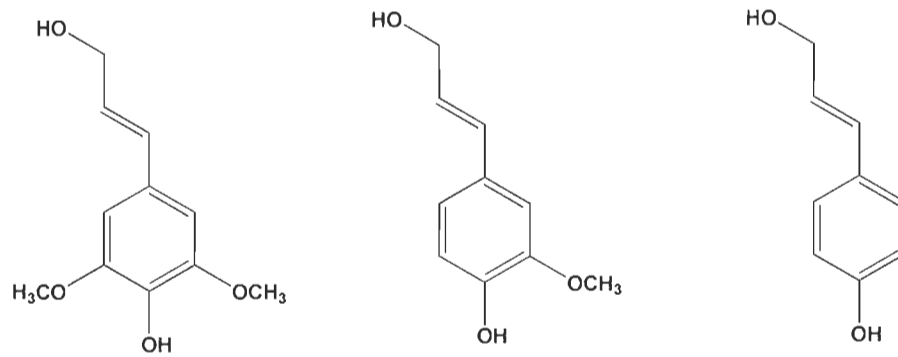


Figure 1.5 Structure des unités S, G et H (en ordre) de la lignine.

Plusieurs types de liens covalents peuvent se former dans la lignine, ce qui lui procure une structure extrêmement complexe. Il existe des structures modèles illustrant cette grande complexité. La Figure 1.6 en est un exemple.

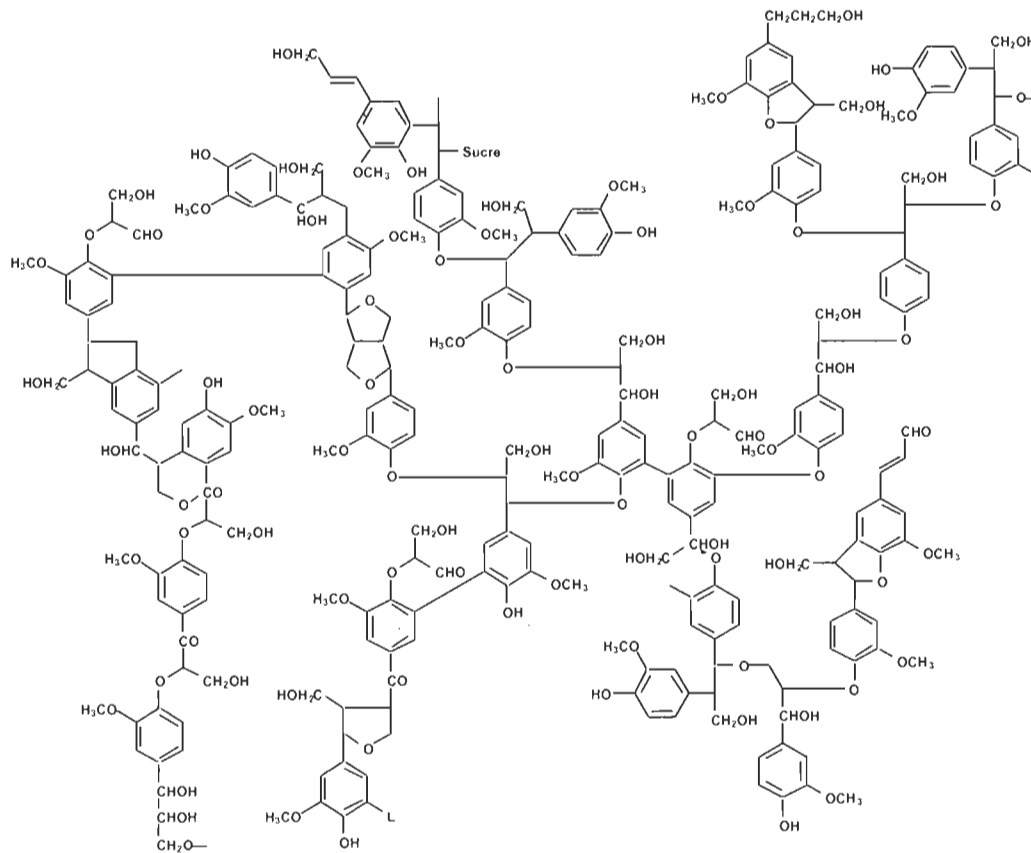


Figure 1.6 Structure modèle pour la lignine de bois mou [8].

1.4 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères amorphes composés de 100 à 200 unités pentoses et/ou hexoses. Leur concentration dans les fibres augmente de l'extérieur vers l'intérieur de la fibre. Leur principale fonction est de lier entre eux les différents filaments de cellulose présents dans la fibre. Les hémicelluloses se lient de façon covalente à la lignine et forme des liaisons hydrogènes avec la cellulose. Dans les feuillus, on retrouve des hémicelluloses surtout composés de sucres à cinq carbones, alors que chez les résineux, on retrouve surtout des sucres à six carbones. La majorité des sucres sont liés entre eux par des liens osidiques β -(1,4) comme dans la cellulose. Par contre, contrairement à la cellulose, plusieurs ramifications sont présentes sur les hémicelluloses. Dépendamment du type d'hémicellulose, des liens ramifiés 1-2, 1-3 ou 1-6 sont présents. L'hémicellulose galactoglucomannane est représentée à la Figure 1.7. Il s'agit de l'hémicellulose la plus présente chez le résineux.

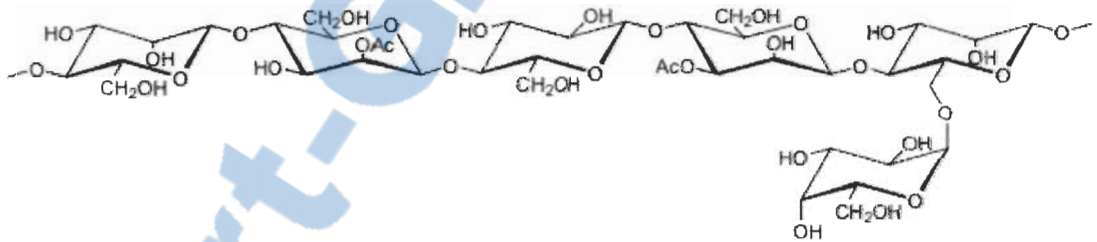


Figure 1.7 Structure de l'hémicellulose galactoglucomannane [4].

Dans les pâtes et papiers, la présence d'hémicellulose permet d'augmenter le rendement des procédés. Il est aussi connu que les hémicelluloses sont bénéfiques aux propriétés mécaniques du papier, mais les raisons exactes sont encore inconnues [7]. Dernièrement, plusieurs chercheurs étudient la possibilité d'extraire une partie des hémicelluloses en début de procédé afin rentabiliser encore davantage la productivité des usines [9]. Les hémicelluloses extraites pourraient ensuite être utilisées pour produire des produits à valeur ajoutée comme le xylitol ou bien encore l'éthanol.

1.5 La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur la Terre. Ces utilisations sont très variées : le papier, le textile, les matériaux de construction, et bien plus encore [10]. Il s'agit de la composante principale du papier. Elle est composée exclusivement d'unités glucoses liées par des liens glycosidiques β -(1,4). Le polymère se représente comme étant des répétitions consécutives de l'unité cellobiose avec à ses extrémités un groupe réducteur et un groupe non réducteur. L'unité cellobiose mesure 1,025 nm de long et est composée de deux unités glucose inversées à 180° . Le groupe non réducteur présente une fonction alcool secondaire libre en C4 alors que le groupe réducteur présente le carbone C1 anomérique sous forme libre. Ceci mène à une ouverture de cycle par oxydation. Une fonction carbonyle est donc présente à cette extrémité de la chaîne. La Figure 1.8 présente la structure générale d'une chaîne de cellulose.

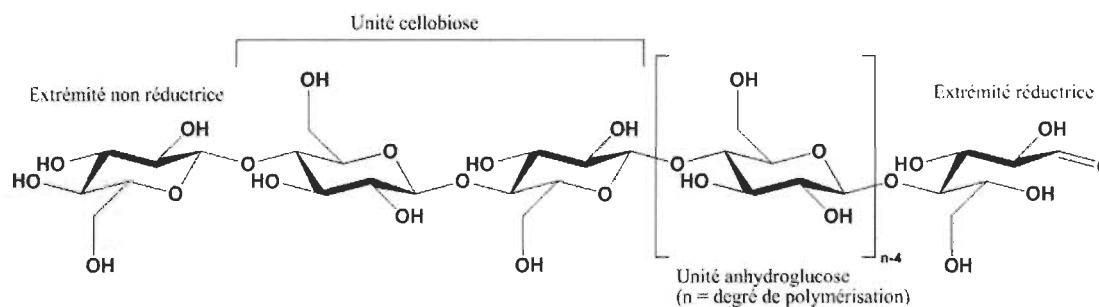


Figure 1.8 Structure générale d'une chaîne de cellulose.

Une chaîne de cellulose possède en moyenne de 2 000 à 10 000 unités glucose dans le bois et de 1 000 à 2 000 dans une pâte à papier blanchie. Ceci est dû aux contraintes chimiques et mécaniques des procédés de mise en pâte et de blanchiment qui viennent hydrolyser les chaînes cellulosiques. Contrairement aux hémicelluloses, la cellulose présente des zones cristallines et des zones amorphes. Ce sont les zones cristallines qui permettront d'apporter de la force aux fibres et de la résistance aux produits chimiques (acides, bases, oxydants, solvants, etc.). On reconnaît à la cellulose une organisation supramoléculaire très particulière. Les chaînes de glucose s'organisent ensemble pour former des microfibrilles, qui à leur tour s'organisent pour former des macrofibrilles, qui

finalement forment des fibres de cellulose. Cette organisation structurale est représentée à la Figure 1.9.

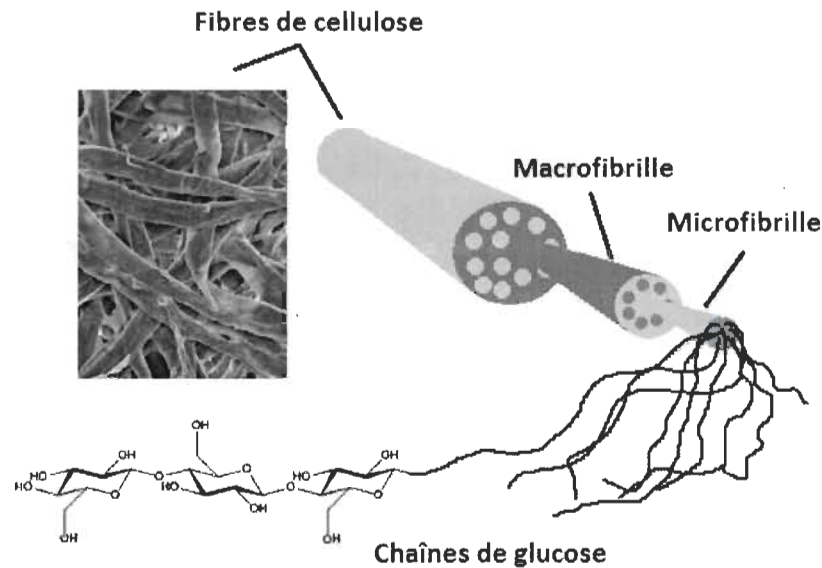


Figure 1.9 Organisation supramoléculaire de la cellulose.

Les zones cristallines de la cellulose présentent aussi plusieurs morphologies différentes. On reconnaît au moins six formes cristallines à la cellulose : I, II, III_I, III_{II}, IV_I et IV_{II}. Ces différentes formes s'obtiennent par des traitements chimiques dans différents milieux. Un changement organisationnel dans la maille cristalline est causé par ces différents traitements. Certaines modifications sont irréversibles. À la Figure 1.10, les différents traitements nécessaires pour les changements de forme sont présentés.

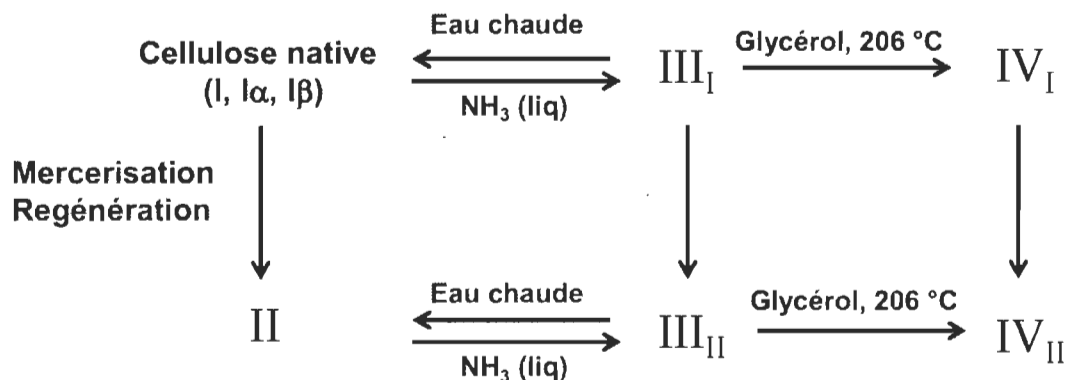


Figure 1.10 Morphologies des régions cristallines de la cellulose [11].

La cellulose possède un très grand potentiel de modification chimique puisqu'une présence accrue de fonctions alcools est disponible en surface des fibres. Trois fonctions alcools sont libres par unités glucose, un alcool primaire et deux alcools secondaires. Un très large éventail de réactions de substitution est connu et utilisé depuis plusieurs années que ce soit dans le milieu du textile, dans le milieu des pâtes et papiers et même dans l'industrie alimentaire [10]. La Figure 1.11 illustre les réactions possibles de la cellulose selon le site réactionnel.

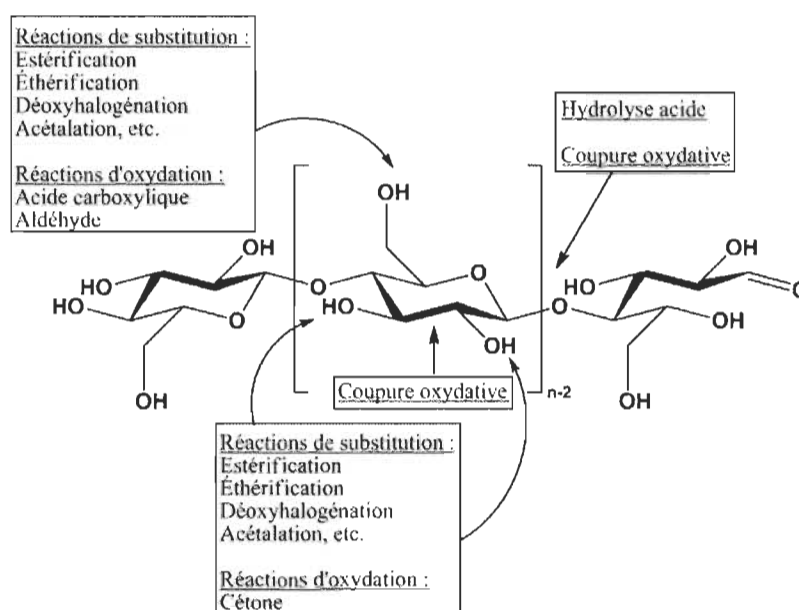


Figure 1.11 Modifications chimiques possibles sur la cellulose.

1.6 Le procédé de mise en pâte

La mise en pâte du bois s'effectue par la séparation des fibres lignocellulosiques. Plusieurs procédés différents existent, mais on reconnaît deux grandes catégories : les procédés mécaniques et les procédés chimiques. Les procédés mécaniques séparent les fibres en induisant un stress mécanique intense aux copeaux de bois. Ceci cause la séparation des fibres par le bris de la lamelle mitoyenne (LM). Les pâtes mécaniques demeurent ainsi riches en lignine. Les procédés chimiques eux, séparent les fibres par dissolution de la lignine (donc de la lamelle mitoyenne). La dissolution s'effectue en milieu

alcalin ou acide. Bien que les fibres obtenues demeurent plus intactes, cette dissolution amène une perte de rendement significative et génère des déchets de lignine. La Figure 1.12 illustre le principe de séparation des fibres par dissolution et par bris de la lamelle mitoyenne.

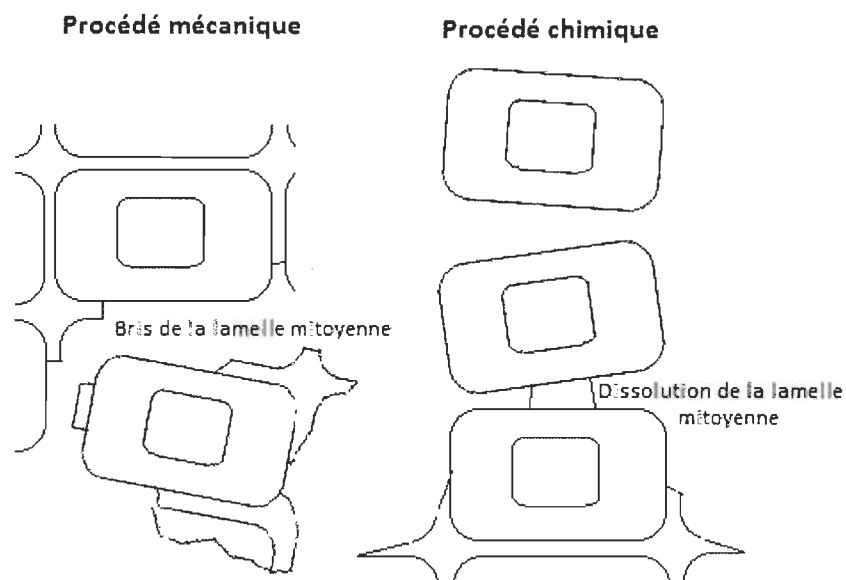


Figure 1.12 Séparation des fibres lignocellulosiques.

Les procédés chimiques les plus utilisés sont le procédé Kraft et le procédé au bisulfite. Le procédé Kraft utilise une liqueur de cuisson alcaline au NaOH et au Na_2S tandis que le procédé bisulfite utilise une liqueur acide au NaHSO_3 . Le procédé Kraft demeure toutefois le procédé chimique le plus commun puisqu'une récupération quasi complète des produits chimiques est possible.

Avec les procédés mécaniques, un rendement situé entre 90 et 96% est souvent obtenu. Par contre, la structure chimique étant plus variée, les propriétés mécaniques sont beaucoup amoindries et la blancheur de la pâte est assez faible (teneur importante en lignine). Sa principale utilisation est la fabrication de papier journal et de panneaux de fibres. Avec les procédés chimiques, des rendements d'environ 50% sont obtenus. Une pâte beaucoup plus blanche est obtenue lorsqu'une étape subséquente de blanchiment est réalisée. On l'utilise pour préparer des papiers de force supérieure tels que le papier carton et les papiers hygiéniques.

1.7 Réticulation des fibres de cellulose

Le concept de réticulation a été pensé afin d'augmenter la force du réseau de fibres de cellulose. Celui-ci consiste en la création de liens covalents entre les différentes fibres. Ces liens covalents étant plus forts que les liens hydrogènes habituellement présents, le réseau de fibres devient plus résistant. Le concept est qu'une molécule ou un arrangement de molécules vient faire le pont entre les fibres (voir Figure 1.13).

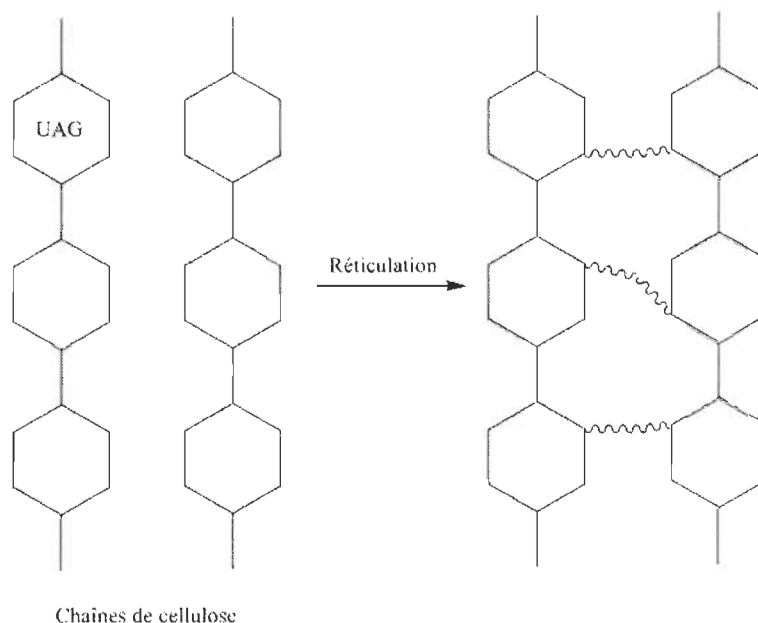


Figure 1.13 Schéma illustrant la réticulation de fibres de cellulose.

Il existe plusieurs méthodes pour réticuler les fibres. L'une d'elles est la réticulation sélective. Ce chemin de synthèse mise sur la préparation de deux groupes distincts de fibres. Ces deux groupes possèdent des fonctions chimiques bien spécifiques qui pourront réagir ensemble sous certaines conditions (catalyseur, température, etc.). L'avantage de la réticulation sélective est qu'il est impossible de faire des liaisons intrafibres, seules des liaisons interfibres sont formées. La Figure 1.14 illustre justement cet avantage et par le fait même, illustre aussi les liaisons intrafibres qu'il est possible de former avec une réticulation non sélective.

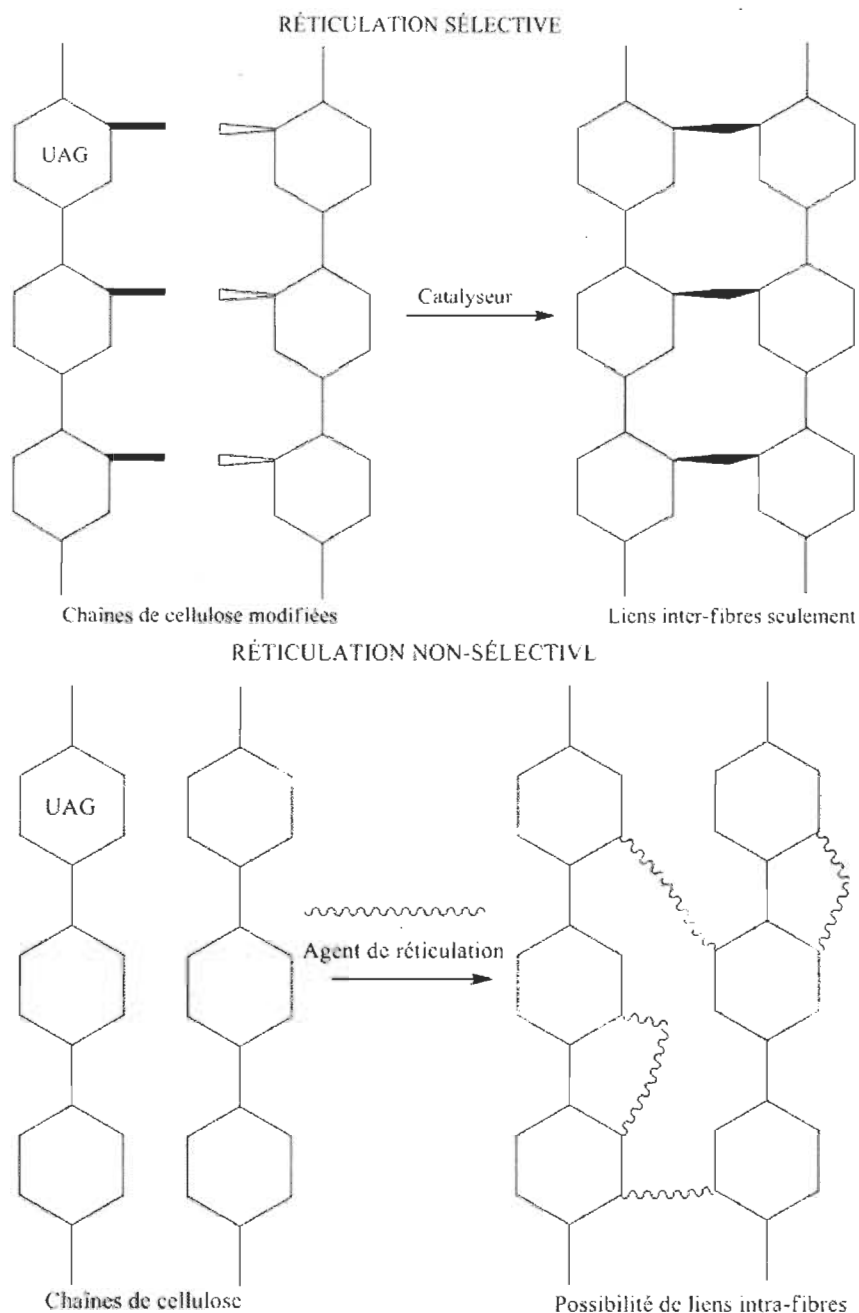


Figure 1.14 Réticulation sélective et non sélective des fibres.

Un bon exemple de réticulation sélective des fibres de cellulose est la réaction de «click chemistry» entre des fonctions alcyne et azoture. Aussi appelée Copper catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition (CuAAC), cette réaction a été étudiée exhaustivement lors de deux thèses en cotutelle entre l'Université du Québec à Trois-Rivières et l'Université de Limoges [12,13,14].

Le terme «click chemistry» [15] désigne une synthèse chimique générant rapidement et de manière fiable des substances en joignant ensemble de petites unités chimiques. La CuAAC en est un exemple des plus connus. Il s'agit d'une cycloaddition entre une fonction alcyne et une fonction azoture pour former un lien triazole. Cette réaction s'effectue très rapidement en présence de cuivre (I) comme catalyseur. La Figure 1.15 montre la réaction générale prenant place.

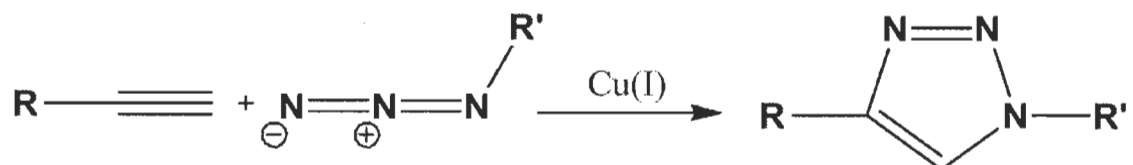


Figure 1.15 Cycloaddition Azoture-Alcyne catalysée par le cuivre.

Lorsqu'appliquée à la cellulose, cette réaction nécessite la préparation de deux types de cellulose : une avec des fonctions azotures et l'autre avec des fonctions alcynes. C'est dans cette optique que les travaux des thèses précédemment mentionnés se sont effectués. Une pâte Kraft était substituée avec des fonctions azotures (la pâte azidée) et une pâte était substituée avec des fonctions alcynes (la pâte propargylée). Les deux pâtes étaient ensuite mises à réagir ensemble en présence de cuivre (I) pour former le réseau de réticulation. La Figure 1.16 illustre ce schéma réactionnel.

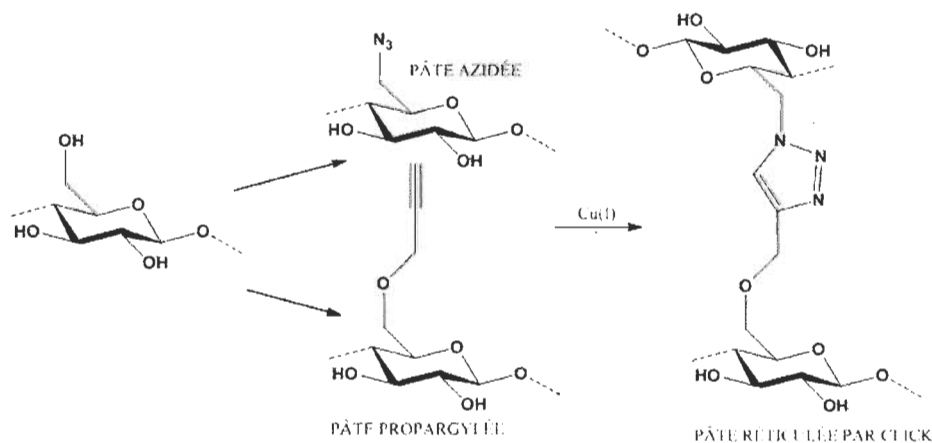


Figure 1.16 Réticulation de la pâte Kraft par la CuAAC.

Dans notre cas, nous nous intéresserons plus spécifiquement à la synthèse de l'intermédiaire alcyne, c'est-à-dire, la pâte propargylée (Figure 1.17). Afin d'obtenir de

meilleurs degrés de substitution, la pâte Kraft initiale passe par une étape de prétraitement. Le prétraitement consiste en la dispersion de la pâte dans une solution aqueuse de NaOH ou de NaCl. Le mélange est ensuite mis à congeler pour une nuit. La décongélation s'effectue ensuite à température ambiante et le mélange est dilué avec de l'eau déminéralisée avant l'ajout des réactifs qui marque le début de la réaction. Les étapes de prétraitement sont décrites en détail à la section 1.8.

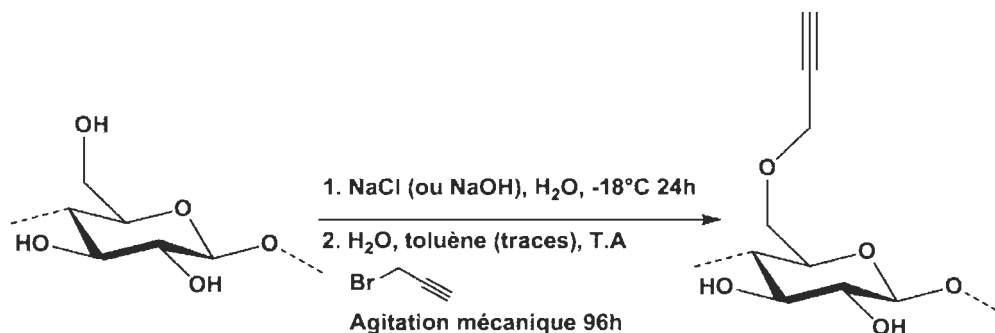


Figure 1.17 Synthèse de la cellulose propargylée.

1.8 L'utilité du prétraitement

Afin de demeurer dans des conditions de chimie verte lors des réactions de propargylation, les différents produits chimiques permettant de mettre en solution la cellulose [16] ont été délaissés pour un système réactionnel hétérogène. Les réactions sont réalisées en milieu aqueux. Par contre, puisque la cellulose n'y est pas soluble, une grande partie des fonctions alcool restent inaccessibles aux réactions de substitution, d'où l'utilité d'un prétraitement. Le prétraitement en milieu aqueux de NaOH ou de NaCl permet à la cellulose de gonfler et d'ainsi libérer des fonctions alcools qui pourront ensuite réagir. Ce phénomène est illustré de façon schématique à la Figure 1.18.

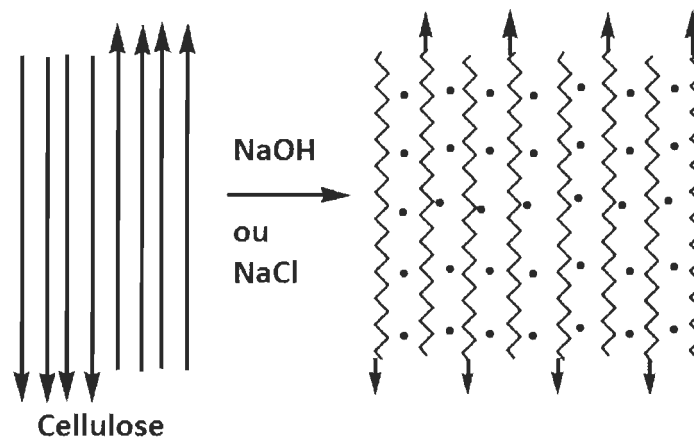


Figure 1.18 Effet du prétraitement sur les fibres de cellulose.

D'un point de vue chimique, les ions sodium, chlore et hydroxyde viennent briser le réseau des liaisons hydrogènes dans les zones amorphes des fibres. Les zones cristallines elles, demeurent intactes. Un gonflement des zones amorphes est donc observé. L'effet est plus marqué avec NaOH. Par contre, la nature alcaline de NaOH cause une dégradation des fibres. Cette dégradation libère encore davantage les sites réactionnels. Un changement de cellulose I vers cellulose II prend aussi place avec NaOH.

Bien que le but visé par le prétraitement NaCl soit le même que celui NaOH, l'effet réel en est bien différent. Des fortes concentrations en NaCl mèneront sans doute à une contraction de la fibre causée par un effet osmotique. La fibre aura plutôt tendance à se débarrasser de son eau résiduelle afin de retrouver une concentration en NaCl plus près de la solution environnante plutôt que de s'ouvrir davantage et libérer ses sites réactionnels. Cependant, les essais de propargylation de la pâte Kraft en milieu NaCl réalisés dans le cadre de la thèse de Faugeras [12] ont démontré des taux de réussites comparables à ceux réalisés en milieu NaOH. Un effet d'activation prendrait donc place avec les ions sodium et chlorure.

Une séance de congélation fait aussi partie du prétraitement. Cette étape a pour but de briser les liaisons hydrogènes interchaines et donc de favoriser la formation de complexes cellulosiques avec les ions sodium. Ceci permet d'augmenter davantage la solubilité de la cellulose en milieux aqueux.

1.9 Alkylation des fibres phosphorylées

Afin de réduire la consommation de produits ignifuges bromés dans l'industrie, l'intérêt pour les dérivés phosphate est en constante augmentation [17]. Dans l'industrie textile et papetier, plusieurs réactions bien connues sont utilisées pour produire des fibres lignocellulosiques phosphorylées. Ces méthodes consistent généralement en l'utilisation de H_3PO_4 (acide phosphorique), de P_2O_5 , de $POCl_3$ et de dérivés d'acide meta-, pyro-, ou polyphosphorique comme agents de phosphorylation pentavalents en présence d'urée fondue afin de promouvoir un comportement retardateur de flamme [18,19,20]. Cependant, ces conditions réactionnelles ont montré qu'elles dégradent la structure fibreuse du réseau lignocellulosique, réduisant ainsi les propriétés mécaniques. Avec une méthode précédemment développée dans notre laboratoire [21], il a été rendu possible de produire des fibres Kraft (KF) à haute teneur en phosphore sans toutefois qu'il s'y produise de dégradation. Il a aussi été démontré que cette méthode de phosphorylation menait à des groupements phosphates liés de façon covalente aux fibres [22]. Cette méthode consiste à utiliser des mono-esters de phosphate (MEP) comme agents de phosphorylation. Cette réaction chimique a été découverte dans le cadre de la thèse de doctorat de Dan Belosinschi réalisée au CRML [23]. Le mécanisme proposé à la Figure 1.19 montre comment l'ester réagit avec les groupements hydroxyle de la cellulose pour former des groupements phosphates chargés négativement.

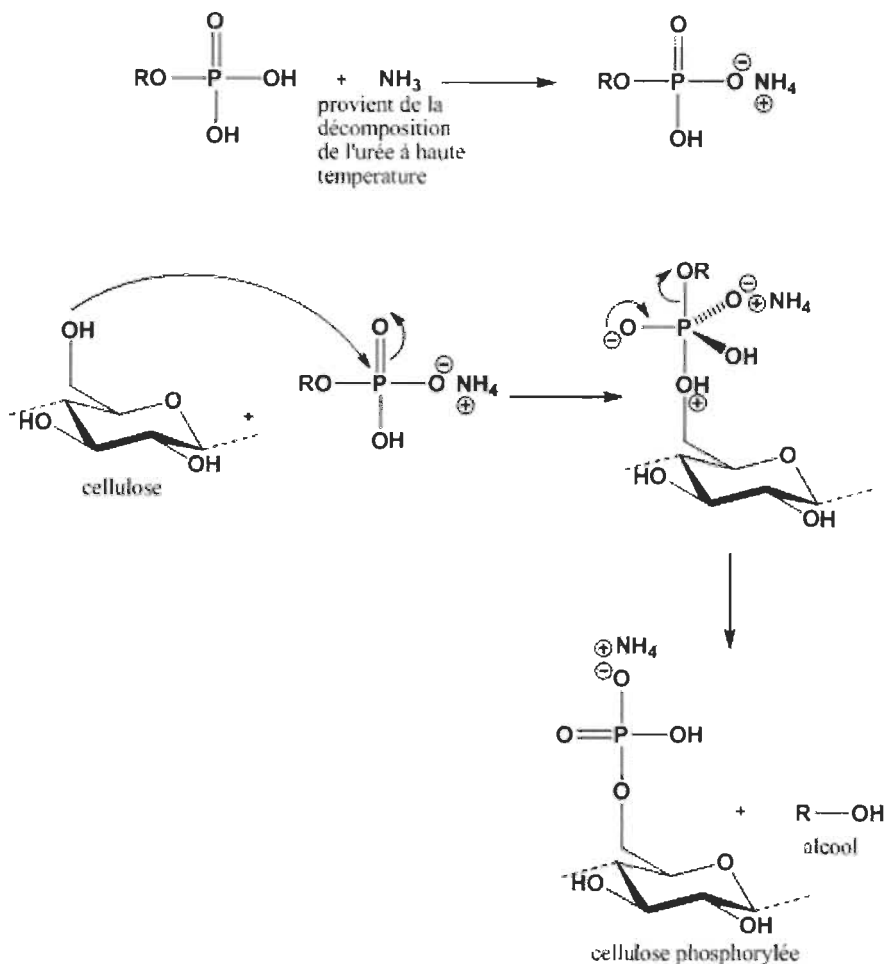


Figure 1.19 Mécanisme proposé de la phosphorylation à l'aide de MEP.

En raison leur comportement ignifuge, ces fibres pourraient être particulièrement intéressantes pour une utilisation dans les matériaux composites. Cependant, comme illustrées par la figure précédente, les chaînes carbonées aliphatiques des esters de phosphate sont libérées dans le milieu réactionnel conduisant à un réseau de fibres hautement chargé et hydrophile. En raison de ces charges négatives, l'insertion de ces fibres phosphorylées dans un matériau polymérique s'avère difficile. Afin de réduire l'énergie de surface des fibres phosphorylées et d'ainsi augmenter leur compatibilité envers d'autres polymères synthétiques, un procédé d'alkylation a été mis au point [24].

L'hydrophobisation des matériaux lignocellulosiques est un sujet d'intérêt depuis maintenant plus de cinquante ans [25]. Les méthodes les plus fréquemment et couramment

utilisées pour rendre hydrophobe la cellulose sont des réactions d'estérification à l'aide d'acides gras ou de dérivés d'acides gras [26,27]. Toutefois, de telles réactions ne peuvent être utilisées dans le cas des polysaccharides phosphorylés puisqu'elles mèneraient à la formation d'entités anhydride de phosphate très instables. Des travaux antérieurs concernant l'hydrophobisation de polysaccharides phosphorylés n'ont pas pu être trouvés. Des études concernant la fonctionnalisation d'entités phosphate ont donc servi d'inspiration pour ce travail [28,29].

Différentes réactions d'alkylation ont été explorées sur la base des conditions réactionnelles pour la synthèse d'un mono-ester de phosphate [28] et de dérivés 5-fluoro-2'-désoxyuridine [29]. Trois méthodes ont été évaluées : l'addition d'halogénures d'alkyle, l'addition d'alcools gras en présence de N-alkylimidazole et l'addition d'alcools gras tosylés dans le tributylamine (TBA). La méthode utilisant une base nucléophile et un alcool tosylé a finalement été choisie en raison de sa facilité à promouvoir l'alkylation. Les Figures 1.20 et 1.21 montrent les réactions chimiques qui ont inspiré notre protocole d'alkylation.

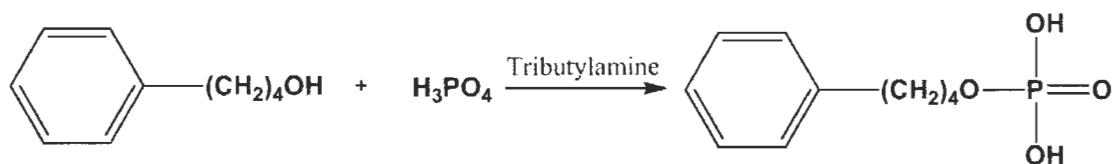


Figure 1.20 Synthèse sélective d'un MEP.

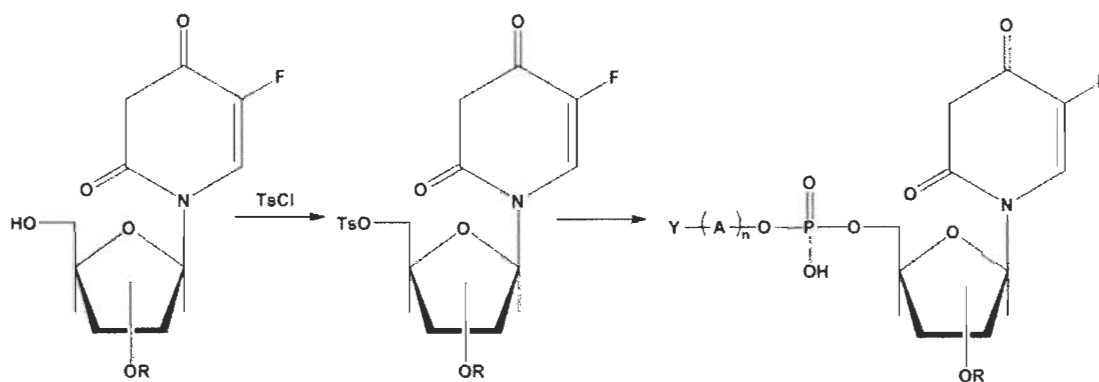


Figure 1.21 Synthèse dérivés 5-fluoro-2'-désoxyuridine.

Chapitre 2 - Matériels et méthodes

2.1 Réactifs et produits chimiques utilisés

Voici les réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ce projet. Les produits ont été utilisés tels qu'envoyés par le manufacturier sans aucune étape de purification supplémentaire.

Tableau 2.1 Réactifs et produits chimiques utilisés

Produit -	Formule chimique -	Masse moléculaire g/mol	Fournisseur -
Pâte Kraft	-	-	Kruger Wayagamack
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,00	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	Sigma-Aldrich
Urée	CH ₄ N ₂ O	60,06	Alfa-Aesar
Octylester de phosphate	C ₈ H ₁₉ O ₄ P	210,21	Synthétisé au laboratoire
Tributylamine	C ₁₂ H ₂₇ N	185,34	Alfa-Aesar
Acétone	C ₃ H ₆ O	58,08	Sigma-Aldrich
Alcool dénaturé	CH ₃ CH ₂ OH, CH ₃ OH et (CH ₃) ₂ CH(OH)	-	Sigma-Aldrich
Bromure de propargyle	C ₃ H ₃ Br	118,96	Alfa-Aesar
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	Alfa-Aesar
Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	Sigma-Aldrich

Produit -	Formule chimique -	Masse moléculaire g/mol	Fournisseur -
Octan-1-ol	$C_8H_{18}O$	130,23	Sigma-Aldrich
Dodécan-1-ol	$C_{12}H_{26}O$	186,33	Sigma-Aldrich
Octadodécan-1-ol	$C_{18}H_{38}O$	270,49	Sigma-Aldrich
Sulfate de magnésium	$MgSO_4$	120,37	Alfa-Aesar
Bicarbonate de soude	$NaHCO_3$	84,01	Sigma-Aldrich
Chlorure de 4-toluène-sulfonyle	$C_7H_7ClO_2S$	190,65	Alfa-Aesar
Acide sulfurique concentrée	H_2SO_4	98,08	Sigma-Aldrich
Solution de peroxyde d'hydrogène 30%	H_2O_2	34,02	Alfa-Aesar
Chloroforme	$CHCl_3$	119,38	Sigma-Aldrich
Sulfite de sodium	Na_2SO_3	126,04	Sigma-Aldrich
Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1235,86	Sigma-Aldrich
Toluène	C_7H_8	92,14	Sigma-Aldrich

2.2 Réactions chimiques

2.2.1 Propargylation de la pâte Kraft

Le procédé de propargylation des fibres Kraft est réalisé dans l'eau en présence de NaOH ou NaCl [30]. Le fait de procéder en milieu hétérogène et surtout en milieu aqueux té-

moigne du côté novateur et durable de cette méthode. Pour citer une méthode plus fréquemment utilisée, la cellulose est d'abord mise en solution dans un système diméthylacétamide et chlorure de lithium (DMAc/LiCl) et les fonctions alcool en C₂ et C₆ sont protégées avec des dérivés siliconés avant de laisser réagir le bromure de propargyle en C₃ en présence de tétrahydrofurane (THF). Les groupements siliconés sont ensuite déprotégés à l'aide de fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF) [31]. Dans un autre article traitant de la propargylation de glucosides [32], des molécules modèles pour les polysaccharides, une méthode en plusieurs étapes est décrite et des réactifs et solvants tels que le (diméthoxyméthyl)benzène, l'acide paratoluènesulfonique, l'hydrure de sodium (NaH) et le THF sont employés. Avec la méthode en milieu aqueux, l'utilisation de réactifs toxiques est donc limitée au minimum.

La propargylation débute par des étapes de prétraitement. 25 g de pâte Kraft sont introduits dans 700 mL d'eau distillée. 63 g de NaOH (ou 91 g de NaCl) sont ajoutés graduellement sous agitation mécanique. L'agitation est laissée suffisamment longtemps pour bien disperser la pâte. Le tout est ensuite placé au congélateur pour une nuit. La décongélation s'effectue à température ambiante puis 500 mL d'eau distillée sont ajoutés.

À la suspension de 25 g de pâte Kraft précédemment préparée, deux équivalents de bromure de propargyle sont ajoutés. Une agitation mécanique à l'aide d'un agitateur à hélice est ensuite imposée à température ambiante pendant 96h. Après 96h, l'agitation est arrêtée et les fibres sont filtrées sur Büchner. Le récipient réactionnel est rincé avec 500 mL d'eau chaude qui sont ensuite versés sur les fibres. La pâte est transférée du filtre à un récipient contenant 700 mL d'alcool dénaturé afin de dissoudre tout réactif non réagit. Une agitation manuelle est imposée pendant cinq minutes et les fibres sont filtrées de nouveau. Les lavages sont répétés trois autres fois, mais avec 3 portions de 1 L d'eau chaude. Finalement, un dernier lavage avec 700 mL d'alcool dénaturé est effectué. La pâte est ensuite séparée et laissée à sécher à l'air ambiant.

2.2.2 Phosphorylation de la pâte Kraft

Le procédé de phosphorylation des fibres Kraft est réalisé dans l'urée fondue selon les méthodes d'Inagaki et al. [19] pour la phosphorylation de la cellulose à l'aide d'acide phosphorique et de Pieschel et al. [33] pour l'obtention d'amidon modifié à haute teneur en groupements phosphates. Par contre, au lieu d'utiliser un agent de phosphorylation classique, les mono-esters de phosphate (MEP) sont employés [21].

Pour débiter la réaction, 17 équivalents d'urée et 3 équivalents d'octylester de phosphate sont placés dans un cristalliseur dans un four à vide à 150°C. Une fois le mélange urée/ester fondu, 10 g de fibres Kraft (KF) désintégrées sont ajoutés au cristalliseur. Le tout est maintenu à 150 °C pendant trois heures, en s'assurant de bien mélanger le contenu toutes les 30 minutes. Pour arrêter la réaction, le cristalliseur est sorti du four et laissé à reposer 5 minutes. Le mélange est ensuite transféré dans 2 L d'eau distillée. Une fois à température ambiante, les fibres sont filtrées puis lavées de nouveau à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat clair. Un lavage à l'alcool est ensuite effectué pour enlever toute trace restante d'ester non réagi. Les fibres sont finalement traitées à deux reprises avec du HCl 0,1 M pour 30 minutes afin de protoner les groupements phosphates. L'acide résiduel est éliminé en lavant à deux reprises les fibres avec de l'eau distillée.

2.2.3 Tosylation d'alcools primaires

La préparation d'alcools primaires tosylés permet de substituer le groupement hydroxyle de l'alcool par un groupement tosylate. Étant un très bon groupement partant, le tosylate favorisera l'alkylation des groupements phosphates. Le procédé de tosylation est effectué dans des conditions n'utilisant aucun solvant. Inspiré des travaux de Kazemi et al. [34], les réactifs KOH et K₂CO₃ ont été remplacés par les réactifs NaOH et NaHCO₃ [35] par souci d'économie d'atome.

La première étape consiste à réduire en poudre au mortier 0,25 mol de NaOH anhydre et de mettre de côté. Une seconde quantité de 0,25 mol de NaOH est ensuite broyée dans le même mortier. 0,05 mol d'un alcool primaire sont ajoutées au mortier et le tout est broyé pendant 5 minutes. 25 g de NaHCO₃ sont ensuite ajoutés au mortier et bien intégrés au

mélange. Une fois le mélange bien uniforme, 0,75 mol de chlorure de tosylé (TsCl) sont ajoutés et bien intégrés. À ce stade, une réaction hautement exothermique prend place. Le broyage doit être maintenu jusqu'à ce que la température du mortier redescende à la température ambiante (généralement de 15-20 minutes). Les 0,25 mol de NaOH préalablement broyés peuvent ensuite être ajoutés et le broyage maintenu pour 10 minutes supplémentaires afin de transformer le TsCl non réagit en sels TsONa. Après ces 10 minutes, le mélange est transféré dans un bécher de 1 L contenant 250 mL de chloroforme et un barreau magnétique. Le tout est laissé à agiter pendant 30 minutes. Le tout est ensuite filtré sur fritté et le filtrat est transféré dans une ampoule à décanter de 1 L. La phase organique est finalement lavée avec 2 portions de 250 mL d'eau distillée, séchée sur MgSO₄ et le chloroforme évaporé sous vide.

Ci-dessous sont notées les caractérisations IR et RMN des alcools primaires tosylés synthésés au laboratoire. Les rendements massiques des produits finaux ont été déterminés par gravimétrie et via l'intégration des signaux RMN ¹H.

Tosylate de *n*-butyle; Huile visqueuse; Rendement massique 51%; IR (ATR) 3044, 2958, 2930, 2872, 1596, 1456, 1353, 1173, 1095 cm⁻¹; RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) 0,83 (3H, t, Me), 1,31 (2H, sx, J 7Hz), 1,59 (2H, qt, J 7Hz), 2,42 (3H, s, p-Me), 4,00 (2H, t, J 7Hz), 7,30 (2H, d, J 8Hz, m-H), 7,76 (2H, d, J 8Hz, o-H).

Tosylate de *n*-octyle; Huile visqueuse; Rendement massique 84%; IR (ATR) 3029, 2959, 2924, 2858, 1599, 1468, 1360, 1188, 1175, 1096 cm⁻¹; RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) 0,86 (3H, m, Me), 1,25 (12H, m), 1,59 (2H, qt, J 6,6 Hz), 2,44 (3H, s, p-Me), 4,01 (2H, t, J 6,5 Hz), 7,34 (2H, d, J 8,2 Hz, m-H), 7,79 (2H, d, J 7,8 Hz, o-H).

Tosylate de *n*-dodécyle; Huile sous forme de gel, Rendement massique 81%; IR (ATR) 3022, 2922, 2852, 1598, 1463, 1358, 1176, 1096 cm^{-1} ; RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) 0,88 (3H, m, Me), 1,23 (18H, m), 1,61 (2H, m), 2,45 (3H, s, p-Me), 4,01 (2H, t, J 6Hz), 7,34 (2H, d, J 8Hz, m-H), 7,79 (2H, d, J 8Hz, o-H).

Tosylate de *n*-octadécyle; Solide cireux; Rendement massique 26%; IR (ATR) 2952, 2914, 2847, 1594, 1470, 1355, 1176, 1170, 1094 cm^{-1} ; RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) 0,88 (3H, m, Me), 1,25 (30H, m), 1,59 (2H, m), 2,45 (3H, s, p-Me), 4,02 (2H, t, J 6Hz), 7,34 (2H, d, J 8Hz, m-H), 7,79 (2H, d, J 8Hz, o-H).

2.2.4 Protection des fibres Kraft phosphorylées

La protection des fibres kraft phosphorylées s'effectue par la substitution d'un des protons du groupement phosphate par l'ion tributylammonium [35]. Pour ce faire, 0,5 g de fibres Kraft phosphorylées préalablement séchées à l'acétone, 25 mL de tributylamine (TBA) et un barreau magnétique sont ajoutés à un ballon de 50 mL. Un bouchon est placé sur le ballon et le mélange est mis sous agitation pour une nuit à température ambiante. Le mécanisme proposé à la Figure 2.1 montre comment le TBA réagit avec les groupements acides des entités phosphates de la cellulose pour former des sels de phosphate de tributylammonium. La formation d'un tel complexe a aussi été observée dans les travaux de Pelletier et al. [36] sur des dérivés de polysaccharides amphiphiles et dans ceux de Pappas et al. [37] sur l'estérification des pectinates.

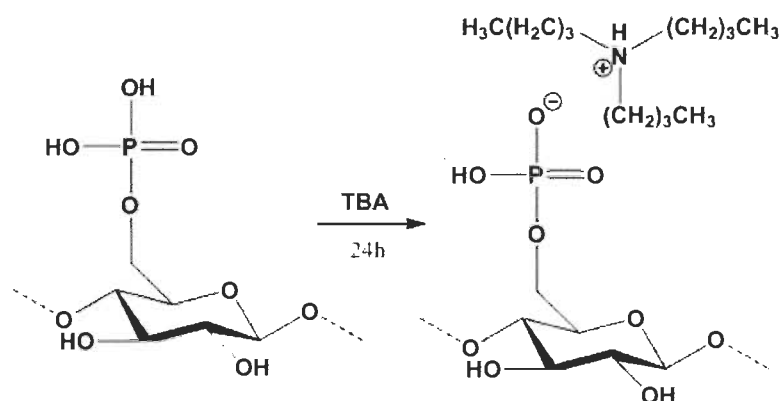


Figure 2.1 Formation du sel de phosphate de tributylammonium.

2.2.5 Alkylation des fibres Kraft phosphorylées

L'alkylation des fibres Kraft phosphorylées s'effectue par substitution d'un ion tributylammonium par une chaîne alkyle linéaire [35]. Deux équivalents de tosylates d'alkyles primaires par équivalent d'entités phosphates sont ajoutés à la dispersion de fibres protégées préparée précédemment. Le ballon est bouchonné de nouveau, le contenu est placé sous agitation et chauffé à 50 °C dans un bain de silicone pour 48h. Les fibres sont ensuite filtrées sur Buchner, lavées à l'alcool puis traitées à deux reprises à l'aide de HCl 0,1 M afin d'éliminer le TBA résiduel. Les fibres sont finalement lavées deux fois à l'eau distillée, une fois à l'alcool, puis une fois à l'acétone. Le mécanisme proposé à la Figure 2.2 montre comment le tosylate réagit avec le sel de phosphate de tributylammonium de la cellulose afin de greffer la chaîne alkyle sur le groupement phosphate.

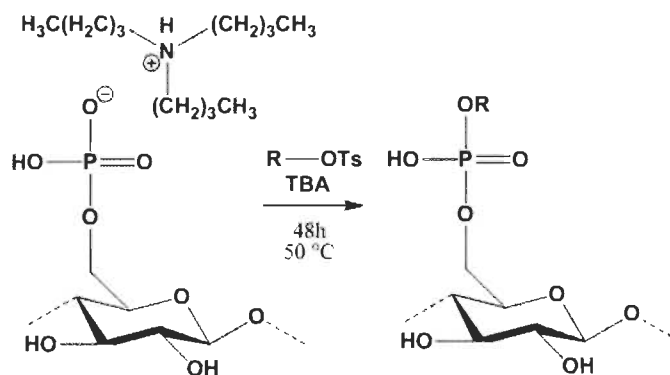


Figure 2.2 Alkylation des fibres phosphorylées.

2.2.6 Digestion des fibres Kraft phosphorylées pour analyse UV-visible

Le procédé de digestion des fibres Kraft phosphorylées s'inspire des travaux de Mahadevaiah, et al. [38] et de ceux de Pradhan et al. [39]. Ce procédé sert essentiellement à mettre en solution le phosphore, un élément chimique inorganique, qui pourra ensuite être dosé par spectroscopie UV-visible. Le pourcentage de phosphore total dans les

fibres Kraft phosphorylées pourra ainsi être déterminé. Les autres éléments organiques présents dans les fibres lignocellulosiques, soit le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, sont libérés sous forme gazeuse via les molécules CO_2 , H_2O , N_2 et O_2 . La digestion des fibres se fait dans l'acide sulfurique concentré à haute température et l'oxydation des éléments organique est réalisée à l'aide de peroxyde d'hydrogène.

La première étape consiste à peser précisément 0,5 g de fibres Kraft phosphorylées préalablement séchées. Ces fibres sont ensuite placées dans un bécher haut de forme de 150 mL. 10 mL d'acide sulfurique concentré sont ajoutés au bécher et le tout est recouvert d'un verre de montre. Les fibres sont digérées dans l'acide en laissant à température ambiante 30 minutes et à 60 °C 15 minutes. Le contenu du bécher est agité constamment à l'aide de petits mouvements de rotation. 10 mL d'une solution 30% de peroxyde d'hydrogène sont ensuite ajoutés par aliquotes à l'aide d'une pipette pasteur. Une fois le peroxyde ajouté et réagi, de l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait de 75 mL en prenant bien soin de rincer les parois du bécher et le verre de montre. Le contenu du bécher est finalement porté à ébullition pour 10 minutes. Le bécher surmonté du verre de montre est laissé à refroidir, le verre de montre rincé à l'eau distillée et la solution aqueuse de phosphate transférée dans une fiole jaugée de 100 mL complétée au trait à l'aide d'eau déminéralisée.

Une fois cette solution préparée, il ne reste plus qu'à la colorer en faisant réagir les ions phosphates aqueux avec l'heptamolybdate d'ammonium menant à la formation de complexes bleus dont l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration d'ions phosphates (loi de Beer-Lambert [40]). Pour préparer les échantillons à être analysés, 0,125 mL de la solution de fibres digérées, 0,5 mL d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté 0,055 M et 1 mL de sulfite de sodium 10 %m/v sont ajoutés dans une fiole jaugée de 10 mL qui est ensuite complétée jusqu'au trait de jauge à l'aide d'eau distillée. 4 fioles sont préparées et celles-ci sont laissées à réagir pendant 24h avant d'être analysées au spectrophotomètre UV-visible.

2.3 Caractérisation des fibres modifiées

2.3.1 Test d'égouttage

Le test d'égouttage est un test papetier normalisé conçu pour évaluer le degré de raffinement d'une pâte à papier. Plus une pâte à papier est raffinée, plus elle sera fibrillée. Une fibrillation plus élevée amène de meilleures propriétés mécaniques lorsque la pâte est transformée en papier. Ceci a aussi pour conséquence d'augmenter le gonflement des fibres à l'eau et les propriétés de rétention d'eau. C'est justement cette propriété qui est exploitée lors de la réalisation de ce test : la rétention d'eau des fibres.

Le test consiste en l'utilisation d'un montage particulier et la méthode normalisée TAPPI T227 om-09 [41]. Le montage utilisé est illustré à la Figure 2.3.

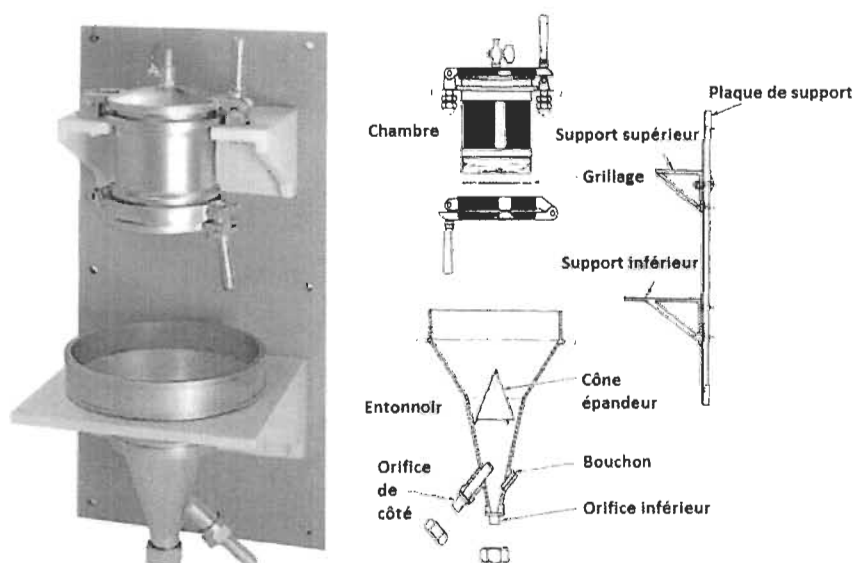


Figure 2.3 Montage du test d'égouttage.

Un kilogramme d'une pâte ayant une consistance de 3 g/L d'eau sont placés dans le récipient du haut. La trappe du dessous est ouverte, puis la valve du dessus est rapidement libérée. Ceci permet au liquide de s'égoutter par gravité dans l'entonnoir situé juste au-dessous. Plus la pâte est raffinée, plus elle gardera son eau longtemps et donc la vitesse d'égouttage sera ralentie. Ceci a pour effet de diminuer le volume d'eau recueilli par l'orifice de côté de l'entonnoir. L'indice d'égouttage d'une pâte sera donc exprimé en mL d'eau recueillis par l'orifice de côté de l'entonnoir. Une pâte Kraft non raffinée aura

un indice d'égouttage d'environ 700 mL alors qu'une pâte Kraft fortement raffinée aura un indice d'égouttage d'environ 500 mL. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) peuvent s'avérer intéressantes pour confirmer si l'effet de rétention d'eau est dû à une augmentation de la fibrillation de surface.

2.3.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) [42] est une technique de microscopie par réflexion capable de former des images en très haute résolution. Les appareils modernes possèdent une résolution située entre 0,4 et 20 nm. Le principe de fonctionnement s'appuie sur des interactions entre la matière à analyser et des électrons. Un faisceau d'électrons est irradié en continu et est balayé sur l'étendue d'une surface donnée. Lorsque les électrons incidents frappent l'échantillon, de collisions élastiques prennent majoritairement place et donc les électrons sont réfléchis avec une légère perte d'énergie. Ces électrons réfléchis se nomment électrons rétrodiffusés. Leur angle d'incidence est égal à leur angle de réflexion. Ils sont captés par un détecteur et une image de la surface analysée est reconstruite.

Parfois, ces collisions causent l'éjection d'électrons des couches électroniques internes des atomes de l'échantillon. Les électrons internes éjectés laissent des «trous» dans la distribution électronique des atomes. Voyant une position de plus faible énergie libre, les électrons de la couche externe transfèrent de position. Ce transfert mène à un gain d'énergie qui est cédé à un autre électron de la couche externe n'ayant pas changé de position. Ceci mène à l'éjection d'un électron externe. Ceux-ci sont appelés électrons Auger. L'analyse de ces électrons nécessite un détecteur supplémentaire sur l'appareil, mais permet d'identifier les éléments présents puisque l'énergie des électrons Auger est spécifique à l'élément dont ils proviennent. Une autre façon d'identifier les éléments présents est la détection de rayons X. Lorsque des collisions non élastiques prennent place entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon, il y a émission de rayons X. Comme pour les électrons Auger, les rayons X émis sont caractéristiques des éléments présents.

Les clichés MEB présents dans ce mémoire ont été réalisés sur un appareil Jeol JSM-5500. Ils serviront à étudier de façon qualitative la fibrillation de surface après une agitation mécanique prolongée.

2.3.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse chimique permettant d'identifier la présence de différentes composantes chimiques. Le principe de fonctionnement est assez simple. L'échantillon à analyser est irradié avec un faisceau de lumière infrarouge. Certaines longueurs d'onde bien spécifiques sont absorbées par les liens chimiques dans les molécules. Il s'agit d'une spectroscopie de type vibrationnelle. La nature des atomes, la nature des liens présents (lien simple, lien double, etc.) et l'environnement chimique de ces atomes permettent de contraster les différentes fonctions chimiques et atomes présents. Les analyses ont été effectuées avec un Spectromètre IR Thermo SCIENTIFIC Nicolet iS10 avec une cellule ATR. Afin d'avoir une unité proportionnelle à l'énergie, le nombre d'ondes exprimé en cm^{-1} est utilisé comme unité au lieu d'utiliser la longueur d'onde exprimée en nm. En spectroscopie IR, l'étendue de nombre d'ondes étudiée est de 4000 à 400 cm^{-1} . Dans les paragraphes qui suivront, les différentes bandes caractéristiques qui seront à l'étude dans ce travail seront présentées [42,43].

Pour la pâte Kraft de départ non modifiée, il est possible de retrouver plusieurs bandes caractéristiques. Voici une courte liste de ces différentes bandes :

- Bande d'élongation O-H; bande large et intense située entre 3550 et 3200 cm^{-1}
- Bandes d'élongation C-H; plusieurs bandes caractéristiques entre 3000 et 2840 cm^{-1}
- Bandes de déformation C-H; bande de cisaillement vers 1465 cm^{-1}
- Bandes de déformation O-H; bandes peu caractéristiques, dans les alcools primaires et secondaires (cellulose), ces bandes se couplent avec les vibrations de

balancements C-H pour donner deux bandes près de 1420 cm^{-1} et près de 1330 cm^{-1}

- Bande d'élongation C-O des fonctions hydroxyle; bande forte située entre 1260 et 1000 cm^{-1}
- Bande d'élongation C-O des fonctions éther; bande forte située entre 1150 et 1085 cm^{-1}

Une fois phosphorylée, il est possible de retrouver les bandes suivantes pour la pâte Kraft modifiée :

- Bande d'élongation P=O; entre 1299 et 1250 cm^{-1}
- Bande d'élongation P-O-H; forte entre 1040 et 910 cm^{-1}
- Bande d'élongation P-O-C; forte entre 1050 et 970 cm^{-1} , parfois sous forme de doublet

Lorsqu'une chaîne de carbone est ajoutée à une cellulose déjà phosphorylée, une augmentation significative de l'intensité des bandes d'élongation C-H entre 3000 - 2840 cm^{-1} prend place. Aucun autre changement significatif n'est perceptible. Pour ce qui est de la réaction de propargylation, une fois les fonctions alcyne terminales ajoutées, une bande caractéristique vers 2116 cm^{-1} devrait apparaître. Pour la réaction de tosylation des alcools primaires, les deux modifications suivantes au spectre IR de l'alcool primaire devraient prendre place :

- Disparition de la large bande d'élongation O-H située entre 3550 et 3200 cm^{-1}
- Apparition d'une bande d'élongation C-C aromatique située entre 1650 et 1600 cm^{-1}

2.3.4 Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse basée sur le comportement magnétique de certains noyaux atomiques [43]. Lorsque le noyau possède un proton ou neutron non pairé, un mouvement de rotation rapide du noyau est engendré et, ce mouvement génère un moment magnétique. Lorsqu'on applique un champ magnétique externe, les moments magnétiques des noyaux s'alignent dans l'axe du champ. En irradiant à 90° à une certaine fréquence appelée fréquence de résonance, il est possible de changer l'orientation des noyaux de 90° et donc d'orienter par le fait même leur moment magnétique nucléaire perpendiculairement à l'axe du champ magnétique externe. Après l'irradiation, les noyaux retrouvent tranquillement leur position initiale. En mesurant le moment magnétique à 90° , il devient possible de mesurer un signal de relaxation de la position des noyaux. Ces signaux de relaxation permettent ensuite de déduire la structure d'une molécule. En effet, l'environnement chimique des différents noyaux donne des signaux de relaxation très caractéristiques.

Dans ce travail, des expériences de spectroscopie RMN du noyau ^1H et ^{13}C ont été réalisées en solution dans du CDCl_3 pour les alcools primaires initiaux et les alcools primaires tosylés. L'appareil utilisé pour ces analyses est un spectromètre RMN Varian Mercury-200.

Pour les différents échantillons de pâte Kraft phosphorylée, des expériences de spectroscopie RMN du noyau ^{13}C en phase solide ont été réalisées. L'appareil utilisé pour ces analyses est un spectromètre RMN Bruker Avance 600 WB.

2.3.5 Analyseur d'angle de contact

Lorsqu'un liquide est déposé sur une certaine matrice, à l'équilibre entre la phase solide de la surface et les phases liquide et gazeuse du liquide, un certain angle de contact est créé [42]. Cet angle donne un indice de compatibilité entre le matériau et le liquide déposé. Dans le cas de l'eau par exemple, lorsqu'une goutte déposée possède un angle de contact inférieur à 90° , la surface est dite hydrophile. Lorsque l'angle est supérieur à 90° , la surface est dite hydrophobe. Une surface hydrophobe possèdera une compatibilité ac-

crue envers les polymères organiques, ce qui en ferait un candidat potentiel pour la préparation de matériaux composites. En mesurant l'angle de contact de l'eau sur les pâtes à papier modifiées, nous tenterons de déterminer si les réactions d'alkylation augmentent la compatibilité envers les bioplastiques. L'angle de contact est mesuré à l'aide d'un goniomètre. Il s'agit d'une caméra haute vitesse et haute résolution qui capte les images suivant la déposition d'une goutte microscopique sur la surface de l'échantillon. Dans le cas des matériaux lignocellulosiques, il arrive fréquemment que l'échantillon soit trop poreux pour qu'on observe un angle de contact. Par contre, la vitesse d'absorption peut tout de même être mesurée. La Figure 2.4 illustre la mesure d'angle de contact. Les analyses d'angle de contact ont été réalisées sur un appareil FTA 4000 Microdrop de la compagnie First Ten Angstroms.

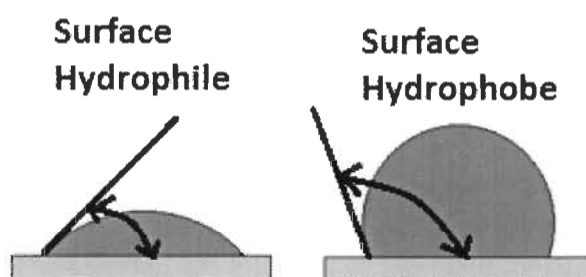


Figure 2.4 Angle de contact avec l'eau.

2.3.6 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui étudie la perte de masse d'un échantillon en fonction d'une augmentation de la température. Plus le pourcentage de masse résiduelle est élevé, plus le matériau sera thermostable. Dans ce travail, nous nous intéresserons à cette technique pour évaluer si le comportement de résistance à la flamme des fibres phosphorylées et alkylées se comparera à celui des fibres phosphorylées initiales. Nous verrons donc si l'ajout d'une chaîne de carbone aliphatique aura un effet sur les propriétés ignifuges des fibres phosphorylées. L'appareil utilisé pour ces analyses est un analyseur Perkin-Elmer Diamond TG/DTA. Les augmentations de température suivront le modèle suivant : une augmentation de 50 °C à 105 °C à un taux de 20 °C/min, un plateau de 15 min à 105 °C, une augmentation de 105 °C à 575 °C à un

taux de 5 °C/min, un plateau de 15 min à 575°C, un changement simultané d'atmosphère d'azote par l'oxygène, une augmentation de 575 °C à 1000 °C à un taux de 10°C/min et finalement un plateau de 15 min à 1000 °C.

2.3.7 Analyse de la répartition des longueurs des fibres (FQA)

L'analyse de la répartition des longueurs des fibres est une technique qui permet d'étudier la longueur et l'indice de courbure de fibres lignocellulosiques. Pour réaliser cette analyse, une solution diluée de fibres est placée dans un bécher duquel un système de pompe et de tubulures achemine les fibres vers une fenêtre d'analyse. Un appareil photographique détecte ensuite chaque fibre passant par la fenêtre d'analyse. Le logiciel d'analyse d'images de l'appareil assimile ces images et associe une longueur et un indice de courbure à chacune des fibres. Les données recueillies par cette technique sont la longueur arithmétique moyenne des fibres et le pourcentage de fibres fines. Ce pourcentage est calculé à l'aide des fibres ayant une longueur inférieure à 0,20 mm. Nous nous intéresserons à cette technique pour évaluer si les réactions chimiques effectuées sur les fibres auront un effet de dégradation. Si les longueurs arithmétiques moyennes avant et après une réaction donnée sont sensiblement les mêmes, nous pourrions conclure que les conditions réactionnelles ne dégradent pas les fibres. L'appareil utilisé pour ces analyses est un analyseur OpTest Equipement Fiber Quality Analyzer (FQA).

2.3.8 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse chimique permettant entre autres de doser certaines composantes chimiques en solution. Le principe de fonctionnement est assez simple. L'échantillon à analyser est mis en solution dans un certain solvant puis est placé dans une cellule qui est ensuite irradié avec un faisceau de lumière allant de l'ultraviolet au visible ($\approx 200-750\text{nm}$). Certaines longueurs d'onde bien spécifiques sont absorbées par les molécules menant à des transitions électroniques au sein de ceux-ci. Ces absorptions viennent ainsi diminuer l'intensité lumineuse mesurée à certains endroits du spectre et c'est à l'aide de ces différences d'intensités entre le signal du solvant sans la présence de la molécule à doser et de la solution qu'une propriété nom-

mée absorbance est mesurée. Des travaux scientifiques menés au 18^e siècle ont abouti à la loi de Beer-Lambert qui stipule que l'absorbance est proportionnelle à la concentration d'une espèce en solution. En bâtissant une courbe d'étalonnage, il devient donc possible de déterminer la concentration d'une solution inconnue d'une espèce chimique connue.

C'est dans cette optique que nous utiliserons le spectromètre UV-visible. Des solutions tampons d'ions phosphates mis en évidence à l'aide d'une coloration à l'heptamolybdate d'ammonium seront préparées et analysées afin de tracer une courbe d'étalonnage. Cette courbe servira ensuite à déterminer la concentration en ions phosphates des solutions préparées selon le protocole décrit à la section 2.2.6. Les solutions tampons sont préparées dans des fioles jaugées de 10 mL à l'aide d'un certain volume d'une solution de KH_2PO_4 pour atteindre les différentes concentrations désirées entre 0,3 et 60 ppm. 2 mL d'acide sulfurique 1 M, 0,5 mL d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté 0,055M et 1 mL de sulfite de sodium 10 %m/v sont ensuite ajoutés et les solutions sont complétées à l'aide d'eau distillée. Avant d'être analysées, les solutions sont laissées à reposer 24h. L'appareil utilisé est un spectromètre HACH DR/4000 U réglé à une longueur d'onde de 715 nm.

Une fois que la concentration en ions phosphate des solutions de fibres digérées est déterminée, il devient possible de calculer le pourcentage massique de phosphore présent dans les fibres phosphorylées et le degré de substitution (DS) des groupements hydroxyles pour des groupements phosphate. Les équations suivantes sont utilisées pour faire ces calculs :

$$C = \frac{a - b}{m} \quad \text{Éq. 2.1}$$

$$\text{où } \begin{cases} C & = \text{Concentration en ions } \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ (mg/L)} \\ A & = \text{Absorbance} \\ b & = \text{Ordonnée à l'origine} \\ m & = \text{Pente} \end{cases}$$

Les valeurs de concentration sont calculées à 4 reprises, ce qui permet d'avoir une valeur moyenne avec une incertitude calculée à l'aide de l'écart-type. Cette incertitude est reportée dans les calculs de m_p , de $\%P$ et de DS permettant d'avoir des incertitudes sur chacune de ces valeurs.

$$m_f = \frac{V_f \times m_d}{0,1L} \quad \text{Éq. 2.2}$$

$$\text{où } \begin{cases} m_f & = \text{Masse de fibres dans la fiole de 10 mL (mg)} \\ V_f & = \text{Volume de solution de fibres digérées dans la fiole de 10 mL (L)} \\ m_d & = \text{Masse de fibres dans la solution de fibres digérées (mg)} \end{cases}$$

$$m_p = C \times 0,01L \left(\frac{M_p}{M_{H_2PO_4^-}} \right) \quad \text{Éq. 2.3}$$

$$\text{où } \begin{cases} m_p & = \text{Masse de phosphore dans la fiole de 10 mL (mg)} \\ C & = \text{Concentration en ions } H_2PO_4^- \text{ (mg/L)} \\ M_p & = \text{Masse molaire du phosphore (30,97 g/mol)} \\ M_{H_2PO_4^-} & = \text{Masse molaire de l'ion } H_2PO_4^- \text{ (96,99 g/mol)} \end{cases}$$

$$\%P = \frac{m_p}{m_f} \times 100 \quad \text{Éq. 2.4}$$

$$\text{où } \begin{cases} \%P & = \text{Pourcentage de phosphore dans les fibres phosphorylées} \\ m_p & = \text{Masse de phosphore dans la fiole de 10 mL (mg)} \\ m_f & = \text{Masse de fibres dans la fiole de 10 mL (mg)} \end{cases}$$

$$DS_p = \frac{M_{UAG}}{\frac{M_p}{\%P} \times 100\% - \Delta M} \quad \text{Éq. 2.5}$$

$$\text{où } \left\{ \begin{array}{l} DS_p = \text{Degré de substitution des groupements phosphates} \\ M_{UAG} = \text{Masse molaire de l'unité anhydroglucose (162,15 g/mol)} \\ M_p = \text{Masse molaire du phosphore (30,97 g/mol)} \\ \%P = \text{Pourcentage de phosphore dans les fibres phosphorylées} \\ \Delta M = \text{Différence de masse molaire entre l'UAG} \\ \quad \quad \quad \text{et les fibres phosphorylées de DS=1 (79,98 g/mol)} \end{array} \right.$$

2.3.9 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une technique d'analyse permettant de déterminer le contenu d'un échantillon en carbone, en hydrogène, en azote et en soufre. Pour réaliser cette analyse, l'échantillon inconnu est placé dans un creuset en étain. Celui-ci est ensuite envoyé vers une chambre de combustion sous atmosphère d'hélium à près de 1000°C. Afin de provoquer une combustion complète des substances organiques et inorganiques, de l'oxygène pur est injecté dans la chambre de combustion. Les éléments C, H, N et S se retrouvent sous les formes gazeuses suivantes CO₂, H₂O, N₂ et SO₂. Le mélange gazeux est finalement analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à une cellule de conductivité thermique en guise d'analyseur. Les signaux mesurés permettent de calculer le pourcentage massique de chaque élément dans l'échantillon. Dans ce travail, nous nous intéresserons à cette technique pour évaluer le degré de substitution des chaînes de carbone greffées lors des réactions d'alkylation sur les fibres phosphorylées. L'appareil utilisé pour ces analyses est un analyseur élémentaire Fisons EA 1108 CHNS. La masse molaire initiale (M_i) et les taux de carbones avant et après alkylation ($\%C$ et $\Delta\%$) permettront de calculer le degré de substitution de la chaîne alkyle (DS_a) et le taux de conversion des fonctions phosphate en fonctions esters de phosphate ($T\%$). Les démonstrations concernant la mise en place de ces équations sont disponibles en annexe.

$$M_i = M_{UAG} + (\Delta M \times DS_p) \quad \text{Éq. 2.6}$$

$$\text{où } \begin{cases} M_i & = \text{Masse molaire initiale avant alkylation (g/mol)} \\ M_{UAG} & = \text{Masse molaire de l'unité anhydroglucose (162,15 g/mol)} \\ \Delta M & = \text{Différence de masse molaire entre l'UAG} \\ & \text{et les fibres phosphorylées de DS=1 (79,98 g/mol)} \\ DS_p & = \text{Degré de substitution des groupements phosphates} \end{cases}$$

$$\%C_i = \frac{6M_C}{M_p} \times 100\% \quad \text{Éq. 2.7}$$

$$\text{où } \begin{cases} \%C_i & = \text{Pourcentage de carbone initial avant alkylation (\%)} \\ M_C & = \text{Masse molaire du carbone (12,01 g/mol)} \\ M_i & = \text{Masse molaire initiale avant alkylation (g/mol)} \end{cases}$$

$$\%C_f = \frac{6M_C + (L \times M_C \times DS_a)}{M_i + [(M_C + 2M_H) \times L \times DS_a]} \times 100\% \quad \text{Éq. 2.8}$$

$$\text{où } \begin{cases} \%C_f & = \text{Pourcentage de carbone final après alkylation (\%)} \\ M_C & = \text{Masse molaire du carbone (12,01 g/mol)} \\ L & = \text{Longueur de la chaîne alkyle greffée} \\ DS_a & = \text{Degré de substitution de la chaîne alkyle} \\ M_i & = \text{Masse molaire initiale avant alkylation (g/mol)} \\ M_H & = \text{Masse molaire de l'hydrogène (1,01 g/mol)} \\ \Delta M & = \text{Différence de masse molaire entre l'UAG} \\ & \text{et les fibres phosphorylées de DS=1 (g/mol)} \end{cases}$$

$$\Delta\% = \%C_f - \%C_i \quad \text{Éq. 2.9}$$

$$\text{où } \begin{cases} \Delta\% & = \text{Différence entre les pourcentages de carbone initial et final (\%)} \\ \%C_f & = \text{Pourcentage de carbone final après alkylation (\%)} \\ \%C_i & = \text{Pourcentage de carbone initial avant alkylation (\%)} \end{cases}$$

$$DS_a = \frac{\Delta\% (M_i)^2}{[1201(M_i) - 14,03(\Delta\% \times M_i) - 101100,18] \times L} \quad \text{Éq. 2.10}$$

$$\text{où } \begin{cases} DS_a & = \text{Degré de substitution de la chaîne alkyle} \\ \Delta\% & = \text{Différence entre les pourcentages de carbone initial et final (\%)} \\ M_i & = \text{Masse molaire initiale avant alkylation (g/mol)} \\ L & = \text{Longueur de la chaîne alkyle greffée} \end{cases}$$

$$T\% = \frac{DS_a}{DS_p} \times 100\% \quad \text{Éq. 2.11}$$

$$\text{où } \begin{cases} T\% & = \text{Taux de conversion des fonctions phosphates en fonctions esters de phosphate (\%)} \\ DS_a & = \text{Degré de substitution de la chaîne alkyle} \\ DS_p & = \text{Degré de substitution des groupements phosphates} \end{cases}$$

2.4 Évaluation des propriétés mécaniques

2.4.1 Préparation des feuilles tests

La préparation des feuilles tests a été réalisée selon le protocole TAPPI T205 sp-02 [44]. Cette norme prévoit la préparation de sept feuilles de 1,2 g dont cinq feuilles sont ensuite sélectionnées parmi ces sept feuilles pour réaliser les essais physiques.

La première étape de préparation consiste en le trempage de la pâte. 20 g de pâte sont placés dans 2 L d'eau déminéralisée pour une période d'au moins quatre heures.

La seconde étape est la désintégration de la pâte. Le mélange aqueux de pâte est placé dans un désintégrateur à 3000 rotations par minute pour 10 minutes. Le désintégrateur a pour fonction la mise en suspension de la pâte dans l'eau. Le désintégrateur utilisé au laboratoire est illustré à la Figure 2.5.



Figure 2.5 Désintégrateur

La suspension de 2 L est ensuite transférée dans une chaudière de capacité de 30 L et est diluée jusqu'à 20 L pour obtenir une consistance de 0,3% de pâte. La prochaine étape est la formation des feuilles de papier à l'aide d'une formette anglaise.

Le volume nécessaire de la suspension de 20 L pour préparer des feuilles de 1,2 g est d'abord calculé. Ce volume correspond approximativement à 700 mL. Une fois cette mesure connue, le robinet de la formette est fermé et la base est remplie avec de l'eau déminéralisée jusqu'à une hauteur de 10 à 15 cm. Les 700 mL de suspension de pâte sont ensuite retirés de la chaudière à l'aide d'une louche et sont mesurés à l'aide d'un cylindre gradué et le tout est placé dans la formette. On remplit ensuite d'eau déminéralisée

jusqu'au trait situé en tête de formette. À l'aide d'un agitateur métallique perforé, le contenu de la formette est agité pour assurer la distribution uniforme des fibres de papier sur la feuille et on retire l'eau de la formette par l'ouverture de la valve-robinet. Une feuille de papier se forme sur la fine grille métallique située au fond de la formette. La formette et l'agitateur utilisés se retrouvent sur la Figure 2.6.



Figure 2.6 Formette anglaise, agitateur métallique perforé et rouleau métallique.

Pour retirer la feuille de la grille, deux papiers buvards surmontés d'une plaque métallique circulaire sont déposés sur la feuille et un rouleau métallique est passé sur la surface de la plaque afin d'absorber l'eau contenue dans la feuille et de retenir la feuille sur les buvards. Le buvard du dessus est jeté, la feuille est identifiée et est envoyée à la presse.

La dernière étape de préparation est un pressage pneumatique en deux temps. Un premier pressage à 345 kPa entre deux couches de buvards secs est effectué pendant 5 minutes. Les buvards sont changés et un second pressage à 345 kPa est effectué pendant 2

minutes. Les feuilles pressées sont placées dans des supports pour sécher et sont envoyées à sécher dans une pièce à température et humidité contrôlée (23 °C et 50% d'humidité) pour une journée avant d'effectuer les tests optiques et mécaniques. La presse pneumatique et les supports pour séchage sont illustrés à la Figure 2.7.

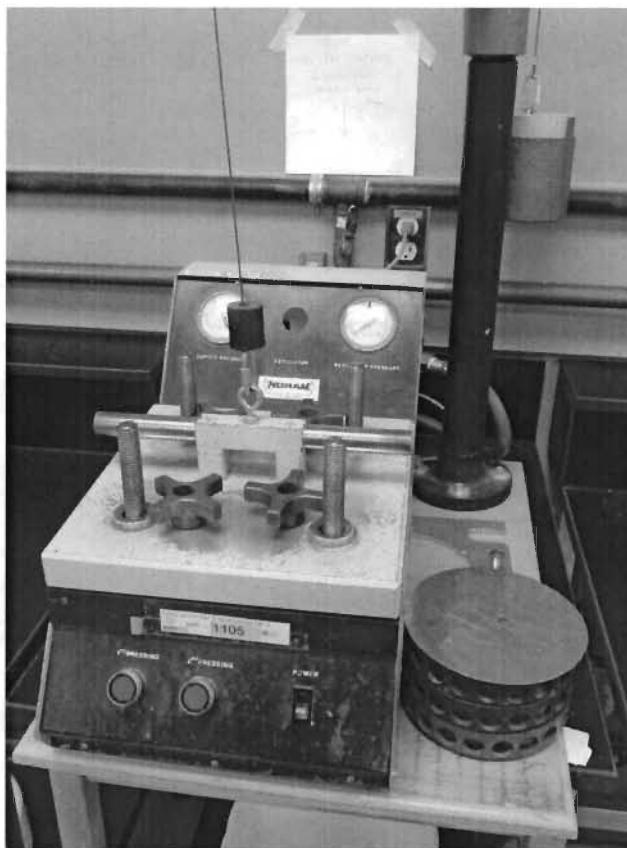


Figure 2.7 Presse pneumatique et supports pour séchage.

2.4.2 Tests optiques

Les premiers tests physiques effectués sur les feuilles sont les tests non destructifs, c'est-à-dire les tests ne portant pas atteinte à l'intégrité physique des feuilles. Les tests optiques permettent de déterminer la blancheur, la couleur et l'opacité des feuilles. Ces propriétés ont été mesurées avec un appareil Technibrite TB-IC selon les méthodes standard TAPPI T452 om-08 [45] et T425 om-11 [46].

La blancheur ISO des feuilles correspond à la réflectance de la lumière bleue à une longueur d'onde de 457 nm. On définit réflectance comme le rapport entre le flux lumineux

réfléchi et le flux lumineux incident. Autrement dit, c'est la fraction de lumière qui est réfléchi. La valeur de blancheur est exprimée en pourcentage. Ce pourcentage est calculé avec en faisant un rapport de la valeur mesurée sur la valeur de réflectance de l'oxyde de magnésium (MgO). L'oxyde de magnésium est la valeur de référence pour une blancheur de 100%.

La couleur des feuilles est donnée à l'aide de coordonnées de couleur selon le modèle $L^*a^*b^*$. Ce modèle classe la couleur selon trois axes «L», «a» et «b». L'origine du système d'axes est le gris. L'axe «L» représente la luminosité. Plus le «L» est négatif, plus la couleur est foncée et vice versa (L_{\max} étant le blanc absolu et L_{\min} le noir absolu). L'axe «a» va du vert au rouge et l'axe «b» va du bleu au jaune. La Figure 2.8 montre une représentation graphique de ce modèle.

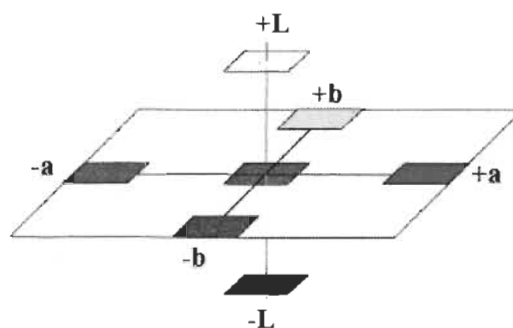


Figure 2.8 **Modèle $L^*a^*b^*$.**

Finalement, l'opacité des feuilles est mesurée. Celle-ci correspond à la propriété d'un corps à ne pas laisser passer la lumière. Elle est calculée en faisant le rapport des réflectances à une longueur d'onde de 572 nm des feuilles mesurées une à une sur fond noir et des feuilles superposées afin de présenter une opacité infinie.

2.4.3 Tests mécaniques

Afin d'évaluer les conséquences mécaniques des réactions chimiques effectuées sur les pâtes à papier, des tests bien précis doivent être réalisés. Dans le cadre de ce projet, des tests de déchirure, d'éclatement, d'élongation et de rupture ont été réalisés. Ceux-ci ont été réalisés respectivement selon les méthodes standard TAPPI T414 om-12 [47], T403 om-10 [48] et T494 om-01 [49].

Les différents tests sont destructifs, c'est-à-dire qu'ils portent atteinte à l'intégrité des feuilles. Ces tests nécessitent aussi une préparation bien particulière des feuilles. Les feuilles sont découpées selon le schéma illustré à la Figure 2.9. Chaque section de feuille est utilisée pour un test en particulier.

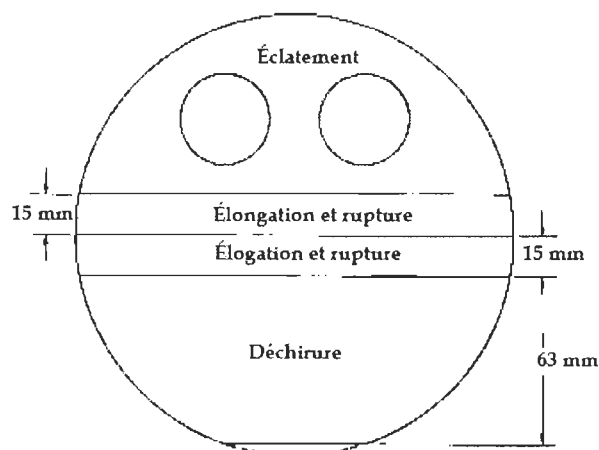


Figure 2.9 Division des feuilles pour les différents tests [50].

Le test de déchirure permet de mesurer la force nécessaire pour compléter une déchirure amorcée à l'aide d'un couteau. Ce test mécanique est le seul qui permet d'évaluer la force individuelle des fibres. L'appareil de mesure utilise un pendule couplé à un dynamomètre. La force nécessaire pour compléter la déchirure est enregistrée. Quatre feuilles empilées sont nécessaires pour exécuter ce test. La Figure 2.10 illustre l'appareil utilisé au laboratoire et la force appliquée sur l'échantillon.

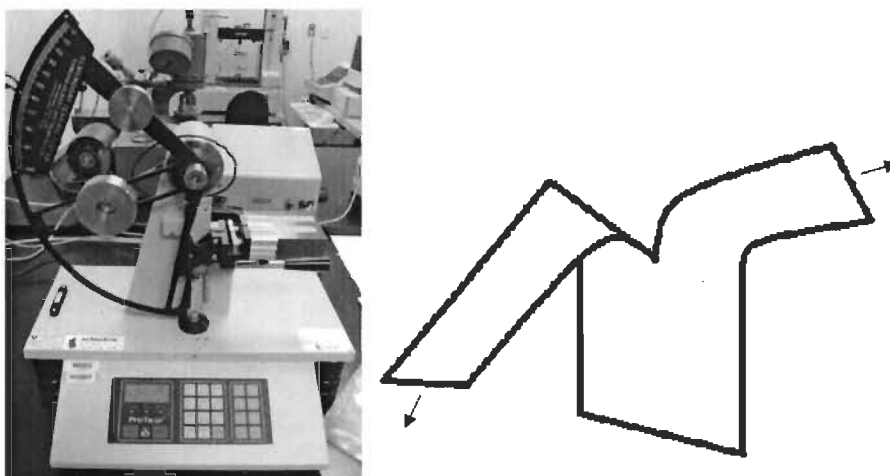


Figure 2.10 Appareil de test de déchirure et la force appliquée par ce test.

Le test d'éclatement mesure la pression nécessaire pour transpercer une feuille de papier. Le principe de fonctionnement est assez simple. La feuille à tester est pincée entre deux supports métalliques circulaires. Sous la feuille, un diaphragme gonfle tranquillement avec l'augmentation de pressions d'huile. Lorsque la pression d'huile est suffisamment élevée, la feuille éclate et laisse un trou circulaire apparaître. La pression à cet instant précis est enregistrée. Plus celle-ci est élevée, plus le réseau de fibres dans la feuille est fort. La Figure 2.11 illustre l'appareil utilisé au laboratoire et la force appliquée sur l'échantillon.

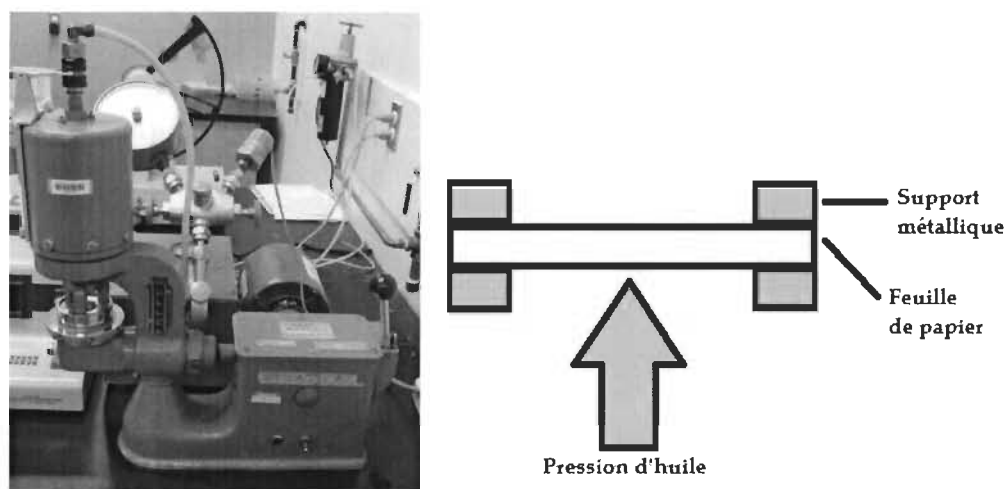


Figure 2.11 Appareil de test d'éclatement et la force appliquée par ce test.

Le dernier test effectué en laboratoire permet de mesurer simultanément l'indice d'élongation et l'indice de rupture. L'indice d'élongation représente le pourcentage maximal d'étirement longitudinal de l'échantillon, autrement dit, le rapport maximal entre la longueur finale et initiale d'un échantillon qui est étiré jusqu'à l'instant précédant son point de rupture. L'indice de rupture représente quant à lui la force longitudinale nécessaire pour rompre l'échantillon. Une valeur d'absorption de l'énergie de rupture par traction ou « *tensile energy absorption (TEA)* » [49] peut ensuite être mesurée à l'aide de ces deux données. Elle est calculée à l'aide de l'intégrale de la courbe de la force de rupture en fonction du pourcentage d'élongation. Cette valeur fournit un indice fidèle de l'endurance globale (« *toughness* ») du réseau de fibres. La Figure 2.12 illustre l'appareil utilisé au laboratoire et la force appliquée sur l'échantillon.

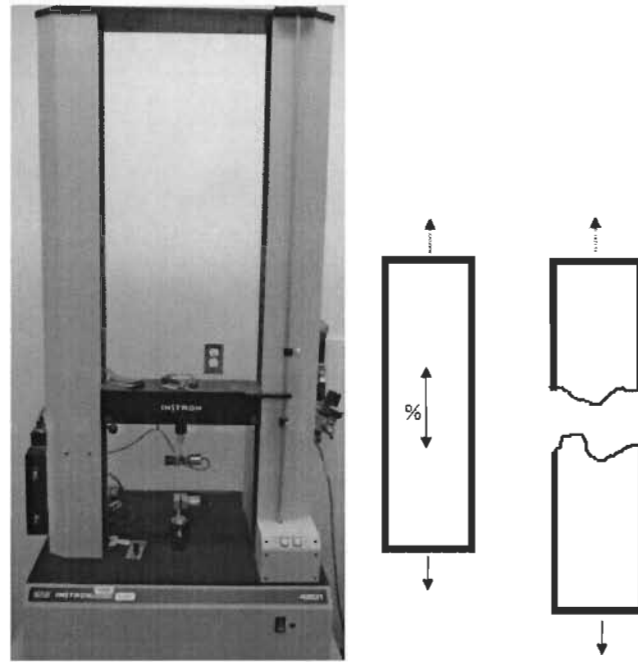


Figure 2.12 Appareil de test d'élongation et de rupture et la force appliquée par ce test.

Chapitre 3 - Résultats

L'ensemble des résultats est présenté dans ce chapitre sous forme de tableaux et de figures. Des commentaires succincts viennent aider à la compréhension et à l'interprétation de ses résultats. Il est important de mentionner que le prétraitement NaCl inclut le trempage en solution saline et ainsi que les étapes de congélation/décongélation.

3.1 Effets des prétraitements et des conditions réactionnelles sur les propriétés physiques des fibres propargylées

3.1.1 Effets sur les propriétés optiques

La Figure 3.1 présente les valeurs de blancheur (%) et d'opacité (%) pour les fibres Kraft initiales, les fibres prétraitées au NaCl, les fibres agitées pendant 96h et les fibres prétraitées et agitées. L'effet des différents traitements sur les propriétés optiques est discuté subséquemment.

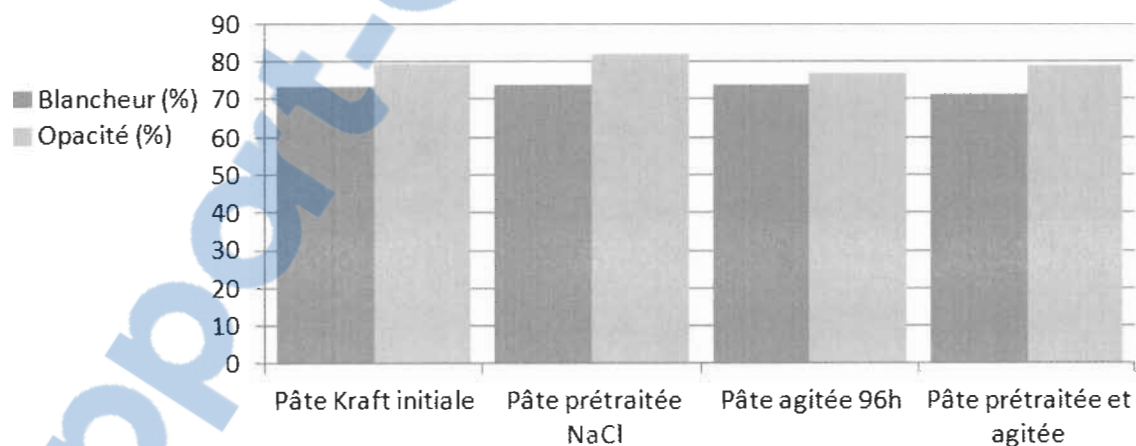


Figure 3.1 Propriétés optiques des fibres selon différents traitements.

Aucun effet significatif sur les propriétés optiques n'est observé à la suite des différents prétraitements que ce soit pour les traitements individuels (NaCl ou agitation mécanique) ou la combinaison de ces deux traitements.

3.1.2 Effets sur les propriétés mécaniques

Les figures suivantes présentent l'effet des prétraitements sur les propriétés mécaniques des feuilles : indice d'éclatement (Figure 3.2), indice de rupture (Figure 3.3), élongation (Figure 3.4), TEA (Figure 3.5) et indice de déchirure (Figure 3.6). Les effets observés sont discutés subséquemment.

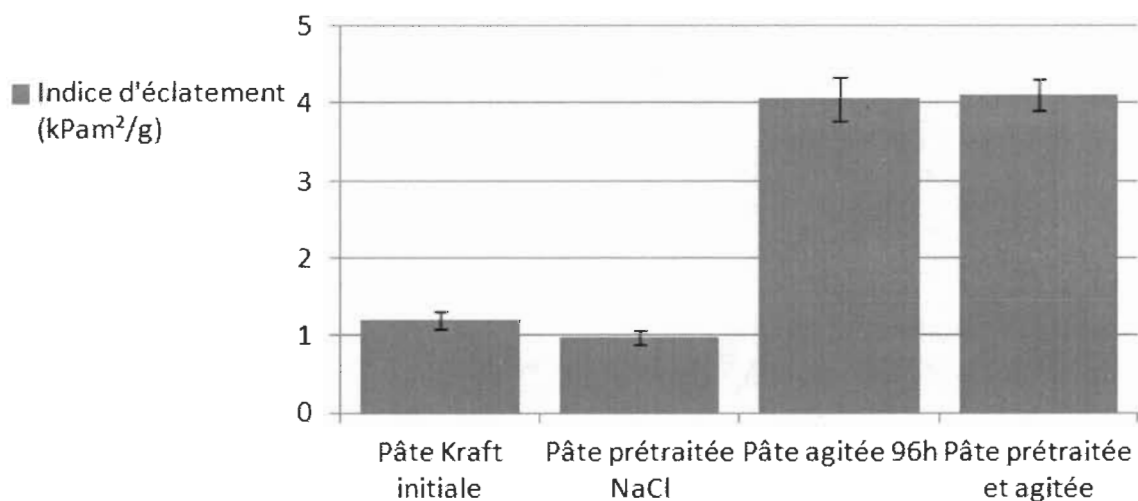


Figure 3.2 Indice d'éclatement des fibres selon différents traitements.

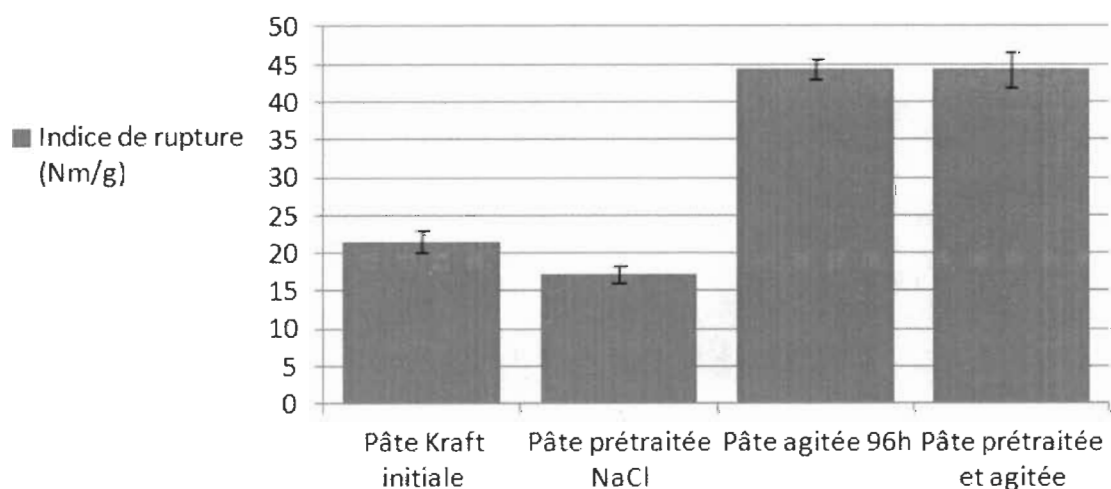


Figure 3.3 Indice de rupture des fibres selon différents traitements.

Commençons par commenter les effets des traitements sur les indices d'éclatement et de rupture. Avec NaCl, une faible diminution de ces indices prend place. Pour ce qui est de l'effet de l'agitation mécanique prolongée, des rehaussements de 300% et de 150% sont respectivement observés pour les indices d'éclatement et de rupture. Lorsque le prétraitement NaCl et l'agitation mécanique prolongée sont conjointement imposés à la fibre, seuls les effets de rehaussement dus à l'agitation mécanique sont constatés. L'effet d'affaiblissement du réseau fibreux causé par NaCl semble donc négligeable jusqu'à présent et l'effet de renforcement causé par l'agitation mécanique semble assez important. Les propriétés mécaniques suivantes pourront sans doute nous renseigner davantage sur cette constatation.

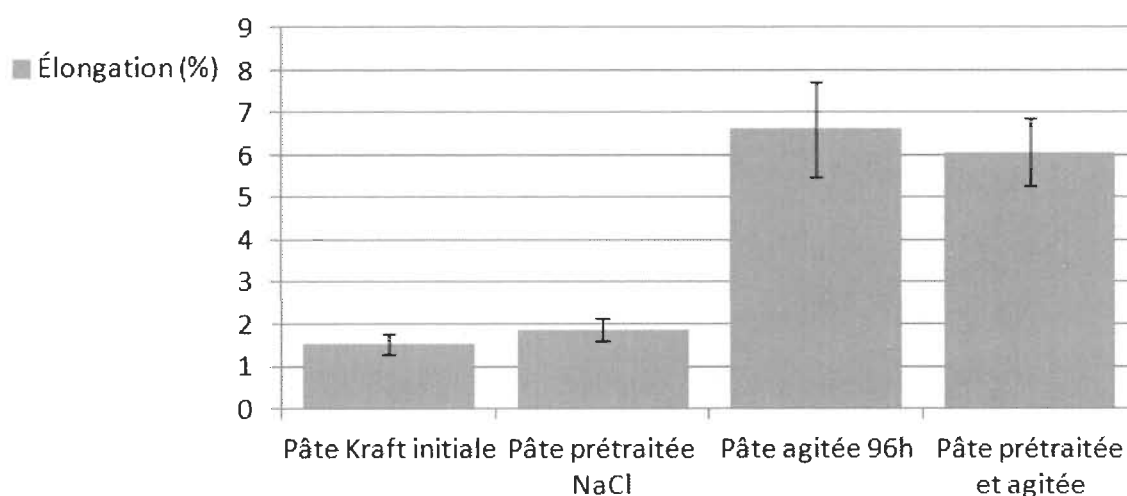


Figure 3.4 Élongation des fibres selon différents traitements.

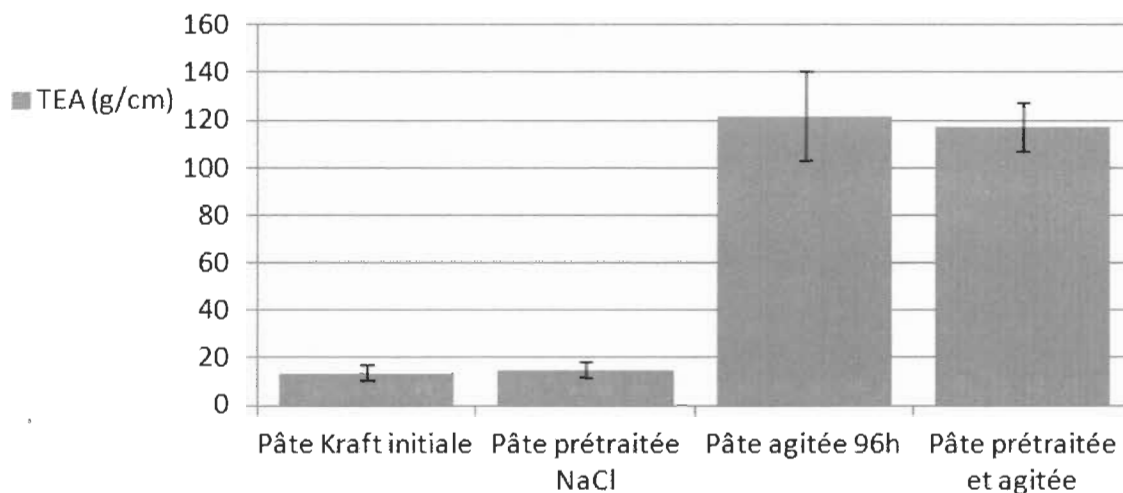


Figure 3.5 TEA des fibres selon différents traitements.

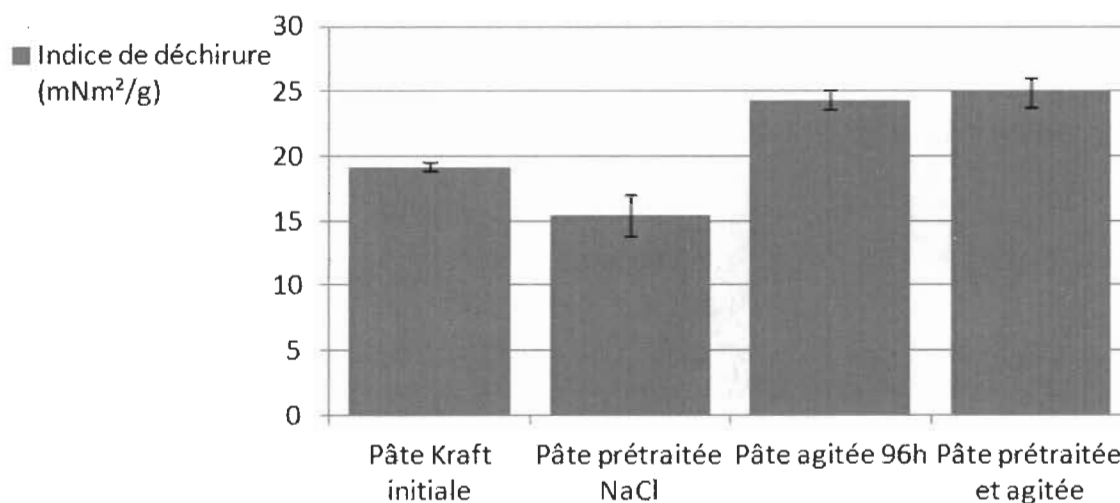


Figure 3.6 Indice de déchirure des fibres selon différents traitements.

Avec NaCl, un faible rehaussement au niveau de l'élongation et une faible diminution au niveau de l'indice de déchirure sont observées. Avec la faible diminution de l'indice de rupture précédemment observée, un TEA identique aux fibres Kraft initiales est obtenu malgré la faible diminution de l'indice de rupture. L'effet global de NaCl sur les propriétés mécaniques est donc quasi nul.

Pour ce qui est de l'effet de l'agitation mécanique prolongée sur les propriétés mécaniques, un rehaussement global des propriétés mécaniques est observé. Des rehaussements de 330%, 500% et 25% sont respectivement observés pour l'élongation, le TEA et l'indice de déchirure. Avec ces résultats et ceux précédemment obtenus, il est possible de tirer deux constatations :

- L'augmentation de l'endurance globale des fibres (TEA) est principalement occasionnée par la composante élastique (élongation) du comportement mécanique. La flexibilité globale du réseau fibreux est donc considérablement indexée.
- Une augmentation significative de l'indice de déchirure laisse croire qu'une fibrillation interne de la fibre prend place à la suite du traitement mécanique. En effet, ce test est le seul qui permet d'évaluer la force individuelle des fibres. Une fibrillation interne expliquerait donc cette augmentation ainsi que le rehaussement global des propriétés mécaniques.-

Il a aussi été confirmé qu'avec le traitement combiné NaCl et agitation mécanique, seuls les effets de rehaussement dus à l'agitation mécanique sont constatés. La section suivante traitera donc exclusivement des fibres Kraft initiales et des fibres Kraft agitées étant donné l'effet négligeable de NaCl dans l'équation.

3.1.3 Effet de raffinage

Puisqu'un effet de rehaussement global des propriétés mécaniques a été observé avec l'agitation mécanique prolongée, il semblait pertinent d'approfondir les causes de ces augmentations. Une étude comparative a donc été conduite afin de confronter les effets d'un raffinage classique PFI aux effets de l'agitation mécanique prolongée. La première étape de cette étude a donc été d'évaluer l'indice d'égouttage (Figure 3.7), la longueur arithmétique moyenne et le contenu en fines des différents ensembles de fibres (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 Analyses FQA des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée

Échantillon	Longueur arithmétique moyenne (mm)	Contenu en fines pondéré selon la longueur (%)
Pâte Kraft initiale	1,29	1,98
PFI 1000 Révolutions	1,35	1,86
PFI 3000 Révolutions	1,35	1,91
PFI 6000 Révolutions	1,32	1,88
Pâte agitée 96h	1,38	1,68

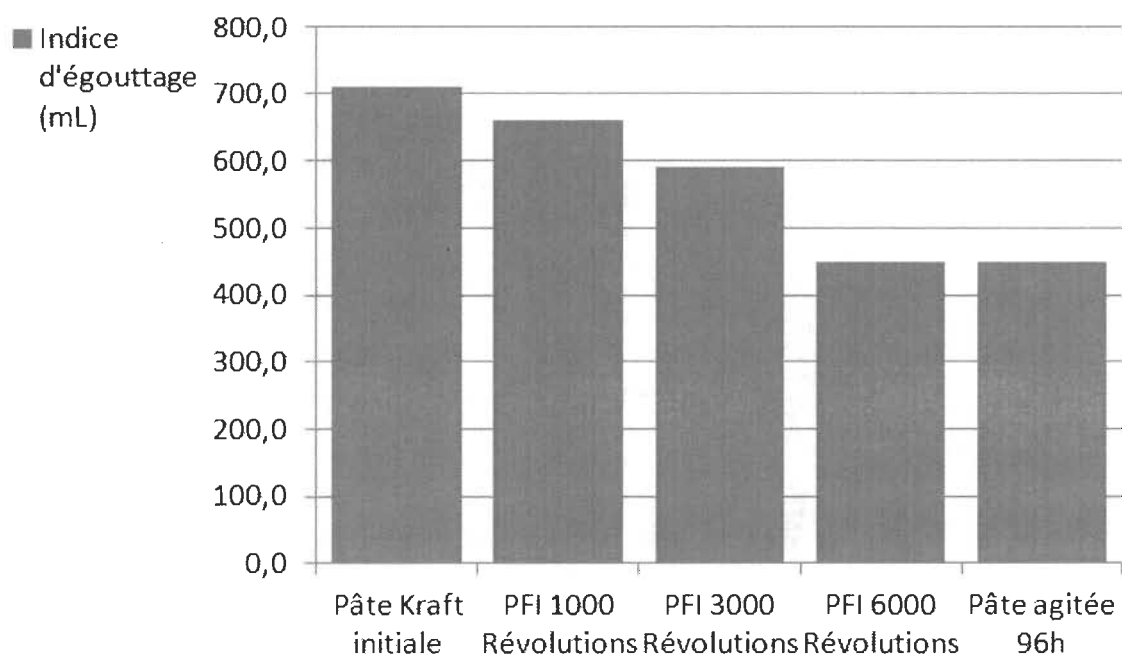


Figure 3.7 Indice d'égouttage des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.

Ces essais montrent d'abord que ni un raffinage classique PFI ni une agitation mécanique prolongée n'ont un effet significatif sur la longueur finale des fibres ou sur le contenu en fibres fines. Les pertes de fines lors de l'agitation mécanique prolongée sont causées par des filtrations sur Büchner laissant échapper un certain nombre de fibres fines. Au niveau de l'indice d'égouttage, plus le nombre de révolutions imposées lors du raffinage PFI est élevé, plus l'indice d'égouttage diminue. Avec l'agitation mécanique prolongée, un effet de raffinage similaire à 6000 révolutions PFI est observé sur l'indice d'égouttage. Les effets sur les propriétés mécaniques ont ensuite été évalués afin de confirmer si les effets d'une agitation mécanique prolongée sont les mêmes qu'un raffinage classique PFI à 6000 révolutions (Figures 3.8 à 3.12). L'effet des différents traitements sur les propriétés mécaniques est discuté subséquemment.

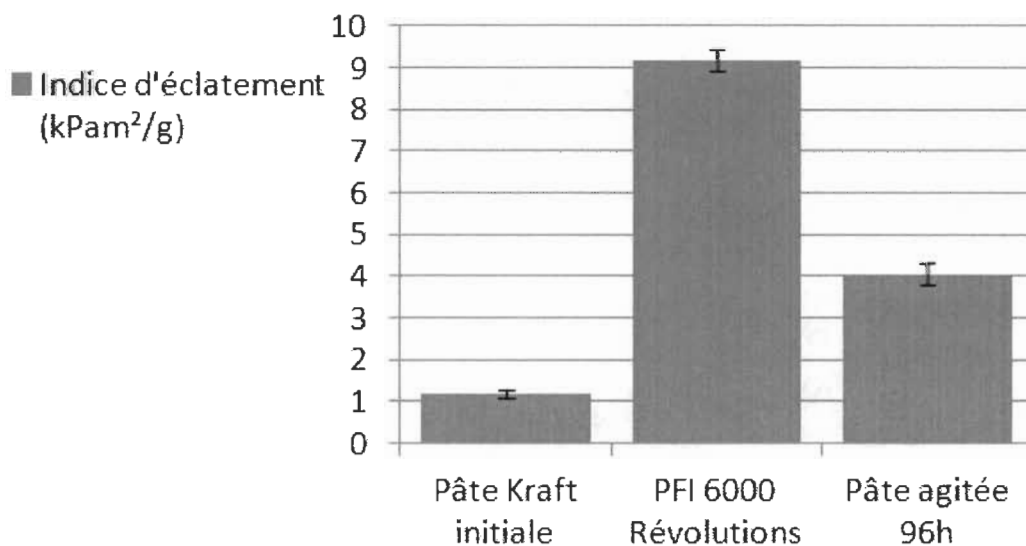


Figure 3.8 Indice d'éclatement des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.

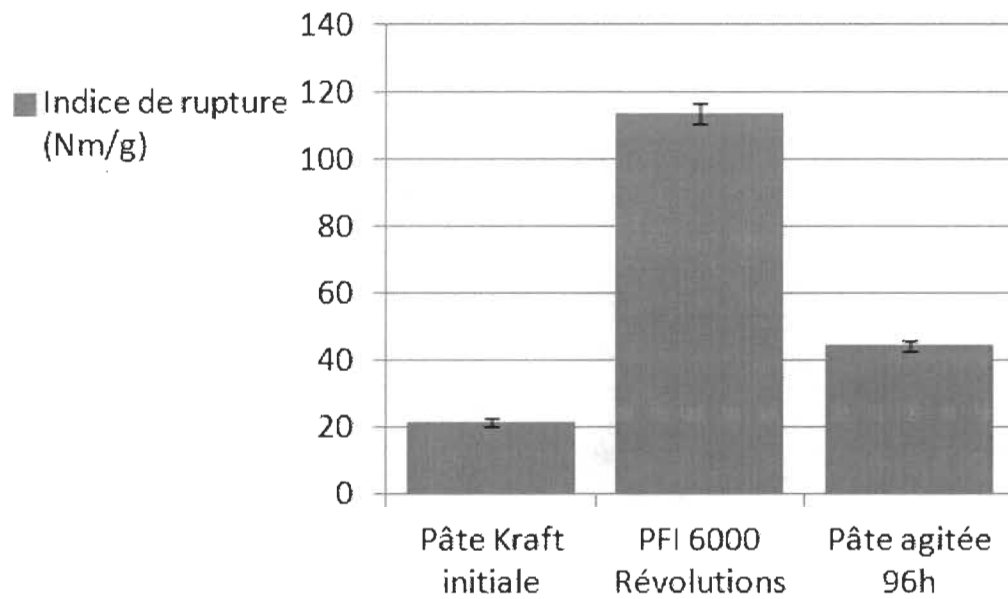


Figure 3.9 Indice de rupture des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.

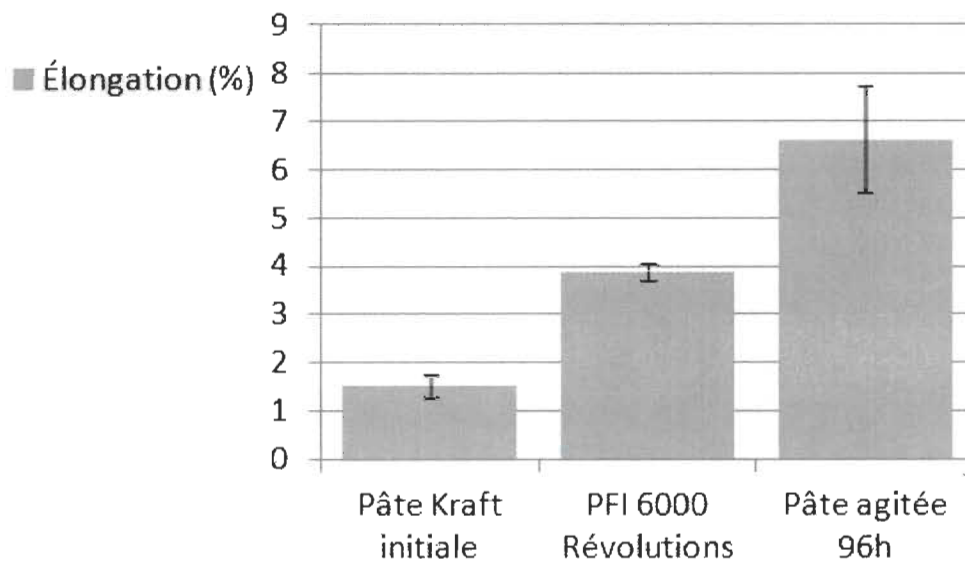


Figure 3.10 Élongation des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.

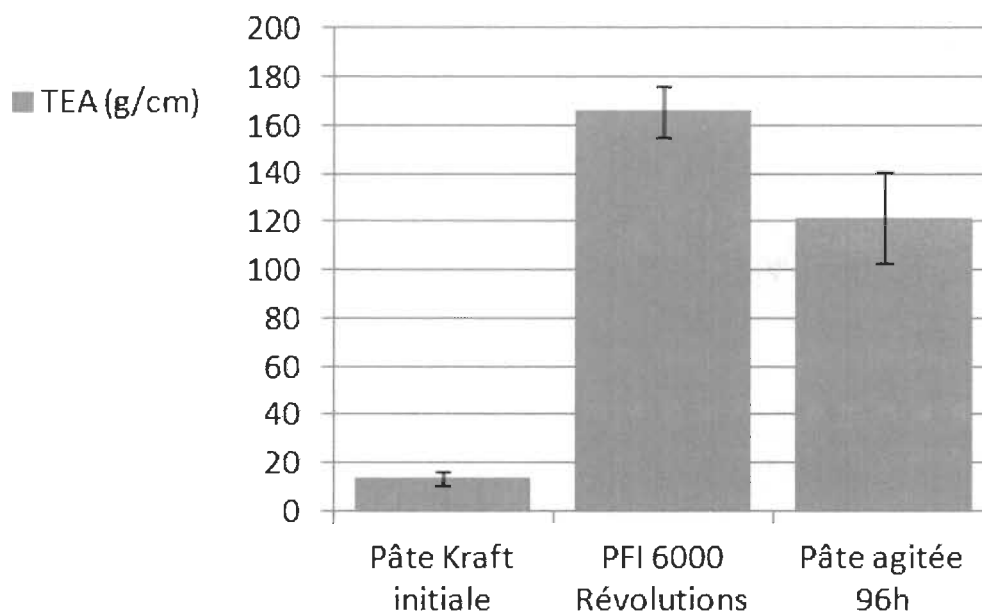


Figure 3.11 TEA des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.

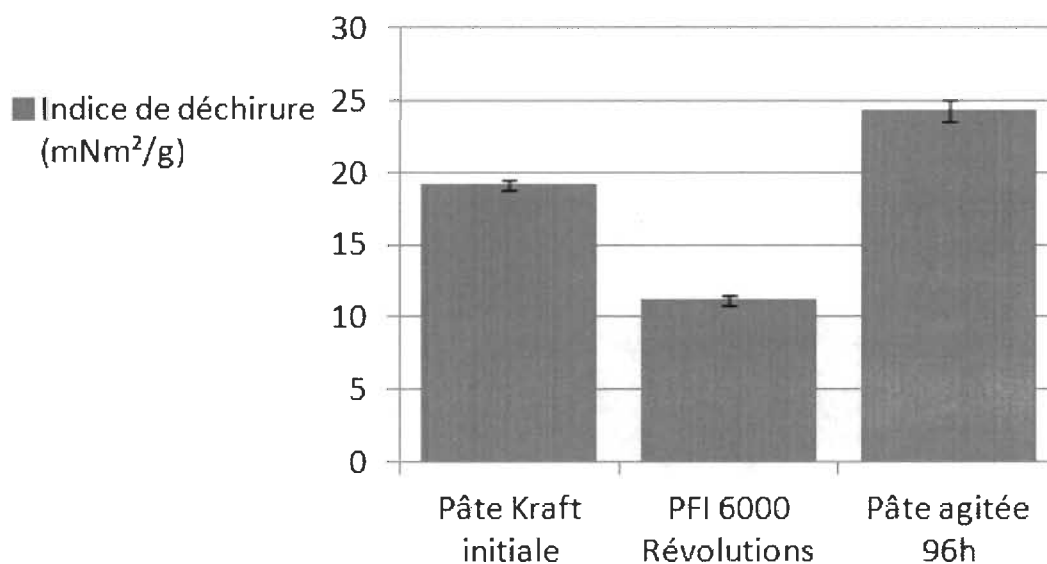


Figure 3.12 Indice de déchirure des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.

Ces essais confirment que les effets d'une agitation mécanique prolongée sont tout à fait différents de ceux d'un raffinage classique PFI à 6000 révolutions. Bien que leur indice d'égouttage respectif soit le même, les propriétés mécaniques (TEA) globales sont plus élevées dans le cas du raffinage PFI. Par contre, la composante élastique (élongation) des

fibres agitées est beaucoup plus grande que celle des fibres raffinées. On remarque aussi qu'une diminution de 50% de l'indice de déchirure prend place avec le raffinage alors qu'une augmentation de 25% prend place avec une agitation mécanique prolongée.

Le traitement au PFI est fréquemment utilisé pour augmenter les propriétés mécaniques à l'aide d'un processus de fibrillation en surface des fibres. Ce traitement permet de rehausser significativement les propriétés d'un réseau de fibres (TEA), mais cause aussi un affaiblissement interne au sein des fibres individuelles. Cet affaiblissement cause une chute de l'indice de déchirure. Puisque l'effet contraire est observé chez le traitement par agitation mécanique, il est possible de supposer qu'une fibrillation interne de la fibre se produit, ce qui expliquerait la diminution de l'indice d'égouttage, l'augmentation des propriétés mécaniques globales et l'augmentation de l'indice de déchirure.

Des clichés MEB (Figure 3.13) ont été réalisés pour tenter d'observer l'effet d'un raffinage PFI sur la fibrillation externe de la fibre et l'absence de fibrillation externe dans le cas de l'agitation mécanique prolongée.

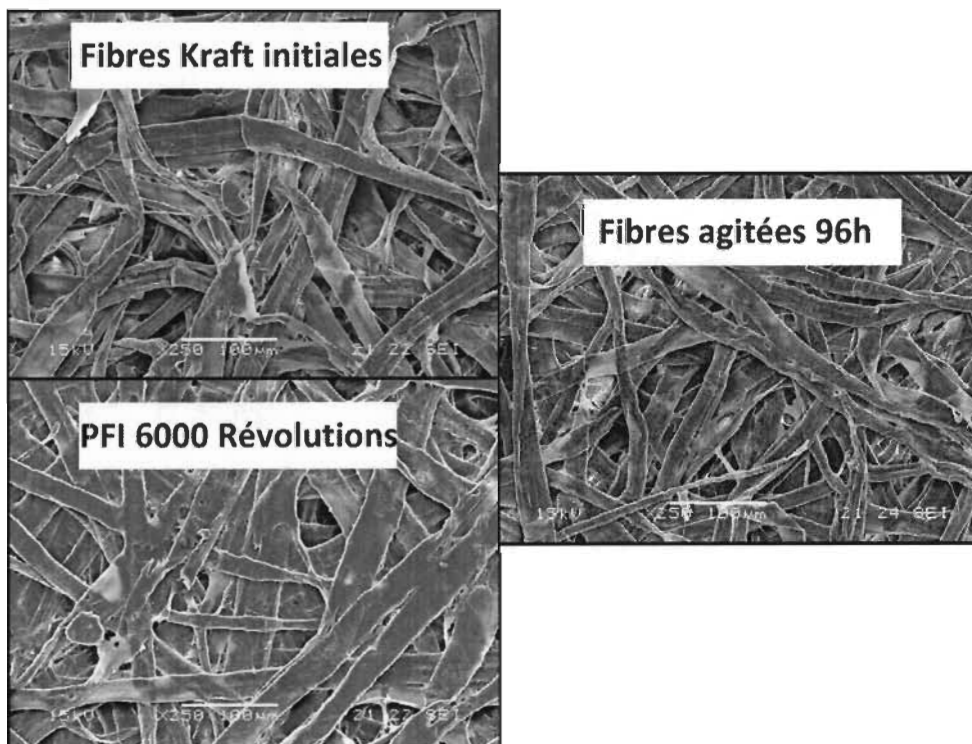


Figure 3.13 Clichés MEB 250X des fibres selon un raffinage classique PFI ou une agitation mécanique prolongée.

Après un raffinage de type PFI, il est possible de voir un écrasement important en surface de la fibre lorsque l'on compare aux fibres Kraft de départ. Après agitation mécanique, aucun changement n'est perceptible au MEB. En effet, la morphologie des fibres de départ est quasi-identique. Nous pouvons donc conclure que le rehaussement des propriétés mécaniques, l'abaissement de l'indice d'égouttage et le rehaussement de l'indice de déchirure sont causés par une fibrillation interne de la fibre suite à l'action mécanique de l'agitateur. Une fibrillation externe de la fibre causerait un écrasement de la fibre, une situation qui n'a pas été observée dans le cas du traitement d'agitation. Les clichés MEB sont concluants : aucune fibrillation externe n'est observée dans le cas de l'agitation mécanique prolongée. Le rehaussement des propriétés mécaniques, l'abaissement de l'indice d'égouttage et le rehaussement de l'indice de déchirure sont donc causés par une fibrillation interne de la fibre suite à l'action mécanique de l'agitateur.

3.2 Alkylation des fibres Kraft phosphorylées

3.2.1 Phosphorylation des fibres Kraft

La teneur en phosphore (%P) et le degré de substitution (DS_P) des fibres phosphorylées ont été déterminés via une digestion acide des fibres suivie d'une analyse spectroscopique UV-visible. Une teneur en phosphore de 9,67% et un DS_P de 0,67 ont été calculés. Le DS_P a été calculé en considérant le phosphore greffé comme une entité phosphate diacide sur des unités anhydroglucose.

Des taux de phosphore supérieurs à ceux présentés peuvent être obtenus en changeant les conditions réactionnelles. Cependant, ce rendement se présente comme le meilleur compromis entre une teneur en phosphore élevée et une dégradation négligeable de la morphologie de la fibre.

3.2.2 Protection de la fibre pour éviter sa dégradation

Afin de mettre au point des conditions réactionnelles pouvant à la fois promouvoir l'alkylation des groupements phosphates et protéger la morphologie de la fibre, six essais ont été réalisés. Les différentes conditions pour chaque essai sont listées au Tableau 3.2.

La réussite de la réaction d'alkylation a été confirmée par spectroscopie IR. Quand la réaction fonctionne, une indexation de l'intensité des bandes d'élongation C-H entre 3000-2840 cm^{-1} prend place. Dans le but d'alléger la présentation de ces résultats, les spectres IR ne seront pas présentés (voir Figure 4.1 Spectres IR des essais d'alkylation préliminaires en annexe) au profit d'un bref commentaire sur la réussite ou non de la réaction d'alkylation. De plus, à l'aide d'analyses FQA, l'effet de dégradation des milieux réactionnels pourra être déterminé. Si les longueurs arithmétiques moyennes avant et après une réaction donnée sont sensiblement les mêmes, nous pourrions conclure que les conditions réactionnelles ne dégradent pas les fibres.

Tableau 3.2 Essais préliminaires d'alkylation

Essai	Mécanisme de protection	Conditions réactionnelles	Alkylation réussie selon FTIR (Oui/Non)	Longueur arithmétique moyenne (mm)
-	-	-	-	-
Blanc - Fibres phosphorylées	N/A	N/A	N/A	1,11
1	Non	C ₈ OTs/TBA 50°C 48h	Oui	0,201
2	TBA 50°C 24h	N/A	N/A	0,233
3	TBA 50°C 24h	C ₈ OTs/TBA 50°C 48h	Oui	0,140
4	Non	C ₈ OTs/TBA T.A. 48h	Non	1,13
5	TBA T.A. 24h	C ₈ OTs/TBA 50°C 48h	Oui	1,13
6	TBA T.A. 24h	N/A	N/A	1,12

Ces essais montrent qu'un mécanisme de protection avant l'alkylation est obligatoire. Le TBA agit comme un bon réactif protecteur. Cependant, la température et le temps de contact entre le TBA et les fibres sont des paramètres très importants pour ce prétraitement. Lorsque les fibres sont traitées au-dessus de la température ambiante, les analyses FQA montrent que le TBA agit comme un agent de dégradation. Par conséquent, le TBA ne peut être que bénéfique lorsqu'utilisé à température ambiante quelques heures précédant la réaction d'alkylation qui, quant à elle, nécessite un apport de chaleur.

3.3 Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur le caractère hydrophobe des fibres

Afin d'étudier l'effet de la longueur de chaîne de carbone sur le caractère hydrophobe des fibres, quatre tosylates d'alkyle différents contenant 4, 8, 12 et 18 atomes de carbone ont été utilisés pour la réaction de greffage. En se basant sur les résultats de la section 3.2.2, les fibres ont été initialement protégées dans le TBA à température ambiante pendant 24h. Tous les essais ont été réalisés à 50 °C pendant 48 heures en utilisant 2 équivalents de tosylate d'alkyle par équivalent de groupement phosphate. La réussite de la réaction d'alkylation a été confirmée par spectroscopie IR et RMN ^{13}C . Le taux d'alkylation a été évalué par analyse élémentaire du carbone, la stabilité thermique par ATG et le caractère hydrophobe à l'aide de mesures d'angle de contact et de temps d'absorption avec l'eau. Les différentes analyses sont présentées et commentées dans les sections qui suivent.

3.3.1 Caractérisation par infrarouge (FTIR)

Les spectres IR enregistrés avant et après les réactions d'alkylation sont présentés à la Figure 3.14.

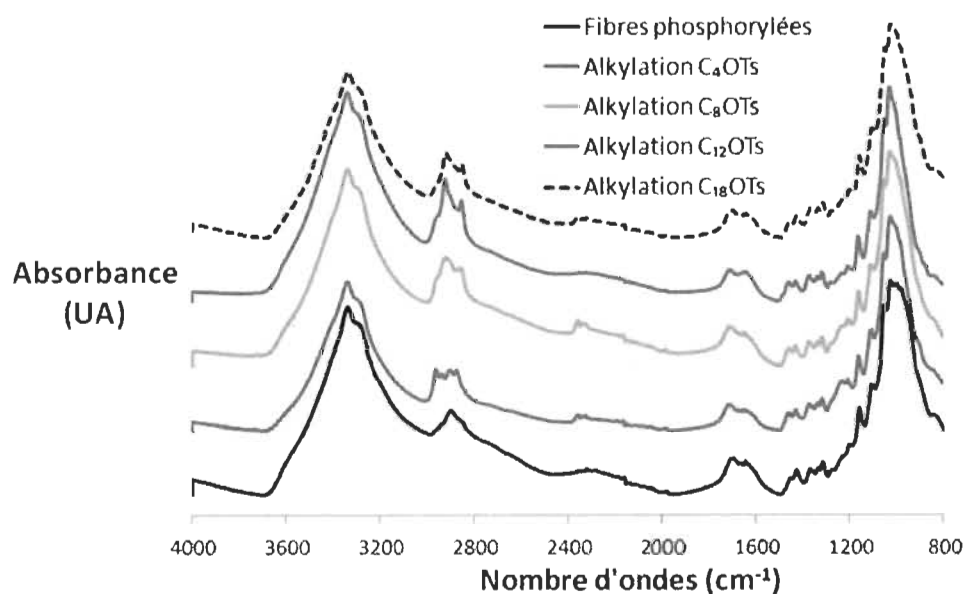


Figure 3.14 Spectres IR avant et après alkylation.

Un faible signal IR pour des liaisons de type C-H attribué à des carbones glucopyranosiques est observé entre 3000 et 2800 cm^{-1} sur les fibres phosphorylées. Après la réaction d'alkylation, les chaînes de carbone greffées provoquent une augmentation significative de la bande d'élongation C-H et un changement important dans la structure des bandes. Ce changement est sans aucun doute attribué à des bandes d'élongation C-H des carbones de la chaîne alkyle. Il est donc possible de confirmer que peu importe la longueur de la chaîne alkyle, la réaction d'alkylation fonctionne.

3.3.2 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du carbone 13

Les spectres RMN ^{13}C enregistrés avant et après les réactions d'alkylation sont présentés à la Figure 3.15. Le spectre des fibres phosphorylées, ne contient aucun signal RMN ^{13}C entre 0 et 50 ppm en raison de l'absence prévisible de carbones aliphatiques. Toutefois, après les différentes réactions d'alkylation, les chaînes carbonées greffées provoquent l'apparition de tels pics. Même si ces résultats sont de nature qualitative, l'intensité des b peut être un bon indicateur du degré d'alkylation. On pourrait donc supposer que les chaînes plus courtes (4, 8 et 12 carbones) ont été davantage greffées sur la fibre que la chaîne de 18 carbones.

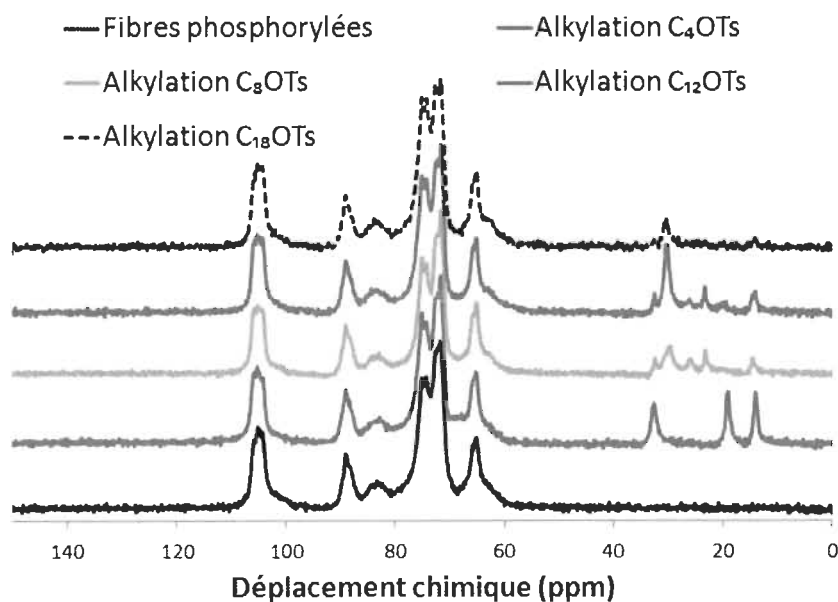


Figure 3.15 Spectres RMN ^{13}C avant et après alkylation.

3.3.3 Caractérisation par analyse élémentaire

La teneur en carbone et le taux d'alkylation (pourcentage des groupements phosphate alkylés) des fibres phosphorylées et alkylées sont présentés au Tableau 3.3. Le taux d'alkylation a été calculé en fonction du DS_P et de la teneur en carbone avant et après alkylation.

Tableau 3.3 Teneur en carbone et taux d'alkylation

Échantillon	Teneur en carbone (%)	Taux d'alkylation (%)
Fibres phosphorylées (blanc)	34,51	N/A
Alkylation C ₄ OTs	40,40	73
Alkylation C ₈ OTs	43,38	39
Alkylation C ₁₂ OTs	42,33	34
Alkylation C ₁₈ OTs	38,66	10

Selon les données présentées au Tableau 3.3, une tendance générale peut être observée : le taux d'alkylation diminue fortement avec la longueur de la chaîne carbonée. Cette différence peut être expliquée par l'augmentation de l'encombrement stérique avec l'augmentation de la longueur des chaînes carbonées à greffer. Dans ce contexte, le groupement alkyle de 4 carbones greffe 7 fois plus de chaînes aliphatiques aux groupements phosphates que celui de 18 carbones.

3.3.4 Caractérisation de la stabilité thermique par thermogravimétrie

La stabilité thermique des fibres cellulosiques avant et après la réaction de phosphorylation est illustrée à la Figure 3.16. On peut noter que la première dégradation thermique des fibres phosphorylées a lieu bien avant celle des fibres cellulosiques non modifiées ($\Delta T_d \approx 100^\circ\text{C}$). Dans le cas de fibres phosphorylées, une dégradation thermique plus rapide conduit à la formation d'une plus grande masse de charbon entre 350 et 600 °C ($\Delta W_C \approx 45\%$). Un tel profil de courbe ATG montre clairement la capacité de la réaction

de phosphorylation à induire un comportement retardateur de flamme aux fibres cellulose.

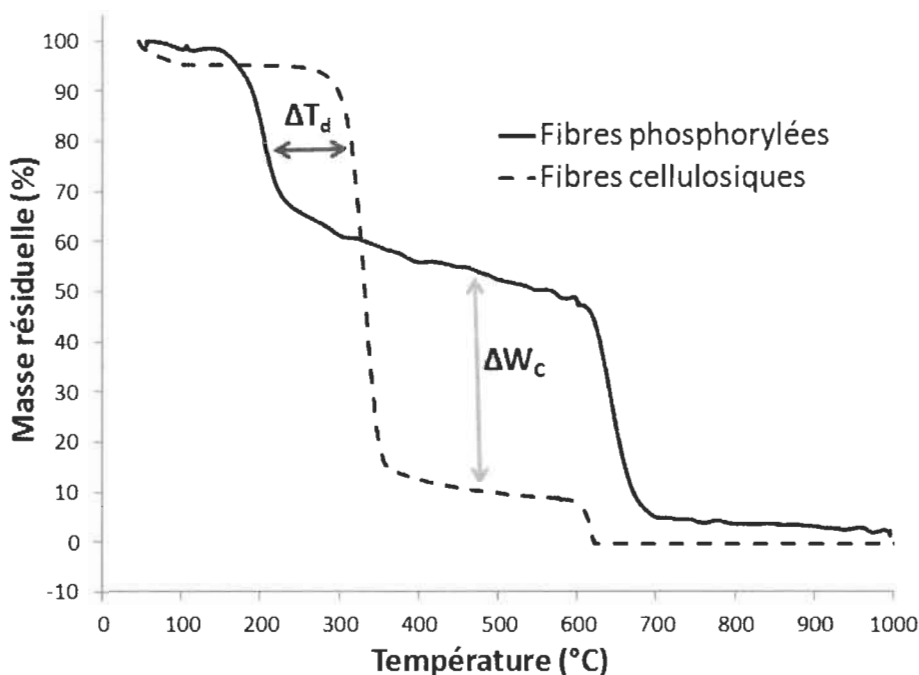


Figure 3.16 Profil de dégradation thermique avant et après phosphorylation.

La stabilité thermique des fibres cellulose avant et après la réaction d'alkylation est illustrée à la Figure 3.17. Indépendamment de la chaîne aliphatique greffée, les fibres alkylées phosphorylées suivent toutes le même profil de dégradation thermique que les fibres phosphorylées ignifuges. Toutefois, la formation de charbon qui a lieu entre 350 et 600 °C est plus faible lorsqu'une teneur en carbone plus élevée est obtenue après la réaction d'alkylation. Les tosylates d'alkyles hautement greffés (à savoir C₄, C₈ et C₁₂OTs) donnent lieu à environ 10% de résidus de charbon de moins alors que les tosylates d'alkyles faiblement greffés (à savoir C₁₈OTs) conduisent à seulement 5% de moins. Cette légère diminution de formation de charbon après le greffage de chaînes alkyle est probablement due à la nature volatile de ces entités d'hydrocarbures aliphatiques.

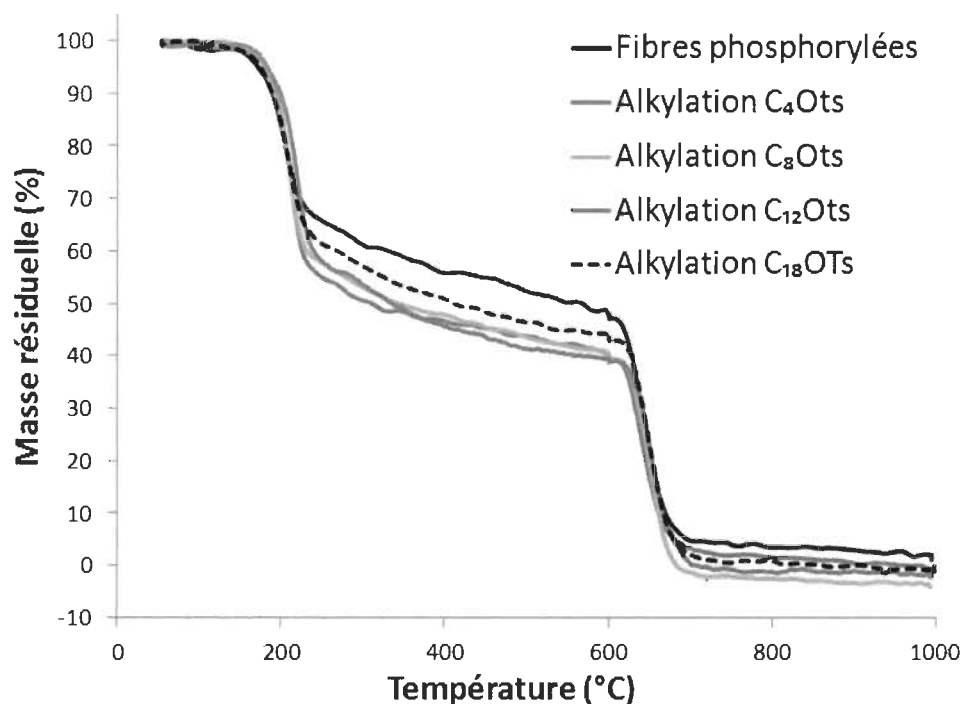


Figure 3.17 Profil de dégradation thermique avant et après alkylation.

3.3.5 Caractérisation du caractère hydrophobe par analyse d'angle de contact avec l'eau

Les mesures d'angles de contact moyens et des temps d'absorption de gouttelettes d'eau pour les fibres cellulosiques non modifiées, phosphorylées et alkylées sont répertoriées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 Angle de contact moyen et temps d'absorption de gouttelette d'eau

Échantillon	Angle de contact (°)	Temps d'absorption (s)
Fibres cellulosiques	50 ± 7	$4,3 \pm 0,8$
Fibres phosphorylées	74 ± 2	$5,0 \pm 0,3$
Alkylation C ₄ OTs	92 ± 3	17 ± 2
Alkylation C ₈ OTs	97 ± 2	25 ± 2
Alkylation C ₁₂ OTs	109 ± 2	44 ± 3
Alkylation C ₁₈ OTs	98 ± 3	22 ± 2

Comme attendu, la surface de fibres cellulosiques non modifiées est hautement hydrophile en raison de la haute densité de groupements hydroxyles polaires. Contrairement à ce qui était attendu, la phosphorylation a causé un affaiblissement du caractère hydrophile même si une densité de charge plus élevée a été induite. Ceci pourrait s'expliquer de la façon suivante : la réaction de phosphorylation a peut-être causée une hydrolyse des microfibrilles en surface, ce qui a permis de diminuer la rugosité de surface des pastilles formées et donc, d'augmenter l'angle de contact mesuré.

Pour ce que de la réaction d'alkylation, un renversement du caractère hydrophile des fibres à un caractère hydrophobe est observé. Des angles de contact supérieurs à 90° sont obtenus indépendamment de la chaîne aliphatique greffée. Ceci indique que le greffage des chaînes carbonées plus longues compense efficacement un taux d'alkylation plus faible et vice versa. Néanmoins, les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant le tosylate d'alkyle à 12 carbones. En effet, cette situation représente le meilleur compromis entre la capacité de la chaîne alkyle à rendre hydrophobe la surface des fibres et un taux d'alkylation suffisamment élevée. Les clichés suivants (Figures 3.18 et 3.19) ont été pris dans le but de démontrer le caractère hydrophobe des fibres alkylées. Il est possible d'y voir les fibres cellulosiques non modifiées (KF), les fibres phosphorylées (KF-P) et les fibres alkylées (C_{12}).

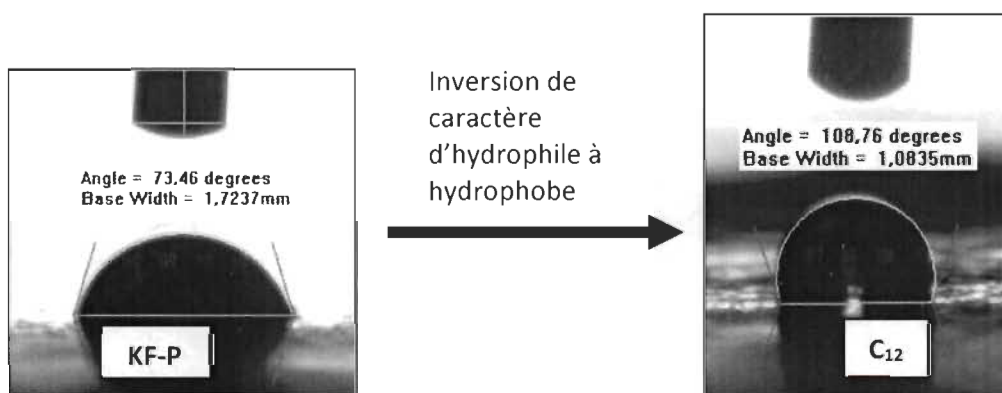


Figure 3.18 Angles de contact avec l'eau des fibres cellulosiques avant et après modifications.

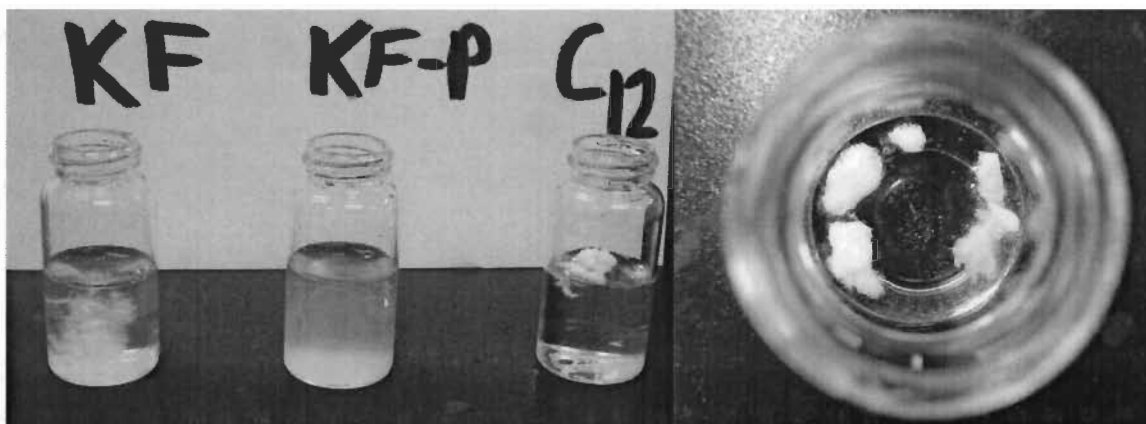


Figure 3.19 Dispersibilité des fibres dans l'eau.

Alors qu'avant alkylation, les fibres phosphorylées se dispersent exceptionnellement bien dans l'eau, les fibres alkylées ont plutôt tendance à flotter à la surface. Ce phénomène illustre une fois de plus le renversement du caractère hydrophile des fibres cellulose via une réaction d'alkylation. Les clichés d'angles de contact viennent appuyer le phénomène observé dans l'eau.

Chapitre 4 - Conclusions

Au cours de ce projet de maîtrise, il a d'abord été question d'étudier les différents effets des prétraitements et des conditions réactionnelles imposées sur les fibres Kraft lors de la réaction de propargylation.

En première partie de projet, il a été mis en évidence que le prétraitement NaCl / congélation n'avait aucun effet significatif sur les propriétés optiques et mécaniques des fibres. Il s'agirait donc d'un prétraitement avec un potentiel intéressant pour activer les fibres cellulosiques avant une réaction chimique subséquente. Par contre, aucune étude de réactivité chimique n'a été menée dans le cadre de ce projet. Les résultats obtenus par Dr Faugeras [12] semblent toutefois confirmer l'utilité de ce prétraitement en tant que traitement activateur.

Il a aussi été mis en évidence que l'agitation mécanique prolongée imposée sur les fibres lors de la réaction de propargylation avait un effet significatif sur les propriétés mécaniques des fibres. Les différents tests réalisés semblent indiquer qu'une fibrillation interne de la fibre prendrait place avec l'agitation mécanique. Ceci mène à un réseau fibreux beaucoup plus résistant. Une augmentation significative de l'indice de déchirure et le fait qu'aucune fibrillation de surface n'a pu être observée nous ont permis de conclure qu'il s'agissait bel et bien d'un phénomène de fibrillation interne.

En seconde partie de projet, une méthode d'hydrophobisation des fibres cellulosiques ignifuges a été développée. En premier temps, une réaction de phosphorylation a donné lieu à un comportement ignifuge et une activation chimique des fibres. Par la suite, un procédé d'alkylation ciblant les groupements phosphates a permis l'hydrophobisation des fibres phosphorylées. Le greffage de chaînes carbonées aliphatiques a été réalisé sans altérer la morphologie des fibres. Il a été constaté que le TBA agissait comme un bon réactif protecteur lorsqu'il est utilisé à température ambiante quelques heures avant la réaction d'alkylation.

Des chaînes carbonées plus courtes ont montré une efficacité plus grande à promouvoir la réaction d'alkylation des entités phosphates. Cependant, il a été constaté que la capacité des chaînes alkyle plus longues à promouvoir un comportement hydrophobe était plus grande même à des taux d'alkylation inférieurs. Le meilleur caractère hydrophobe a été obtenu avec une chaîne aliphatique de 12 carbones. Étant donné que les fibres phosphorylées présentent un comportement retardateur de flamme et que les fibres alkylées phosphorylées présentent le même profil de dégradation thermique, il est fort probable que le caractère ignifuge sera maintenu après alkylation. Dans un travail subséquent, il serait intéressant d'étudier davantage le comportement ignifuge des fibres alkylées à l'aide de mesures d'indice limite d'oxygène (ILO) par exemple.

Les fibres phosphorylées se présentent comme une avenue particulièrement intéressante pour relancer l'industrie papetière. Elles ont un potentiel d'utilisation très grand, notamment comme matériau ignifuge, comme matériau échangeur d'ions et comme matériau isolant ignifuge hydrophobe (ce travail). S'il y avait une seule chose à retenir de ce travail, c'est bien la découverte d'une réaction extrêmement efficace entre les fonctions tosylates et phosphates dans le TBA. Cette réaction pourrait servir de point de départ à plusieurs autres projets de recherche. En effet, un matériau ignifuge hydrophobe et antibactérien pourrait être développé à l'aide du greffage de groupements naphthalènes [51]. Les Figures 4.2 et 4.3 présentées en annexe illustrent la synthèse proposée. Par ailleurs, des molécules telles des diols et triols tosylés (glycérine par exemple) pourraient servir comme agent de réticulation. Des molécules d'acide polycarboxylique (acide citrique par exemple) pourraient même être utilisées comme molécules «ponts» permettant de joindre entre-elles les fonctions tosylates non réagi des diols et triols, la réaction du groupement tosylate et carboxylate dans le TBA étant une réaction éprouvée [36,37].

Annexes

Démonstration du calcul de DS_a :

$$\begin{aligned} M_i &= M_{UAG} + \Delta M \cdot DS_p \\ &= 162,15 + 79,98 \cdot DS_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%C_i &= \frac{6(M_C)}{M_i} \times 100\% \\ &= \frac{7206}{M_i} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%C_f &= \frac{6(M_C) + L \cdot M_C \cdot DS_a}{M_i + (M_C + 2M_H) \cdot L \cdot DS_a} \times 100\% \\ &= \frac{7206 + 1201 \cdot L \cdot DS_a}{M_f} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\% &= \%C_f - \%C_i \\ &= \frac{7206 + 1201 \cdot L \cdot DS_a}{M_f} - \frac{7206}{M_i} \end{aligned}$$

$$\Delta\% + \frac{7206}{M_i} = \frac{7206 + 1201 \cdot L \cdot DS_a}{M_f}$$

$$M_i \cdot \Delta\% + 7206 = \frac{7206 \cdot M_i + 1201 \cdot M_i \cdot L \cdot DS_a}{M_f}$$

$$M_f \cdot M_i \cdot \Delta\% + 7206 \cdot M_f = 7206 \cdot M_i + 1201 \cdot M_i \cdot L \cdot DS_a$$

$$M_f = M_i + (M_C + 2M_H) \cdot L \cdot DS_a$$

$$= M_i + 14,03 \cdot L \cdot DS_a$$

$$\Delta\%(M_i)^2 + 14,03 \cdot M_i \cdot L \cdot \Delta\% \cdot DS_a + 7206 \cdot M_i + 101100,18 \cdot L \cdot DS_a$$

$$= 7206 \cdot M_i + 1201 \cdot M_i \cdot L \cdot DS_a$$

$$\Delta\%(M_i)^2 + 14,03 \cdot M_i \cdot L \cdot \Delta\% \cdot DS_a + 101100,18 \cdot L \cdot DS_a = 1201 \cdot M_i \cdot L \cdot DS_a$$

$$\Delta\%(M_i)^2 = (1201 \cdot M_i \cdot L - 14,03 \cdot M_i \cdot L \cdot \Delta\% - 101100,18 \cdot L) DS_a$$

$$DS_a = \frac{\Delta\%(M_i)^2}{1201 \cdot M_i \cdot L - 14,03 \cdot M_i \cdot L \cdot \Delta\% - 101100,18 \cdot L}$$

$$= \frac{\Delta\%(M_i)^2}{[1201(M_i) - 14,03(\Delta\% \cdot M_i) - 101100,18] \cdot L}$$

Spectres IR Section 3.2.2 :

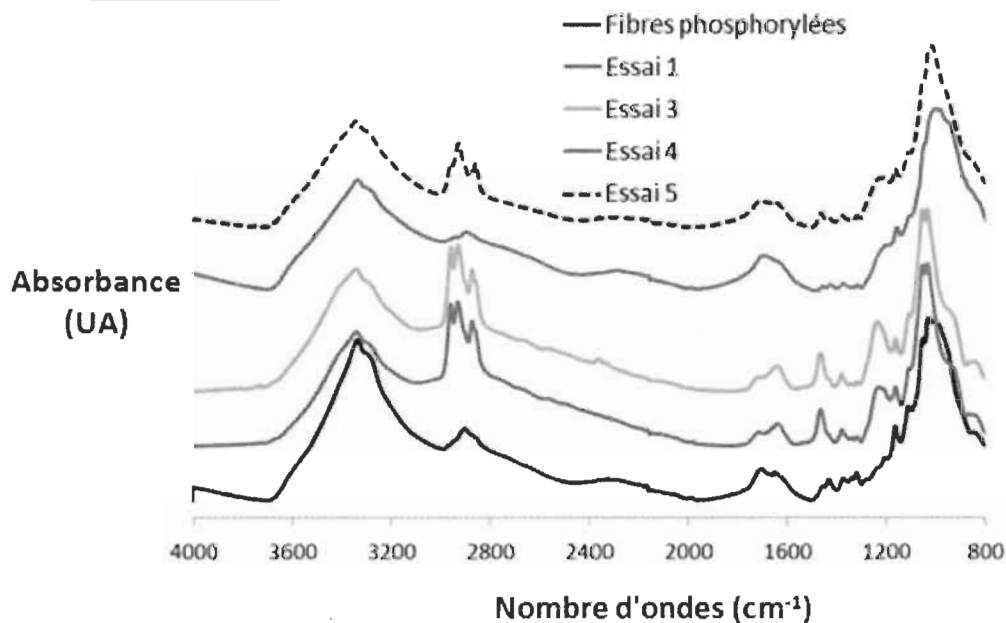


Figure 4.1 Spectres IR des essais d'alkylation préliminaires

Figures Chapitre 4 - Conclusions :

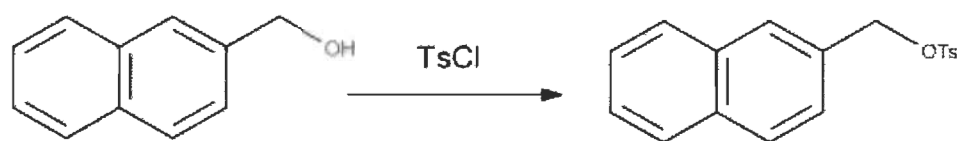


Figure 4.2 Tosylation du naphthalèneméthanol

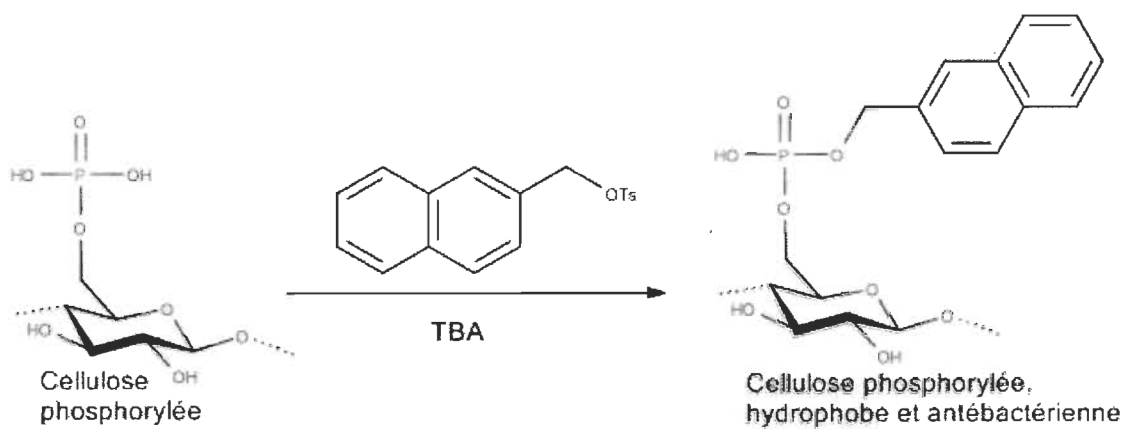


Figure 4.3 Greffage de molécules antibactériennes et hydrophobes sur la cellulose phosphorylée

Bibliographie

- 1 Desjardins Études Économiques (2013). «L'industrie forestière : broyer du vert et non du noir.» Volume 23, Mai 2013
- 2 KSH Solutions Inc. (2014). «Consommation nord-américaine de carton-caisse.» Février 2014
- 3 Gouvernement du Québec, Ministère des Ressources naturelles et de la Faune (2012). «Stratégie 2012-2017 pour transformer l'industrie québécoise des produits forestiers.» Juillet 2012
- 4 Henriksson, G., Gellerstedt, G., & Ek, M. (2009). «Pulp and Paper Chemistry and Technology.» Berlin: De Gruyter.
- 5 Montplaisir, D. (2014). «Notes de cours.» CHM6007, Chimie des matériaux cellulosiques, Automne 2014, Canada, UQTR
- 6 Fahn, A. (1990). «Plant anatomy.» Oxford, Toronto, Pergamon Press.
- 7 Roberts, J.C. (1996). «The Chemistry of Paper», Royal Society of Chemistry, Cambridge
- 8 Hon, D. N. S. & N. Shiraishi (2001). «Wood and cellulosic chemistry.» New York, Marcel Dekker.
- 9 Ajao, O. A. (2014). «Development of Hemicelluloses Biorefineries for Integration Into Kraft Pulp Mills.» Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.
- 10 Carraher, C. E. (2010). «Carraher's Polymer Chemistry», Eighth Edition, CRC Press.
- 11 Kroon-Batenburg, L. M. J., B. Bouma & J. Kroon (1996). «Stability of Cellulose Structures Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel?» Macromolecules 29(17): 5695-5699.
- 12 Faugeras, P.-A. (2012). «Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier.» Thèse de doctorat : chimie appliquée - chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, 2012.
- 13 Elchinger, P.-H. (2013). «Réticulation de fibres lignocellulosiques et d'amidon : Vers de nouveaux matériaux pour l'industrie papetière.» Thèse de doctorat : chimie appliquée - chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, 2013.

-
- 14 Elchinger, P. H., P. A. Faugeras, B. Boens, F. Brouillette, D. Montplaisir, R. Zerrouki & R. Lucas (2011). «Polysaccharides: The "Click" Chemistry Impact.» Polymers 3(4): 1607-1651.
 - 15 Huisgen R. (1984). «1,3-Dipolar Cycloadditional Chemistry», Wiley, 1984
 - 16 Lindman, B., G. Karlstrom & L. Stigsson (2010). «On the mechanism of dissolution of cellulose.» Journal of Molecular Liquids 156(1): 76-81.
 - 17 Horrocks, A. R., B. K. Kandola, P. J. Davies, S. Zhang & S. A. Padbury (2005). «Developments in flame retardant textiles – a review.» Polymer Degradation and Stability 88(1): 3-12.
 - 18 Blanchard, E. J. & E. E. Graves (2003). «Phosphorylation of cellulose with some phosphonic acid derivatives.» Textile Research Journal 73(1): 22-26.
 - 19 Inagaki, N., S. Nakamura, H. Asai & K. Katsuura (1976). «Phosphorylation of cellulose with phosphorous acid and thermal degradation of the product.» Journal of Applied Polymer Science 20(10): 2829-2836.
 - 20 Nifant'ev, E. E. (1965). «The Phosphorylation of Cellulose.» Russian Chemical Reviews 34(12): 942.
 - 21 Shi, Y., D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira & B. Chabot (2014). «Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters.» Carbohydrate Polymers 106: 121-127.
 - 22 Shi, Y., D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira & B. Chabot (2015). «The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers.» Bioresources. 10.
 - 23 Belosinschi, Dan (2014). «Application de dispersions d'esters de phosphate par couchage pour la production de papier antiadhésif.» Thèse. Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, 151 p.
 - 24 Belgacem, M. N. & A. Gandini (2005). «The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials.» Composite Interfaces 12(1-2): 41-75.
 - 25 Cunha, A. G. & A. Gandini (2010). «Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part I. Cellulose.» Cellulose 17(5): 875-889.
 - 26 Crépy, L., L. Chaveriat, J. Banoub, P. Martin & N. Joly (2009). «Synthesis of Cellulose Fatty Esters as Plastics—Influence of the Degree of Substitution and the Fatty Chain Length on Mechanical Properties.» ChemSusChem 2(2): 165-170.

-
- 27 Freire, C. S. R., A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, M. N. Belgacem & A. Gandini (2006). «Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties.» Journal of Applied Polymer Science 100(2): 1093-1102.
- 28 Sakakura, A., M. Katsukawa & K. Ishihara (2005). «Selective synthesis of phosphate monoesters by dehydrative condensation of phosphoric acid and alcohols promoted by nucleophilic bases.» Organic Letters 7(10): 1999-2002.
- 29 Watanabe, K., Y. Kato, T. Masahiko Saito, H. Takeo Oba, H. Fukushima, & T. Hara (1986). «5-fluoro-2'-deoxyuridine derivatives and a process for the preparation thereof.» U.S. Patent 4,605,645, August 12, 1986.
- 30 Faugeras, P. A., P. H. Elchinger, F. Brouillette, D. Montplaisir & R. Zerrouki (2012). «Advances in cellulose chemistry - microwave-assisted synthesis of propargylcellulose in aqueous medium.» Green Chemistry 14(3): 598-600.
- 31 Fenn, D., M. Pohl & T. Heinze (2009). «Novel 3-O-propargyl cellulose as a precursor for regioselective functionalization of cellulose.» Reactive & Functional Polymers 69(6): 347-352.
- 32 Tankam, P. F., R. Muller, P. Mischnick & H. Hopf (2007). «Modification of methyl O-propargyl-D-glucosides: model studies for the synthesis of alkynyl based functional polysaccharides.» Carbohydrate Research 342(14): 2031-2048.
- 33 Pieschel F., Lange E., Camacho J. & Körber H. (2004). «Starch phosphates method for the production thereof and their use.» U.S. Patent 6,703,496, March 9, 2004.
- 34 Kazemi, F., A. R. Massah & M. Javaherian (2007). «Chemoselective and scalable preparation of alkyl tosylates under solvent-free conditions.» Tetrahedron 63(23): 5083-5087.
- 35 Nourry, G., D. Belosinschi, M. Pain-Boutin, F. Brouillette & R. Zerrouki (article soumis le 16 nov. 2015) «Hydrophobization of phosphorylated cellulosic fibers.» Cellulose.
- 36 Pelletier, S., P. Hubert, F. Lapique, E. Payan & E. Dellacherie (2000). «Amphiphilic derivatives of sodium alginate and hyaluronate: synthesis and physico-chemical properties of aqueous dilute solutions.» Carbohydrate Polymers 43(4): 343-349.
- 37 Pappas, C. S., A. Malovikova, Z. Hromadkova, P. A. Tarantilis, A. Ebringerova & M. G. Polissiou (2004). «Determination of the degree of esterification of pectinates with decyl and benzyl ester groups by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and curve-fitting deconvolution method.» Carbohydrate Polymers 56(4): 465-469.

-
- 38 Mahadevaiah, M. S. Y. Kumar, M. S. A. Galil, M. S. Suresha, M. A. Sathish & G. Nagendrappa (2007). «A Simple Spectrophotometric Determination of Phosphate in Sugarcane Juices, Water and Detergent Samples.» E-Journal of Chemistry 4(4).
- 39 Pradhan, S. & M. R. Pokhrel (2013). «Spectrophotometric Determination of Phosphate in Sugarcane Juice, Fertilizer, Detergent and Water Samples by Molybdenum Blue Method.» Scientific World 11(11): 5.
- 40 Wikipédia : *Loi de Beer-Lambert* (page consultée le 19 août 2015), [En ligne], https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Beer-Lambert
- 41 Pulp, T. A. o. t. and P. Industry (2009). «Freeness of pulp (Canadian standard method), TAPPI T-227 om-09.» TAPPI Test Methods, TAPPI.
- 42 Connors, T. E. & S. Banerjee (1995). «Surface analysis of paper», CRC Press.
- 43 Silverstein, R. M., G. C. Bassler & T. C. Morrill (1991). «Spectrometric Identification of Organic Compounds», Wiley.
- 44 Pulp, T. A. o. t. and P. Industry (2002). «Forming handsheet for physical tests of pulp, TAPPI T-205 sp-02.» TAPPI Test Methods, TAPPI.
- 45 Pulp, T. A. o. t. and P. Industry (1998). «Brightness of pulp, paper, and paperboard (directional reflectance at 457 nm), TAPPI T-452 om-98.» TAPPI Test Methods, TAPPI.
- 46 Pulp, T. A. o. t. and P. Industry (2011). «Opacity of paper (15/d geometry, illuminant A/2°, 89% reflectance backing and paper backing), TAPPI T-425 om-11.» TAPPI Test Methods, TAPPI.
- 47 Pulp, T. A. o. t. and P. Industry (2012). «Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method), TAPPI T-414 om-12.» TAPPI Test Methods, TAPPI.
- 48 Pulp, T. A. o. t. and P. Industry (2010). «Bursting strength of paper, TAPPI T-403 om-10.» TAPPI Test Methods, TAPPI.
- 49 Pulp, T. A. o. t. and P. Industry (2001). «Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus), TAPPI T-494 om-01.» TAPPI Test Methods, TAPPI.
- 50 Pulp, T. A. o. t. and P. Industry (1996). «Physical testing of pulp handsheets, TAPPI T-220 sp-96.» TAPPI Test Methods, TAPPI.
- 51 Jantas, R. & K. Górna (2006). «Antibacterial finishing of cotton fabrics.» Fibres and Textiles in Eastern Europe 14(1): 88-91.