



HAL
open science

Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux celluloseux barrières à l'eau, aux graisses et aux gaz.

Nicoleta Camelia Stinga

► To cite this version:

Nicoleta Camelia Stinga. Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux celluloseux barrières à l'eau, aux graisses et aux gaz.. Chimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00452688

HAL Id: tel-00452688

<https://theses.hal.science/tel-00452688>

Submitted on 2 Feb 2010

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

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

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1

THÈSE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Discipline : Sciences et génie des matériaux

Présentée par

Nicoleta Camelia STINGA

**Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la
réalisation de matériaux cellulosiques barrières à l'eau, aux graisses et aux
gaz.**

Soutenue le 18 juillet 2008 devant le jury composé de :

M. Naceur BELGACEM	Président
M. Alain DURAND	Rapporteur
M. Etienne FLEURY	Rapporteur
M. Daniel SAMAIN	Directeur de thèse
M. David GUERIN	Co-directeur de thèse
M. Jean Stéphane CONDORET	Examineur

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV) – Grenoble

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Centre de Recherches sur les MAcromolécules Végétales (CERMAV), laboratoire propre du CNRS associé à l'Université Joseph Fourier, ainsi qu'au Centre Technique du Papier. Si elle a vu le jour, c'est parce que plusieurs personnes ont apporté leur contribution. Je tiens les remercier...

Tout d'abord je remercie profondément Serge Perez de m'avoir accueillie dans le laboratoire qu'il dirigeait. Je remercie également Redouane Borsali, l'actuel directeur du CERMAV et, Jacques Sturm et Gilles Lenon, directeurs du Centre Technique du Papier.

Je tiens remercier également réseau Marie Curie « CERMAV-TRAIN » (MEST-CT-2004-503322) et CERMAV pour le financement de cette thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury : Naceur Belgacem, Professeur de l'INP Grenoble, d'avoir accepté présider le jury ; Etienne Fleury, Professeur de l'INSA Lyon et Alain Durand, Professeur de l'INPL Nancy, qui ont accepté d'être rapporteurs de mon travail. Je remercie également Jean Stéphane Condoret, Professeur de l'Université Paul Sabatier Toulouse, d'avoir accepté examiner ce travail mais, également pour son aide dans la compréhension du mécanisme de greffage par la chimie chromatogénique.

Dans mes remerciements, je ne pourrais pas oublier les deux directeurs de thèse Daniel Samain et David Guerin qui, avec leurs qualités scientifiques et humaines, ont su me guider tout au long de la thèse.

Je remercie profondément Daniel Samain d'avoir accepté d'encadrer cette thèse et de m'avoir impliquée dans ces projets de « chimie chromatogénique ». Nager dans la piscine de la chimie chromatogénique sans s'y noyer n'était pas évident mais, grâce à ses précieux conseils scientifiques, ses encouragements et à la liberté de travail qu'il m'a laissée j'ai pu progresser, je le remercie sincèrement. Je le remercie également pour sa confiance en moi, pour son enthousiasme contagieux ainsi que pour les discussions philosophico- scientifiques.

La thèse n'aurait pas vu sa fin si David Guerin, avec sa gentillesse caractéristique, n'avait pas accepté de co-diriger cette thèse. Je le remercie profondément. Sa disponibilité sans faille, ses conseils scientifiques et ses encouragements m'ont indiscutablement permis d'évoluer. Je le remercie aussi pour sa confiance en moi, pour son aide toujours efficace et plus particulièrement pour son soutien.

Je tiens à remercier Jean Luc Puteaux, pour la mise en place et l'interprétation des mesures de diffractions X, pour l'amabilité, ses qualités scientifiques et humaines. Je remercie également Yoshiharu Nishiyama pour ses conseils scientifiques.

Je remercie Ignacio De Miguel qui m'a fait part de ses connaissances sur la chimie chromatogénique, lors de mes visites au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse.

Je remercie également à l'ensemble de personnel du CTP et particulièrement Sylvie Moreau-Tabiche de m'avoir facilité l'accès aux laboratoires dont elle est responsable et Matthieu Schelcher pour la patience qu'il a montré lors des dosages répétés des acides gras. Dans mes remerciements, trouvent une place particulière les personnes qui travaillent dans l'équipe de David : Florence, Laurent et Eric ainsi que les trois inséparables : Priscillia, Bernard et Franc.

Si ces années se sont bien passées, c'est également grâce à l'ensemble des personnes du CERMAV, permanents et étudiants, je les en remercie.

Ma sincère estime et un grand merci vont vers Marie-France Marais. Son soutien de chaque jour, commençant par le petit bonjour du matin et les encouragements tout au long de la journée, m'ont permis de tenir le coup, surtout dans les derniers mois de rédaction de la thèse.

Merci également aux dames de l'accueil : Martine M et Magali ainsi que Martine B pour leur accueil chaleureux.

Le début de la thèse comme tous les débuts a été assez dur, mais la présence de mes deux collègues de bureau, Sophie et Nicole, a rendu le démarrage agréable. Je les en remercie.

Mon amie et collègue Valérie, s'est distinguée des autres collègues par sa franchise, par son ouverture d'esprit. Je la remercie pour le temps passé ensemble, pour nos pauses café/infusion, pour nos discussions de tout et de n'importe quoi, et surtout pour sa sincère amitié.

Annuska est-ce que tu te souviens comment notre amitié a commencé ? Par des discussions dans le bus 26... Tu me parlais en anglais et moi, je te répondais en français ... Je me demande encore comment nous avons pu nous comprendre ? Malgré cela, nous sommes devenues de bonnes amies. Je suis sûre que cette amitié continuera même après ta soutenance qui, ne t'inquiètes pas, passera vite et sûrement bien. J'ai confiance en toi ! Je te remercie Annuska pour ta sincère amitié.

Mes pensées vont aussi vers Peter, collègue et ami, avec qui j'ai passé de bons moments lors de son séjour au CERMAV. Merci Peter pour ton soutien et pour les bons plats que tu m'as préparé.

J'adresse également un grand merci à Adrian, pour son soutien à distance, pour son écoute et surtout pour son amitié spéciale.

Je remercie aussi mes amis de Bucarest qui ont vécu à distance les émotions de la thèse : Simona, Cristina, Samuel ...

Je tiens à remercier particulièrement toute ma famille, pour leur soutien et leur accompagnement dans la vie. Je remercie ma mère et mes grands parents pour tous les efforts et les sacrifices qu'ils ont faits pour moi. Je remercie de tout mon cœur ma sœur pour tout ce qu'elle a pu faire pour moi et, je ne rentrerai pas ici dans les détails ... Je remercie également mon beau frère pour l'aide accordé chaque fois qu'il était nécessaire. Un grand merci plein d'amour va vers mes petits neveux et nièce, Alex et Anda, qui, avec leur innocence m'ont fait passer de merveilleux moments.

En fin, je remercie profondément Dieu d'avoir toujours veillé sur moi.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	13
I. - Etude bibliographique.....	19
I.1. - Fabrication du papier	21
I.1.1. - Le bois – composition chimique.....	21
I.1.2. - Structure de la fibre.....	23
I.1.2.1. - La cellulose	24
I.1.2.1.1. - Structure chimique et réactivité.....	24
I.1.2.1.2. - Structure cristalline et organisation des microfibrilles.....	25
I.1.2.2. - Les hémicelluloses	27
I.1.2.3. - La lignine	28
I.1.3. - Procédés de fabrication des pâtes à papier.....	29
I.1.3.1. - Pâtes mécaniques	30
I.1.3.2. - Pâtes mi-chimiques	30
I.1.3.3. - Pâtes chimiques.....	31
I.1.3.3.1. - Procédé Kraft.....	31
I.1.3.3.2. - Procédé au bisulfite	34
I.1.3.4. - Blanchiment des pâtes à papier.....	34
I.1.3.4.1. - Blanchiment des pâtes mécaniques	34
I.1.3.4.2. - Blanchiment des pâtes chimiques	35
I.1.3.5. - Raffinage des fibres	36
I.1.4. - Fabrication du papier	36
I.1.4.1. - Théorie sur la formation de la feuille de papier	37
I.2. - Les emballages	38
I.2.1. - Classification des emballages	38
I.2.2. - Fonctions des emballages alimentaires.....	39
I.2.3. - Facteurs contrôlant les propriétés des produits emballés.....	40
I.2.3.1. - Les caractéristiques du produit	40
I.2.3.2. - Les propriétés de l'emballage	41
I.2.3.3. - Les conditions de stockage et de distribution	41
I.2.4. - Interactions produit emballé/emballage.....	41
I.2.5. - Propriétés de transport de masse dans les films de polymères	42
I.2.6. - Polymères et effet barrière	45
I.2.6.1. - Facteurs influençant l'effet barrière des polymères.....	45
I.2.6.2. - Classification des polymères à effet barrière	46
I.2.6.2.1. - Polymères synthétiques	46
I.2.6.2.2. - Biopolymères	48

I.2.6.2.2.1. - Biopolymères de la catégorie 1	49
I.2.6.2.2.2. - Biopolymères de la catégorie 2	51
I.2.6.2.2.3. - Biopolymères de la catégorie 3	51
I.2.7. - Emballages à base de papiers/cartons	53
I.2.7.1. - Techniques d'application des couches barrières aux papiers/cartons et leurs applications	54
I.3. - Conclusion.....	57
II. - Etude de l'estérification du papier par des acides gras à longue chaîne par chimie chromatogénique	59
II.1. - Estérification de la cellulose.....	61
II.1.1. - Estérification en phase homogène	63
II.1.2. - Estérification en phase hétérogène	63
II.2. - Principe de la chimie chromatogénique.....	65
II.2.1. - La chimie chromatogénique – travaux antérieurs	66
II.2.2. - Droplet Surface Migrating Test (DSMT).....	67
II.2.3. - Rapport de diffusion	68
II.2.4. - Choix du réactif de greffage	68
II.2.5. - Influence du temps de réaction de greffage.....	69
II.2.6. - Influence de la température de réaction de greffage	71
II.2.7. - Influence de la longueur de chaîne du chlorure d'acide gras sur le greffage....	71
II.2.8. - Influence de la quantité de réactif déposée sur la réaction de greffage.....	72
II.2.9. - Mesure de la densité de greffage	74
II.2.9.1. - Calcul de la surface occupée par l'acide greffé	76
II.2.10. - Résistance mécanique du papier - test Zero Span	77
II.2.11. - Influence de la pression sur la réaction de greffage	78
II.2.12. - Interprétation des rapports de diffusion.....	81
II.2.13. - Conclusion.....	82
III. - Influence de la composition du papier sur le greffage moléculaire d'acides gras	85
III.1. - Influence de la nature des fibres cellulosiques et du raffinage	88
III.1.1. - Influence de la nature des fibres cellulosiques sur l'évolution du rapport de diffusion.....	88
III.1.2. - Influence du raffinage des fibres cellulosiques sur l'évolution du rapport de diffusion.....	91
III.1.3. - Mesure de la densité de greffage et de l'humidité des papiers	94
III.1.3.1. - Calcul de la densité de greffage	94
III.1.3.2. - Humidité des papiers	96

III.1.3.3. - Adsorption du réactif sur le papier	97
III.2. - Influence du CaCO₃	99
III.2.1. - Evolution du rapport de diffusion en fonction de la quantité de CaCO ₃ présent dans le papier	100
III.2.2. - Mesure de la densité de greffage.....	101
III.3. - Influence de l'amidon	103
III.3.1. - Evolution du rapport de diffusion en fonction de la présence d'amidon cationique	105
III.3.2. - Mesure de la densité de greffage en fonction de la présence d'amidon.....	106
III.4. - Propriétés barrière.....	106
III.4.1. - Absorption d'eau	107
III.4.1.1. - Influence de la nature des fibres cellulosiques	107
III.4.1.2. - Influence du raffinage des fibres cellulosiques	109
III.4.1.3. - Influence de l'amidon.....	110
III.4.1.4. - Influence des charges minérales.....	111
III.4.2. - Barrière aux graisses – Kit Test	113
III.4.3. - Aptitude à l'écriture - degré de collage écriture.....	113
III.5. - Conclusion.....	114
III.5.1. - L'impact de la composition du papier sur le rapport de diffusion et sur la densité de greffage.....	114
III.5.2. - L'impact de la composition du papier sur les propriétés barrière.....	116
IV. - Matériaux barrière	117
IV.1. - Greffage par transfert du chlorure d'acide stéarique	120
IV.1.2. - Comparaison des méthodes de greffage	121
IV.1.2.1. - Reproductibilité du greffage par transfert – méthode de Cobb ₆₀	121
IV.1.2.2. - Reproductibilité du greffage par transfert – mesure de l'angle de contact	122
IV.2. - Choix du polymère de couchage.....	123
IV.2.1. - Polymères d'origine végétale - les amidons	124
IV.2.1.1. - Amylose	125
IV.2.1.2. - Amylopectine	125
IV.2.1.3. - Estérification de l'amidon	126
IV.2.2. - Polymères biocompatibles d'origine pétrolière - les alcools polyvinyliques	128
IV.2.2.1. - Estérification de l'alcool polyvinylique et domaine d'application des esters de polyvinyle alcools	130
IV.2.2.2. - Polyvinyle stéarate	132
IV.2.3. - Préparation des papiers/cartons enduits	133

IV.2.4. - Propriétés de surface - angle de contact.....	133
IV.2.5. - Absorption d'eau – méthode de Cobb ₆₀	134
IV.2.6. - Conclusion	136
IV.3. - Mesure des propriétés barrière des papiers/cartons couchés avec des alcools polyvinyliques.....	136
IV.3.1. - Homogénéité de la couche polymère.....	137
IV.3.2. - Epaisseur de la couche polymère.....	140
IV.3.3. - Angle de contact	141
IV.3.4. - Absorption d'eau.....	142
IV.3.4.1. - Méthode de Cobb ₆₀	142
IV.3.4.2. - Méthode de Cobb ₃₀₀ et Cobb ₁₈₀₀	144
IV.3.5. - Résistance aux graisses – Kit test	145
IV.3.6. - Perméabilité à la vapeur d'eau - méthode par gravimétrie.....	147
IV.3.6.1. - Conditions de mesure : 23°C et 50% HR.....	147
IV.3.6.2. - Conditions de mesure tropicales : 38°C et 90% HR	148
IV.3.7. - Sensibilité à l'humidité.....	149
IV.3.8. - Perméabilité à l'air – appareil à vase Mariotte.....	150
IV.3.9. - Evaluation de la résistance à la lumière.....	151
IV.3.10. - Conclusion	152
IV.4. - Caractérisation des films d'alcools polyvinyliques	153
IV.4.1. - Mesure de l'épaisseur des films d'alcools polyvinyliques	153
IV.4.2. - Caractérisation des films d'alcools polyvinyliques par spectroscopie IRTF - montage en transmission	154
IV.4.3. - Analyse des films d'alcools polyvinyliques par mesures d'angle de contact	157
IV.4.4. - Analyse des films d'alcools polyvinyliques par spectroscopie IRTF - ATR	159
IV.4.5. - Lavage des films d'alcools polyvinyliques greffés	162
IV.4.6. - Analyse par spectroscopie IRTF-ATR des films d'alcools polyvinyliques greffés recto après leur lavage au chloroforme	163
IV.4.7. - Analyse par mesures de Cobb ₆₀ et d'angle de contact des films d'alcools polyvinyliques greffés recto après leur lavage au chloroforme.....	164
IV.4.8. - Interprétation des résultats	165
IV.4.9. - Analyse des films d'alcools polyvinyliques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	169
IV.4.10. - La diffraction des rayons X aux grands angles.....	173
IV.4.11. - Conclusion	174
V. - Matériels et méthodes	175
V.1. - Matières premières	177
V.1.1. - Matériaux cellulosique	177

V.1.2. - Polymères de couchage	179
V.1.3. - Produits chimiques	180
V.2. - Méthodes expérimentales	180
V.2.1. - Dépose et greffage des réactifs sur des supports celluloseux	180
V.2.2. - Greffage par immersion des supports celluloseux.....	181
V.2.3. - Préparation des sauces de couchage.....	181
V.2.4. - Dépose de la couche de polymère sur des supports celluloseux	181
V.2.5. - Préparation et greffage des films d'alcools polyvinyliques et d'amidons	182
V.3. - Méthodes d'évaluations	183
V.3.1. - Dosage des acides gras greffés par HPLC	183
V.3.2. - Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge.....	185
V.3.3. - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	185
V.3.4. - La diffraction des rayons X aux grands angles	186
V.3.5. - Mesure de surface spécifique (BET).....	186
V.3.6. - Détermination de l'humidité des papiers	187
V.3.7. - Détermination de la matière sèche des supports celluloseux	188
V.3.8. - Détermination du poids de couche du polymère déposé.....	188
V.3.9. - Visualisation de la zone greffée	189
V.3.10. - Visualisation de l'homogénéité de la couche d'alcool polyvinylique	189
V.3.11. - Détermination de l'épaisseur du papier et de la couche polymère	190
V.3.12. - Angle de contact.....	190
V.3.13. - Détermination de l'absorption d'eau – Méthode de Cobb	191
V.3.14. - Perméabilité à la vapeur d'eau	192
V.3.15. - Résistance aux graisses du papier ou du carton - Kit Test.....	193
V.3.16. - Sensibilité à l'humidité du papier.....	194
V.3.17. - Perméabilité à l'air - Appareil à vase de Mariotte	194
V.3.18. - Evaluation de la résistance à la lumière (norme ISO-2835:1974)	195
V.3.19. - Détermination du degré de collage – écriture	196
V.3.20. - Détermination de la résistance à la traction à mâchoires jointives, à l'état sec (test zero-span - norme ISO 15361)	197
Conclusion générale et perspectives.....	199
Références bibliographiques.....	205
Annexes.....	229
Abréviations	239

Introduction générale

La mission de l'industrie des emballages à base de papier/carton est de transformer le carton ondulé, le carton plat et le papier pour optimiser le conditionnement des produits, leur expédition et leur présentation sur le lieu de vente. Cet important secteur industriel allie ainsi constamment tradition et innovation pour garantir, en premier lieu, aux divers supports toutes les qualités d'un vecteur de communication efficace. En second lieu, la préoccupation environnementale et la lutte contre le gaspillage conduisent de plus en plus les entreprises à recycler. D'ores et déjà, près des deux tiers de papiers et cartons utilisés font l'objet de processus de recyclage. La directive européenne n°2004/12/CE du 11 février 2004, fixe de nouveaux objectifs ambitieux à atteindre en 2008, tant dans le domaine de la collecte sélective des emballages que de leur valorisation. Ces dispositions réglementaires incitent ainsi les entreprises à adapter leurs produits et à optimiser les emballages tout en conservant l'ensemble de leurs performances. Elles préconisent notamment le recours à des méthodes d'éco-conception des matériaux destinés à l'emballage. L'ensemble de ces contraintes pousse, de ce fait, les acteurs de la filière emballage à mener des recherches actives et à innover à un rythme soutenu, dans un contexte international très concurrentiel. La compétition, rude, entre différents matériaux, pour le gain de parts de marché accentue largement ce phénomène.

Le papier et le carton sont des matériaux possédant de bonnes propriétés mécaniques mais qui sont dotés de médiocres propriétés barrière. Afin de palier ces inconvénients et d'élargir leur palette d'utilisation en tant qu'emballages, ils subissent des traitements de surface par des procédés chimiques ou physiques. Ces traitements peuvent être des réactions chimiques réalisées sur les fibres de la pâte ou des dépôts de différents polymères. Les polymères utilisés sont généralement synthétiques. Ils sont utilisés seuls ou en combinaison pour conférer la protection souhaitée. Ils sont mis en forme, habituellement, par des techniques de laminage, d'extrusion ou d'enduction qui conduisent à des structures multicouches efficaces mais malheureusement difficiles à recycler.

En ce qui concerne les propriétés barrière des matériaux d'emballage, les composés critiques qui peuvent pénétrer l'emballage et dégrader la qualité des aliments, sont la vapeur d'eau et l'oxygène de l'atmosphère ambiante. L'eau traverse l'emballage, se lie faiblement et de façon réversible par des liaisons hydrogènes aux aliments. L'oxygène, lui, réagit fortement et de manière irréversible avec ceux-ci. L'augmentation continue de la teneur en oxygène conduit ainsi à une dégradation irréversible de la qualité des aliments. De bonnes propriétés barrière contre l'oxygène sont obtenues par la dépose sous forme de laminât de polymères synthétiques incluant le copolymère éthylène-vinyle alcool (EVOH) ou le chlorure de polyvinylidène (PVDC). Alternativement, d'excellentes propriétés barrière peuvent être obtenues par dépose de couches fines d'aluminium ou de composés inorganiques comme le SiO_x . Toutefois, ces modifications de surfaces demandent des efforts techniques importants (dépôt sous vide, plasma) et des matériaux chers. De plus, les structures polymères employées ne sont pas biodégradables et ne peuvent qu'être difficilement recyclées (*Hong S.-*

I. and Krochta J. M., (2003)). De ce fait, aujourd'hui, un intérêt croissant est accordé aux polymères biodégradables susceptibles de conférer de bonnes propriétés barrière à la vapeur d'eau, aux gaz et même aux graisses.

Les papiers/cartons et les polymères biodégradables hydrophiles (amidons, alcools polyvinyliques...) utilisés dans le domaine de l'emballage perdent une grande partie de leur propriétés lorsqu'ils sont exposés à de l'eau et/ou de la vapeur d'eau. La modification chimique des substrats hydrophiles avec des acides gras par chimie chromatogénique s'est montrée une voie prometteuse pour améliorer la résistance à l'eau (*Samain D., (1998)*). En effet, l'introduction des chaînes d'acides gras renverse complétement le caractère hydrophile de ces substrats pour les rendre hydrophobes. Cette modification pourrait résoudre le problème de sensibilité à l'eau décrite précédemment, tout en permettant la conservation du caractère biodégradable et recyclable des matériaux de départ.

Le premier objectif de la thèse a donc été d'étudier le mécanisme de la réaction de greffage d'un substrat cellulosique par chimie chromatogénique. Le deuxième objectif a été d'analyser l'impact de la composition fibreuse et non fibreuse du papier sur le greffage de ce dernier par des acides gras par chimie chromatogénique. Enfin, le dernier objectif mais non le moindre, a été de concevoir et de synthétiser un matériau à base de papier/carton possédant à la fois de bonnes propriétés barrière à l'eau, aux gaz et aux graisses.

Au vu de ces objectifs, nous avons choisi de structurer le manuscrit en cinq chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique qui présentera une brève description des fibres cellulosiques ainsi que le processus de fabrication du papier. Les propriétés demandées par les emballages alimentaires seront ensuite décrites ainsi que les différents matériaux utilisés lors de leur fabrication. Des exemples d'emballages à base de papiers/cartons seront également donnés.

Le deuxième chapitre concernera l'étude de la réaction de greffage par chimie chromatogénique des substrats cellulosiques avec des acides gras. Un test simple, permettant la visualisation de l'avancement de la réaction de greffage en fonction des paramètres gouvernant la réaction, sera présenté. Les paramètres considérés comprendront la température, la quantité et la nature de réactif, la pression et le temps de réaction.

Dans le troisième chapitre, l'impact de la composition fibreuse et non fibreuse de quelques papiers sur le greffage des acides gras sera analysé. Les propriétés barrière à l'eau et aux graisses, induites aux papiers par le greffage seront notamment déterminées.

Le quatrième chapitre portera sur la conception d'un matériau à base de papier/carton possédant des propriétés barrière à l'eau, à la vapeur d'eau, aux gaz et aux graisses. Nous démontrons que ces propriétés peuvent être notamment apportées par des couchages de films d'alcools polyvinyliques subséquentement greffés en surface par des acides gras. Une nouvelle méthode de greffage par chimie propre permettant la réaction, dans des conditions

de laboratoire, sur une seule face du matériau, indispensable pour cette étude, sera décrite au cours de ce chapitre.

Enfin, le dernier chapitre présentera les matériels et les méthodes expérimentales.

I. - Etude bibliographique

Aujourd'hui la prise de conscience environnementale basée sur le développement durable cherche à assurer une utilisation efficace des ressources naturelles dans la conception de toute une série de matériaux et en particulier de ceux qui sont destinés à un usage temporaire comme les matériaux d'emballage. L'objectif général est de chercher à réduire l'utilisation des matières non recyclables ou difficiles à recycler (comme le polyéthylène, le polypropylène, les polyesters, les paraffines ...).

De plus, les tendances socioculturelles en pleine mutation et la demande toujours plus grande pour la sécurité et le confort constituent des moteurs de recherche importants dans le domaine de l'emballage et notamment celui de l'emballage alimentaire. Ceux-ci visent non seulement les enjeux environnementaux mais aussi l'amélioration permanente des propriétés barrière (la perméabilité aux gaz, aux arômes, à la vapeur d'eau, à l'eau ou aux graisses). L'objectif est de parvenir à mieux préserver les produits et de réduire la migration des composants toxiques (monomères résiduels ou adjuvants technologiques) qui peuvent être libérés par l'emballage et contaminer ainsi les aliments.

Ce chapitre présente une brève description des composants des fibres cellulosiques, de leurs procédés de fabrication en tant que pâtes à papier, des processus de fabrication du papier et enfin du marché des emballages. Les propriétés demandées pour un matériau destiné à un usage d'emballage alimentaire seront également exposées. Une revue des polymères synthétiques et des biopolymères utilisés ou potentiellement utilisables dans ce secteur sera présentée avec, comme illustration, des exemples d'emballages à base de papiers/cartons.

I.1. - Fabrication du papier

Le papier, inventé en Chine au premier siècle de notre ère, peut être défini comme une feuille ou un tissu continu composé essentiellement de fibres ou éléments de fibres qui sont généralement d'origine végétale.

Diverses matières non fibreuses (charges minérales, collophanes, résines synthétiques, amidon, latex, colorants,...) peuvent être fixées sur les fibres, incorporées dans la masse fibreuse ou déposées à la surface du papier pour lui conférer des propriétés supplémentaires.

Actuellement, la principale matière fibreuse utilisée est issue du bois.

I.1.1. - Le bois – composition chimique

En France, en 2005, la consommation de bois par l'industrie papetière a été de 9,1 millions de tonnes dont 93% a été d'origine française (*COPACEL*). Les arbres utilisés peuvent être divisés en deux groupes:

- conifères (résineux) (61%) : sapin, épicéa, pin, etc.
- feuillus (39%) : hêtre, bouleau, etc.



Figure I. 1. a). Résineux - pin noir et b). Feuillus - bouleau.

Le bois est un polymère composite complexe, composé d'environ 60 à 80% d'hydrates de carbone (cellulose et hémicelluloses), d'environ 20 à 30% de lignine (substances phénoliques) et de quelques % d'extractibles divers. Chacun de ces composants possède une fonction bien spécifique dans le matériau final, le bois.

Le Tableau I. 1 donne un ordre de grandeur des constituants des bois les plus souvent utilisés dans les usines de pâtes.

Bois	Sapin	Pin sylvestre	Pin maritime	Peuplier	Bouleau	Hêtre	Châtaigner	Chêne
Cellulose (%)	48,2	46,8	47,1	51,1	48,8	44,8	40,0	44,0
Hémicelluloses :								
- pentosanes (%)	10,2	11,5	12,3	21,4	30,4	27,2	16,0	19,0
- mannanes (%)	9,3	10,5	9,9	0	2,6	1,0	-	-
- galactanes (%)	1,0	3,3	3,0	0	0	0	-	-
Lignine (%)	26,9	24,2	25,6	22,7	18,4	22,5	22,0	20,0
Substances protéiques (%)	0,6	1,0	0,9	0,8	1,1	1,1	-	-
Résines (%)	1 à 1,8	2,5 à 4,8	2 à 4	1 à 2,7	1,1 à 3,6	0,3 à 0,9	-	-
Extrait à l'eau chaude ¹ (%)	3,7	1,7	1,3	2,4	1,5	2,8	15,0	13,5
Cendres (%)	0,66	0,33	0,30	0,40	0,30	0,83	0,20	0,40

Tableau I. 1. Composition chimique des différents bois (Vallette P. and Choudens C., (1992)).

¹ principalement tanins, gommés.

I.1.2. - Structure de la fibre

Le composant majoritaire du bois, la cellulose, présente une forte tendance à s'organiser par des liaisons hydrogènes, intra et intermoléculaires. Des agrégats en forme de microfibrilles sont ainsi formés qui, enrobés d'hémicelluloses et de lignine, forment les fibres de cellulose proprement dites.

L'organisation des composants de ces fibres a été largement étudiée à cause de son importance dans la compréhension des propriétés mécaniques du bois. La fibre, considérée comme un biocomposite, comprend deux parois : la paroi primaire et la paroi secondaire, toutes deux composées de fibrilles cristallines (Figure I. 2). Chacune de ces parois se distingue par l'orientation des microfibrilles de cellulose (*Duchesne I. et al., (2001), Huang C.-L. et al., (2003), Donaldson L, (2007)*).

A l'extérieur de la fibre, la lamelle mitoyenne M (épaisseur 0,5 à 2 μ m), composée principalement de lignine (70%) et associée à des éléments chimiques divers (surtout hémicelluloses, un peu de pectine, très peu de cellulose), soude les fibres les unes aux autres et leur confère une grande rigidité.

La paroi primaire P, très mince (0,03 à 1 μ m), est composée de filaments peu nombreux, enrobés dans un mélange de lignine (50%), de pectine et d'hémicellulose.

La paroi secondaire, qui constitue la partie principale de la fibre, comprend trois éléments distincts :

- la paroi externe S1 mince (0,10 à 0,20 μ m) dans laquelle les fibrilles sont enroulées en hélices parallèles, de sens opposés, dont l'inclinaison par rapport à l'axe varie suivant les essences de bois (feuillus : 35 à 55° ; résineux : 55 à 75°) ;
- la paroi centrale S2, la plus épaisse (0,5 à 8 μ m). Les fibrilles sont disposées en hélices parallèles dont l'angle d'inclinaison par rapport à l'axe est faible (10 à 35°) ;
- enfin la paroi interne S3, mince (0,07 à 0,10 μ m) voisine du lumen, dont les fibrilles sont assez fortement inclinées par rapport à l'axe (70 à 90°) (*Vallette P. and Choudens C., (1992), Plomion et al., (2001)*).

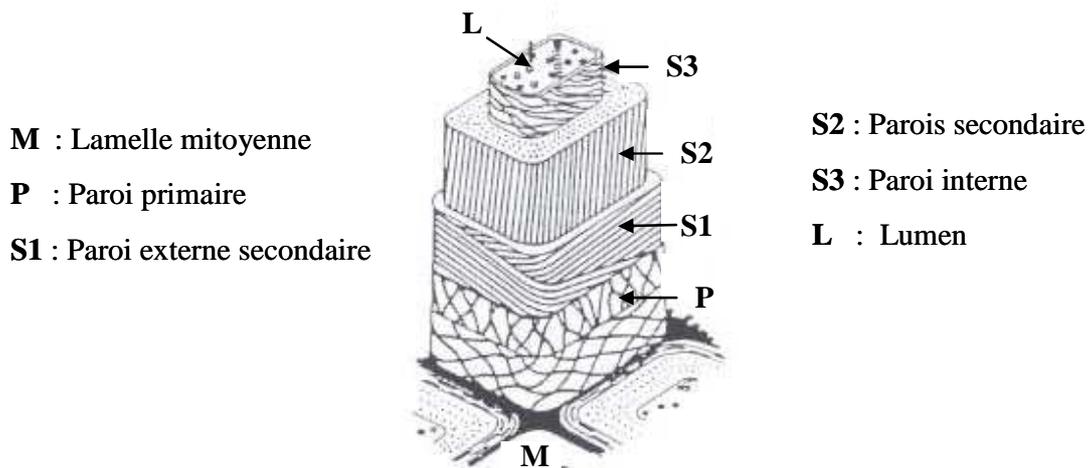


Figure I. 2. Représentation schématique des parois d'une fibre de bois (Huang C.-L. et al., (2003)).

Selon la provenance et le type d'essence, la longueur des fibres varie. Ainsi, les fibres de résineux ont une longueur moyenne de 2 à 4 mm et celles de feuillus de 1 à 2 mm (Figure I. 3).

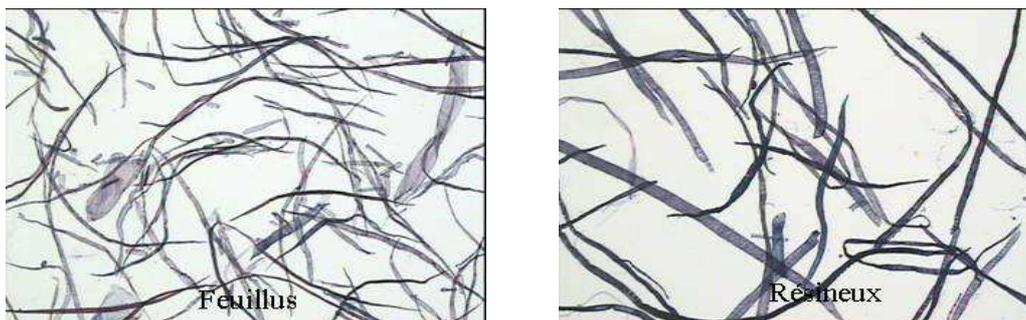


Figure I. 3. Mélange de fibres de feuillus (peuplier, eucalyptus, hêtre) à 27 SR° et de résineux (sapin et pin écossais) à 33 SR° (images CTP).

I.1.2.1. - La cellulose

I.1.2.1.1. - Structure chimique et réactivité

La cellulose, le composant majeur des fibres végétales est, de loin, le plus abondant biopolymère organique présent sur notre planète. Elle représente environ $1,5 \times 10^{12}$ tonnes du total annuel de la production de biomasse (Klemm D et al., (2005)). La plus importante source reste le bois et sa principale utilisation industrielle, sous forme de pâte à papier, se trouve dans la fabrication du papier et du carton. C'est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités D-glucopyranose reliées par des liaisons β - (1→4). L'unité de répétition,

la cellobiose, est constituée de deux motifs de glucose orientés à 180° l'un par rapport à l'autre autour de la liaison glycosidique C1-O-C4 (Figure I. 4).

Dans la nature, les chaînes de cellulose présentent un degré de polymérisation (DP) moyen d'environ 10000 unités glucopyranose dans le bois et 15000 dans le coton (*Sjoström E., (1993), Elazzouzi, S. (2006)*). Suivant les essences de bois, la teneur en cellulose varie de 40 à 51 %.

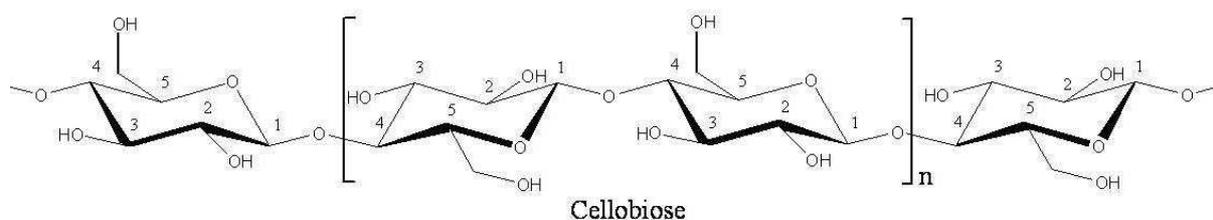


Figure I. 4. Structure chimique de la cellulose et nomenclature utilisée (les atomes de carbone du cycle pyranose sont numérotés de 1 à 5).

Les deux extrémités de la molécule ont une fonctionnalité chimique différente : une extrémité non-réductrice en position C4 et une extrémité réductrice en position C1 (fonction hémiacétale de l'alcool secondaire terminal). Ceci confère à la cellulose une polarité chimique.

La réactivité chimique de la cellulose est gouvernée par la sensibilité de la liaison β -(1 \rightarrow 4) glycosidique ainsi que par la présence des trois groupes hydroxyles sur chaque unité glucidique. Celles-ci, liés aux atomes de carbone C2, C3 et C6 sont, en général, accessibles aux conversions typiques des alcools primaires et secondaires (*Heinze T. and Liebert T., (2001)*). Leur accessibilité varie d'une espèce cellulosique à une autre. Généralement, dans la cellulose cristalline, les groupements hydroxyles liés aux C3 et C6 sont substantiellement moins accessibles que les groupements hydroxyles liés au C2, tandis que dans les zones amorphes l'accessibilité des groupements hydroxyles est la même (*Rowland S. P. et al, (1969)*).

I.1.2.1.2. - Structure cristalline et organisation des microfibrilles

La cellulose existe sous forme de six allomorphes appelés I, II, III_I, III_{II}, IV_I et IV_{II} avec la possibilité, pour certains d'entre eux, de conversion allomorphique (*Chanzy et al., (1979)*). L'allomorphe I correspond à la cellulose native fibrillaire. Les autres formes sont obtenues par la conversion de l'allomorphe de type I lors de traitements chimiques ou thermiques.

A l'état natif, la cellulose de type I fait partie d'un édifice architectural complexe qui dépend de l'organisme considéré. Sur la base d'observations par microscopie électronique, il

est aujourd'hui admis que la microfibrille est l'élément structural de base, constitué de chaînes cellulosiques parallèles les unes aux autres (Figure I. 5), (*Preston et al., (1948)*).

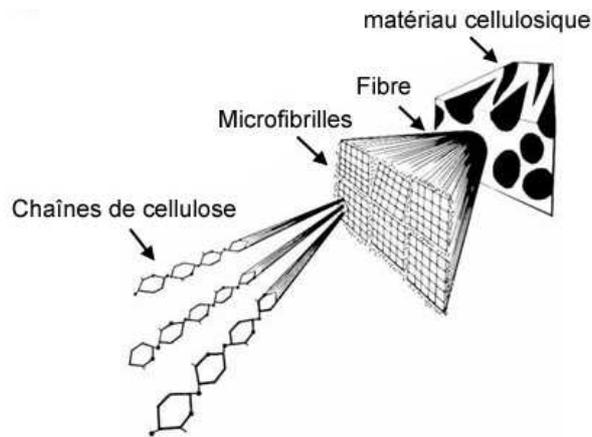


Figure I. 5. Représentation schématique de l'hierarchie structurale d'une fibre cellulosique (*d'après Marchessault R. H. and Sundararajan P. R., (1983)*).

Les trois groupements hydroxyles de chaque résidu forment au sein des structures cristallines des liaisons hydrogènes intramoléculaires, qui confèrent une certaine rigidité à la chaîne, et intermoléculaires, et favorisent un état solide ordonné.

Les liaisons hydrogènes intramoléculaires se font entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C3 d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5). Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C6 et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone C2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'une unité voisine (Figure I. 6), (*Roumani M., (2004)*).

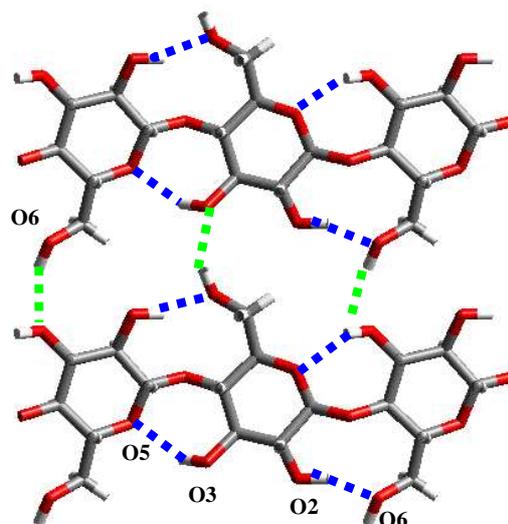


Figure I. 6. Représentation des principales liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires (*réalisé par K. Mazeau chercheur CERMAV- CNRS*).

A l'état natif, les microfibrilles de cellulose, présentent des régions cristallines qui alternent avec d'autres régions amorphes, (Figure I. 7).

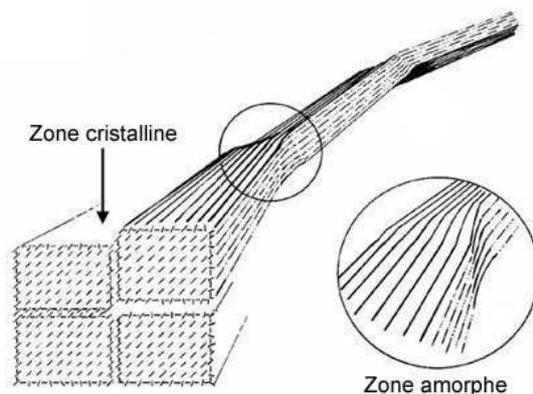


Figure I. 7. Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et amorphes le long d'une microfibrille (d'après Rowland et Roberts (1972)).

I.1.2.2. - Les hémicelluloses

Les hémicelluloses, composants complexes des fibres de bois, sont liées par des liaisons hydrogènes à la cellulose et par des liaisons covalentes à la lignine (Ren J. and Sun R., (2006)). Elles recouvrent les pores de la structure cellulosique (Scallan A. M. and Tigerström A. C., (1992)). Ce sont des polymères ramifiés de faible masse moléculaire ayant un degré de polymérisation de 80 à 200. Leurs formules générales sont : $(C_5H_8O_4)_n$ et $(C_6H_{10}O_5)_n$. Elles correspondent aux pentosanes qui se trouvent en grande quantité dans les bois feuillus, et aux hexosanes qui sont rencontrés particulièrement dans les bois résineux. (Gaspar M. and Reczey I., (2007)).

Les pentosanes ou les xylanes sont composés d'un squelette linéaire de résidus β -D-xylose reliés par liaison β -(1 \rightarrow 4) sur lequel sont liés, toutes les 5 à 6 unités de xylose, par des liaisons α -(1 \rightarrow 2), des résidus 4-O-méthyle-D-acide glucuronique et des résidus de L-arabinose, toutes les 5 à 12 unités de xylose (Figure I. 8).

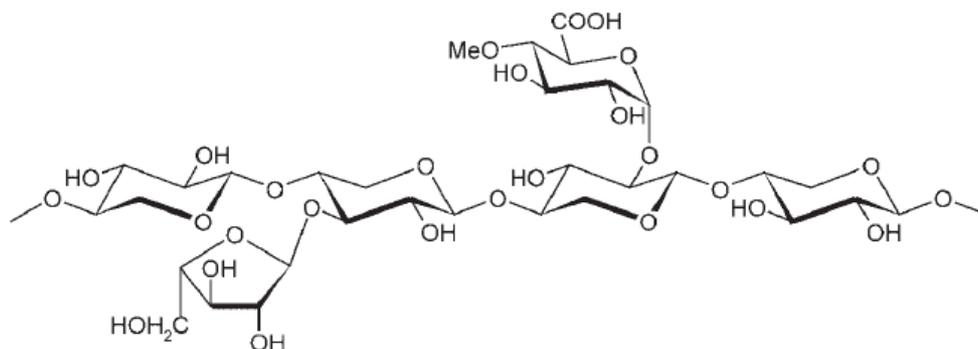


Figure I. 8. Structure de la L-arabinose-4-O-méthyle-D-glucurono-D-xylane (d'après Ebringerova A., (2006)).

La structure des hexosanes ou des glucomannanes, comprend un squelette linéaire de résidus D-glucose et D-mannose liés par liaison β -(1→4) ; la proportion d'unités glucose et mannose est d'environ 1 : 3. Parfois, des résidus de D-galactose sont liés au squelette par des liaisons α -(1→6)), (Figure I. 9).

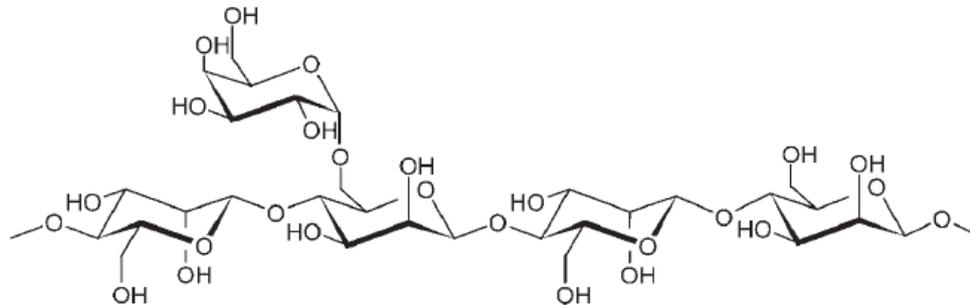


Figure I. 9. Structure du (D-galacto)-D-glucosyl-D-mannane (*d'après Ebringerova A., (2006)*).

La teneur en xylanes est de 10 à 12 % dans le bois résineux et de 20 à 30 % dans les feuillus et la teneur en glucomannanes est de 10 à 15 % pour le bois résineux et de 0 à 3 % pour le bois feuillus.

I.1.2.3. - La lignine

Situées majoritairement dans la lamelle mitoyenne et dans la paroi primaire, les lignines sont disposées sous forme de lamelles tangentielles (*Stone J. E. et al., (1971)*) et agissent comme liant dans la structure du bois. Elles sont des hétéropolymères aromatiques complexes, ramifiés (Figure I. 10) dont la synthèse se fait dans l'espace extracellulaire par polymérisation déshydrogénative de trois alcools hydroxycinnamiques, nommés monolignols : l'alcool 4-coumarilique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique qui sont les précurseurs de p-hydroxyphényle (H), la guaïacyle (G) et la syringyle (S), (Figure I. 11). Ils diffèrent entre eux par leur degré de méthylation en position 3 et 5 du noyau phénolique. La quantité et la composition de lignine varient selon l'espèce végétale, de la localisation dans le tissu considéré, du stade de développement, des conditions environnementales et des facteurs de stress (*Campbell M. M. and Sederoff R. R., (1996)*, *Berrio-Sierra J., (2007)*).

La proportion d'alcool sinapylique dans les feuillus est supposée être plus importante que dans les résineux qui contiennent, eux, plus d'alcool coniférylique (*Pandey K. K., (1999)*, *Fross K. G. and Fremmer K.-E., (2006)*). La teneur en lignine est de 24 à 27 % pour le bois résineux et de 18 à 23 % pour le bois feuillus.

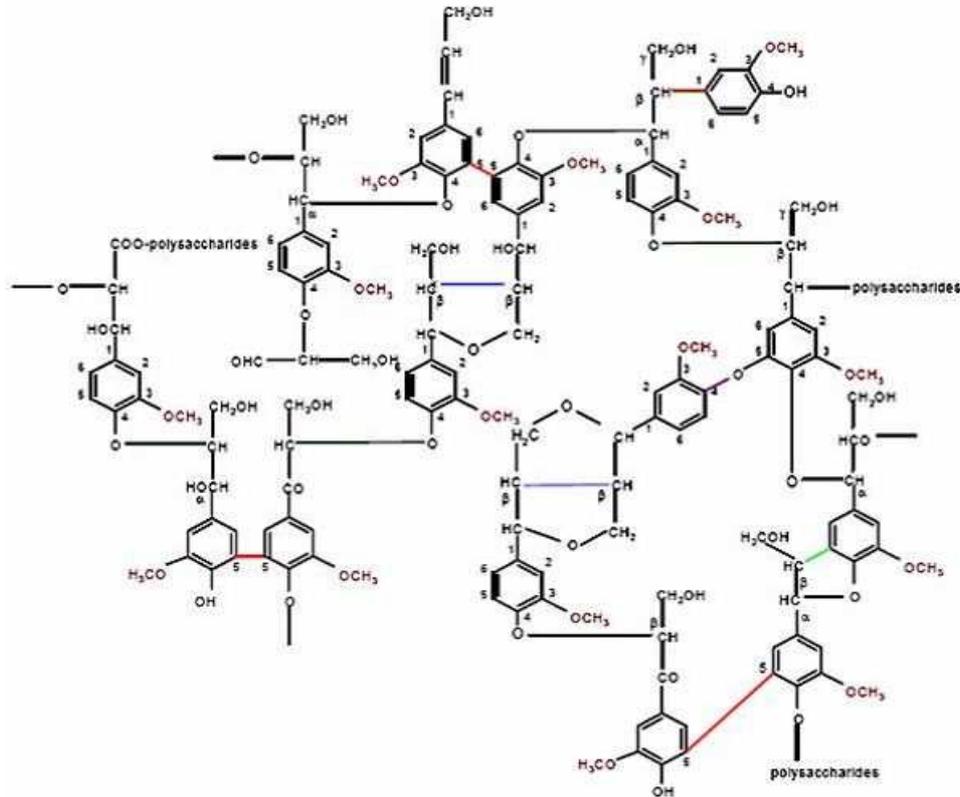


Figure I. 10. Schéma simplifié de la lignine de résineux.

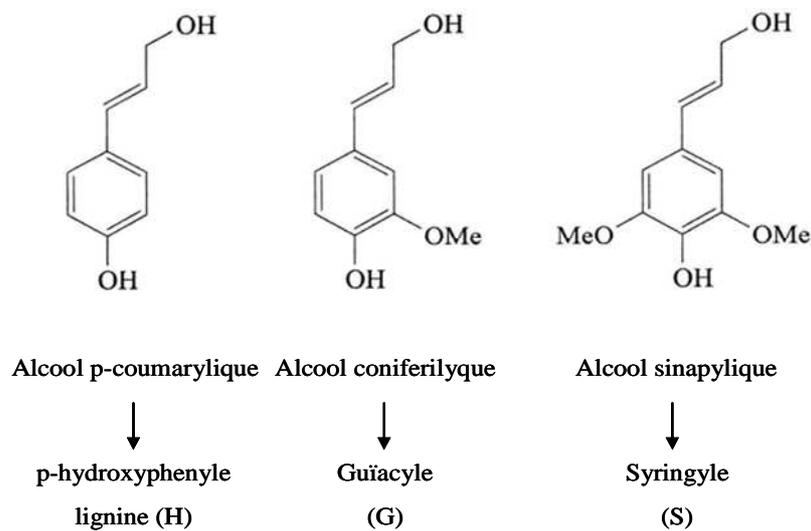


Figure I. 11. La nature chimique des lignines du bois (Fross K. G. and Fremer K.-E., (2006)).

I.1.3. - Procédés de fabrication des pâtes à papier

La fabrication des pâtes consiste à diviser le bois en fibres par des procédés chimiques et/ou mécaniques. En 2005, 2,6 millions de tonnes de pâte à papier ont été produites en

France, dont 74% de pâte chimique et mi-chimique et 26% de pâte mécanique. La production de pâte à papier recyclée obtenue à partir de papiers et cartons récupérés est en constant développement. La consommation de ces derniers par l'industrie papetière française en 2005 a été d'environ 6 millions de tonnes (*COPACEL*).

I.1.3.1. - Pâtes mécaniques

Le bois, sous forme des rondins écorcés ou de copeaux, est soumis à des forces mécaniques, dans des défibreurs à meule ou à disque afin de ramollir la lignine et de libérer les fibres. Le défibrage peut être réalisé sous pression ou à pression atmosphérique. La chaleur dégagée par le frottement ramollit la lignine et conduit à l'obtention de différents types de produits : bûchettes de bois, fibres longues, fibres courtes, éléments fins, farine de bois... Le procédé sous pression à l'avantage d'augmenter le pourcentage de fibres longues et celui au défibreur à disque, de moins endommager la paroi des fibres.

Les pâtes mécaniques gardent la composition initiale du bois (la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et les substances résineuses, minérales et pectiques) et la couleur claire de celui-ci, mais présentent le grand inconvénient de mal résister au vieillissement (à cause de l'instabilité de la lignine à la chaleur et à la lumière). Ceci se traduit par une tendance au jaunissement de la pâte. Le rendement de production de ces pâtes est généralement supérieur à 90%.

Pour améliorer les caractéristiques mécaniques de la pâte, les copeaux de bois subissent, avant le défibrage, un traitement en présence de vapeurs à température et pression. La pâte obtenue s'appelle dans ce cas, pâte thermomécanique (TMP). Si, en plus de la vapeur, des agents chimiques sont introduits, on obtient une pâte dite chimiothermomécanique (CTMP) avec des rendements compris entre 80 et 90%.

La pâte mécanique, souvent considérée comme une pâte de remplissage, est essentiellement destinée à la fabrication de produits nécessitant moins de résistance, tels que le papier journal, certains papiers de presse magazine et certains cartons.

I.1.3.2. - Pâtes mi-chimiques

Situées, en termes de propriétés, entre les pâtes mécaniques et celles chimiques, ces pâtes s'obtiennent à partir des copeaux de bois ayant subi un traitement chimique modéré, complété par un traitement mécanique. Le traitement chimique se fait avec de la soude (température inférieure à 100°C), ou du sulfite neutre de sodium, Na₂SO₃, (à des températures de 170-180°C, sous pression), ou encore avec du sulfite neutre d'ammonium. Au cours de ces procédés, une partie de la lignine (approximativement 50%) et des hémicelluloses (approximativement 20% de pentosanes et 75% d'hexosanes) est dissoute et

se retrouve dans la liqueur d'imprégnation. Les rendements de production sont compris entre 70 et 80%.

Ce procédé peut être utilisé pour le bois résineux et pour le bois feuillu, ce qui le différencie des procédés mécaniques utilisés essentiellement pour les résineux.

Les pâtes mi-chimiques sont utilisées dans la fabrication de papier journal, en remplacement des pâtes mécaniques, ou dans la fabrication de papier cannelure.

I.1.3.3. - Pâtes chimiques

Ce type de pâtes est obtenu en faisant subir aux copeaux de bois, une cuisson à haute température dans des réacteurs cylindriques verticaux appelés "lessiveurs", en présence de produits chimiques. Le rendement de cuisson est de l'ordre de 45 à 55%.

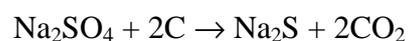
Selon la solution de cuisson, les procédés de fabrication des pâtes chimiques sont :

- alcalins : procédé au sulfate ou Kraft, procédés soude - anthraquinone et kraft - anthraquinone ;
- acides : procédés au bisulfite.

I.1.3.3.1. - Procédé Kraft

C'est le procédé le plus employé dans le monde. Il peut être appliqué aussi bien au bois résineux qu'au bois feuillu.

L'agent de cuisson est une solution de soude et de sulfure de sodium. Le sulfure de sodium est obtenu par la réduction du sulfate de sodium au cours de la combustion, comme illustré ci-dessous :



Il dissout la lignine par formation de thiolignine, mais protège la cellulose de l'oxydation. La température de cuisson est généralement comprise entre 100 et 175°C, et le temps de cuisson entre 2 à 5 heures, selon l'essence du bois.

Au dessous de 150°C, on peut observer des pertes importantes de mannanes ainsi que des pertes plus légères de xylanes. Environ 50% des acides uroniques présents dans le bois sont éliminés et environ 25% de la lignine présente est dissoute.

Au dessus de 150°C, on observe de faibles pertes en glucomannanes et des pertes en xylanes. Les chaînes ramifiées de xylanes perdent leurs acides uroniques latéraux et deviennent linéaires. La lignine se dissout dans un pourcentage de 60 à 70%. Les chaînes de xylanes linéaires dissoutes, se fixent sur les fibres jouant un rôle de plastifiant (phénomène

d'adsorption irréversible). Les chaînes de cellulose subissent un début de dégradation par hydrolyse alcaline (*Vallette P. and Choudens C., (1992)*).

La composition finale de la pâte dépend naturellement étroitement de la composition chimique du bois, (Tableau I. 2).

Bois			Pâte Kraft	
Pin	Bouleau		Pin	Bouleau
38-40	40-41	Cellulose (%)	35	34
15-20	2-5	Glucomannane (%)	5	1
7-10	25-30	Xylane (%)	5	16
0-5	0-4	Autres carbohydrates (%) -		-
27-29	20-22	Lignine (%)	2-3	1,5-2
4-6	2-4	Extractibles (%)	0,25	<0,5

Tableau I. 2. Composition chimique du bois et de la pâte kraft correspondante, pour un rendement de 43-48% (*Gullichsen J., (2000)*).

De plus, les conditions de cuisson et le rendement de production influencent les propriétés mécaniques et chimiques des fibres et donc les propriétés finales des papiers (*Molin U. and Teder A., (2002)*, *Torgnydotter A. and Wagberg L., (2006)*). En effet, les fibres, dépourvues de lignine et d'hémicelluloses, créent facilement des liaisons interfibres et conduisent, de ce fait, à l'augmentation de la résistance du papier (*Lehto J. H., (2004)*).

Ainsi, il a été observé qu'à part la dissolution de la lignine et des hémicelluloses ou la dépolymérisation de la cellulose, d'autres phénomènes apparaissent. En effet, des chaînes de xylanes linéaires s'adsorbent irréversiblement sur les fibres de bois dépourvues de lignine et d'hémicelluloses (*Vallette P. and Choudens C., (1992)*). Cette adsorption a pour effet la protection des régions désordonnées de la cellulose contre des attaques acides (*Hakansson H. et al, (2005)*) et prévient l'agrégation des fibrilles (*Rebuzzi F. and Evtuguin V., (2006)*). Elle est favorisée par la présence d'eau et a lieu à travers des interactions du xylane avec la cellulose, interactions qui demeurent dans une ultrastructure ordonnée (co-agrégats cellulose – xylane) (*Teleman A. et al, 2001, Westbye P. and al, (2006)*). L'agrégation des xylanes sur la cellulose est affectée par la température et le pH : des températures élevées et un pH élevé facilitent davantage ce phénomène (*Henriksson A. and Gatenholm P., (2001)*). Il existe aussi d'autres facteurs qui favorisent les agrégats comme : la présence de résidus de lignine (promoteur des associations hydrophobes) liés de manière covalente aux chaînes de xylane et les interactions entre les régions linéaires non substituées des chaînes de xylane (*Linder A. et al, (2003)*).

Une illustration schématique montrant le mécanisme d'agrégation du xylane en solution et son interaction avec la cellulose est présentée dans la Figure I. 12.

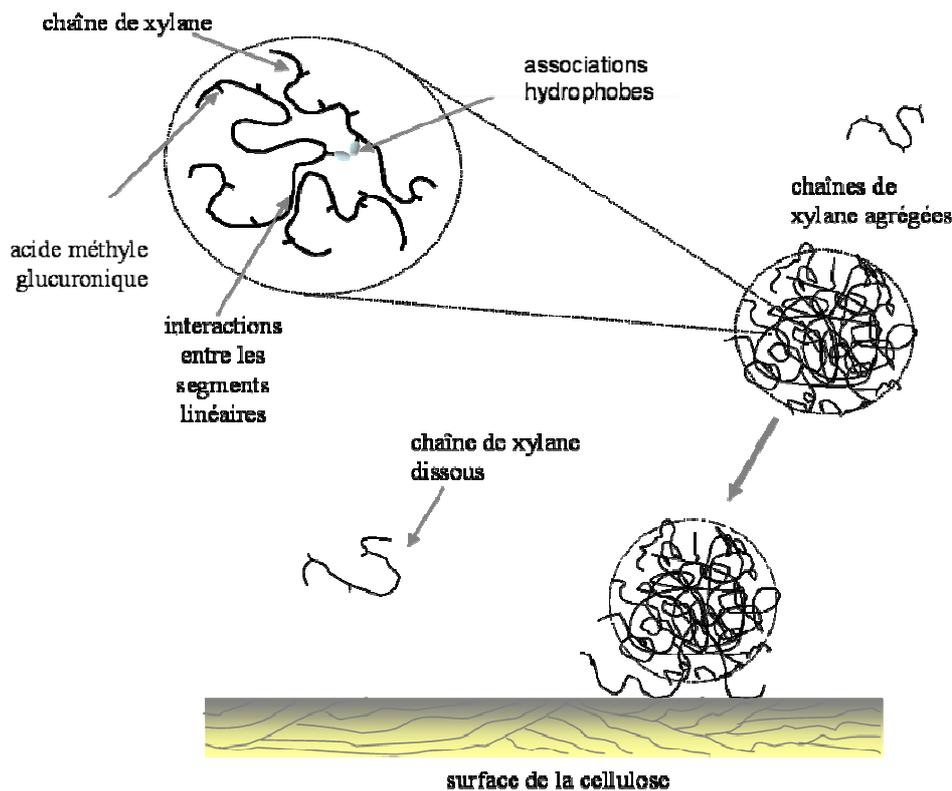


Figure I. 12. Schéma d'agrégation du xylane dans la solution et son interaction avec la surface de la cellulose.
(d'après Linder A. et al, 2003)

En ce qui concerne les glucomannanes, des études ont mis en évidence son adsorption sur la cellulose, lors de la cuisson kraft d'une pâte de bois résineux, (Liitia T. et al, (2003)). D'autres ont démontré que la teneur en glucomannanes n'est pas modifiée par la cuisson kraft (d'une pâte d'épicéa) (Chevalier V., (2008)).

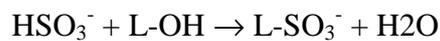
Enfin, une étude détaillée de la localisation des xylanes linéaires et des glucomannanes, par marquages immunocytochimiques spécifiques, au sein de parois des fibres en fonction de différents traitements (cuisson kraft, raffinage, séchage, recyclage) subis par une pâte d'épicéa a mis en évidence : 1) une perte de xylanes en surface de la parois des fibres lors de la cuisson kraft par l'enlèvement de ceux-ci avec la lignine, tandis que la teneur en glucomannanes n'a pas été modifiée, 2) une perte des xylanes linéaires au cours du raffinage alors que la teneur en glucomannanes est restée identique, 3) une diminution du marquage anti-xylane au cours du séchage due soit au phénomène de racornissement, phénomène qui resserre les microfibrilles de cellulose en piégeant les hémicelluloses telles que les xylanes (co - cristallisation cellulose - xylanes), soit à la transformation physique irréversible des xylanes linéaires (cristallisation des xylanes). En revanche, la teneur et la structure initiales de la cellulose et des glucomannanes n'ont pas été affectées par le séchage (Chevalier V., (2008)).

Grâce à la résistance mécanique qu'elles confèrent au papier, les pâtes kraft de résineux non blanchies (écruées) ou blanchies sont, par exemple, utilisées dans la fabrication des papiers/cartons d'emballage et celles de feuillus blanchies sont surtout utilisées dans la fabrication de diverses sortes de papiers impression - écriture.

I.1.3.3.2. - Procédé au bisulfite

Ce procédé implique la cuisson des copeaux de bois dans une solution de bisulfite (de calcium, de sodium ou d'ammonium) contenant de l'anhydride sulfureux (SO₂) libre. Le temps de la cuisson est de 10 à 15 heures et la température de 130-150°C. Le rendement est de 50 à 75%.

Pendant la cuisson a lieu la sulfonation de la lignine et la formation des acides lignosulfoniques, dont les sels sont solubles dans l'eau.

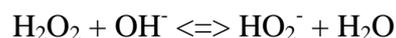


Les pâtes écruées sont de couleur claire et peuvent entrer dans la composition du papier journal ou du papier magazine. Leurs propriétés mécaniques sont supérieures aux pâtes mécaniques mais inférieures aux pâtes sulfate. Par contre, elles sont plus facilement blanchies que les pâtes sulfate.

I.1.3.4. - Blanchiment des pâtes à papier

I.1.3.4.1. - Blanchiment des pâtes mécaniques

Le principal objectif dans le blanchiment des pâtes mécaniques est la modification de la structure chromophore de la lignine. Il peut être réalisé avec des agents réducteurs comme le dithionite de sodium, Na₂S₂O₃, ou avec des agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène. Pour les pâtes mécaniques avec une haute blancheur, le peroxyde d'hydrogène est aujourd'hui le seul processus industriel accepté. Dans des conditions alcalines, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) génère l'ion perhydroxyle (HO₂⁻) qui attaque les structures chromophores et améliore la blancheur. Cet ion est un agent nucléophile fort.



Il n'est pas très stable, sa stabilité diminuant avec l'augmentation de la température. La concentration en ion perhydroxyle dépend essentiellement du pH de la solution. Afin de limiter la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles, du sulfate de magnésium (MgSO₄) et du silicate de sodium sont ajoutés (Wojciak A. *et al.*, (2007)).

Le blanchiment en présence de peroxyde peut se réaliser en une seule étape en milieu acide, mais l'élimination des structures chromophores est faible, par rapport aux conditions

alcalines (*Hobbs G. C. and Abbot J., (1991)*) ou dans deux étapes (une en milieu acide et l'autre en milieu alcalin (*Wojciak A. et al., (2007)*)).

Une limitation de la blancheur et une consommation importante de réactif ont été observées, dues à la formation de nouvelles structures chromophores stables. La concentration des structures chromophores est plus élevée dans les éléments fins que dans les fibres, qu'ils soient blanchis ou non. Ces éléments fins sont les plus réceptifs au blanchiment (*Allison R. W. and Graham K. L., (1989)*, *Haugan M. et al., (2006)*). Le percarbonate de sodium ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) est un autre agent de blanchiment efficace qui, en présence d'eau, génère l'ion peroxyde. Il présente l'inconvénient de nécessiter sa neutralisation (*Leduc C. et al., (2007)*).

I.1.3.4.2. - Blanchiment des pâtes chimiques

L'objet du blanchiment de la pâte chimique est d'obtenir certains critères de qualité en matière de blancheur, de stabilité de blancheur, de propreté et de résistance. Le blanchiment consiste en une délignification complémentaire de celle effectuée par la cuisson. Il est effectué en plusieurs étapes, généralement 4 à 5. Les produits chimiques les plus couramment utilisés sont le dioxyde de chlore (ClO_2), l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Après la délignification à l'oxygène, le blanchiment se réalise en alternant les traitements au dioxyde de chlore en solution aqueuse et l'extraction à l'hydroxyde de sodium. Afin de diminuer la pollution par des composés chlorés formés lors du blanchiment, l'utilisation du dioxyde de chlore est restreinte voir même éliminée. L'utilisation de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène devient de plus en plus fréquente (*Henricson K. and Pikka O., (2002)*, *Karim M. R. and Malinen R. O., (2007)*).

Pendant les étapes de blanchiment, la composition chimique des fibres est modifiée. Les acides glucuroniques formés lors de la cuisson sont dégradés en présence du dioxyde de chlore ou d'ozone (*Buchert J. et al., (1996)*). La délignification à l'oxygène en milieu alcalin engendre la dégradation et la dissolution de la lignine et la dégradation des hémicelluloses et de la cellulose (*Risén J. et al., (2004)* *Rauvanto I. et al., (2006)*).

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé comme agent délignifiant en dernier stade de blanchiment, dans les stades d'extraction alcaline qui permettent la dissolution de la lignine oxydée par un stade précédent ou en tête de blanchiment, après un stade de traitement à l'oxygène, dans le but de réduire ou de supprimer l'emploi des composés chlorés (*Marlin N., (2002)*). La délignification au peroxyde peut être catalysée par le molybdate de sodium (Na_2MoO_4) et dans ce cas l'indice Kappa diminue avec la quantité de molybdate (*Kubelka V. et al., (1992)*).

Le blanchiment des pâtes au bisulfite utilise des agents totalement exemptés de chlore comme l'oxygène, l'hydroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène. Il fait appel à des méthodes d'élimination de la lignine au cours de deux ou plusieurs étapes avec l'addition d'oxygène ou de peroxyde.

I.1.3.5. - Raffinage des fibres

Le but du raffinage est de développer le potentiel de liaison des fibres lors de la fabrication du papier. Il implique le passage forcé de la suspension fibreuse entre deux disques garnis de lames. Sous l'action mécanique, les fibres subissent certaines transformations. Il se produit des changements morphologiques et physiques irréversibles au niveau de la fibre cellulosique, qui vont grandement contribuer au développement du potentiel de liaison des fibres lors de la formation de la feuille de papier. Les fibres sont hydratées par la rupture des liaisons hydrogènes à l'intérieur des fibres. Elles sont fibrillées (accroissement de leur surface spécifique) par le déplacement de la paroi primaire et de la sous couche S1 de la paroi secondaire, par la formation de fibrilles le long de la fibre et, raccourcies par la transformation des points faibles en zones de dislocation (*Cochaux A., 1994, Cochaux A. et D'Aveni A., 1995*).

I.1.4. - Fabrication du papier

Bien que les papeteries présentent une grande diversité de produits papetiers et de processus distincts, presque tous ceux-ci comportent les unités suivantes :

- préparation de la pâte,
- système de distribution de la pâte en amont de la machine à papier,
- une machine à papier et à carton comprenant (Figure I. 13) :
 - une caisse de tête qui répartit la suspension de fibres (consistance comprise entre 0,2 et 1,5%) sur la toile et crée une dispersion des fibres sur toute la largeur de cette toile ;
 - une section toile qui égoutte la feuille de papier jusqu'à une teneur de 12 à 20% en siccité ;
 - une section pressage qui enlève encore plus d'eau de la feuille de papier, par pressage, pour abaisser sa teneur en humidité jusqu'à environ 50% ;
 - une section séchage qui enlève l'humidité résiduelle (la siccité définitive de 90 à 95%) en chauffant la feuille au moyen de cylindres sécheurs. L'élévation de la température est progressive (60 à 70°C en première batterie, pour arriver à 100-110°C en dernière batterie), afin d'éviter le phénomène de peluchage ;

- une enrouleuse qui enroule la feuille de papier en bobine ;

Selon le type de papier ou de carton produit, le processus peut comporter d'autres unités (calandres, couchage, préparation de sauce de couchage, bobineuses, rebobineuses, station d'emballage des bobines...).

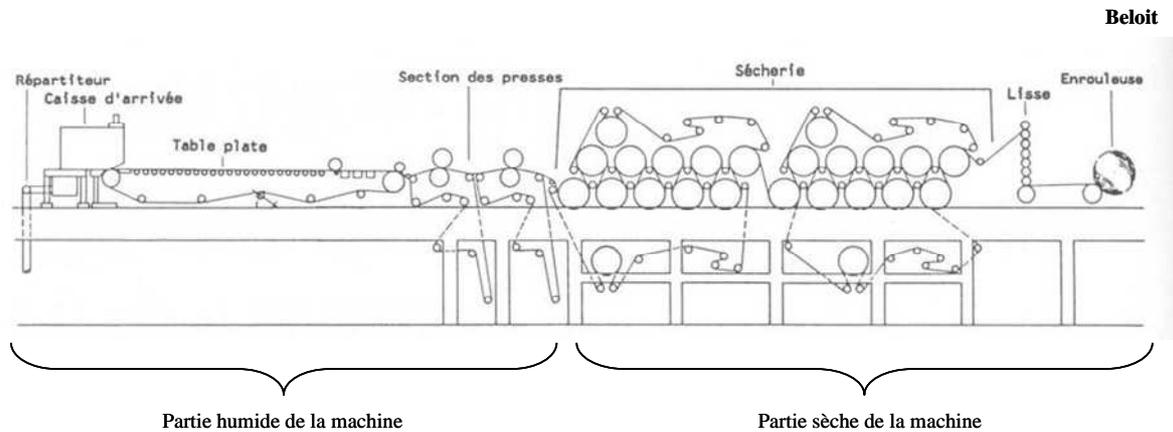
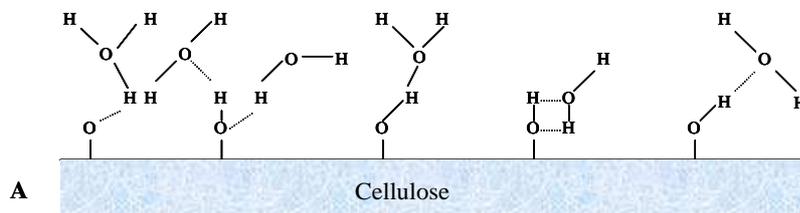


Figure I. 13. Schéma machine à papier à table plate.

I.1.4.1. - Théorie sur la formation de la feuille de papier

Au fur et à mesure que l'eau est éliminée de la feuille, les fibres qui se trouvent côte à côte ont tendance à venir en contact les unes avec les autres et des liaisons hydrogènes peuvent se développer entre les surfaces de la cellulose.

Théoriquement, plusieurs types de liaisons pourraient se former pendant la fabrication de la feuille : enchevêtrement mécanique de fibres, liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons hydrogènes ou liaisons par les forces de Van der Waals. La théorie la plus acceptée est celle des liaisons hydrogènes. Elles prennent naissance entre les groupements hydroxyles, à la surface des fibres et des fibrilles (Figure I. 14).



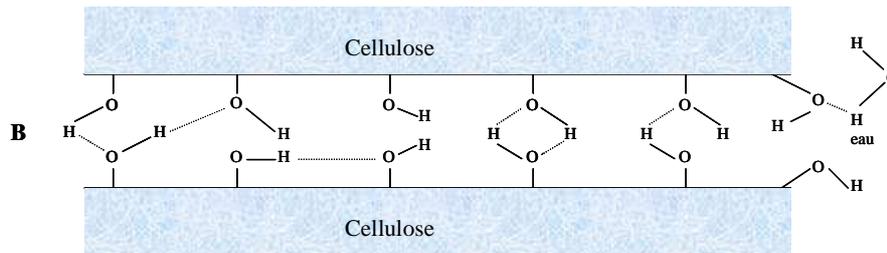


Figure I. 14. Formation de liaisons hydrogènes entre les fibres : A. fibres raffinées dans l'eau, B., fibres raffinées séchées.

I.2. - Les emballages

Les premiers emballages étaient constitués, vraisemblablement, de feuilles d'arbres, de peaux d'animaux ou d'écales de noix ou de gourde. Ils se sont diversifiés avec le temps et vers 5000 avant J.C., différents types de matériaux d'emballage étaient déjà disponibles sous forme de sacs, de paniers, de containers à base de matériaux d'origine végétale ou animale ainsi que sous forme de récipients en céramique ou en terre cuite. Les premiers objets en verre ont fait leur apparition vers 1500 avant J.C. tandis que le papier sous forme de feuilles pressées, est apparu plus tard, au premier siècle après J.C. (*Soroka W., (1995)*). La graisse de porc et la cire étaient déjà utilisées en Angleterre dans le XVI^{ème} pour enrober les fruits ou les aliments (*Kester J. J. and Fennema O.R., (1986)*). Aujourd'hui, grâce aux innovations et aux recherches actives menées, on trouve des emballages alimentaires très diversifiés (*Miller K. S. and Krochta J. M., (1997)*).

I.2.1. - Classification des emballages

Les emballages, omniprésents dans la vie du consommateur, sont repartis en 5 segments principaux :

- papier/carton,
- verre,
- plastique,
- bois,
- métal.

La quantité d'emballage totale (toutes applications confondues, y compris alimentaire), produite en Europe en 2005, a été de 82 millions de tonnes. Les papiers /cartons en représentent 39%, le verre 30%, le plastique 13%, le bois 12% et les métaux 6% (Figure I. 15).

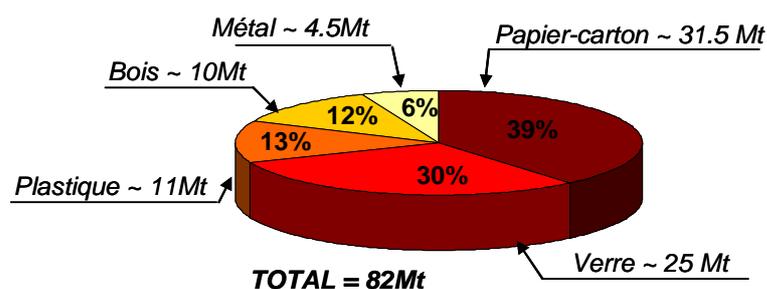


Figure I. 15. Distribution de la production européenne d'emballage par matériau en volume, en 2005 (Alcimed, (2007)).

I.2.2. - Fonctions des emballages alimentaires

Les emballages alimentaires sont des matériaux diversifiés dont les fonctions se définissent par rapport aux produits emballés. Leurs principales fonctions sont de :

- contenir
- regrouper
- protéger
- servir
- informer
- attirer
- se positionner

(Chauvet J. M., (2000)).

Ils peuvent également avoir des fonctions supplémentaires par rapport au produit, soit en agissant sur lui, emballages actifs, soit en renseignant sur la qualité du produit, emballages intelligents (Cha D. G. and Chinnan M. S., (2004)). Ces fonctions sont recensées dans le Tableau I. 3.

Fonctions emballages	
Actifs	Intelligents
absorbeur d'oxygène	ITT (Indicateur Temps Température) Indicateur (présence) d'oxygène Indicateur de gaz carbonique
absorbeur de CO ₂	
absorbeur d'éthylène	
relargueur de CO ₂	
relargueur/absorbeur d'humidité	
activité microbienne	
relargueur d'antioxydants	
absorbeur d'aromes et d'odeurs	
relargueur d'aromes et d'odeurs	

Tableau I. 3. Classification des emballages actifs et intelligents (*Chauvet J. M., (2000)*).

Quand l'emballage est détérioré ou quand il n'est pas résistant aux facteurs environnementaux, des changements physiques (endommagements mécaniques pendant le transport ou le stockage, perte de la consistance ou perte de l'apparence) et organoleptiques (perte du goût, de la couleur ou d'odeur) sont susceptibles d'apparaître.

I.2.3. - Facteurs contrôlant les propriétés des produits emballés

La vie du produit est contrôlée, par trois facteurs :

I.2.3.1. - Les caractéristiques du produit

La sélection d'un emballage demande la connaissance du produit à emballer. Les réactions qui détériorent la nourriture incluent des changements de nature enzymatique, chimique, physique et microbienne.

- les changements enzymatiques dépendent de la température, de l'activité de l'eau et de l'altération du substrat (par exemple, la disponibilité de l'oxygène pour les réactions oxygène dépendantes catalysées par des enzymes).

- les changements chimiques incluent le brunissement non enzymatique, l'hydrolyse et l'oxydation des lipides, la dénaturation et la réticulation des protéines, l'hydrolyse de protéines et d'oligo- et de polysaccharides, la synthèse de polysaccharides, la dégradation des pigments naturels et des changements glycolytiques.

- les changements physiques incluent le ramollissement, le durcissement, la perte de la solubilité, la perte de la capacité de rétention d'eau, l'agglomération, l'émulsion, l'instabilité, le gonflement / retrait et de l'écrasement / rupture.

– le développement des micro-organismes dépend : de la charge microbienne initiale, du pH du produit, de l'activité de l'eau, du potentiel redox, des nutriments (minéraux, sucres et vitamines), des composés antimicrobiens, de la structure physique du produit, de la température de stockage, de l'humidité relative et de la concentration des gaz (particulièrement l'oxygène et dioxyde de carbone) (*Petersen K. et al., (1999)*).

I.2.3.2. - Les propriétés de l'emballage

La connaissance des caractéristiques du produit et des conditions de stockage et de distribution, dicte les propriétés barrière nécessaires aux matériaux d'emballage.

Ces propriétés barrière sont des facteurs vitaux dans la préservation de la qualité des aliments. Elles incluent principalement la perméabilité aux gaz (O₂, CO₂, N₂, éthylène, etc.), à la vapeur d'eau, aux arômes et la résistance aux graisses ou à la lumière. Toutefois, dans le choix des matériaux d'emballage d'autres facteurs comme la résistance mécanique (résistance à la traction, à l'allongement, à la déchirure, à la friction, à l'éclatement etc.), la migration/absorption et la résistance chimique doivent être pris en compte (*Petersen K. et al., (1999)*, *Rhim J. W., (2007)*) .

I.2.3.3. - Les conditions de stockage et de distribution

La température, l'humidité relative et la lumière auxquels le produit est exposé pendant le stockage ainsi que la distribution, représentent des facteurs environnementaux qui doivent être pris en compte lors du choix du matériau d'emballage (*Petersen K. et al., (1999)*).

I.2.4. - Interactions produit emballé/emballage

Entre le produit emballé et le matériau d'emballage peuvent intervenir des interactions comme :

– la *migration* ou le transfert des composés de l'emballage vers le produit emballé. Ceci altère le goût des aliments et peut constituer un danger pour la santé.

– la *sorption* ou le transfert des composés du produit emballé vers l'emballage. Suite à ce phénomène, une altération du goût des produits emballés et de/ou des performances de l'emballage peuvent apparaître.

– la *perméation* ou le transfert des composés à travers l'emballage, de l'intérieur vers le milieu ambiant ou de l'extérieur vers l'intérieur de l'emballage, ayant pour conséquence la modification de la qualité de l'aliment.

La Figure I. 16 schématise ces interactions.

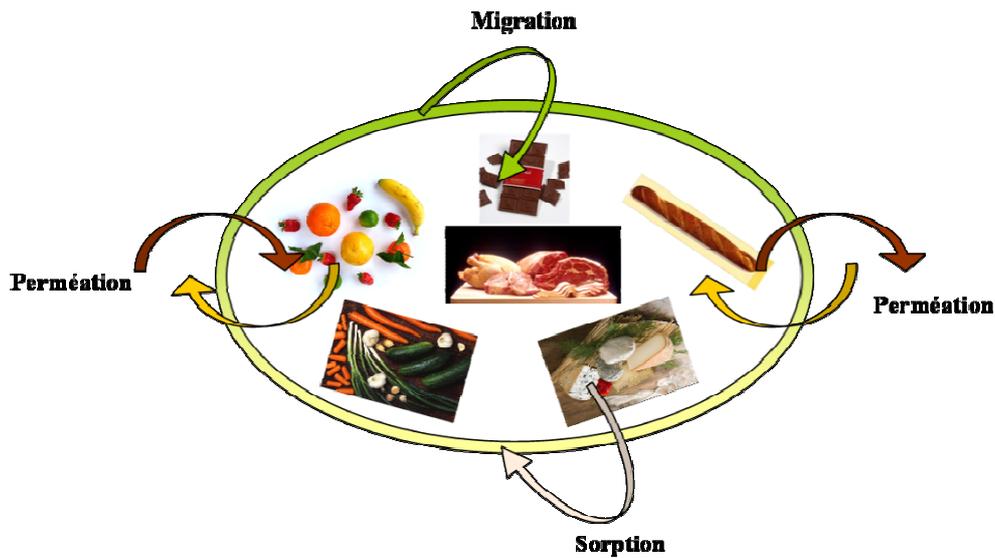


Figure I. 16. Interactions potentielles produit/emballage.

Le transfert de la matière se fait par des mécanismes de diffusion et dépend de la nature du perméant (liquide ou gazeux) et/ou de la nature du polymère (homogène ou poreux) (*Girard F., (2007)*).

I.2.5. - Propriétés de transport de masse dans les films de polymères

On mesure la vitesse de migration relative à une grandeur par son flux, J , c'est-à-dire la quantité s'écoulant par unité de surface et par unité de temps. Dans le cas de la diffusion, on parle de flux de matière, qui est la quantité de molécules par mètre carré et par seconde.

La proportionnalité entre le flux et le gradient de concentration est appelée la première loi de Fick, qui dans le cas de la diffusion unidirectionnelle s'écrit sous forme :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (I.1)$$

Où :

- J est le flux de matière ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$)
- D est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- C représente la concentration de la matière diffusante ou du perméant (kg/m^3)
- x est l'axe avec laquelle la matière diffuse parallèlement
(*Atkins, P.W. and De Paula J.,(2004)*).

Les propriétés de transport d'un film de polymère sont décrites par trois coefficients :

- de diffusion (la vitesse de déplacement des molécules de perméant à travers la matrice polymère),
- de solubilité (la propriété de partition des molécules de perméant entre la surface du polymère et l'environnement),
- de perméabilité (la vitesse de transport des molécules à travers le polymère suite à la combinaison des effets de diffusion et de solubilité) (*Miller K.S. and Krootha J.M, (1997)*).

Le **coefficient de diffusion** exprime le déplacement des molécules du perméant à travers un polymère et représente une propriété cinétique du système polymère – perméant. Le mouvement des molécules de perméant dans un polymère homogène selon *DiBenedetto (1963)* est un processus de diffusion activée. Cette idée est reprise plus tard par *Miller K.S. and Krootha J.M, (1997)*. La diffusion activée est décrite comme l'ouverture de l'espace vide créé entre une série de segments d'une chaîne de polymère due aux oscillations des segments (un état actif), suivie par la translation du perméant dans l'espace vide avant que les segments retournent à leur état normal ; l'état actif et celui normal ont une durée de vie plus longue que la vitesse de translation du perméant (Figure I. 17).

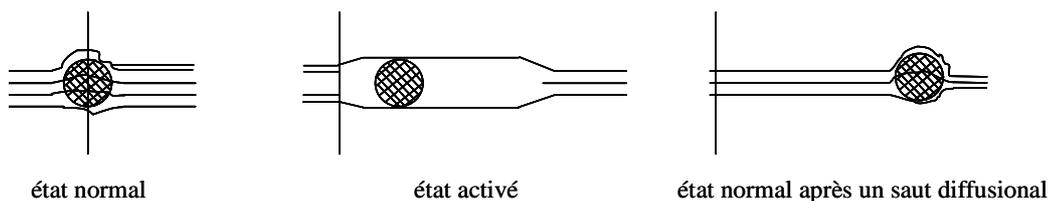


Figure I. 17. Processus de diffusion activée (*d'après DiBenedetto, (1963)*).

Le **coefficient de solubilité** est une propriété thermodynamique du système polymère - perméant qui décrit la dissolution d'un perméant dans un polymère considéré. Ce coefficient peut être défini par la loi d'Henry comme suit :

$$C = S \cdot p \quad (I.2)$$

Ou :

- C est la concentration du perméant (kg/m^3)
- p est la pression partielle du perméant (bar)
- et S est le coefficient de solubilité ($\text{kg/m}^3/\text{bar}$).

L'équation (I.1) après intégration et l'équation (I.2) donnent le flux de transfert, qui pour un matériau (film polymère) solide et dense est de forme:

$$J = \frac{D^* S^* (p_1 - p_2)}{e} \quad (\text{I.3})$$

Où :

$$J = \frac{\varepsilon}{\tau} * \frac{D^* S^* (p_1 - p_2)}{e} \quad (\text{I.4})$$

quand le matériau est solide et poreux.

Avec :

- J, le flux de transfert de matière (kg/m².s)
- D, le coefficient de diffusion (m².s⁻¹)
- S, le coefficient de solubilité (kg/m³.bar)
- p₁ et p₂, les pressions partielles (bar)
- e, l'épaisseur du matériau (m)
- ε, la porosité du matériau
- τ, la tortuosité du matériau.

Le **coefficient de perméabilité** incorpore les propriétés cinétiques et thermodynamique du système polymère - perméant et fournit une propriété de transport de masse. Il est le plus souvent relié au coefficient de diffusion (D) et au coefficient de solubilité (S) comme suit :

$$P = D * S \quad (\text{I.5})$$

Où, P est le coefficient de perméabilité (kg/m.s.bar).

Si la perméabilité est rapportée à l'épaisseur du matériau on parle de **perméance** qui s'exprime en kg/m².s.bar.

Les équations (I.3) et (I.5) donnent le flux de transfert de matière en fonction du coefficient de perméabilité:

$$J = \frac{P^* (p_1 - p_2)}{e} \quad (\text{I.6})$$

(Miller K.S. and Krootha J.M, (1997), Girard F., (2007)).

Le transport d'une molécule de gaz parfait à travers un film polymère homogène (non poreux) peut être décrit comme un processus impliquant 3 phénomènes (Girard F., (2007)):

- adsorption du pénétrant sur la face correspondante à la plus haute pression partielle du gaz considéré;

- diffusion du gaz dans le film polymère du fait du gradient de concentration ;
- désorption.

I.2.6. - Polymères et effet barrière

Par **polymère à effet barrière** on sous entend un polymère capable d'inhiber le progrès du perméant. Autrement dit, le transport de masse rencontre une barrière plus importante que s'il se réalisait en absence du polymère. Le **rôle de cette barrière** est donc de protéger et de préserver, pendant une durée donnée plus ou moins importante, les produits emballés contre les composants critiques (vapeur d'eau, oxygène, arôme etc.) qui peuvent pénétrer ou s'échapper de l'emballage, tout en maintenant la qualité, la fraîcheur ou le goût.

L'humidité et les gaz sont les agents externes le plus souvent pris en considération ; la performance de la barrière étant généralement donnée par la vitesse de transmission ou par la perméabilité aux gaz (à l'oxygène ou à la vapeur d'eau, principalement).

I.2.6.1. - Facteurs influençant l'effet barrière des polymères

La perméabilité est influencée par plusieurs propriétés des polymères (*Miller K.S. and Kroetha J.M, (1997), Petrie E. M., (2006)*):

- l'architecture moléculaire (la structure chimique : ramifications, type et taille des groupements substituent, masse moléculaire).
- l'énergie cohésive qui dépend de la polarité du polymère et de l'énergie de liaison entre les chaînes de polymère. Plus cette énergie est importante plus le polymère est compact et donc moins il est perméable aux molécules de perméant.
- le volume libre ou l'espace interstitiel entre les molécules du polymère. La perméabilité diminue avec la diminution du volume libre.
- la tacticité. La perméabilité diminue quand les polymères sont substitués isotactique (ils sont plus compacts, les groupements substituant étant du même côté de la chaîne) que s'ils sont substitués atactique (groupements distribués aléatoirement d'un côté ou de l'autre de la chaîne du polymère) ou syndiotactique (les groupements substituant sont distribués alternativement des deux côtés de la chaîne).
- la cristallinité qui est une mesure de l'ordre des molécules dans le polymère, est influencée, bien sûr, par la tacticité du polymère. Le transfert de masse est une fonction de la phase amorphe étant donné que la phase cristalline est imperméable. Une augmentation de la cristallinité est accompagnée par une diminution de la perméabilité.

– la réticulation (formation de liaisons entre les chaînes du polymère) conduit à une diminution de la perméabilité.

I.2.6.2. - Classification des polymères à effet barrière

Les polymères se classent en deux groupes principaux :

- les polymères synthétiques, issus de l'industrie pétrochimique ;
- les polymères naturels ou les biopolymères, issus de ressources renouvelables d'origine végétale ou animale.

I.2.6.2.1. - Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques, selon leurs propriétés barrière, sont classés en :

- **polymères «haute barrière»**
 - EVOH (alcool éthylène vinyle) donne la plus haute barrière à l'oxygène. Il est utilisé dans la fabrication des emballages alimentaires ;
 - PCTFE (poly(chlorotrifluoroéthylène)) donne la plus haute barrière à l'humidité et à la vapeur d'eau. Il est fréquemment utilisé dans la fabrication des emballages pharmaceutiques pour les médicaments sensibles à l'humidité;
 - Nylon (polyamide - PA), sous forme orienté (Nylon 6), est utilisé dans la fabrication des emballages alimentaires et des emballages pour des produits chimiques, de santé ou d'autres types d'emballages ;
 - PET (polyéthylène téréphthalate) donne des hautes barrières au dioxyde de carbone. Il est utilisé dans la fabrication des bouteilles en plastique, des fils textiles et des films ;
 - PVDC (le chlorure de polyvinylidène) est la plus ancienne barrière à l'oxygène. Il est employé dans la fabrication des emballages alimentaires, dans l'industrie de l'ameublement et dans le bâtiment ou le génie civil.

(Petrie E. M., (2006))

- **polymères «moyenne barrière»**
 - PE (le polyéthylène) et PP (le polypropylène) donnent des barrières à l'eau et à la vapeur d'eau et sont utilisés dans la fabrication des emballages alimentaires (bouteilles de lait, barquettes micro-onde, flacons, films, pots etc.) des sacs, des sachets, des sacs poubelle, des récipients souples (bouteilles

de ketchup, de shampoing, tubes de crème cosmétique ...), des emballages pharmaceutiques (flacons, seringues) etc.

- PVC (le polychlorure de vinyle) donne une bonne barrière à l'eau mais une faible barrière à la vapeur d'eau. Il est utilisé dans la fabrication des bouteilles d'eau, des flacons, des jouets etc.
- PVA (l'alcool polyvinylique) est barrière à l'oxygène et aux graisses. Il entre dans la composition des formulations de couchage pour l'industrie papetière, dans la fabrication des gants de protection (les gants Mappa®), etc.

(Girard F., (2007))

– **polymères «non barrière»**

- PS (le polystyrène) confère uniquement la barrière à l'eau. Il est utilisé dans la fabrication des gobelets, des pots de yaourt, des barquettes etc. (Girard F., (2007)).

Dans le Tableau I. 4 sont regroupées les perméabilités à l'oxygène et à la vapeur d'eau de quelques polymères barrière utilisés dans la fabrication des emballages. Leurs formules chimiques se retrouvent dans l'Annexe I- Tableau 1.

Type de polymère (film)	Perméabilité à l'oxygène (cm ³ . mm/m ² /jour/atm) à 25°C et 50% ou 0%HR	Perméabilité à la vapeur d'eau (g.mm/m ² /jour/atm) à 23°C et 85% HR
Poly (éthylène téréphthalate) (PET)	1-5	0,5-2
Polypropylène (PP)	50-100	0,2-0,4
Polyéthylène (PE)	50-200	0,5-2
Polystyrène (PS)	100-150	1-4
Chlorure de polyvinyle (PVC)	2-8	1-2
Poly (naphtalate d'éthylène) (PEN)	0,5	0,7
Polyamide (PA)	0,1-1 (à l'état sec)	0,5-10
Alcool polyvinylique (PVA)	0,02 (à l'état sec)	30
Alcool éthylène vinylique (EVOH)	0,001-0,01(à l'état sec)	1-3
Chlorure de polyvinylidène (PVDC)	0,01-0,3	0,1

Tableau I. 4. Perméabilités des films de polymères disponibles pour les emballages (d'après Lange J. and Wyser Y., (2003)).

Ces polymères sont utilisés seuls (matériaux monocouches) ou en combinaison (matériaux multicouches - Figure I. 18). Les multicouches sont au coeur des innovations en emballages. Grâce à des associations complexes, ils permettent de répondre aux attentes des industriels, des consommateurs et de l'environnement. Récemment, une attention particulière

a été accordée aux polymères nanocomposites (dans la matrice polymérique sont introduites des charges minérales de taille nanométrique) qui ont des propriétés mécaniques et physiques nettement supérieures aux polymères composites conventionnels (*Rhim J. W. and Ng P. K. W., (2007)*) et qui pourraient être une alternative aux multicouches (*Thallinger N., (2004)*).

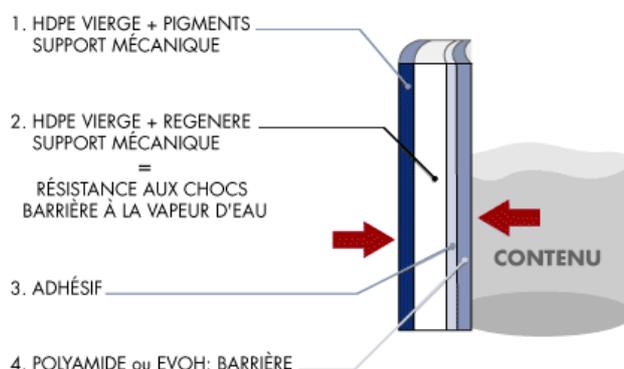


Figure I. 18. Exemple d’emballage multicouche (adaptation de la barrière au produit conditionné avec du polyamide ou de l’EVOH), (<http://www.tournaire-emballage.com/francais/plastique.html>).

I.2.6.2.2. - Biopolymères

Les biopolymères sont des polymères naturels d’origine agricole ou animale qui constituent une source attractive pour les emballages alimentaires, étant donné qu’ils sont abondants, renouvelables et biodégradables. De plus, l’augmentation du prix de pétrole ainsi que les contraintes environnementales (Tableau I. 5) font d’eux une alternative souhaitable aux polymères synthétiques.

	Directive 94/62/CE	Directive 2004/12/CE
Date d’application	30.05.2001	2008
Taux de valorisation	50 à 65%	60% minimum
Taux de recyclage global	25 à 45%	55 à 80%
Taux de recyclage du verre	15%	60%
Taux de recyclage du papier/carton	15%	60%
Taux de recyclage des métaux	15%	50%
Taux de recyclage des plastiques	15%	22,50%
Taux de recyclage du bois	-	15%

Tableau I. 5. Directives européennes relatives aux emballages et déchets d’emballages.

Selon la méthode de production, les biopolymères peuvent être classés en trois catégories :

– *catégorie 1* - polymères extraits directement de matériaux naturels: des polysaccharides comme l'amidon, la cellulose, les alginates et les gommes (arabique, guar, acacia etc.), des protéines végétales comme la zéine et le gluten de blé ou des lipides tels que les cires;

– *catégorie 2* - polymères produits par des synthèses classiques à partir de monomères bio – dérivés (par exemple, l'acide polylactique (PLA), un bio - polyester obtenu par la polymérisation de l'acide lactique qui lui-même est issu de la fermentation des carbohydrates;

– *catégorie 3* - polymères produits par des microorganismes ou par des bactéries : les plus connus sont les polyhydroxyalkanoates (PHA), principalement polyhydroxy – butyrate (PHB) et les copolymères hydroxy - butyrate et hydroxy - valérate (PHBV).

(Petersen K. et al, (1999)).

I.2.6.2.2.1. - Biopolymères de la catégorie 1

Les biopolymères de cette catégorie sont hydrophiles par leur nature et partiellement cristallins. Afin d'être exploitables dans le secteur d'emballage ils subissent différentes transformations.

Ainsi, **la cellulose** qui est hautement cristalline et insoluble dans l'eau, doit être dissoute dans un mélange toxique et agressif de hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de carbone (CS₂) (xanthation) pour former, après la refonte dans de l'acide sulfurique, le film de cellophane. Ce film, qui est hydrophile, se caractérise par de bonnes propriétés mécaniques et de bonnes barrières aux gaz à des basses humidités relatives.

Par estérification ou étherification, il est possible d'obtenir des dérivés de la cellulose, utilisables dans l'industrie de l'emballage. Les plus communs et les plus commercialisés sont : le carboxyméthyle cellulose (CMC), le méthyle cellulose (MC) et le hydroxypropyleméthyle cellulose (HPMC), qui sont solubles dans des solutions aqueuses, formant des films hydrophiles mais résistants aux graisses, aux huiles et aux gaz (*Lin D. and Zhao Y., (2007), Cha D.S. and Chinnan M. S., (2004) Petersen K. et al, (1999)*). Les perméabilités aux gaz (à l'oxygène et au dioxyde de carbone) augmentent quand la concentration de plastifiant (ex. polyéthylène glycol) augmente (*Park H. J. and Chinnan M. S., (1995)*).

L'amidon, le polysaccharide réserve des plantes, est utilisé comme hydrocolloïde alimentaire, comme additif dans des formulations de couchage et d'enduction des papiers, dans la composition des briques, etc. Les films d'amidon sont transparents, translucides et ont une faible perméabilité à l'oxygène, à des humidités relatives faibles ou intermédiaires (*Lin D. and Zhao Y., (2007)*). Dans le cas des films d'amidon à haut contenu d'amylose, la

perméabilité à l'oxygène peut être inférieure à la perméabilité à l'oxygène des films d'éthers de cellulose et même à celle des films d'EVOH ou de PVDC. Ceci est valable pour des humidités relatives élevées, sachant que, à l'état sec, les leaders de la barrière à l'oxygène restent toujours les deux polymères énoncés ci-dessus. Quand l'amidon est hydroxypropylé, la perméabilité à l'oxygène est encore plus faible (*Miller K.S and Krochta J.M, (1997)*).

Le chitosane (polymère linéaire de 2-amino-2-deoxy- β -D-glucan) est obtenu par la deacétylation de la chitine, extraite des carapaces de crustacés. C'est un biopolymère cationique qui peut être utilisé comme film alimentaire grâce à ses propriétés filmogènes, à l'activité antimicrobienne et à la compatibilité avec des vitamines, minérales ou avec d'autres agents antimicrobiens (*Lin D. and Zhao Y., (2007), No H. K. and al., (2007), Cha D. S. and Chinnan M. S., (2004)*). Il est sensible à l'eau, mais en absence de celle-ci, il présente de bonnes propriétés barrière aux gaz (*Vartiainen J. et al., (2004)*). Il est sensible aux graisses mais en mélange avec de l'alginate, ses propriétés anti-graisses s'améliorent fortement (*Hampichavant et al., (2005)*).

Les alginates sont des polysaccharides obtenus à partir d'une famille d'algues brunes. Ils sont constitués de deux monomères, l'acide mannuronique et l'acide guluronique. Ils ont de bonnes propriétés filmogènes formant des films uniformes, transparents et solubles dans l'eau. Les films sont imperméables aux graisses, perméables à l'eau et ont de bonnes propriétés barrière à l'oxygène (*Lin D. and Zhao Y, (2007)*).

Les protéines d'origine végétale : protéine de soja, la zéine (sous produit du traitement de maïs) et le gluten de blé, ou d'origine animale : protéines de lait (la caséine ou des protéines extraites du lactosérum – protéine du Petit Lait), les protéines miofibrillaires, le collagène et la gélatine, peuvent également former des films possédant certaines propriétés barrière. Des plastifiants sont ajoutés dans la matrice protéinique afin d'améliorer la flexibilité et les propriétés mécaniques finales des films (*Hernandez –Izquierdo V. M. and Krochta J. M, (2008), Bergo P. and Sobral P. J. A., (2007)*). Ceci augmente par contre, la perméabilité des films (*Sothornvit R. and Krochta J. M., (2000)*). Les films ont des propriétés barrière aux huiles (*Han J. H. and Krochta J. M., (2001)*), jaunissent faiblement (*Trezza T. A. and Krochta J. M., (2000)*). De plus, ils ont de bonnes propriétés barrière aux gaz et aux arômes (la perméabilité augmentant avec l'augmentation de l'humidité relative) (*Cisneros-Zevallos and Krochta J. M., (2003), Hong S. –I. and Krochta J. M., (2004)*) mais de faibles propriétés mécaniques et de faible résistance à l'eau (*Park S. K. et al., (2000)*). Quand ils sont déposés sur des films de PP ou PE, ils améliorent la résistance à l'oxygène et permettent le recyclage de ces polymères synthétiques (*Hong S.-I. and Krochta J. M., (2003) et (2004)*).

Les lipides sont des composés neutres incluant des acides gras et des cires. Ils sont ajoutés dans la composition des films alimentaires pour leur conférer de l'hydrophobie (*Cha D. S. and Chinnan M. S., (2004)*). Un désavantage majeur des cires est leur présence dans la

pâte lors du recyclage et de la production des papiers, ce qui peut induire la formation des agglomérats de fibres et donc des défauts dans la feuille de papier (*Popil R.E. and Schaepe M., (2005)*).

I.2.6.2.2.2. - Biopolymères de la catégorie 2

Les biopolymères de cette catégorie, suscitent de plus en plus l'intérêt des fabricants d'emballages étant donné qu'ils sont biodégradables. Ils sont surtout des polyesters comme : l'acide polylactique (PLA), l'acide polyglycolique (PGL), leurs copolymères, etc.

L'acide polylactique (PLA), est un dérivé de ressources renouvelables comme le maïs, les résidus de bois ou d'autres produits de la biomasse. Il est fabriqué par la polymérisation de l'acide lactique obtenu par la fermentation du dextrose. Ses propriétés telles que le point de fusion, la résistance mécanique et la cristallinité sont déterminées par l'architecture du polymère et par la masse moléculaire. Ainsi, la température de transition vitreuse, T_g , varie entre 50 et 80°C et le point de fusion entre 130 et 180°C. Le PLA peut être transformé par injection, extrusion, thermoformage et il a des propriétés filmogènes. Sa résistance à la traction est comparable à celle du PS mais reste inférieure à celle du PET. Le PLA comme le PET est résistant à l'eau (et montre des propriétés barrière aux gaz similaires celui-ci). De plus, le PLA est plus résistant aux graisses que le LDPE (polyéthylène à basse masse moléculaire), ses propriétés anti-graisses sont comparables à celles du PET (*Auras R. et al., (2004)*, *Kale G. et al., (2007)*).

Approuvé pour le contact alimentaire il est utilisé dans la fabrication des emballages alimentaires à courte vie comme : des conteneurs, des verres à boire, des tasses, des plaquettes alvéolées etc. (*Kale G. et al., (2006)*).

I.2.6.2.2.3. - Biopolymères de la catégorie 3

Les poly-hydroxyalcanoates (PHA), obtenus par la fermentation du sucre par une bactérie (*Alcaligènes eutrophus*), ont des propriétés filmogènes et sont fabriqués avec des caractéristiques similaires à celles du PE, PP ou PET. Ils sont biodégradables dans le sol, sont résistants à l'eau et peuvent être facilement traités dans les installations industrielles qui traitent les plastiques. Les propriétés des films sont ajustées en changeant la proportion entre le hydroxyvalérate (HV) et le hydroxybutyrate (HB). Un contenu élevé de polyhydroxybutyrate (PHB) conduit à des matériaux solides et rigides, tandis qu'un contenu élevé en polyhydroxyvalérate (PHV) améliore la flexibilité et la ténacité. Les PHA sont plus hydrophobes que les matériaux à base de polysaccharides, ayant des propriétés barrière à l'eau meilleures mais des propriétés barrière aux gaz inférieures (*Petersen K. et al., (1999)*). Ils peuvent être utilisés pour la fabrication de films, de bouteilles moulées, de tasses, de couvercles, d'ustensiles pour la maison, (<http://www.metabolix.com>), dans la chirurgie

reconstructive, ou encore dans les matériaux composites comme matrice remplaçante des matrices de PE ou de PP (*Ojumu T. V. et al., (2004)*), etc..

Le Tableau I. 6 regroupe les perméabilités à l'oxygène, au dioxyde de carbone et à la vapeur d'eau de quelques biopolymères utilisés ou potentiellement utilisables dans l'industrie des emballages. Les formules chimiques de quelques-uns de ces biopolymères sont regroupées dans l'Annexe I - Tableau 2.

Type de polymère (film)	Perméabilité (cm ³ .mm/m ² .jour.atm)		Perméabilité à la vapeur d'eau (g.mm/m ² /jour/atm) à 38°C et 90% HR	Ref.
	O ₂	CO ₂		
à base de cellulose :				
MC	9,8 (24°C, 50% HR)	-	-	1
	9,1 (25°C, 52% HR)	-	-	1
	18,9 (25°C, 50% HR)	604,1	805,4	2
HPMC	27,6 (24°C, 50% HR)	-	-	1
HPC	31,3 (25°C, 50% HR)	1259,8	962,9	2
HPC /lipide	30,1 (25°C, 50% HR)	715,2	717,9	2
MC/acide palmitique	78,8 (25°C, 100%HR)	-	-	3
à base d'amidon :				
Amidon amylomais	6,6 (25°C, <100% HR)	-	-	1
Amidon amylomais hydroxypropylé	~ 0 (25°C, <78% HR)	-	-	1
à base de protéine :				
Collagène	<0,004-0,05 (TC,0% HR)	-	-	1
	2,4 (TC, 63% HR)	-	-	1
	90,2 (TC, 93% HR)	-	-	1
Zéine : PEG+glycérol	3,9-9,2 (25°C, 0% HR)	-	-	1
Zéine	3,2 (25°C, 50% HR)	23,37	1015,5	2
Gluten de blé	1,8 (idem)	18,65	5392,8	2
	190/250 (25°C, 91/94,5% HR)	4750/7100	-	3
Gluten de blé : glycérol (2,5 :1)	0,6 (25°C, 0% HR)	-	-	1
Protéine de soja (SPI) : glycérol (2,4 :1)	0,6 (25°C, 0% HR)	-	-	1
Protéine du Petit Lait isolée : glycérol (2,3 :1)	7,7 (23°C, 50% HR)	-	-	1
Chitosan	91,4 (25°C,93% HR)	1553	-	3
	0,012 (25°C, 50% HR)	-	4289,7	2

Tableau I. 6. Perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau de quelques biopolymères (*d'après : 1- Miller K. S. and Krochta J. M., (1997), 2 -Park H. J., (1999), 3- Farber J. .N. et al., (2003)*).

I.2.7. - Emballages à base de papiers/cartons

Les emballages à base de papier/carton se classent en :

- emballages souples,
- carton plat,
- et carton ondulé.

La Figure I. 19 montre la distribution de la consommation des papiers/cartons en France en 2005, sachant que la production de ceux-ci a atteint dans la même année, 10,3 millions de tonnes (COPACEL).

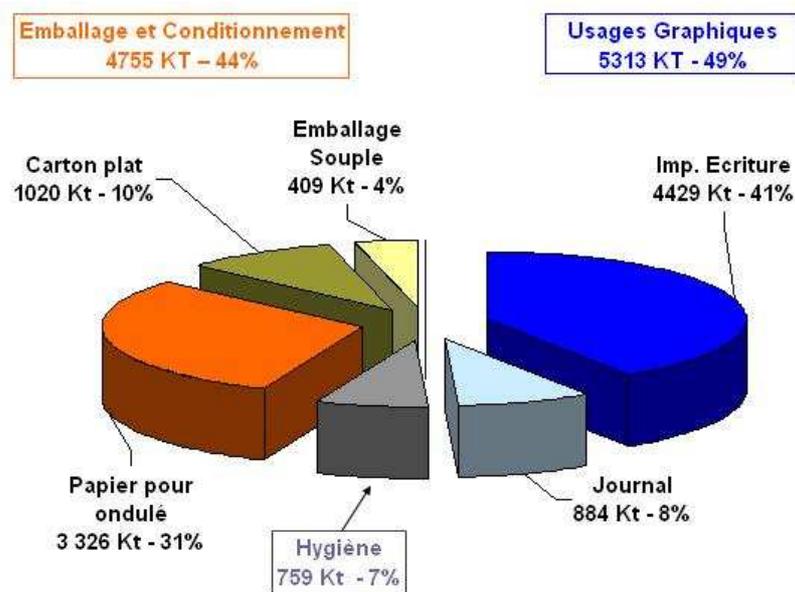


Figure I. 19. Répartition de la production d'emballage à base de papiers/cartons en France en 2005 (COPACEL).

Ces emballages peuvent encore être classés en :

- primaires, en contact direct avec les produits,
- secondaires, regroupent des produits déjà emballés,
- tertiaires, palettisent les produits emballés dans des emballages primaires et secondaires (Bureau G., (2000)).

A l'heure actuelle, il est bien connu que le papier et le carton présentent de bonnes propriétés mécaniques mais de mauvaises propriétés barrière. Les avantages et les désavantages des papiers en tant qu'emballage sont présentés dans le Tableau I. 7.

Avantages	Désavantages
Faible densité	
Bonne rigidité	
Pliable	Perméable à l'eau, à la vapeur d'eau, aux solutions aqueuses, aux émulsions, aux solvants organiques, aux gaz (ex. oxygène, dioxyde de carbone et azote), aux arômes etc..
Peut être collé avec des adhésifs	
Incassable	
Certains types sont résistants aux graisses	La majorité des papiers ne sont pas résistants aux graisses ou aux substances grasses.
Excellente surface pour imprimabilité pas chère	Non thermoscellable.
Plusieurs produits sont approuvés pour le contact alimentaire	
Recyclable	
Meilleure résistance à hautes et faibles températures que plusieurs plastiques	
Prix faible	

Tableau I. 7. Avantages et désavantages du papier en tant qu'emballage (*d'après Petrie E. W., (2006)*).

Afin d'améliorer ces propriétés les papiers et les cartons subissent des traitements spécifiques comme :

- l'utilisation d'une réaction chimique ou physique à la surface de la fibre, pour augmenter sa résistance à un ou aux plusieurs pénétrants (comme l'eau et la graisse, par exemple) ;
- l'application d'un traitement barrière à la pâte avant ou pendant la fabrication du papier ;
- l'ajout d'un film ou des films (films multicouches) de matériau barrière aux emballages conventionnels par des co-traitements comme le laminage, l'extrusion, la combinaison des deux procédés etc. (matériaux complexes) ;
- l'application d'un matériau de faible perméabilité (papiers/cartons enduits).

I.2.7.1. - Techniques d'application des couches barrières aux papiers/cartons et leurs applications

Les couches barrières sont souvent déposées sur les papiers/cartons par laminage, par extrusion, par combinaison des deux méthodes ou par enduction comme cela est montré dans

le Tableau I. 8 et Tableau I. 9. Les applications des matériaux obtenus sont extrêmement larges.

Technologie	Couche appliquée	Applications
Extrusion - procédé consistant à faire passer un polymère à travers une filière chauffante pour obtenir des objets ou des films		
Extrusion couchage	PE, PP, PA, PET, EVOH, mélange polymères et additifs etc.	<p>papier/ PE : emballage souples, viande poisson</p> <ul style="list-style-type: none"> - PE/carton/PE : boîtes pour produits surgelés, détergents, gobelets, assiettes, briques pour lait pasteurisé, etc. - carton/PET ou PP : barquettes pour produits frais ou surgelés réchauffables four (PET) micro-ondes (PET et PP)
Laminage – procédé consistant à lier/associer deux ou plusieurs matériaux par contre collage.		
Laminage adhésif d'un film barrière aux substrats conventionnels de l'emballage (papier/aluminium, papier carton/aluminium/film, etc.)	Cire, paraffine, cire + polymère, hot melt, film	<p>Fromage emballé sous vide et d'autres produits périssables, briques pour liquides longue conservation, confiserie, emballage pour la viande tranchée et cuite etc.</p> <p>(ex. PE/carton/PE/Alu/PE ou : le PE crée la barrière à l'eau et à la vapeur d'eau, l'aluminium crée la barrière aux gaz, aux arômes, à la lumière...)</p>
Extrusion - laminage des feuilles d'aluminium ou de résines barrière		Emballage flexible pour le café moulu et d'autres produits périssables, emballages pour des matériaux sensibles à lumière
Moulage par co-extrusion ou co-injection		Aliments emballés sous vide

Tableau I. 8. Technologies d'application des couches barrière aux papiers/cartons et leurs utilisations (*d'après Petrie E. W., (2006) et Girard F., (2007).*)

Technologie	Couche appliquée	Applications
Enductions - procédé d'application d'une ou plusieurs couches d'un produit fluide, fondu ou à l'état vapeur à la surface d'un matériau.		
Métallisation	Couches fines d'aluminium	Emballage pour les micro-ondes, couches minces appliquées sur des plastiques rigides, substituts pour la feuille d'aluminium
Dépôt en phase vapeur	SiOx	Articles pour les micro-ondes
Application des solutions aqueuses suivie par traitement thermique ou en solvant, suivie par traitement UV	<ul style="list-style-type: none"> - Cires (paraffine, cire microcristalline, mélanges) - Composés fluorés - Dispersions aqueuses de polymères (EVOH, PVA ...) - Emulsions (styrène acrylique, styrène butadiène, PET, PVDC ...) 	<p>Dépôt de couches minces sur des substrats cellulosiques</p> <p>Excellente barrière à l'eau, barrière modérée aux graisses et à la vapeur d'eau</p> <ul style="list-style-type: none"> - moules en papier, gobelets, contenants de condiments - boîtes carton ondulé pour transport fruits, légumes, poissons - papier fromage, sandwich, boulangerie, confiserie ou charcuterie <p>Excellente barrière aux graisses, barrière modérée à l'eau</p> <ul style="list-style-type: none"> - emballages produits gras - restauration rapide, sandwichs, frites, pizzas, pop-corn... - alimentation pour animaux <p>Barrière à la demande en fonction de la dispersion utilisée</p> <ul style="list-style-type: none"> - emballage souple ou rigide de produits gras, secs, frais, surgelés, restauration rapide...

Tableau I. 9. Application de couches barrière aux papiers/cartons par enduction et leurs utilisations (*d'après Girard F., (2007) et Petrie E. W., (2006)*).

I.3. - Conclusion

Cette étude bibliographique met en évidence les limites du papier et du carton en tant que matériau barrière. En effet, leur usage est limité par leurs propriétés barrière faibles ou inexistantes. Afin de palier ces inconvénients, des polymères synthétiques sont déposés en surface pour leur conférer des propriétés barrière adéquates. Les matériaux obtenus sont toutefois souvent très difficiles à recycler et, dans la majorité des cas, sont non biodégradables. Aujourd'hui on observe une forte tendance à la substitution de ces polymères par des biopolymères (recyclables et biodégradables) mais le prix de revient de ces derniers reste élevé ce qui diminue leur potentiel d'application. Dans ce contexte, il existe une recherche active de solutions technologiques innovantes prenant en compte, dès la conception, les propriétés barrière, le recyclage et la biodégradabilité des matériaux d'emballage à base de papiers/cartons.

L'objet de cette thèse concerne spécifiquement la conception et la mise au point de telles solutions technologiques innovantes.

**II. - Etude de l'estérification du papier par des
acides gras à longue chaîne par chimie
chromatogénique**

Les fibres de cellulose et l'eau sont deux molécules très polaires. Elles éprouvent, l'une pour l'autre, une grande affinité qui facilite le mouillage de la première par la seconde. Ce phénomène, très utile pour la fabrication et le recyclage des papiers, est évidemment négatif quand le papier est utilisé comme emballage. Il peut être ralenti par l'opération dite de collage, effectuée avec des résines d'origine naturelle ou de synthèse (AKD (alkyles cétènes dimères) ou ASA (anhydrides alkényles succiniques)) en émulsions aqueuses. Ces substances réagissent de façon lente à modérée (AKD) ou très rapidement (ASA) avec les fibres mais également avec l'eau. Leur réactivité à l'hydrolyse, notamment celle de l'ASA, implique donc des contraintes techniques importantes (le diacide généré forme des sels de calcium et de magnésium, défavorables au collage). Une solution possible à ce problème pourrait être l'hydrophobisation du papier en absence d'eau, donc à l'état sec, par estérification des fonctions alcools par des acides gras ou leurs dérivés. Ce type de réaction est, bien sûr, difficilement envisageable industriellement par des techniques classiques d'estérification réalisées en milieu solvants organiques ou en présence de catalyseurs. Les contraintes réglementaires sont, d'ailleurs, de plus en plus exigeantes à ce sujet. Une solution à l'ensemble de ces inconvénients a été proposée par *Samain D. (1998)* avec une nouvelle voie de synthèse permettant l'estérification des supports hydrophiles comme le papier, utilisant un procédé sans solvant, potentiellement utilisable à l'échelle industrielle.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord au principe de cette chimie, nommée chimie chromatogénique ainsi qu'au test développé pour la caractériser. Nous démontrerons dans un premier temps que les chlorures d'acides gras sont des réactifs intéressants pour ce type de réaction et nous nous focaliserons, ensuite, sur l'étude de l'influence de la cinétique de greffage, de la température, de la quantité de réactif et de la pression, sur la réaction d'estérification du papier. Pour cette étude, nous avons choisi comme substrat, le papier Whatman No. 2 qui est un papier modèle, composé uniquement de pâte de fibres de coton (*Missori M. et al., 2006*).

La première partie de ce chapitre comportera un court rappel sur les techniques d'estérification de la cellulose existantes.

II.1. - Estérification de la cellulose

D'une manière générale, la réaction d'estérification de la cellulose est décrite en Figure II. 1 :

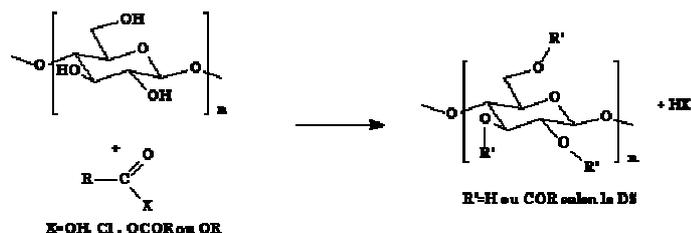


Figure II. 1. Réaction d'estérification de la cellulose avec des acides carboxyliques ou leurs dérivés.

Il est connu que l'estérification de la cellulose peut se faire dans des conditions homogènes ou hétérogènes avec des acides, des chlorures d'acides, des anhydrides, à courte ou à longue chaîne, en présence, Figure II. 2, ou en absence (*Kwatra H. S. and Caruthers J. M., (1992), Thiebaud S. and Borredon M. E., (1995), Yuan H. et al., (2005)*) de solvants.

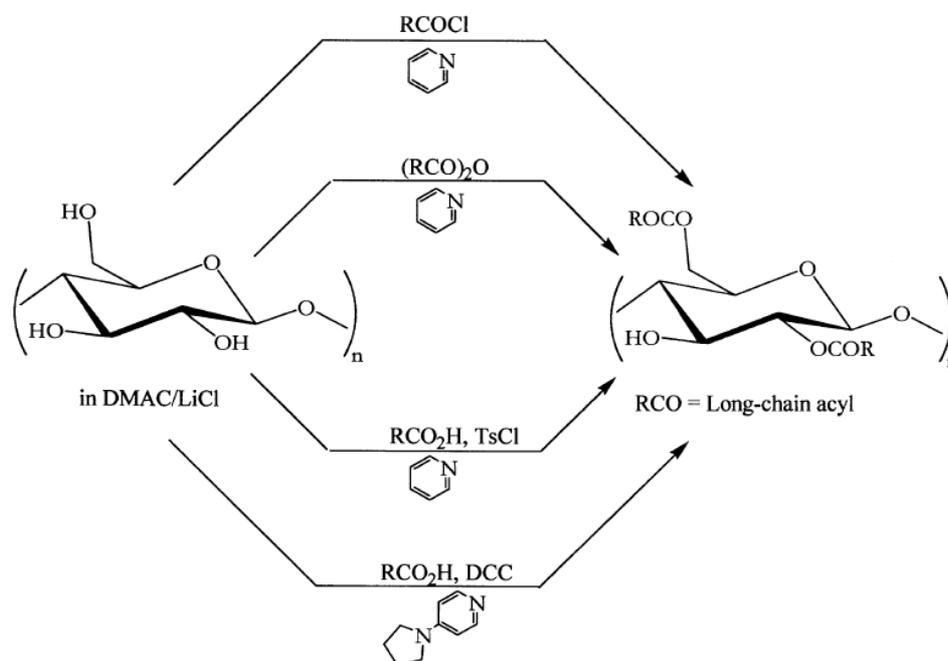


Figure II. 2. Obtention d'esters à longue chaîne de cellulose, par estérification en solution (*Edgar K. J. et al., (2001)*).

Toutefois, les acides carboxyliques ne peuvent pas conduire à des esters de cellulose s'ils ne sont pas d'abord activés *in situ* avec, par exemple, du DCC (dicyclohexylcarbodiimide) ou du chlorure de paratoluènesulfonyle (ou chlorure de tosyl - TsCl). Pendant la réaction, le TsCl permet la formation d'une anhydride mixte de l'acide p-toluène sulfonique et de l'acide carboxylique et, de l'anhydride de l'acide carboxylique, qui sont des espèces réactives pour la cellulose (*Sealey J. E. et al., (1996), (2000), Matsumura H et al., (2000), Jandura P. et al. (2000), Freire C. S. R. et al., (2006a,b)*).

II.1.1. - Estérification en phase homogène

Dans le système homogène, les fibres de cellulose sont dissoutes dans un milieu approprié, Figure II. 3, le plus couramment utilisé étant le LiCl/DMAc (chlorure de lithium/N,N – diméthyleacétamide) (Satgé C. et al., (2002) et (2004), Hon David N.-S. and Yan Hui, (2001), Sealey J. E. et al., (1996) et (2000)). L'avantage de l'acylation en phase homogène réside dans le fait qu'elle a lieu à des températures inférieures à 40°C en présence de pyridine (Sealey J. E. et al., (1996) et (2000), Hon David N.-S. and Yan Hui, (2001)) ou sous l'action des micro ondes (Satgé C. et al., (2002) et (2004)) et permet un excellent contrôle du degré de substitution et la distribution uniforme des groupements fonctionnels le long de la chaîne du polymère. Le grand inconvénient de ce type d'estérification reste pourtant, le coût élevé du recyclage du sel de lithium.

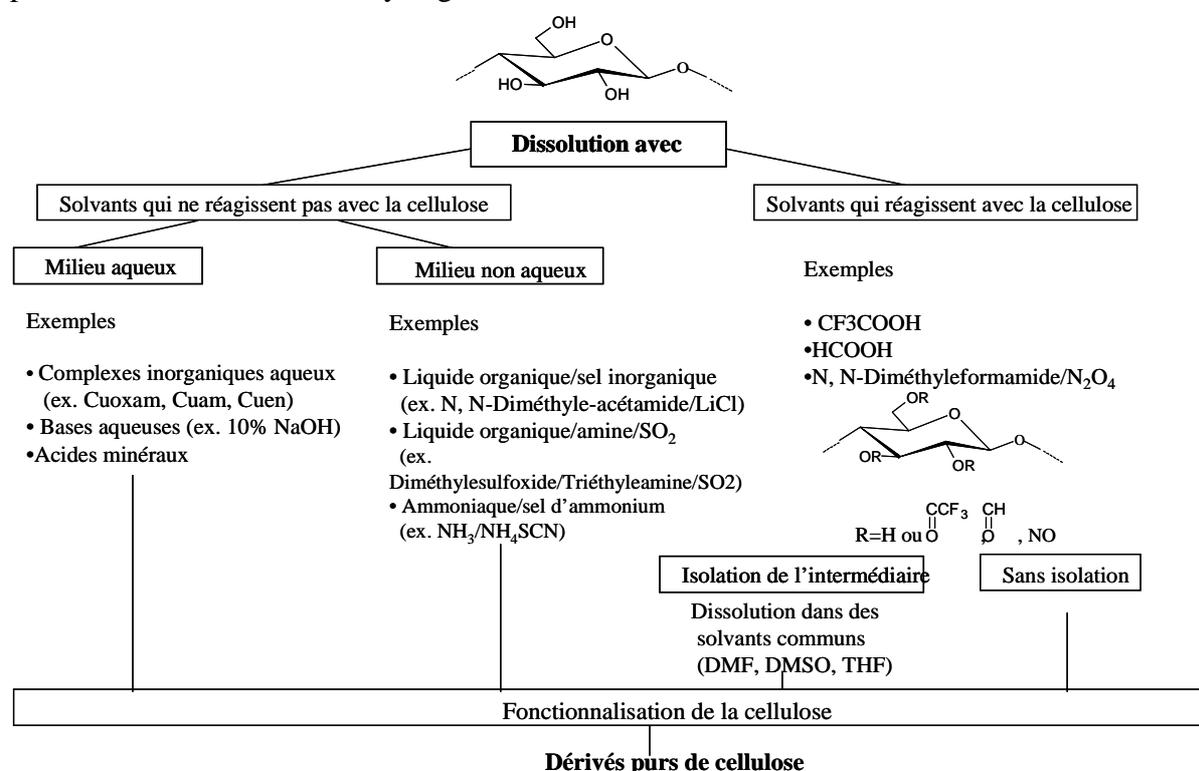


Figure II. 3. Classification des solvants souhaitables comme milieu pour la fonctionnalisation chimique de la cellulose (Heinze T. and Liebert T., (2001)).

II.1.2. - Estérification en phase hétérogène

Dans des conditions hétérogènes, la modification de la cellulose a lieu typiquement dans un milieu réactionnel non solvant pour la cellulose, dans lequel les dérivés formés sont graduellement dissous.

L'estérification hétérogène avec des chlorures d'acides carboxyliques, des anhydrides d'acides carboxyliques ou des acides carboxyliques, réactifs à courte ou à longue chaîne, se réalise habituellement par voie solvant, en présence de toluène, de DMF

(diméthylformamide) ou de cyclohexane et de pyridine - qui joue le rôle de catalyseur et, éventuellement, de piège pour l'HCl formé pendant la réaction (*Pasquini D. et al., (2006) et (2007), Cunha A. G. et al., (2006), Gauthier H. et al., (1998), Chauvelon G. et al., (2000), Matsumura H et al., (2000), Jandura P. et al. (2000), Freire C. S. R. et al., (2006a,b)*). Généralement, l'estérification se réalise en surface et conduit à l'hydrophobisation de la cellulose. Le degré de substitution (DS) dépend des paramètres de la réaction : temps de réaction, température, quantité de réactif, longueur de la chaîne du réactif. Ainsi, une augmentation du temps, de la température et de la quantité de réactif conduit à l'augmentation du degré de substitution, tandis que l'augmentation de la longueur de chaîne du réactif engendre une diminution du degré de substitution, due aux encombrements stériques.

D'autres techniques d'estérification en phase hétérogène ont aussi été mises au point. *Peydecastaing J. et al.,(2005)* ont estérifié la cellulose avec des acides gras en présence de sels d'acides gras (ayant rôle d'initiateur de la réaction). *Vaca-Garcia C. et al., (2000)* ont transestérifié, avec des esters d'acides gras, réaction catalysée par des sels d'acide gras, de K_2CO_3 ou de NaOH, ou estérifié, avec des acides gras en présence d'une base ou d'un acide (NaOH, H_2SO_4 ou TsCl), la cellulose. *Yuan H. et al., (2005)* ont estérifié la cellulose de tunicier et le papier filtre avec du mélange de vapeurs d'anhydride trifluoroacétique et d'acide acétique.

Une autre méthode de préparation des esters d'acides gras de la cellulose consiste dans l'utilisation des acides gras et des co-réactants. Les co-réactants sont des composés toxiques : anhydride trifluoroacétique, TsCl, etc. L'utilisation de l'anhydride acétique comme co-réactant non toxique a été proposé par *Vaca-Garcia C. and Borredon M. E., (1999)*.

Kwatra H. S., Caruthers J. M. and Tao B. Y., (1992) ont été les premiers à mettre au point une technique d'estérification prétendument sans solvant (en effet, dans les conditions décrites, c'est le réactif lui-même qui joue le rôle de solvant). Dans le protocole décrit, la cellulose, préalablement activée par trempe dans une solution de NaOH, et le réactif (chlorure d'acide palmitique) sont introduits dans un ballon et l'ensemble est maintenu sous vide. L'HCl formé est aspiré au fur et à mesure qu'il se forme. Ils ont montré que le degré de substitution dépendait de la température et de la cinétique de réaction.

Quelques années plus tard, *Thiebaud S. and Borredon M. E., (1995)* ont estérifié la sciure de bois en utilisant une technique similaire, dans laquelle l'HCl formé était éliminé par un courant d'azote balayant le milieu réactionnel.

Les produits obtenus par ces types d'estérifications présentent le désavantage de ne pas être purs avec en particulier des restes de réactifs. Ils nécessitent donc, une purification ultérieure consistant, en général, en une extraction par Soxhlet avec du méthanol, de l'éthanol ou de l'acétone.

Toutefois, même si des techniques d'estérification de la cellulose existent, elles ne sont pas avantageuses du point de vue industriel. En effet, elles demandent des temps de réaction longs, utilisent des solvants et des catalyseurs (difficiles à recycler) et ne sont pas par conséquent applicables à l'échelle industrielle. Le challenge consiste donc à développer des techniques d'estérification réellement sans solvant et réellement industrialisables.

Une réponse aux inconvénients cités auparavant : l'utilisation des solvants, leur recyclage ou le coût du recyclage, l'utilisation en excès des réactifs et les rendements faibles, ainsi que leur applicabilité à l'échelle industrielle, a été donnée par *Samain D. (1998)*. Il propose une chimie dite "chimie chromatogénique" qui permet l'estérification des substrats cellulose en absence de solvants. Le principe de cette chimie est exposé ci-dessous.

II.2. - Principe de la chimie chromatogénique

La chimie chromatogénique est une nouvelle voie de synthèse qui permet le greffage moléculaire des substrats solides poreux, présentant des fonctions réactogènes en surface, par des réactifs adéquats. Elle s'appuie sur le contrôle de la tension de vapeur des réactifs utilisés. Le réactif est ainsi appliqué sous forme de liquide finement dispersé à la surface d'un matériau poreux (dans notre cas le papier) qui est, ensuite, soumis à l'action d'un flux gazeux chaud, inerte vis-à-vis de la réaction. L'existence d'un équilibre liquide – vapeur, lui permet de diffuser, grâce au flux gazeux, à l'intérieur du matériau poreux, par un mécanisme d'adsorption - désorption. Le flux gazeux déplace les molécules présentes à l'état vapeur ce qui entraîne un déplacement de l'équilibre. Ceci se traduit par la diffusion d'un front de réactif vers l'intérieur du substrat solide. Pendant ce processus de diffusion, la réaction de greffage se réalise. Le réactif est adsorbé à la surface du substrat et réagit avec les sites réactogènes (les groupements hydroxyles) disponibles. Le sous-produit formé, est évacué par le flux gazeux, ce qui permet d'éviter toute dégradation éventuelle du substrat.

D'une manière générale, le greffage moléculaire réalisé par ce type de chimie est schématisé dans la Figure II. 4 :

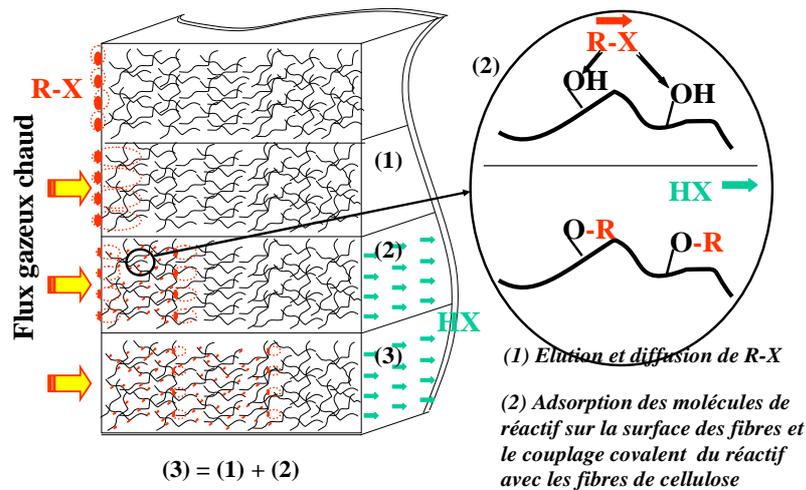


Figure II. 4. Schéma de greffage moléculaire par chimie chromatogénique.

Avec RX, le réactif et HX le sous-produit de la réaction.

II.2.1. - La chimie chromatogénique – travaux antérieurs

Le greffage des substrats cellulositiques avec des chlorures d'acides gras, a été étudié pour la première fois, dans le cadre du Projet Européen "Phycello" (2001-2004). Pour mieux caractériser la réaction de greffage, des paramètres tels que : la cinétique de la réaction, la température, la quantité ou la nature du réactif ont été pris en compte. Un équipement pilote (Figure II. 5), mis au point au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse permettait la dépose et le développement de la réaction de greffage dans des conditions imitant les conditions industrielles. Le réactif était ainsi déposé sur une feuille en défilement qui circulait ensuite dans un four chauffé et ventilé. Ces conditions permettaient d'assurer, à la fois, le greffage et l'évacuation du sous-produit formé. Le réactif était déposé à l'aide de cylindres de type anilox, en céramique, par des techniques d'héliographie.

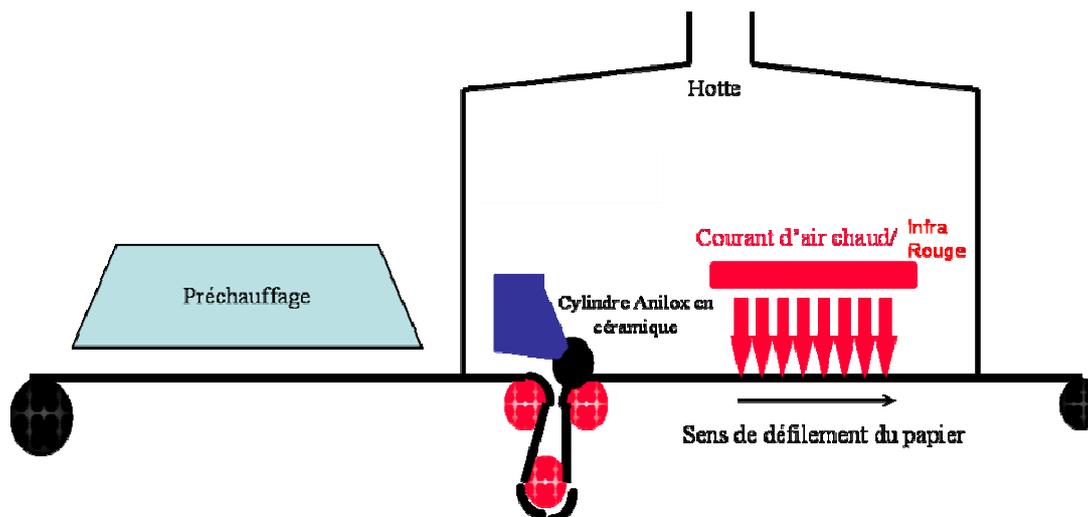


Figure II. 5. Greffage des papiers avec des réactifs déposés par une technique d'héliographie

Même si ce procédé a l'avantage de reproduire le greffage à l'échelle industrielle, il présente pourtant un grand inconvénient : l'impossibilité de caractériser finement la réaction de greffage en termes de cinétique, de température ou de nature du réactif. La principale difficulté provient de ce que le réactif est déposé sur toute la surface de la feuille et ne peut donc progresser que sur l'axe Z. Des essais de visualisation de l'avancement de la réaction dans ce sens (dans l'épaisseur du substrat) ont, malgré tout été réalisés, mais ils furent peu concluants.

Afin de palier ces inconvénients, nous avons imaginé un test permettant de beaucoup mieux caractériser la réaction de greffage et de parvenir à une bien meilleure détermination des paramètres optimaux. Ce test baptisé, *Droplet Surface Migrating Test (DSMT)*, présente la caractéristique de permettre la visualisation de l'avancement de la réaction dans le plan XY.

II.2.2. - *Droplet Surface Migrating Test (DSMT)*

Une gouttelette de réactif (pur ou en solution) est déposée à la surface d'une feuille de papier. Le réactif imprègne, comme un liquide, la feuille de papier (par des forces capillaires), et forme une zone de dépôt initiale de rayon R_0 , facilement mesurable. La feuille de papier est ensuite introduite dans une étuve à ventilation et température contrôlées et elle y est maintenue pendant toute la durée du développement de la réaction chromatogénique. A l'issue du développement, une zone hydrophobe de rayon R_f , plus important que le rayon de la zone de dépôt initiale, est détectée (Figure II. 6) par simple immersion du papier dans l'eau.

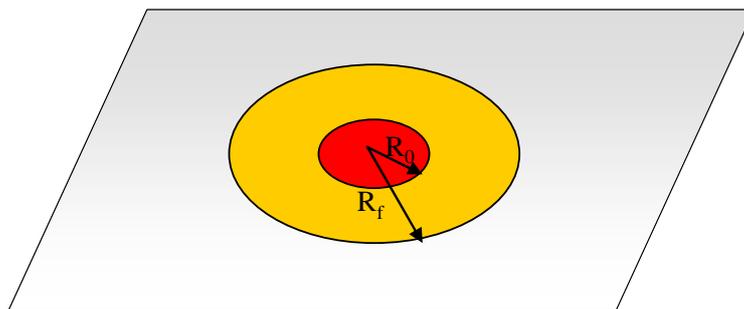


Figure II. 6. Schéma "Droplet Surface Migrating Test" (DSMT).

Avant de caractériser et de déterminer les paramètres optimaux de la réaction de greffage (cinétique, température, quantité de réactif déposée ou encore la pression) nous avons défini un rapport de diffusion, reliant la surface de la zone de diffusion à la surface de la zone de dépose. Nous avons alors entrepris d'étudier les réactifs couramment utilisés dans les techniques d'estérification classiques (estérification hétérogène ou homogène) afin de sélectionner ceux qui convenaient le mieux à ce type de réaction.

II.2.3. - Rapport de diffusion

Afin de pouvoir comparer l'évolution de la surface de dépose, en fonction des paramètres ci-dessus mentionnés, nous avons défini un rapport de diffusion :

$$R = \frac{S_f}{S_0} \quad (\text{II.1})$$

Dans ce cas, S_0 est la surface de la zone de dépose initiale de rayon R_0 ou la surface de dépose exprimée en mm^2 , et S_f est la surface de la tache hydrophobe de rayon R_f ou la surface de diffusion/greffage du réactif, exprimée en mm^2 . L'analyse de l'évolution du rapport R fournit des informations sur l'avancement de la diffusion et donc du greffage du réactif dans différentes conditions de traitement chromatogénique.

II.2.4. - Choix du réactif de greffage

Comme nous l'avons déjà remarqué dans le paragraphe II.1. -, l'estérification de la cellulose, dans des conditions classiques, se réalise avec des anhydrides, des chlorures ou même avec des acides carboxyliques. Pour vérifier si ces réactifs conviennent aussi à l'estérification par chimie chromatogénique, trois réactifs ont été utilisés : l'acide palmitique, l'anhydride d'acide palmitique et le chlorure d'acide palmitique. Les deux premiers ont été mis en solution dans du méthanol et le chlorure d'acide palmitique dans de l'éther de pétrole (100-140°C). La concentration des trois solutions était de 10%. Pour chaque solution, 1 μ l a été déposé sur le papier Whatman No.2 et ensuite les échantillons ont été introduits dans

l'étuve à pression atmosphérique, pour un temps de 10 minutes, à des températures de 120°C et de 130°C, respectivement.

Les résultats obtenus (Tableau II. 1), mettent en évidence que l'acide libre ne réagit pas. Non seulement on n'observe pas de zone de diffusion mais même les zones de dépôt restent hydrophiles. L'anhydride, quant à lui, réagit mais faiblement. Apparemment, le chlorure d'acide est le réactif qui se greffe mieux dans ces conditions, donnant les rapports de diffusion les plus élevés. Il semblait donc que les réactifs à utiliser pour greffer des papiers, par cette technique, soient les chlorures d'acides gras.

Type de réactif	Rapport de diffusion	
	120°C	130°C
Acide palmitique	-	-
Anhydride palmitique	2	2
Chlorure d'acide palmitique	14	18

Tableau II. 1. Rapport de diffusion en fonction du type de réactif.

Dans la suite de ce travail, lors de l'analyse de la cinétique, de la température, de la quantité déposée ou de la pression sur la réaction de greffage du papier Whatman no. 2, nous utiliserons en tant que réactifs de greffage, les chlorures d'acides gras. Nous mettrons notamment en œuvre : le chlorure d'acide palmitique (C16), le chlorure d'acide stéarique (C18) et le chlorure d'acide béhénique (C22). Les résultats obtenus seront d'abord présentés et ensuite discutés.

II.2.5. - Influence du temps de réaction de greffage

L'évolution des rapports de diffusion, en fonction du temps est représentée dans la Figure II. 7. Les conditions de la réaction de greffage sont regroupées dans l'Annexe II - Tableau 3. Il faut spécifier ici que, dans le calcul des rapports de diffusion, les surfaces de dépôt prises en compte, selon le réactif déposé, se trouvent dans l'Annexe III -Tableau 11.

Nous remarquons une augmentation initiale du rapport de diffusion avec le temps de développement de la réaction, suivie par un plateau. La valeur de ce plateau est fortement dépendante de la température, et du temps nécessaire à l'atteindre. De plus, le rapport de diffusion maximal, correspondant au plateau, augmente avec la température. Ce résultat suggère que le rendement de la réaction pourrait dépendre aussi de la température.

Des temps de développement de réaction importants sont nécessaires quand la température est faible. Par contre, pour des températures élevées, des temps inférieurs à 1 minute sont suffisants pour avoir un rapport de diffusion maximal (Tableau II. 2).

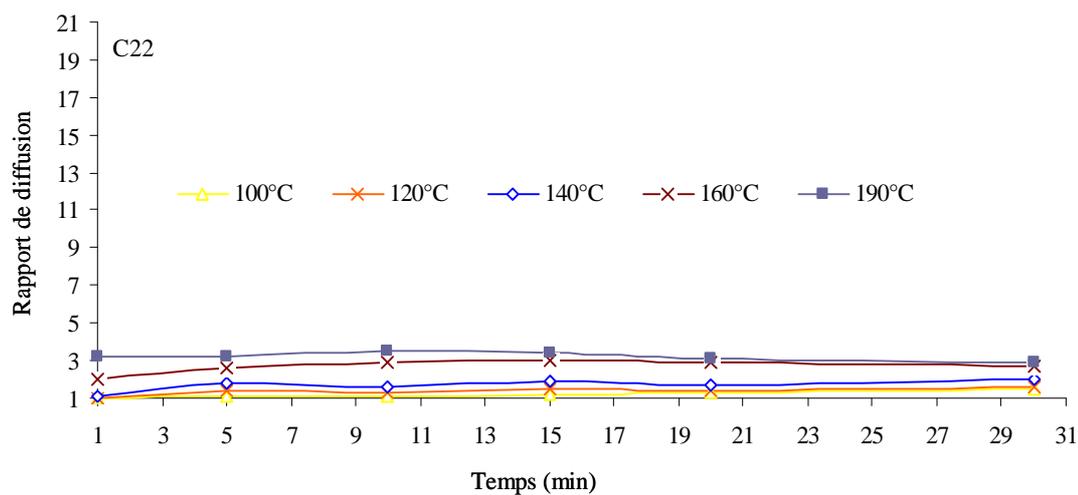
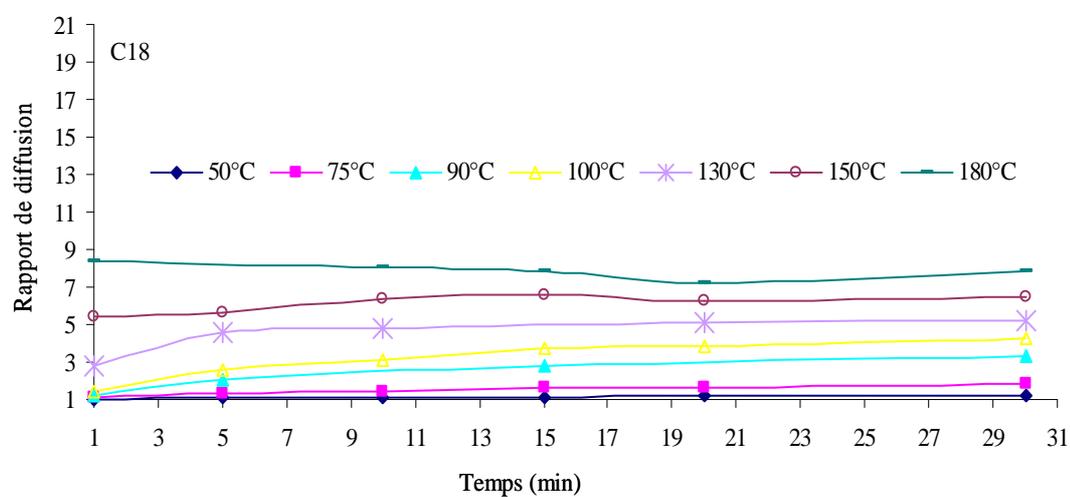
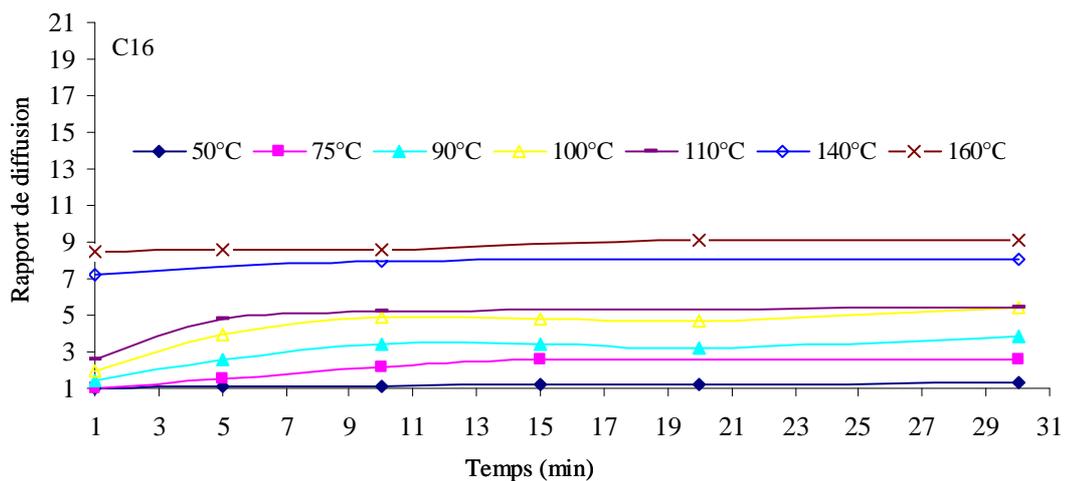


Figure II. 7. Evolution des rapports de diffusion du C16, C18 et C22, en fonction du temps de développement de la réaction et de la température.

Type de réactif		Température (°C)													
		50	75	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
Temps (min)	C16	30	15	10	<10	>5	5	<5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	C18	30	30	20	15	15	10	>5	<5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	C22	-	-	-	30	15	>5	5	<5	<5	<5	<5	<1	<1	<1

Tableau II. 2. Temps demandé pour chaque température afin d'obtenir un rapport de diffusion maximal.

II.2.6. - Influence de la température de réaction de greffage

La Figure II. 8 représente l'évolution du rapport de diffusion en fonction de la température. La réaction a été laissée se développer jusqu'à l'obtention de la surface de diffusion maximale (les conditions de greffage sont rassemblées dans l'Annexe II -Tableau 4). Le rapport de diffusion est fortement dépendant de la température. Vers des basses températures, aucune diffusion ne s'observe mais, avec l'augmentation de la température, une croissance du rapport de diffusion, suivie par un palier et par une décroissance peut être observée. L'allure des courbes est identique pour les trois réactifs, C16, C18 et C22. Celles-ci se différencient seulement par les domaines de température. Nous ne représenterons donc ci-dessous, que la courbe correspondant au C16.

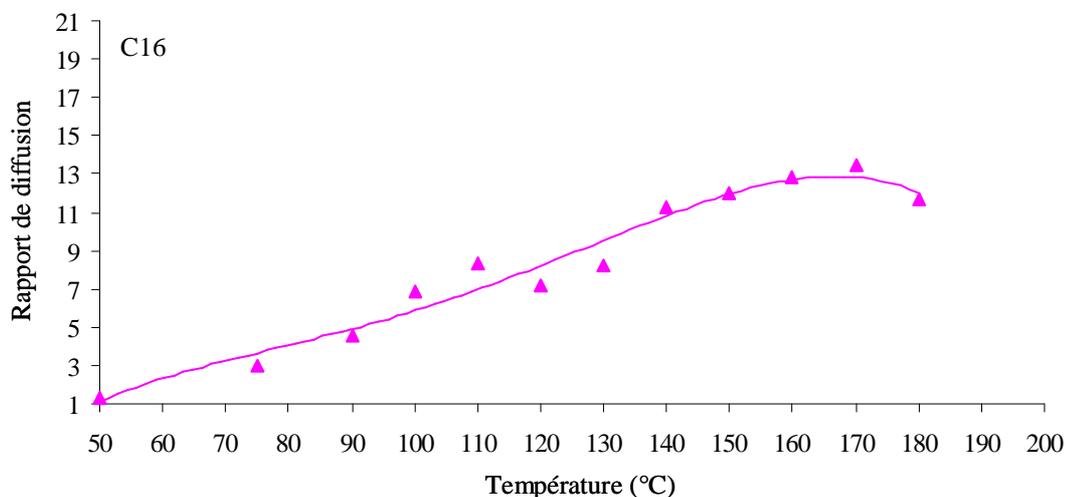


Figure II. 8. Influence de la température sur le rapport de diffusion du C16 après la dépose de 0,5 µl d'une solution de réactif à 15%.

II.2.7. - Influence de la longueur de chaîne du chlorure d'acide gras sur le greffage

Les résultats obtenus (Figure II. 9) indiquent que le rapport de diffusion dépend fortement de la nature du réactif et, plus exactement, de la longueur de chaîne du réactif. Les conditions de greffage se trouvent dans l'Annexe II - Tableau 4. Les rapports de diffusion les

plus importants ont été obtenus pour le C16 qui a la chaîne aliphatique la plus courte. Pour ce réactif, le rapport de diffusion atteint son maximum à des températures plus basses que celles des autres deux réactifs. La différence est notamment très marquée par rapport au C22. Ainsi, pour le C16, le rapport de diffusion atteint le maximum vers 130-140°C, pour le C18 vers 150-160°C et pour le C22 vers 170-180°C. Cette dernière est liée elle-même à la tension de vapeur du réactif, qui en est l'élément moteur.

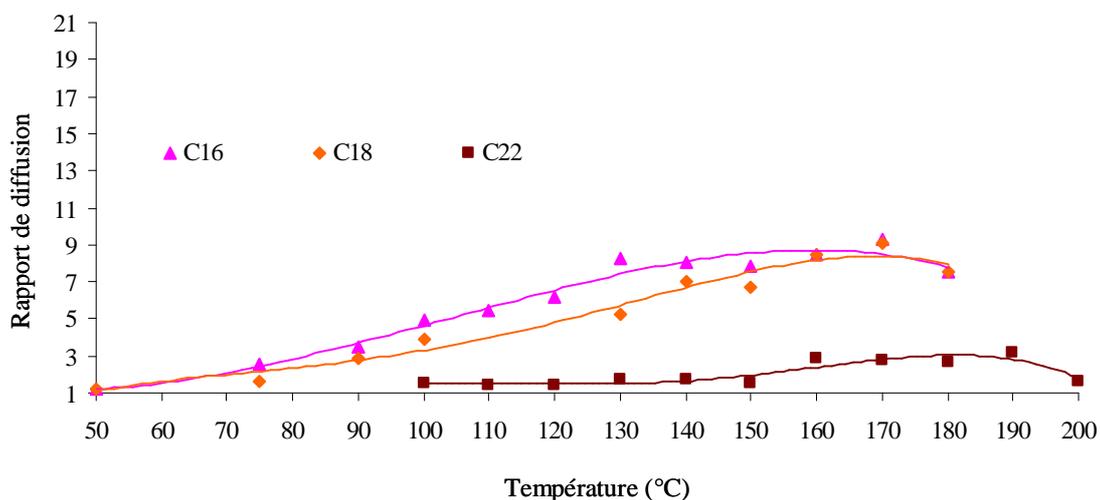


Figure II. 9. Variation du rapport de diffusion en fonction du type de réactif (C16, C18 et C22) et de la température, après la dépose de 0,5µl d'une solution de chaque réactif à 10%.

II.2.8. - Influence de la quantité de réactif déposée sur la réaction de greffage

L'impact de la quantité de réactif déposée a été étudié pour des déposes de 0,5 µl de solutions à 10% et à 15% (vol/vol), pour les trois réactifs. La Figure II. 10 met en évidence la dépendance du rapport de diffusion vis-à-vis de la quantité déposée. Les conditions de greffage se trouvent dans l'Annexe II -Tableau 4. Les rapports entre la surface de diffusion correspondant à la solution à 15% par rapport à la surface de diffusion correspondante à la solution à 10% ($S_{15\%}/S_{10\%}$), dans la zone des plateaux de température, sont autour de 1,5. Ceci suggère qu'il existe une proportionnalité entre la surface de diffusion (ou rapport de diffusion) et la quantité déposée. Par contre, vers des températures inférieures ou supérieures aux plateaux de température, ce rapport est inférieur à 1,5.

De plus, pour des concentrations inférieures à 10% ou supérieures à 15% le rapport entre les rapports de diffusion et les concentrations des solutions déposées ne sont plus égaux (Tableau II. 3).

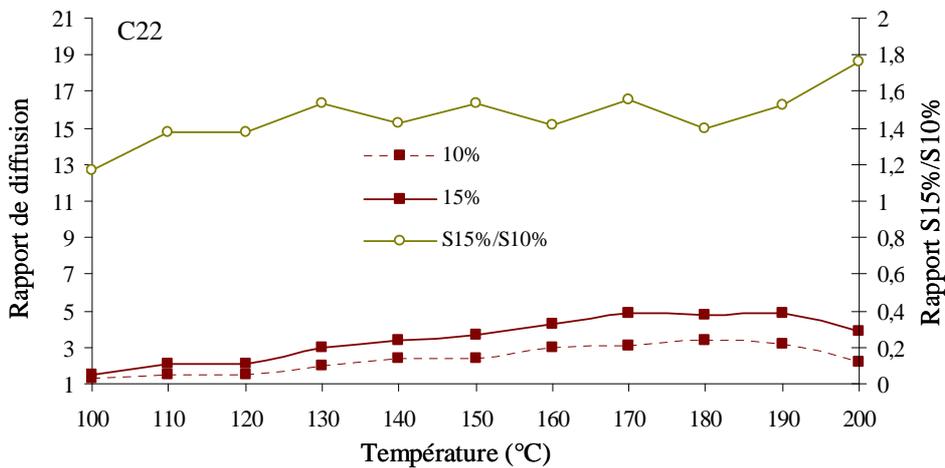
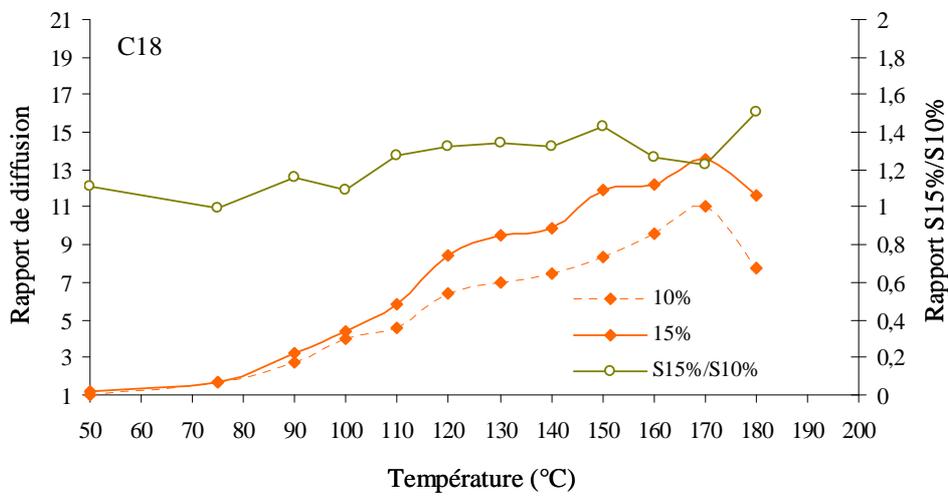
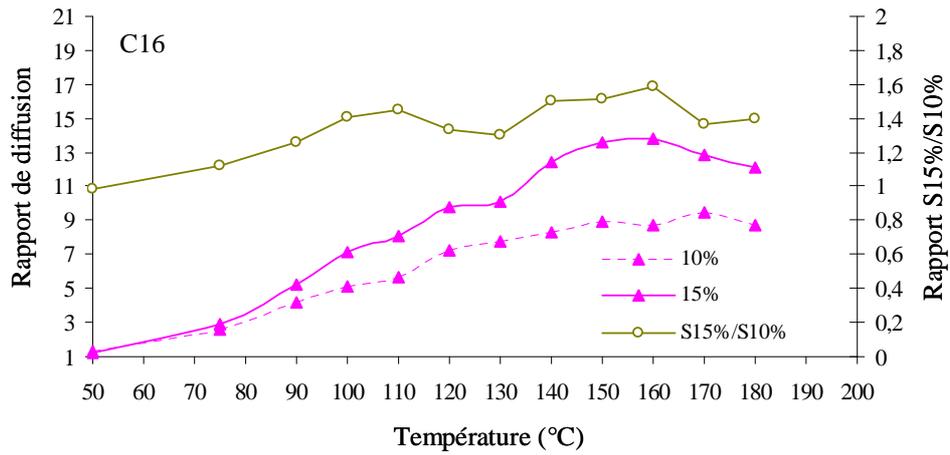


Figure II. 10. Variation du rapport de diffusion et du rapport de surfaces S15%/S10% en fonction de la nature de réactif, de la quantité déposée et de la température.

Rapport des concentrations des solutions déposées	Rapport des rapports des surfaces de diffusion		
	C16	C18	C22
100%/20% = 5	3,8	3,6	-
100%/15% = 6,66	-	-	5,2
20%/10% = 2	1,9	1,6	-
10%/5% = 2	2,8	2,7	2,9
15%/5% = 3	4,1	3,3	5,11
20%/5% = 4	5,4	4,4	-
20%/15% = 1,33	1,34	1,32	-
15%/10% = 1,5	1,5	1,31	1,52

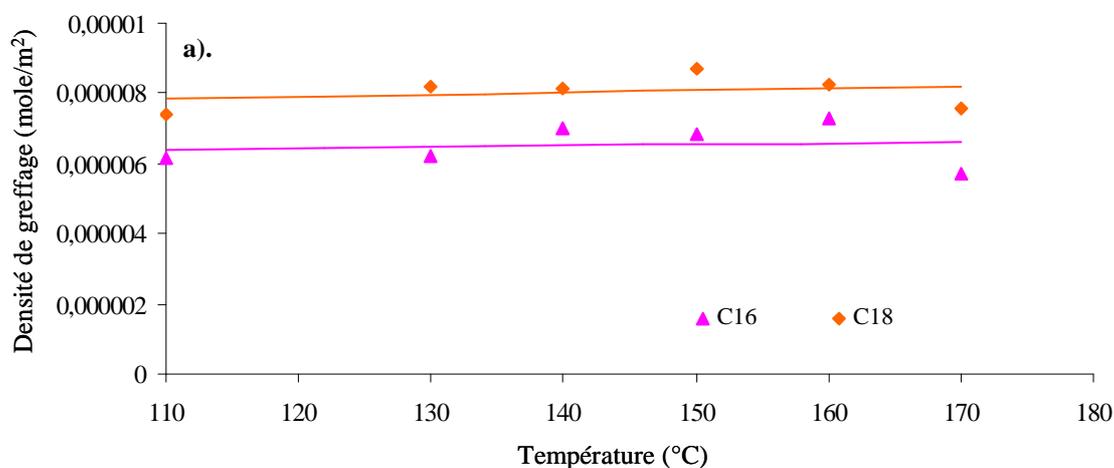
Tableau II. 3. Comparaison entre les rapports des concentrations des solutions déposées et les rapports des rapports de diffusion correspondants (calculées pour les températures : 150, 160 et 170°C pour le C16 ; 160, 170 et 180°C pour le C18 et 170, 180 et 190°C pour le C22 - la quantité déposée étant de 0,5µl) (*d'après Berlioz S., (2007)*).

II.2.9. - Mesure de la densité de greffage

Nous venons de voir que le rapport de diffusion augmentait avec la température. Ce résultat pourrait laisser penser que vers les basses températures, quand une diffusion faible est observée, le réactif aurait la possibilité de se greffer davantage.

Afin d'étudier cette hypothèse, la densité de greffage d'acide gras a été déterminée par le dosage de l'acide gras fixé de manière covalente par HPLC. Le protocole expérimental utilisé est décrit dans le chapitre "Matériels et méthodes" paragraphe V.3.1. - . La densité a été mesurée à la fois dans la zone de dépose et dans la zone de diffusion. Les conditions de traitements sont schématisées dans l'Annexe II - Tableau 6.

Les résultats, exprimés en moles de réactif greffé par mètre carré de la surface spécifique (B.E.T.) du papier, sont représentés dans la Figure II. 11.



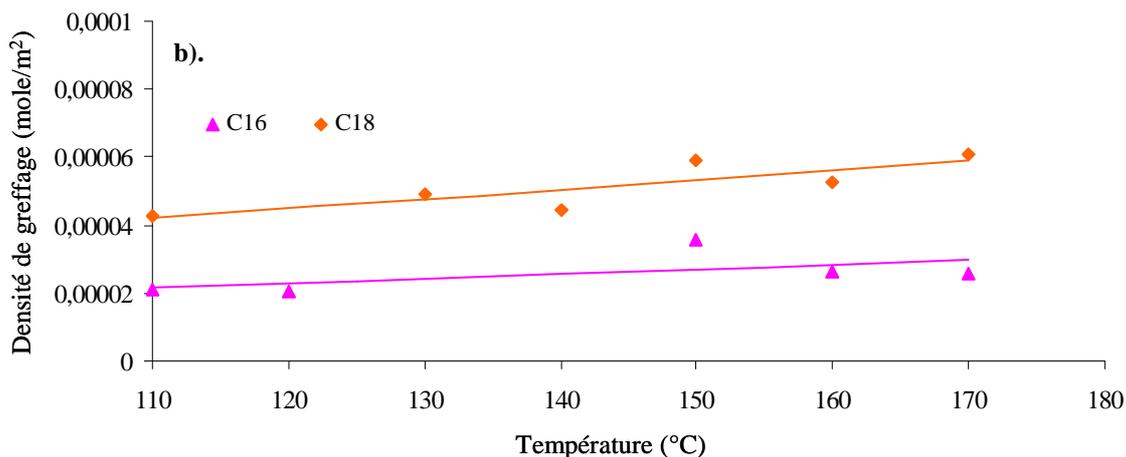


Figure II. 11. Densité de greffage dans la zone de diffusion (a) et densité de greffage dans la zone de dépose (b), du C16 et C18 en fonction de la température, pour une quantité déposée de 0,5 μ l d'une solution de concentration à 10%.

Contrairement à notre hypothèse, la densité de greffage, dans la zone de diffusion, ne dépend pas de la température mais seulement de la nature du réactif. Plus la longueur de chaîne du réactif est élevée plus la densité de greffage est importante (Tableau II. 4).

Dans la zone de dépose, une faible augmentation de la densité avec la température peut être observée. De plus, la densité est significativement plus élevée, d'un facteur 5 ou 7, selon l'acide gras greffé, par rapport à la densité mesurée dans la zone de diffusion. Ce résultat peut être interprété en considérant que, dans cette zone, en effet, nous ne trouvons pas du tout dans des conditions «normales» de chimie chromatogénique mais dans des conditions d'estérification hétérogène, le réactif jouant le rôle de solvant. Un brunissement du papier dans cette zone peut d'ailleurs être observé, ce qui laisse penser que le greffage pourrait s'accompagner d'une dégradation de la cellulose. En effet, l'acide chlorhydrique dégagé pendant la réaction pourrait s'associer aux molécules d'eau liée libérées durant la réaction et favoriser l'hydrolyse des chaînes de cellulose estérifiées ou non. Ce phénomène a été observé par *Thiebaud S., (1995)* lors de l'estérification de la sciure de bois avec des chlorures d'acides gras. Suite à cette dépolymérisation, des nouvelles zones pourraient être disponibles pour la réaction ce qui augmenterait la densité de greffage et diminuerait la résistance mécanique du papier. Afin de vérifier cette hypothèse, la résistance mécanique du papier dans la zone de dépose a été mesurée. Les résultats correspondants sont présentés dans ce chapitre au paragraphe II.2.10. -

Ces résultats mettent clairement en évidence un des avantages majeurs du test DSMT, qui permet d'étudier, dans la zone de développement, la réaction de greffage dans des conditions propres. Nous entendons par là, des conditions réactionnelles où les résultats obtenus ne sont pas faussés par la présence de phénomènes secondaires engendrés par

l'utilisation de solvants lors de la dépose du réactif. Les résultats obtenus dans la zone de dépose, où le réactif en excès conduit à l'estérification hétérogène classique de la cellulose, indiquent bien que les mécanismes en jeu sont d'une autre nature.

Le rendement de la réaction, calculé pour une solution de 10% de C16 et de C18 respectivement, dans la zone de diffusion, dépend de la température et atteint un maximum de 75% à 170°C pour le C18 et de 50% à 160°C, pour le C16 (*Berlioz et al, (2008)*).

Concentration de la solution (%)		Densité de greffage ($\mu\text{mole}/\text{m}^2$)	
		10	15
Zone de dépose	C16	30	30
	C18	50	60
Zone de diffusion	C16	6	7
	C18	8	8

Tableau II. 4. Densité de greffage en fonction de la quantité déposée.

II.2.9.1. - Calcul de la surface occupée par l'acide greffé

Un calcul simple qui permet de transformer le rapport poids d'acides gras greffés/poids du papier en molécules par mètre carré de surface spécifique (équation II.2). Des valeurs de 6 $\text{A}^{\circ 2}$ /molécule de C16 et de 3 $\text{A}^{\circ 2}$ /molécule de C18 sont obtenues.

$$S = \frac{10^{20}}{d * N_A} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- S, la surface en $\text{A}^{\circ 2}$, occupée par un acide gras sur ce type de papier,
- d, la densité de greffage (mole/m^2) spécifique à chaque réactif greffé,
- N_A , nombre d'Avogadro, $6,023 * 10^{23}$ molécules/mole.

Les valeurs obtenues sont bien inférieures à la surface qu'un acide gras pourrait occuper. En effet, dans le cas bien connu de l'assemblage extrêmement compact observé à l'intérieur des couches phospholipidiques, la surface occupée par un acide gras atteint la valeur moyenne de $\sim 35 \text{A}^{\circ 2}$ (*Yeagle P., (1987)*). La comparaison avec nos résultats laisse à penser que le réactif se greffe dans une surface supérieure à la surface spécifique du papier. Apparemment, l'utilisation de la surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. (qui utilise des gaz inertes), dans les calculs de la densité de greffage, n'est pas concluante. Il faut,

en effet, tenir compte du fait que nous greffons des espèces réactives capables de détruire des liaisons hydrogènes et donc d'augmenter la surface greffable.

De plus, si nous comparons la densité de greffage du C18 dans la zone de diffusion (Tableau II. 4) à la densité de greffage des chaînes alkyls C18 sur de la silice, qui est autour de $4 \mu\text{mole}/\text{m}^2$ selon le catalogue *Fluka*, on observe qu'il existe un facteur 2 en faveur de la densité de greffage de l'acide gras. Cette densité de $4 \mu\text{mole}/\text{m}^2$ pourrait être considérée comme la valeur maximale de greffage pour des chaînes C18 puisque la surface spécifique de la silice est stable et qu'elle ne peut pas être augmentée par des espèces chimiques comme le chlorure d'acide stéarique. Par conséquent, les densités de greffage que nous avons déterminées pour les acides gras démontrent sans ambiguïté que la réaction de greffage ne s'arrête pas à la surface spécifique du papier, mais qu'elle se développe au sein de la matrice d'une façon importante. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette notion de greffage «en profondeur» dans le chapitre III.

Afin d'éliminer ces incertitudes et pour avoir des résultats plus cohérents, nous calculerons, dans la suite de notre travail, la densité de greffage en rapportant la quantité de réactif greffé à la densité massique du papier et non à sa surface spécifique. Par ailleurs, l'utilisation de la densité massique rend plus compréhensibles nos résultats pour un papetier habitué à ce paramètre.

II.2.10. - Résistance mécanique du papier - test Zero Span

La densité de greffage dans la zone de dépose est importante, ce qui pourrait avoir pour conséquence, suite à la diminution des liaisons inter fibres, la diminution de la résistance mécanique du papier. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé la résistance à la traction du papier, selon la norme ISO 15361 : 2000 (le test Zero Span). Le papier a été traité selon les conditions décrites dans l'Annexe II - Tableau 7.

Les résultats obtenus (Tableau II. 5) mettent en évidence une diminution, dans la zone de dépose, d'un facteur 2, de la résistance mécanique du papier après le greffage.

Papier Whatman No. 2	Non greffé	Greffé C16	Greffé C18
Indice de traction à portée nulle (N.m/g)	72,9	37,2	37,2

Tableau II. 5. Résistance à la traction du papier – Zero Span.

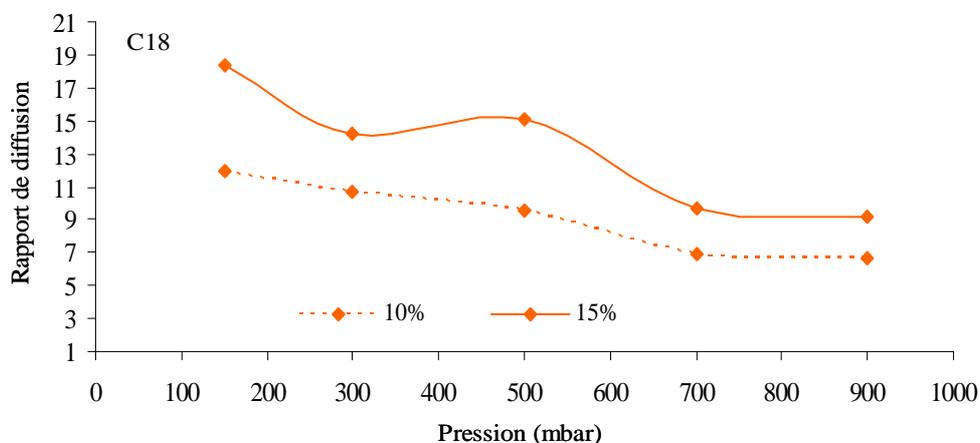
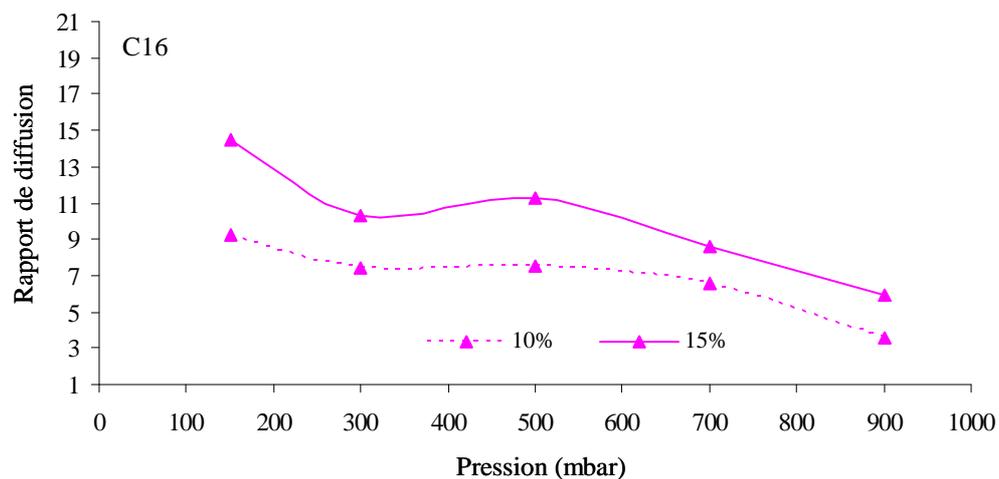
En effet, dans la zone de dépose la quantité de réactif est en excès et les conditions d'estérification ne sont plus celles de chimie chromatogénique mais celles d'une estérification en phase hétérogène classique (quand le réactif est aussi solvant). On pourrait supposer que l'acide chlorhydrique dégagé pendant la réaction, s'associe aux molécules d'eau liées, libérées et favorise l'hydrolyse des chaînes de cellulose estérifiées ou non. Suite

à ce phénomène, la cellulose se dégrade et le papier perd une partie de ses propriétés mécaniques. Toutefois, cette perte pourrait être limitée par le contrôle de la quantité de réactif déposé.

Nous n'avons pas mesuré la résistance mécanique dans la zone de diffusion étant donné que des travaux antérieurs, réalisés au cours du programme Phycello, avaient déjà montré que le greffage n'affectait pas significativement la résistance mécanique du papier.

II.2.11. - Influence de la pression sur la réaction de greffage

Conformément aux résultats présentés sur la Figure II. 12, le rapport de diffusion dépend de la pression à laquelle se réalise la réaction de greffage. Lorsqu'on trace l'évolution du rapport de diffusion en fonction de la pression, on observe une augmentation importante qui va de paire avec la diminution de la pression. Celle-ci est d'un facteur 2,6 pour le C16, de 1,9 pour le C18 et de 2,8 pour le C22 pour une réduction de pression de 1000 mbar à 150 mbar. Les conditions de la réaction se trouvent dans l'annexe II - Tableau 5.



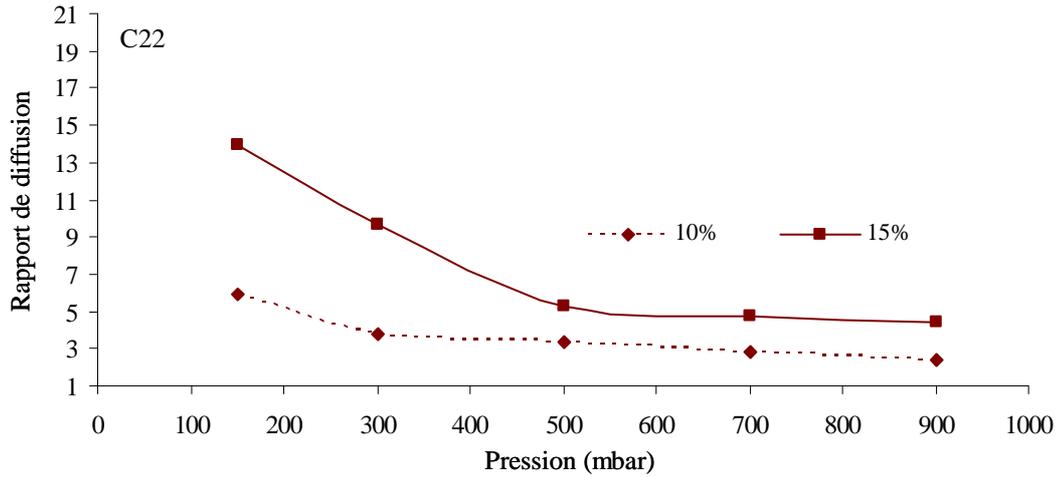


Figure II. 12. Evolution du rapport de diffusion en fonction de la pression et de la nature de réactif, pour une température de 100°C pour le C16, de 140°C pour le C18 et de 150°C pour le C22.

Le même effet de la pression s’observe si nous représentons le rapport de diffusion en fonction de la température, pour une pression de 150 mbar et de 1000 mbar (Figure II. 13).

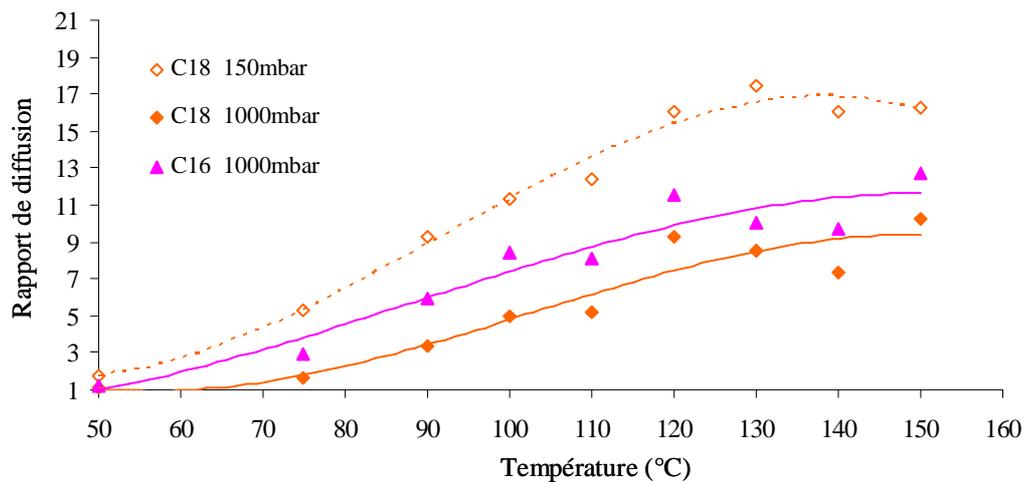


Figure II. 13. Evolution du rapport de diffusion en fonction de la température, pour deux pressions (150 et 1000 mbar) et pour deux réactifs (C16 et C18).

Une explication de ces résultats pourrait être donnée par la formule de Dalton selon laquelle, quand un liquide se vaporise dans l’atmosphère, la vitesse d’évaporation est:

$$v = \frac{A * S}{P_{am}} * (P^0 - P) \quad (\text{II.3})$$

Où,

- v est la vitesse d’évaporation (g/m^2)

- P^0 est la tension d'équilibre (tension maximum de la vapeur à la température considérée), en Pa
- P_{est} est la tension actuelle de la vapeur (pression partielle et locale de la vapeur de liquide répandue dans l'atmosphère), en Pa
- P_{atm} est la pression atmosphérique, exprimée en Pa
- S est l'étendue de la surface libre du liquide (m^2)
- A est un coefficient dépendant entre autres de l'état d'agitation de l'atmosphère. Le brassage de l'atmosphère (illimitée ou non) amène au contact de la surface évaporante des portions non saturées. Au contraire, si l'atmosphère est calme, la vapeur formée au voisinage de la surface d'évaporation va diffuser sur une période beaucoup plus longue. (*Curé P., (1941)*).

Le taux d'évaporation est beaucoup plus élevé si la pression est faible, d'où l'amélioration de la diffusion et donc l'augmentation des rapports de diffusion.

La diminution de la pression, dans le cas du C18, permet d'augmenter le coefficient de diffusion de transfert de gaz en facilitant son évaporation et donc d'améliorer sa diffusion. Une pression de 150 mbar conduit pour le C18 à des rapports de diffusion supérieurs à ceux obtenus lors de la diffusion du C16 à 1000 mbar.

Les effets conjugués de la pression et de la température engendrent une augmentation notable du rapport de diffusion. Deux cas de figure sont à examiner: celui des basses températures et celui des hautes températures.

- Vers les basses températures, la diminution de la pression est bénéfique pour la réaction. Elle permet en effet de minimiser la dégradation du réactif par hydrolyse par l'eau présente dans le papier. Une pression plus basse conduisant à une vitesse d'évaporation de l'eau plus importante. D'autre part, elle permet d'augmenter la vitesse d'évaporation du réactif en facilitant sa diffusion.

- Vers les hautes températures il n'y a plus d'eau qui pourrait provoquer la dégradation du réactif mais, par contre, la proportion de réactif présent à l'état gaz devient plus importante.

L'équation de Clausius – Clapeyron relie la tension de vapeur à la température :

$$P^0 = P_{atm} * \exp\left(\frac{\Delta H_{vap}}{R} * \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (II.4)$$

Avec :

- T_{eb} est la température d'ébullition du réactif à pression atmosphérique, exprimée en °K

- T la température de travail, exprimée en °K
- P^0 la tension de vapeur du réactif à la température T, exprimée en Pa
- P_{atm} pression atmosphérique, exprimée en Pa
- ΔH représente l'enthalpie de vaporisation du réactif en J/mole
- R est la constante des gaz parfaits en J/mole/°K.

L'équation des gaz parfaits relie la quantité (concentration) de réactif à la tension de vapeur :

$$C_0 = \frac{P^0}{RT} \quad (\text{II.5})$$

En combinant ces deux équations, il vient:

$$C_0 = \frac{1}{RT} * \exp\left(\frac{\Delta H_{vap}}{R} * \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (\text{II.6})$$

L'enthalpie de vaporisation est positive. La concentration de réactif à l'état gazeux est fonction de sa température d'ébullition et, est d'autant plus importante que la température d'ébullition du réactif est faible et que la température T est élevée. De ce fait, la dépression n'est pas souhaitable à température élevée, parce qu'elle va alors contribuer à l'augmentation de la vitesse d'évaporation et donc à l'augmentation de la vitesse de diffusion par rapport à la vitesse de réaction. La conséquence pratique sera la perte importante de réactif par évaporation.

II.2.12. - Interprétation des rapports de diffusion

L'équation (II.4), de Clausius – Clapeyron, suggère que la diffusion peut augmenter quand le réactif a un point d'ébullition faible ou quand la température de la réaction augmente (Figure II. 9). Si on considère que le réactif a un point d'ébullition, à pression atmosphérique, supérieur à la température de travail, il va posséder d'après l'équation (II.6), même à une température inférieure à la température d'ébullition, une certaine fraction gazeuse qui va lui permettre, sous la différence de la concentration, de diffuser radialement.

Il a été observé que, selon le réactif, pour une même quantité de réactif déposé, les rapports de diffusion sont différents mais la quantité greffée est la même. Des réactifs différents conduisent donc à des densités de greffage différentes. Pour un même réactif, les rapports de diffusion sont égaux aux rapports des concentrations des solutions déposées, pour des concentrations comprises entre 10% et 15%. Ce résultat indique que la densité de greffage est une constante au niveau de la zone de dépose pour un acide gras donné. Notons

que par suite de la présence de réactions secondaires, l'égalité entre le rapport des concentrations et le rapport de diffusion n'est observée expérimentalement qu'au niveau des plateaux de température et pour une gamme de concentration restreinte.

A basse température, la diffusion est quasi inexistante, surtout dans le cas du C22. Ensuite, avec l'augmentation de la température, les rapports de diffusion deviennent de plus en plus importants, pour diminuer vers les hautes températures. Ces résultats ont été expliqués en tenant compte des deux phénomènes : l'hydrolyse et l'évaporation du réactif. Quand la température est basse, la diffusion est lente, le temps de la réaction est long et donc l'exposition du réactif à l'eau présente dans le papier est aussi longue, ce qui conduit à la dégradation d'une partie importante du réactif. Vers les hautes températures, un autre phénomène intervient, l'évaporation. La température très élevée entraîne l'évaporation d'une quantité plus importante de réactif. La vitesse de diffusion devient plus importante que la vitesse de la réaction, ce qui entraîne une perte du réactif. Les rapports de diffusion maximaux correspondant aux températures optimales, spécifiques à chaque réactif, sont, ainsi, un compromis entre la diffusion du réactif, sa réactivité et les deux phénomènes secondaires, d'hydrolyse et d'évaporation. Ces phénomènes ont été analysés et modélisés dans le cadre de la thèse de *Berlioz S.*, (2007).

Des tests qualitatifs réalisés par *Berlioz et al.*, (2008) ont mis en évidence le fait que le réactif diffuse principalement à la surface du papier en s'adsorbant sur le papier lors de sa migration et que la diffusion se produit également, mais dans une moindre mesure, dans l'épaisseur du papier.

II.2.13. - Conclusion

En chimie conventionnelle, la réaction entre un réactif et un substrat solide ne peut intervenir que si le réactif est en contact intime avec le substrat. Pour ceci un milieu approprié est nécessaire afin d'amener le réactif en contact étroit avec la surface du substrat. Ce milieu est un solvant liquide quand le réactif est un liquide ou un gaz contenu dans une enceinte quand le réactif est un gaz. Du point de vue industriel, ces types de conditions présentent des limites à cause de leur coût, de leurs difficultés de mise en oeuvre ou encore par suite des contraintes provenant des réglementations de sécurité. Dans ce contexte, la chimie chromatogénique, apparaît comme une solution très efficace. Le phénomène de diffusion basé sur le contrôle de l'équilibre liquide/vapeur offre, en effet, la possibilité d'obtenir des traitements macroscopiques et uniformes, malgré l'application hétérogène du réactif.

A l'issue de cette étude, quelques conclusions pourraient être retirées :

– l'élaboration du test DSMT a permis de mieux comprendre les caractéristiques de la chimie chromatogénique et de modéliser la réaction d'estérification du papier (*Berlioz S., (2007)*). Ce modèle est un outil d'étude, permettant de préconiser les meilleures conditions de greffage en fonction du réactif utilisé.

– le contrôle des conditions de la réaction, et spécialement de la température, permet d'obtenir des rendements de greffage particulièrement intéressants. Une optimisation de la manière de déposer les réactifs de façon à minimiser les pertes, pourrait conduire à des résultats quantitatifs encore plus intéressants. Comme mentionné auparavant, la température optimale et le rapport de diffusion maximal, sont un compromis entre le phénomène de diffusion, la réactivité du réactif et la perte par l'hydrolyse et l'évaporation.

– la densité de greffage dans la zone de diffusion est constante, dans la gamme de températures et de concentrations investiguées, dépendant seulement de la longueur de chaîne du réactif. De manière surprenante et pour des raisons encore mal comprises, l'utilisation des réactifs ayant les chaînes les plus longues conduit aux densités les plus élevées. Ce résultat est notamment contraire aux résultats obtenus par des techniques d'estérification classique.

– dans la zone de dépôt où le réactif est en excès, un sur-greffage et une diminution de la résistance du papier ont été observés. Ici, les conditions de greffage ne sont plus celles de chimie chromatogénique mais d'estérification hétérogène et même de dégradation, la densité étant fonction de la température et de la longueur de chaîne du réactif.

– le réactif le plus volatil (le C16) donne les rapports de diffusion les plus élevés mais les densités de greffages les plus faibles.

– le greffage ne se réalise pas qu'au niveau de la surface spécifique mais également en profondeur grâce probablement à la destruction des liaisons hydrogènes secondaires.

III. - Influence de la composition du papier sur le greffage moléculaire d'acides gras

Les papiers utilisés dans le secteur de l'emballage, sont généralement plus complexes que le simple modèle employé dans le chapitre précédent. Ces papiers présentent une gamme ample par la variété des compositions fibreuses ou celle des traitements appliqués (superficiels ou en masse). Par exemple, les fibres de résineux confèrent de la résistance mécanique alors que le raffinage diminue la porosité et facilite les liaisons inter fibres. Par l'incorporation de charges minérales (CaCO_3 , TiO_2 , le kaolin, ...) on peut améliorer l'opacité, l'état de surface et dans certains cas, la blancheur. La solidité du papier peut être améliorée par l'ajout des adjuvants qui ont la capacité d'augmenter les forces de liaison entre les fibres. A titre d'exemple, l'amidon cationique, ajouté dans la masse, favorise la création de liaisons additionnelles hydrogènes et ioniques qui améliorent les caractéristiques mécaniques du papier (*Marlin N., (2002)*).

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'évaluer premièrement l'impact de la nature des fibres cellulosiques, de leur degré de raffinage, de la présence d'amidon ou de charges minérales sur le greffage moléculaire d'acides gras par chimie chromatogénique. Dans un deuxième temps, les propriétés barrière apportées aux papiers par le greffage seront évaluées.

Plusieurs types de papiers "modèle" dont les caractéristiques sont données dans le Tableau V. 1., chapitre Matériels et méthodes, seront utilisés. Ces papiers ont des compositions différentes : papier fabriqué à partir de pâte kraft blanchie de fibres de résineux à 33°SR, papier fabriqué à partir de pâte kraft blanchie de fibres de feuillus à 27°SR, papier fabriqué à partir de pâte kraft blanchie de fibres de résineux raffinées à 47°SR, ou pâte kraft blanchie de fibres de feuillus à 45°SR, des papiers fabriqués à partir de mélange de pâtes : 20% pâte kraft résineux blanchie, 60% pâte thermomécanique et 20% pâte désencrée, amidonnés ou non, qui contiennent du CaCO_3 ou non.

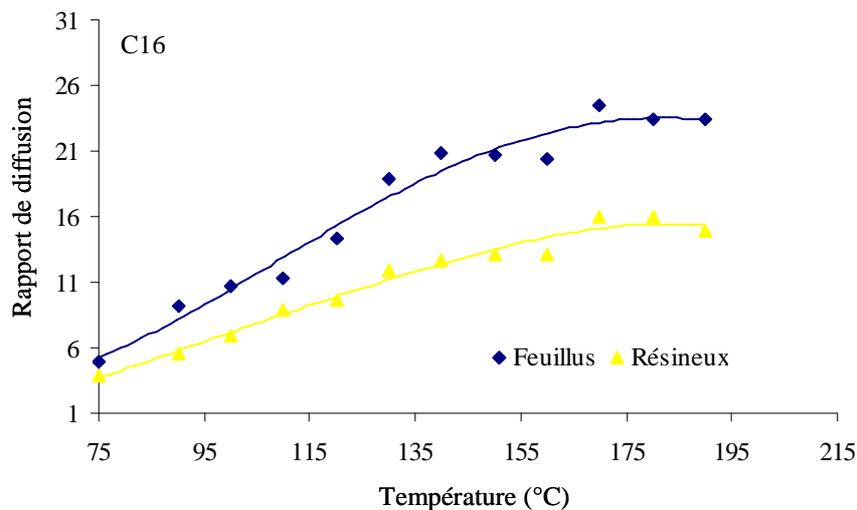
Afin d'évaluer l'impact de la composition de ces papiers sur le greffage, nous utiliserons le test DSMT (conditions de greffage données dans l'Annexe III-Tableau 8.) et le dosage, par HPLC, des acides gras greffés (protocole de dosage décrit dans le paragraphe V.3.1. -). L'efficacité du greffage en termes de propriétés barrière sera estimée par des mesures d'absorption d'eau, de résistance aux graisses, de l'aptitude à l'écriture avec des encres aqueuses et des mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau posée.

III.1. - Influence de la nature des fibres cellulosiques et du raffinage

III.1.1. - Influence de la nature des fibres cellulosiques sur l'évolution du rapport de diffusion

Les papiers utilisés sont fabriqués à partir de pâtes kraft blanchies de fibres de feuillus à 27°SR, (dénommés Feuillus) et de pâtes kraft blanchies de fibres de résineux à 33°SR, (dénommés Résineux).

L'évolution des rapports de diffusion en fonction de la température, du type de papier, de la quantité de réactif déposé et de la nature du réactif a été analysée afin d'estimer l'impact de la nature des fibres sur le greffage d'acides gras. Nous rappelons que les rapports de diffusion évoluent de la même façon avec la température, que la concentration de la solution déposée soit à 10 ou à 15%. Pour cette raison, dans la Figure III. 1 nous présentons uniquement l'évolution des rapports de diffusion pour la solution de dépose à 15%. Cependant, nous discuterons des résultats obtenus pour les deux solutions de dépose (à 10 et à 15%).



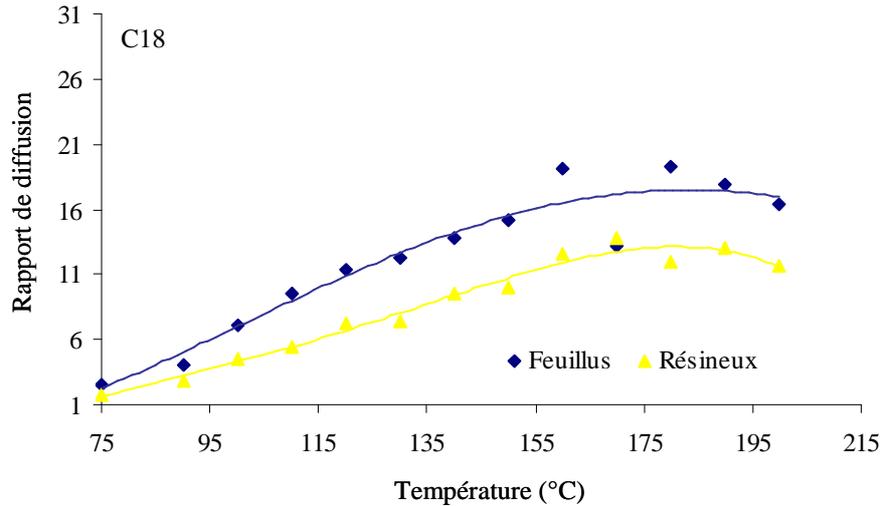


Figure III. 1. Rapports de diffusion du C16 et C18, dans des papiers Feuillus et Résineux.

Les résultats obtenus mettent en évidence la dépendance des rapports de diffusion de la température, de la nature du réactif, de la quantité de réactif déposé ainsi que de la nature de fibres cellulosiques composant les papiers. Ces résultats sont détaillés ci-dessous.

- ***Influence de la température***

Les rapports de diffusion augmentent jusqu'à la température optimale (150-160°C pour le C16 et 160-170°C pour le C18), pour rester ensuite constants au niveau du plateau de température, spécifique à chaque réactif. Pour des températures supérieures à ces plateaux, les rapports de diffusion diminuent légèrement. Cette diminution, observée aussi dans le cas du papier Whatman No. 2, greffé avec des acides gras, (*Berlioz S. (2007)*), est attribuée au phénomène d'évaporation. En effet, la température étant élevée, la vitesse d'évaporation est supérieure à la vitesse de réaction et le réactif s'évapore au lieu de se greffer.

- ***Influence de la nature de réactif***

Le Tableau III. 1 présente les rapports entre les rapports de diffusion correspondants au C16 par rapport à ceux correspondants au C18, en fonction de la quantité de réactif déposée et du type de papier. Il montre qu'indépendamment du type de papier ou de la quantité des réactifs déposés, ces rapports sont d'environ 1,5, suggérant donc une meilleure diffusion du C16 par rapport au C18.

L'explication de ces résultats a été donnée dans le chapitre précédent (paragraphe II.2.12. -), par l'équation de Clausius – Clapeyron, qui permet de justifier la facilité à se vaporiser et donc à diffuser, du réactif qui possède la température d'ébullition la plus faible, donc le chlorure d'acide palmitique ($T_{eb}=323,5\text{ °C}$) par rapport au composé plus lourd, le chlorure d'acide stéarique ($T_{eb}=347,5\text{ °C}$).

Type de papier	Feuillus		Résineux	
Concentration de la solution (%)	10	15	10	15
Rapport R_{C16}/R_{C18}	1,4	1,5	1,4	1,5

Tableau III. 1. Rapports entre les rapports de diffusion du C16 par rapport aux rapports de diffusion du C18, en fonction de la nature des fibres et de la quantité de réactif déposé.

- ***Influence de la quantité de réactif déposé***

Le Tableau III. 2 regroupe la moyenne des rapports entre les rapports de diffusion correspondants aux deux solutions de dépose (à 10 et 15%).

Chlorure d'acide gras	C16		C18	
Type de papier	Feuillus	Résineux	Feuillus	Résineux
Rapport $R_{15\%}/R_{10\%}$	1,4	1,5	1,4	1,5

Tableau III. 2. Moyenne des rapports entre les rapports de diffusion correspondants aux solutions de dépose à 15 et 10%. Cette moyenne a été effectuée sur l'ensemble des rapports obtenus au niveau des plateaux de température (150-180°C pour le C16 et 160°C-190°C pour le C18). Ici, elle est présentée en fonction de la nature du réactif et du type de papier.

Les rapports obtenus ne dépendent pas de la nature du réactif ou du type de papier mais de la quantité de réactif déposé. Ils sont approximativement égaux au rapport des quantités des réactifs déposés, autrement dit, au rapport des concentrations des solutions déposées (qui dans ce cas est égal à 1,5).

On rappelle que cette égalité est valable uniquement dans l'intervalle de concentration 10- 15% et au niveau des plateaux de température. Elle disparaît quand les concentrations sont inférieures à 10% ou supérieures à 15%, ou quand les rapports sont calculés à des températures supérieures ou inférieures aux plateaux de température (paragraphe II.2.8. -). En effet, comme il a été déjà démontré lors de la modélisation du greffage des acides gras sur le papier Whatman No. 2 (*Berlioz S., (2007)*), en dehors de ces plateaux des phénomènes parasites interviennent et détruisent le réactif (le phénomène d'hydrolyse vers les basses températures et d'évaporation vers les hautes températures).

- ***Influence de la nature des fibres cellulosiques***

Les rapports entre les rapports de diffusion des deux types de papiers (Feuillus versus Résineux) calculés en fonction de la nature du réactif et de la quantité de réactif déposé, sont regroupés le Tableau III. 3. Les valeurs de ces rapports mettent en évidence une diffusion des réactifs nettement supérieure dans les papiers Feuillus par rapport aux papiers Résineux (d'un facteur 1,5 ou 1,7).

Chlorure d'acide gras	C16		C18	
	10	15	10	15
Rapport $R_{\text{Feuillus}}/R_{\text{Résineux}}$	1,7	1,5	1,7	1,5

Tableau III. 3. Rapports entre les rapports de diffusions des papiers Feuillus et des papiers Résineux en fonction du type de réactif et de la concentration de la solution déposée.

L'étude réalisée dans le chapitre précédent, a montré qu'à des rapports de diffusion importants correspondaient des densités de greffage faibles. Cette observation pourrait expliquer nos derniers résultats (rapports de diffusion dans les papiers Résineux, inférieurs aux rapports de diffusion des papiers Feuillus - Tableau III. 3) par le fait que les fibres de résineux pourraient être plus accessibles aux réactifs de greffage que les fibres de feuillus. Il est tentant ainsi de penser que les fibres de résineux seraient moins cristallines et présenteraient de ce fait, plus de sites greffables que les fibres de feuillus.

Afin d'étayer cette hypothèse, il nous a semblé intéressant de faire appel à des études existantes dans la littérature, sur la cristallinité des fibres de feuillus et de résineux et sur le comportement des hémicelluloses lors de la cuisson Kraft. Ainsi, d'après certains auteurs (*Liitia T. et al., (2003), Akerholm M. et al., (2004)*) la cellulose des fibres de résineux est plus cristalline que la cellulose des fibres de feuillus, mais comme nous l'avons discuté dans l'étude bibliographique, des agrégats cristallins de xylanes sont susceptibles de s'adsorber irréversiblement, lors de la cuisson kraft, sur les fibres de feuillus. Cette agrégation pourrait donc augmenter leur cristallinité. Par rapport aux fibres de feuillus, les fibres de résineux présentent moins de xylanes en surface mais plus de glucomannanes. La quantité de glucomannanes est 3 fois inférieure à celle de xylanes adsorbés sur les fibres de feuillus (*Dahlman O. et al, (2003)*) et leur présence ne modifie pas la structure initiale des fibres, après la cuisson kraft et le séchage (*Chevalier V., (2008)*).

Au vu de ces études, il se peut donc que les fibres de feuillus soient plus cristallines et donc moins greffables que les fibres de résineux, ce qui expliquerait les résultats obtenus.

Afin d'étudier cette hypothèse, les quantités d'acides gras greffés ont été déterminées par dosage par HPLC. Les résultats obtenus seront commentés dans le paragraphe III.1.3. -

III.1.2. - Influence du raffinage des fibres cellulosiques sur l'évolution du rapport de diffusion

En plus des papiers de feuillus et de résineux précédemment utilisés, deux autres types ont été employés. La composition fibreuse de ces derniers (nommés, "Feuillus raffinés" et "Résineux raffinés") est identique à celle des papiers Feuillus et Résineux. Ils se différencient par le degré de raffinage (47°SR pour les pâtes de résineux raffinées et 45°SR pour celles de feuillus raffinées).

La Figure III. 2 présente une analyse comparative des fibres de résineux et de feuillus, raffinées et non raffinées, et illustre le phénomène de fibrillation.

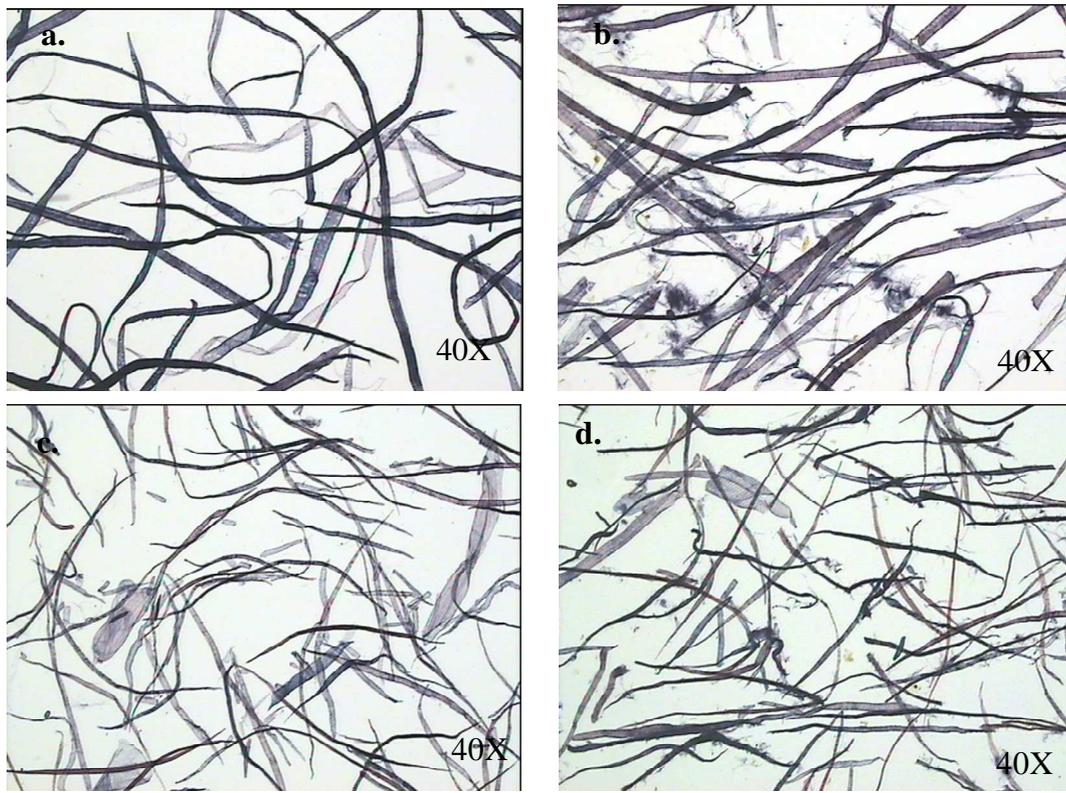


Figure III. 2. Fibres de résineux - a. non raffinées (33 °SR) et b. raffinées (47 °SR) et fibres de feuillus – c. non raffinées (27 °SR) et d. raffinées (45 °SR), (images CTP).

Comme précédemment, nous faisons appel à l'évolution des rapports de diffusion en fonction de la température, de la quantité de réactif déposé, de la nature du réactif, de la nature des fibres et du raffinage, afin d'identifier toute influence de ces paramètres sur le greffage des papiers.

La Figure III. 3 présente cette évolution, pour une solution de dépôt à 10%.

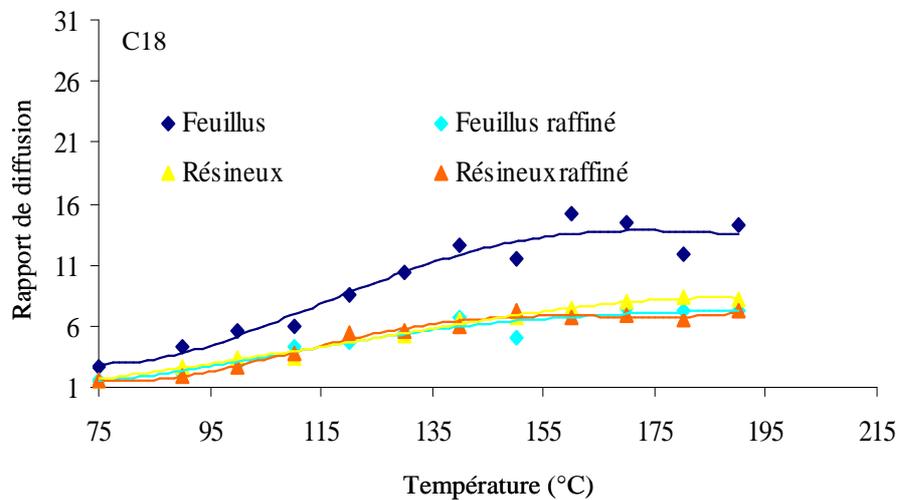
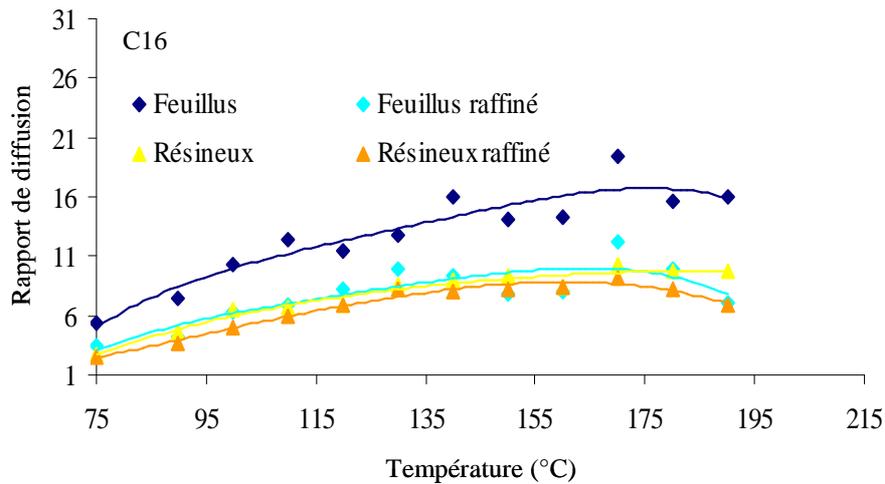


Figure III. 3. Rapports de diffusion du C16 et du C18, dans les papiers composés de fibres de feuillus raffinées ou non raffinées et de fibres de résineux raffinées ou non raffinées.

Comme observé auparavant, les rapports de diffusion dépendent de la température, de la quantité de réactif déposé, de la nature du réactif et de la nature des fibres cellulosiques. Une dépendance de leur degré de raffinage est également observée.

Dans ce paragraphe, nous nous limitons uniquement à l'analyse de l'influence du raffinage sur l'évolution des rapports de diffusion, l'influence des autres paramètres ayant déjà été discutée dans le paragraphe précédent (III.1.1. -).

Nos résultats indiquent que les rapports de diffusion diminuent avec le raffinage. La diminution étant significative quand les papiers sont fabriqués à partir de pâtes de fibres de feuillus, mais très faible quand les papiers sont fabriqués à partir de pâtes de fibres de résineux (Figure III. 3). Des rapports autour de 2 s'obtiennent dans le cas des papiers Feuillus versus Feuillus raffiné et de seulement 1,1-1,2 dans le cas de papiers Résineux versus Résineux raffiné (Tableau III. 4).

Rapport de diffusion	C16		C18	
	10%	15%	10%	15%
$R_{\text{Feuillus}}/R_{\text{Feuillus raffiné}}$	1,7	1,7	1,9	1,8
$R_{\text{Résineux}}/R_{\text{Résineux raffiné}}$	1,2	1,2	1,1	1,2

Tableau III. 4. Rapports (en moyenne) entre les rapports de diffusion (pour la gamme de température 75-200°C) des papiers fabriqués à partir de fibres de feuillus raffinées ou non raffinées par rapport aux rapports de diffusion des papiers fabriqués à partir de fibres de résineux raffinées ou non raffinées, en fonction du type de réactif et de la concentration de la solution déposée.

Il pourrait exister plusieurs manières d'expliquer la diminution des rapports de diffusion correspondants aux papiers fabriqués à partir de fibres raffinées par rapport aux papiers fabriqués à partir de fibres non raffinées, ainsi que la diminution des rapports de diffusion correspondants aux papiers Résineux par rapport aux papier Feuillus :

- un greffage important de réactif traduit par une densité de greffage plus élevée,
- une perte de réactif par hydrolyse, due à la présence de l'eau libre en quantité plus importante dans les papiers,
- une perte de réactif par évaporation, due à sa faible affinité pour le substrat.

Les résultats présentés ci-après vont maintenant chercher à valider ou à invalider ces différentes hypothèses.

III.1.3. - Mesure de la densité de greffage et de l'humidité des papiers

III.1.3.1. - Calcul de la densité de greffage

Les quatre types de papiers ont été greffés (conditions de greffage schématisées dans l'Annexe III -Tableau 9) et ensuite ont été soumis à l'hydrolyse alcaline. Les quantités d'acides gras greffés dans la zone de diffusion ont été déterminées par dosage par HPLC. Après le dosage nous avons calculé la densité de greffage.

La formule de calcul de la densité de greffage, utilisée dans le chapitre précédent s'est avérée peu fiable (dû au fait qu'elle prenait en compte la surface spécifique du papier qui apparemment ne reproduisait pas toute la surface greffée). Afin d'éliminer cet inconvénient, la densité de greffage a été déterminée (Tableau III. 5) en rapportant la quantité d'acide gras greffé à la densité massique du papier (équation (III.1)).

$$d = \frac{V * \rho_r}{m} * \rho_{mp} * 10^6 \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- d , la densité de greffage en ($\mu\text{mole}/\text{cm}^3$),
- V , le volume en (ml) de réactif greffé,
- ρ_r , la densité du réactif en (g/ml),
- M_r , la masse molaire du réactif en (g/mole),
- m , la masse du papier greffé, en (g),
- ρ_{mp} , la densité massique du papier en (g/cm^3).

Les densités de greffage déterminées sont groupées dans le Tableau III. 5.

Type de papier	Feuillus		Feuillus raffiné		Résineux		Résineux raffiné	
Densité de greffage ($\mu\text{mole}/\text{cm}^3$)	C16	C18	C16	C18	C16	C18	C16	C18
	0,7	1,1	0,8	1,3	0,6	0,7	0,6	1,0

Tableau III. 5. Densité de greffage en fonction de la nature des fibres, du degré de raffinage et du type de réactif greffé.

Comme le montrent les résultats présentés dans le Tableau III. 5, la densité de greffage dépend principalement de la longueur de la chaîne du réactif et très peu de la nature des fibres ou du raffinage. Les différences de densité de greffage entre les quatre types de papiers ne sont pas significatives et ne permettent pas d'expliquer la diminution des rapports de diffusion, observée dans le cas des papiers Résineux par rapport aux papiers Feuillus. Elles ne permettent pas non plus de les expliquer dans le cas des papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres raffinées par rapport aux papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres non raffinées. L'augmentation de la densité de greffage en fonction de la longueur de la chaîne du réactif reste elle en cohérence avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent.

Au vu de ces résultats, nous ne pouvons pas attribuer, comme nous en avons émis l'hypothèse précédemment, la diminution des rapports de diffusion, en fonction de la nature des fibres ou du degré de raffinage, à une augmentation de la densité de greffage. Les seules façons maintenant de rendre compte de cette diminution pourraient être soit via la perte du réactif par l'évaporation due à sa faible affinité pour le substrat soit par l'hydrolyse du réactif par l'eau réactive présente dans la zone de dépose (on considère en effet que l'hydrolyse dans la zone de développement est négligeable).

Pour vérifier cette dernière hypothèse, la quantité d'eau existante dans la zone de dépose du chaque type de papier a été déterminée à partir de l'humidité des papiers, et ensuite elle a été comparée à la quantité de réactif déposé.

III.1.3.2. - Humidité des papiers

Les humidités des quatre types de papiers, déterminées après différents traitements de conditionnement ou de préchauffage, sont regroupées dans le Tableau III. 6. Les résultats obtenus montrent que la quantité d'eau présente dans le papier dépend de ceux-ci et de la nature des fibres cellulosiques. Les papiers fabriqués à partir de fibres raffinées, indépendamment du traitement de conditionnement ou de préchauffage subit, restent plus humides que les papiers fabriqués à partir de fibres non raffinées.

Conditionnement papier	Humidité papier (%)			
	Feuillus	Feuillus raffiné	Résineux	Résineux raffiné
Conditionné à 23°C/50%HR	7,46	8,40	7,37	7,99
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 30°C	6,30	6,54	6,19	6,49
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 50°C	5,91	5,53	5,82	6,38
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 70°C	3,97	4,43	5,41	5,66

Tableau III. 6. Humidité des papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres de feuillus et de feuillus raffiné, de résineux et de résineux raffiné (données, fournies par le Centre Technique du Papier).

Ces résultats permettent de calculer la concentration molaire de l'eau existante dans la zone de dépose, (Annexe III-Tableau 12). Connaissant la concentration molaire du réactif déposé, (Annexe III-Tableau 13) il est simple de calculer le rapport molaire entre le réactif et l'eau. Les résultats obtenus (Tableau III. 7), mettent en évidence que la quantité d'eau est toujours largement supérieure à la quantité de réactif déposé et cela indépendamment de traitements de conditionnement subits par les papiers. Il est intéressant de souligner que, malgré la présence de l'eau en excès, le réactif diffuse et se greffe. Ceci laisse penser que l'eau présente est soit sous forme liée, donc non disponible chimiquement, soit se trouve dans des zones non concernées par la réaction de greffage (à l'intérieur des fibres et non à l'extérieur).

Néanmoins, étant donné que les concentrations en l'eau sont très similaires pour ces différents types de papiers, il semble difficile d'utiliser cet argument pour justifier les différences des rapports de diffusion observées.

C16		Rapport des concentrations molaires eau / réactif déposé							
		Feuillus		Feuillus raffiné		Résineux		Résineux raffiné	
Concentration solution déposée (%)		10	15	10	15	10	15	10	15
Conditionnement papier									
Conditionné à 23°C/50%HR		33	22	43	29	39	26	41	27
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 30°C		28	19	34	22	33	22	33	22
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 50°C		26	17	28	19	31	21	33	22
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 70°C		18	12	23	15	29	19	29	19

C18		Rapport des concentrations molaires eau / réactif déposé							
		Feuillus		Feuillus raffiné		Résineux		Résineux raffiné	
Concentration solution déposée (%)		10	15	10	15	10	15	10	15
Conditionnement papier									
Conditionné à 23°C/50%HR		37	15	48	21	43	19	46	21
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 30°C		31	13	37	17	36	16	37	17
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 50°C		29	12	32	14	34	15	36	17
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 70°C		19	8	25	11	32	14	32	15

Tableau III. 7. Rapports entre la quantité d'eau existante dans la zone de dépose et la quantité de réactif déposé, en fonction du type de réactif (C16 ou C18), du conditionnement des papiers, de la concentration de la solution déposée et du type de papier.

Si l'on exclue l'hypothèse de l'augmentation de la densité de greffage ou celle de la perte de réactif par hydrolyse, la seule explication résiduelle possible ne peut être que la différence d'affinité des réactifs pour les substrats. L'analyse expérimentale de ce phénomène sortirait du cadre de cette thèse et nous nous contenterons de n'en donner ici qu'un bref approche théorique.

III.1.3.3. - Adsorption du réactif sur le papier

Le réactif, déposé sur le substrat à l'état liquide, atteint rapidement, son équilibre liquide - vapeur, caractérisé par sa tension de vapeur et, dans cet état, il peut soit diffuser, soit s'adsorber sur les fibres.

Pour cette dernière hypothèse, la réaction est la suivante :



Où : A représente le réactif à l'état vapeur et S, le substrat cellulosique.

La constante d'adsorption de la réaction est définie par :

$$K_{ads} = [AS] / ([A]*[S]) \approx 1/P_A \quad (III.2)$$

Avec :

- P_A la pression partielle du réactif considéré
- et K_{ads} la constante d'adsorption.

Pour le système à l'équilibre l'énergie libre, ΔG , s'écrit :

$$\Delta G = -R*T*\ln K_{ads} = \Delta H_{ads} - T*\Delta S_{ads} = 0 \quad (III.3)$$

Où :

- ΔS_{ads} est l'entropie d'adsorption ;
- et ΔH_{ads} , l'enthalpie d'adsorption.

Compte tenu que le système est en équilibre, le K_{ads} devient :

$$K_{ads} = \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{R} * \left(\frac{1}{T}\right)\right) \quad (III.4)$$

L'adsorption du réactif, à l'état gazeux, sur le substrat est spontanée ($\Delta G < 0$), l'enthalpie d'adsorption est négative et la constante d'adsorption, K_{ads} , décroît exponentiellement avec la température.

D'après l'équation (III.2), la quantité de réactif dans la zone de diffusion dépend de la quantité de réactif à l'état vapeur (C) et de la constante d'adsorption.

$$C_{ads} = K_{ads} * C \quad (III.5)$$

Cependant, la quantité de réactif à l'état vapeur (C) est définie par l'équilibre d'adsorption qui s'établit entre le réactif gazeux et les fibres du papier. Cet équilibre impose une concentration en gaz plus faible que celle donnée par la tension de vapeur à cause de l'affinité entre le papier et le réactif. Cette concentration est donnée par l'expression :

$$C = C_0 / K \quad (III.6)$$

Où : K est la constante de l'équilibre d'adsorption du réactif à l'état gazeux sur le papier et C_0 est la concentration de vapeur saturante, donnée par l'équation :

$$C_0 = \frac{P^0}{RT} = \frac{1}{RT} * \exp\left(\frac{\Delta H_{vap}}{R} * \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (\text{III.7})$$

Si le composé est non adsorbable, la constante K est égale à 1 et la concentration de réactif à l'état gazeux (C) est égale à C₀. Dans ce cas, elle est régie uniquement par la tension de vapeur, augmentant exponentiellement avec la température, comme le montre l'équation (III.7).

Quand l'affinité du réactif pour le papier est faible, l'adsorption diminue et la quantité de réactif à l'état gazeux, à la surface du papier, augmente. Le réactif, ne pouvant pas s'adsorber et donc réagir, quitte la zone réactionnelle en s'évaporant. La quantité de réactif restante et donc disponible pour le greffage se trouve diminuée et, avec celle-ci le rapport de diffusion.

Au cours de cette étude, nous avons démontré que la diminution des rapports de diffusion dans les papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres de résineux par rapport aux papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres de feuillus, ou dans les papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres non raffinées par rapport aux papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres raffinées, n'était pas compensée par un greffage plus important. Le bilan matière correspond ainsi à une perte en réactif qui est probablement imputable à une affinité sélective plus ou moins importante pour les substrats concernés. L'hypothèse de cette affinité, capable de modifier la pression partielle et de former de l'adsorbé, est en accord avec les valeurs de rendement de greffage très exceptionnelles qui ont été déterminées par la chimie chromatogénique (*Berlioz S. et al., (2008)*).

III.2. - Influence du CaCO₃

Parmi les autres constituants majeurs des papiers et des cartons, les adjuvants minéraux occupent une place importante pour les propriétés optiques et de surface. Ces charges minérales (kaolin, carbonate de calcium naturel (GCC) ou synthétique (précipité) (PCC), dioxyde de titane, talc, silice colloïdale) sont utilisées en charge de masse ou en enduction de surface, notamment pour les papiers destinés à l'impression. Les quantités varient de 5 à 35% (rapport massique) par rapport aux fibres. Pour une utilisation en traitement de surface, ces pigments, mélangés avec des liants organiques comme les latex, permettent de contrôler la rugosité et la porosité.

L'utilisation des charges minérales, en général, et celle du carbonate de calcium en particulier, induit deux problèmes principaux :

- la faible valeur de leur diamètre de particules (souvent inférieur à 5 microns) rend difficile la rétention sans l'utilisation d'additifs spéciaux,

- leur présence diminue les propriétés mécaniques des papiers (Gaiolas C. et al., 2005).

En effet, les particules de carbonate de calcium chargées positivement (la surface des particules est chargée positivement avec des ions Ca^{2+} provenant de la dissolution partielle du CaCO_3 dans l'eau) s'attachent aux fibres par des forces électrostatiques (Liimatainen H. et al., 2006), prévenant ainsi la formation des liaisons inter fibres lors de la consolidation du papier (Subramanian R. et al, 2005). Cette interposition pourrait donc se traduire par un nombre plus important de groupements hydroxyles potentiellement greffables. En suivant cette hypothèse, on pourrait penser que le nombre de groupements hydroxyles augmenterait avec la quantité de carbonate ajoutée dans le papier.

Afin d'étudier cette hypothèse, trois types de papiers contenant le mélange de pâtes suivant : 20% pâte kraft résineux blanchie, 60% pâte thermomécanique et 20% pâte desencrée et 0,5% d'amidon cationique et/ou des taux de CaCO_3 variables, ont été utilisés. Ces papiers sont référenciés : "0% CaCO_3 " (papiers sans CaCO_3), "10% CaCO_3 " (papiers contenant 10,4 % CaCO_3) et "24% CaCO_3 " (papiers contenant 23,4% CaCO_3). Les rapports de diffusion et les densités de greffage déterminés pour chaque type de papier nous ont servi d'outils de comparaison.

III.2.1. - Evolution du rapport de diffusion en fonction de la quantité de CaCO_3 présent dans le papier

L'évolution des rapports de diffusion avec la température, selon le type de papier, est représentée dans la Figure III. 4.

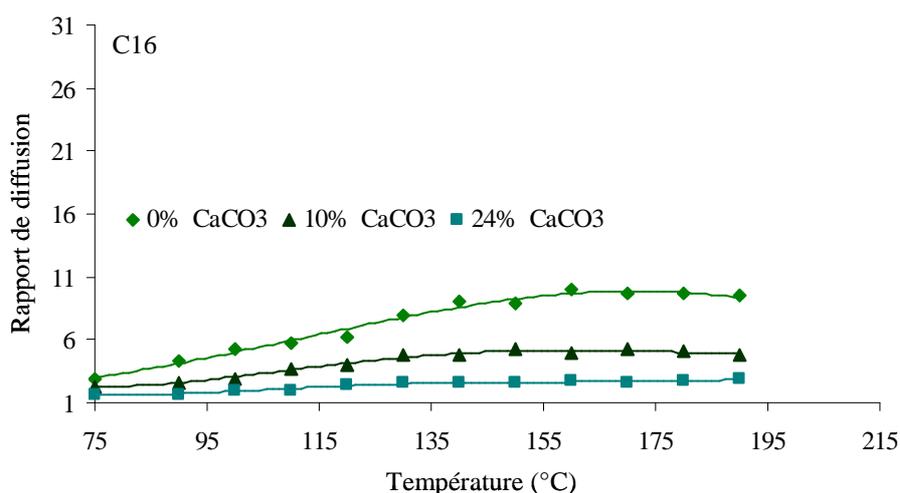


Figure III. 4. Evolution des rapports de diffusion du C16 avec la température, en fonction du taux de CaCO_3 . Ces rapports ont été obtenus pour des solutions de dépose à 15%.

Comme le montrent les résultats présentés sur la Figure III. 4, les rapports de diffusion diminuent fortement avec le taux de CaCO_3 . La diffusion devient même quasiment nulle dans le papier contenant $\sim 24\%$ CaCO_3

Les rapports entre les rapports de diffusion correspondants aux papiers sans carbonate de calcium par rapport à ceux obtenus pour les papiers qui en contiennent, sont regroupés dans le Tableau III. 8. Les valeurs de ces rapports dépendent de la quantité de carbonate présente dans le papier. Une diminution d'un facteur 3,1 des rapports de diffusion est observée dans le cas du papier contenant 24% de CaCO_3 par rapport au papier sans CaCO_3 .

Chlorure d'acide gras	C16	
	10	15
Concentration (%) (vol/vol)		
Rapport $R_{0\% \text{ CaCO}_3} / R_{10\% \text{ CaCO}_3}$	1,9	1,7
Rapport $R_{0\% \text{ CaCO}_3} / R_{24\% \text{ CaCO}_3}$	3,1	3,1
Rapport $R_{10\% \text{ CaCO}_3} / R_{24\% \text{ CaCO}_3}$	1,6	1,8

Tableau III. 8. Rapports (moyennés) entre les rapports de diffusion correspondants aux papiers sans carbonate de calcium par rapport aux rapports de diffusion correspondants aux papiers contenant 10% et 24% de carbonate, et entre ceux correspondants aux papiers contenant 10% de carbonate, par rapport à ceux correspondants aux papiers contenant 24% , en fonction de la concentration de la solution déposée.

Comme discuté dans le paragraphe III.1.2. -, la diminution des rapports de diffusion pourrait être due, soit à un greffage plus important de réactif (augmentation de la densité de greffage), soit à la perte de celui-ci par hydrolyse par l'eau existante dans la zone de dépôt ou par évaporation due à sa faible affinité pour le substrat.

On discute ci-après la première de ces hypothèses.

III.2.2. - Mesure de la densité de greffage

Le Tableau III. 9 regroupe les densités de greffage dans la zone de diffusion, déterminées après le dosage, par HPLC, du réactif greffé.

Type de papier	C16		
	0% CaCO_3	10% CaCO_3	24% CaCO_3
Densité de greffage ($\mu\text{mole}/(\text{g}/\text{cm}^3)$)	1,3	2,2	3,8

Tableau III. 9. Densités de greffage correspondantes aux papiers 0% CaCO_3 , 10% CaCO_3 , 24% CaCO_3 .

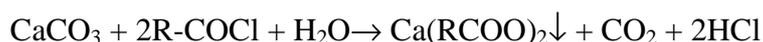
D'après ce tableau, il est nettement visible que la densité de greffage augmente avec l'augmentation de la quantité de CaCO_3 ajouté dans le papier. La densité la plus faible est

obtenue pour le papier sans carbonate de calcium. L'ajout de 10% de CaCO₃ la double et un ajout de 24% la triple.

Au vu de ces résultats, l'hypothèse faite auparavant sur la potentielle perte de réactif par hydrolyse par l'eau présente dans zone de dépose ou par évaporation due à sa faible affinité pour le substrat, perd son sens.

Comme la masse fibreuse des papiers diminue avec l'ajout de charges, les résultats obtenus laissent penser, que l'augmentation de la densité de greffage ne peut pas être due uniquement à l'augmentation des groupements hydroxyles. Il se peut donc que le réactif réagisse avec le carbonate de calcium. Ce dernier présente, en effet, une faible résistance à l'attaque des acides (on sait notamment qu'il est capable de neutraliser les acides atmosphériques quand il entre dans la composition du papier (*Rodriguez J. M. et al., (1997)*). Il pourrait réagir avec l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction de greffage mais aussi avec le réactif (sous réserve de la présence de l'eau dans le papier).

Les réactions qui pourraient intervenir sont décrites ci-dessous :



Admettant qu'elle se produit, la première réaction suggère que la quantité de réactif adsorbé serait d'autant plus significative que le taux de CaCO₃ serait élevé. Elle pourrait donc expliquer la diminution des rapports de diffusion avec l'augmentation du taux de carbonate de calcium.

Avant de tenter d'expliquer l'augmentation de la densité de greffage avec le taux de CaCO₃, il faut rappeler que le protocole de dosage des acides gras par HPLC, utilisé pour déterminer les quantités de réactifs greffés, implique deux étapes : un lavage des papiers à l'acétone afin d'enlever le réactif non greffé (adsorbé) et une hydrolyse alcaline à 60°C afin de récupérer le réactif greffé. La première étape, efficace quand le réactif est simplement adsorbé sur les fibres, ne permet pas d'enlever les réactifs adsorbés sur le carbonate de calcium. En effet, le palmitate et le stéarate de calcium formés sont très stables et un simple lavage à l'acétone ne suffit pas pour les dissocier. C'est ainsi que lors de la deuxième étape on récupère non seulement le réactif greffé sur les fibres mais aussi celui adsorbé sur le carbonate de calcium. Ceci expliquerait l'augmentation de densité de greffage avec l'augmentation du taux de carbonate de calcium. La densité de greffage des papiers contenant du carbonate de calcium pourrait être donc, la somme de la quantité de réactif adsorbé sur le carbonate et de la quantité de réactif greffée sur la masse fibreuse.

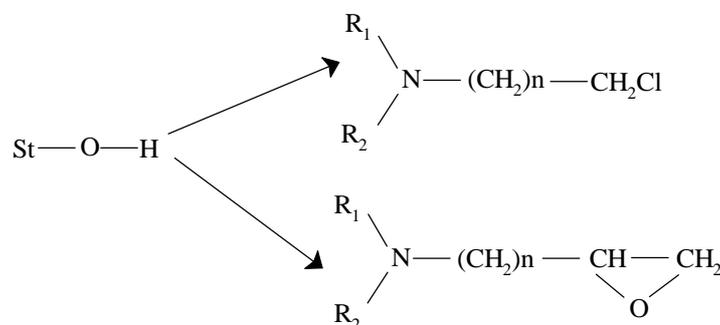
Enfin, au vu de ces observations, on pourrait considérer que l'adsorption des réactifs sur le carbonate de calcium est le phénomène qui régit majoritairement la diminution des

rappports de diffusion ou l'augmentation de la densité de greffage (quand le CaCO_3 est présent dans le papier). Afin de pouvoir déterminer uniquement la quantité de réactifs greffés sur les fibres, une autre méthode de lavage, qui pourrait permettre d'enlever les réactifs adsorbés sur le CaCO_3 , devrait être mise au point, mais cela sortirait du cadre de cette étude.

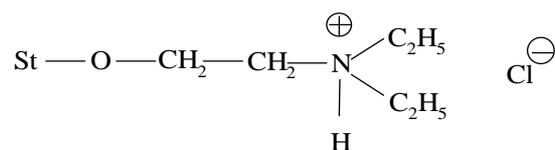
III.3. - Influence de l'amidon

L'amidon, natif ou modifié, est un polymère polysaccharidique largement utilisé dans le secteur papetier comme agent de rétention de fines et de charges et pour améliorer les propriétés mécaniques du papier. Du fait de sa structure fortement hydrophile, il participe à la création des liaisons hydrogènes avec la surface des fibres cellulosiques. C'est par ce mécanisme qu'on peut expliquer sa capacité à augmenter la résistance à la traction et à l'arrachage, la longueur à la rupture, l'indice d'éclatement, etc. (*Gaiolas C. et al., (2005), Yoon S-Y and Deng Y., (2007)*).

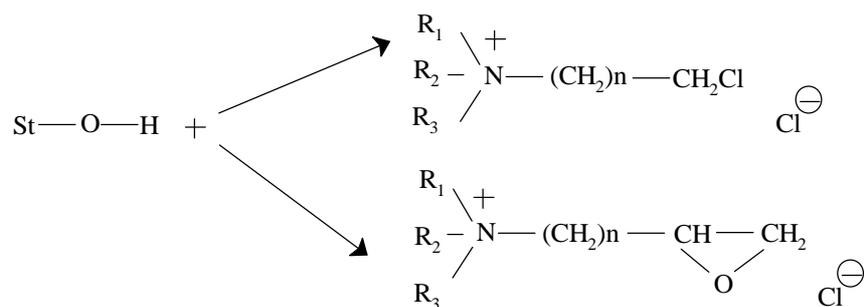
La rétention de l'amidon natif dans la pâte est toutefois très faible (moins de 40%) (*Marton J., (1996)*). Pour l'améliorer, on introduit des groupements cationiques dans la chaîne. Les amidons cationiques utilisés industriellement sont des dérivés amino tertiaires ou quaternaires, obtenus par la réaction de l'amidon natif avec du chlore-amino ou époxy-amino dérivés :



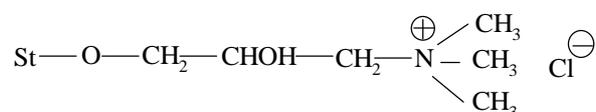
Où, R_1 et R_2 sont des groupements alkyles, le plus souvent $-\text{CH}_3$ ou $-\text{C}_2\text{H}_5$, et dans la pratique, $n=1$. Dans cette dérivation, la chlorhydratation est nécessaire pour développer le caractère cationique, par exemple dans le cas du $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ (diéthylamino-chloro-éthane).



Dans le cas des dérivés quaternaires, la réaction est :



Où, R₁, R₂ et R₃ sont des groupements alkyles, plus souvent -CH₃, et n=1. L'amidon porteur d'ammonium quaternaire présente un fort caractère cationique, fait montré ci-dessous :



Le réactant cationique est le chlorure de 2,3-époxypropyle-triméthyle-ammonium. La réaction a lieu en suspension. Elle est catalysée par une base. Les conditions sont différentes en fonction du réactant (*Fleche G., (1985)*).

L'amidon cationique conserve la cristallinité de l'amidon natif quand il est obtenu par le procédé en phase aqueuse (*Kuo W-Y and Lai H-M, (2007)*). Le procédé à sec endommage sa structure et la quantité d'amidon amorphe augmente (*Zhang M. et al., (2007)*). Substitué à l'amidon natif, il permet de conférer des propriétés mécaniques similaires (ex. la résistance à la traction) mais pour des quantités plus faibles (*Formento J. C. et al., (1994)*). De plus, il contrecarre la perte de la résistance due au racornissement (*Brannvall E. et al., (2007)*). Son adsorption sur les fibres cellulosiques de bois est limitée par la saturation de charge. La quantité ajoutée est habituellement inférieure à 1% par rapport à la masse fibreuse (*Yoon S-Y and Deng Y., (2007)*). L'affinité pour les fibres de cellulose est pH dépendante. En effet, la surface des fibres étant chargée négativement, suite à la dissociation des acides uronique et saccharinique (*Sjostrom E. et al., (1965)*). Quand le pH diminue, les groupements carboxyles sont protonés et la charge de la surface des fibres diminue (*Roberts J. C. et al., (1987)*). L'adsorption a lieu à travers des forces électrostatiques (liaisons ioniques créées entre les carboxyles des fibres et les -NH₃⁺ de l'amidon cationique) et des forces liées aux liaisons hydrogènes. Elle est irréversible et augmente avec l'augmentation de la surface et du contenu de -COOH des fibres (*Marton J. and Marton T., (1976)*).

Afin de pouvoir comparer l'impact de l'amidon cationique sur le greffage des acides gras, des papiers amidonnés et non amidonnés ont été utilisés. Ces papiers ont la même composition fibreuse : 20% de pâte kraft résineux blanchie, 60% de pâte thermomécanique et

20% de pâte désencrée. Ils se différencient simplement par la présence ou l'absence de l'amidon cationique. La quantité d'amidon cationique généralement ajoutée dans les papiers est inférieure à 1%. Dans notre cas, seulement un pourcentage de 0,5% a été introduit dans la masse fibreuse.

III.3.1. - Evolution du rapport de diffusion en fonction de la présence d'amidon cationique

La Figure III. 5, présente l'évolution des rapports de diffusion en fonction de la température pour les deux types de papiers.

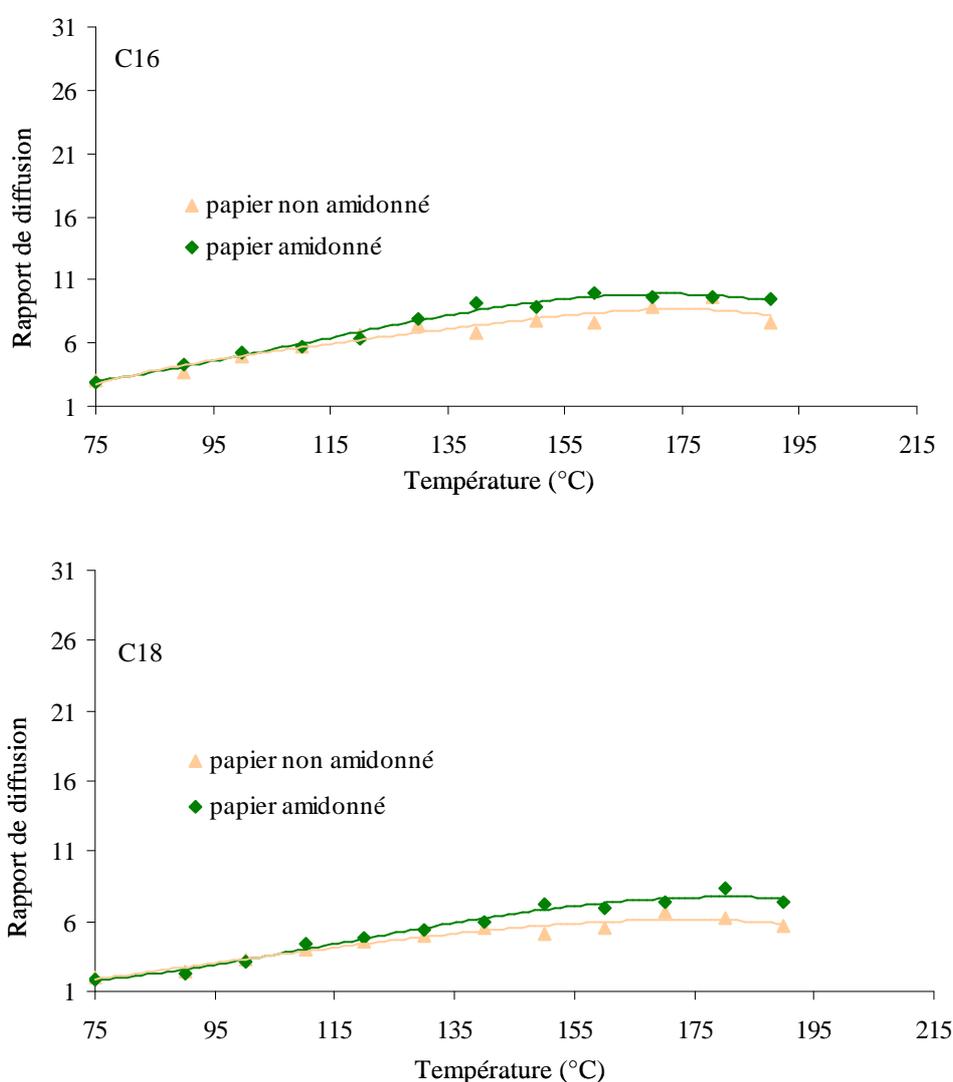


Figure III. 5. Rapports de diffusion des chlorures d'acides gras, C16 et C18, dans les papiers amidonnés et non amidonnés, en fonction de la température et pour une solution déposée à 15%.

Cette figure montre que les rapports de diffusion sont légèrement plus élevés pour les papiers amidonnés par rapport aux papiers non amidonnés. En effet, comme la quantité

d'amidon ajoutée est très faible, il est tout à fait normal que les différences soient faibles. Les rapports entre les rapports de diffusion des deux types de papier sont de 1,1 – 1,2 (Tableau III. 10).

Chlorure d'acide gras	C16		C18	
	Concentration (%) (vol/vol)	10	15	10
Rapport $R_{\text{papier amidonné}}/ R_{\text{papier non amidonné}}$	1,1	1,1	1,2	1,1

Tableau III. 10. Rapports (en moyenne) entre les rapports de diffusion des papiers amidonnés et non amidonnés, en fonction du type de réactif et de la concentration de la solution déposée.

III.3.2. - Mesure de la densité de greffage en fonction de la présence d'amidon

Le Tableau III. 11 regroupe les densités de greffage en fonction du type de réactif et du type de papier.

Type de papier	Papier non amidonné		Papier amidonné	
	Densité de greffage ($\mu\text{mole}/(\text{g}/\text{cm}^3)$)	C16	C18	C16
	1,0	1,2	1,3	1,4

Tableau III. 11. Densités de greffage dans les papiers amidonnés et non amidonnés en fonction du réactif de greffage.

Les densités de greffage sont légèrement plus élevées quand on greffe le papier amidonné (Tableau III. 11). On retrouve cette évolution pour le C16 et pour le C18. La densité de greffage est plus élevée quand on greffe du C18. La densité la plus élevée s'obtient quand le papier amidonné est greffé avec ce dernier.

Les résultats de diffusion et de densité de greffage vont dans le même sens malgré le fait que nous n'avons utilisé que très peu d'amidon cationique. En suivant le même raisonnement que nous avons fait pour expliquer les différences entre les papiers Résineux et Feuillus, où nous avons conclu à la différence d'affinité du réactif pour le substrat, ici nous pourrions émettre la même hypothèse, en considérant que le réactif présente une meilleure affinité pour le substrat amidonné que pour le substrat non amidonné.

III.4. - Propriétés barrière

Précédemment, nous avons analysé l'impact de la composition du papier sur les rapports de diffusion et sur la densité de greffage des chlorures d'acides gras. Dans cette

dernière partie du chapitre, nous analyserons l'impact de la composition des papiers sur les propriétés barrière acquises après le greffage. Pour cela, les 8 types de papiers utilisés dans la partie précédente de l'étude, ont été greffés. Le test DSMT n'est bien sûr plus utilisable et nous avons utilisé la méthode de greffage par immersion. Les conditions de traitement et de greffage sont schématisées dans l'Annexe III - Tableau 10. Le C18 a été utilisé comme réactif de greffage, étant donné qu'il conduit à des densités de greffage supérieures vis-à-vis du C16.

Les propriétés mesurées sont : l'absorption d'eau (méthode de Cobb - norme ISO535 :1991), la résistance aux graisses (Kit test - méthode Tappi, T559 pm-96) et le degré de collage - écriture (norme NF Q03-015). Nous réaliserons, également, des mesures de l'angle de contact d'une goutte d'eau posée sur des papiers greffés.

Nous présenterons successivement, l'impact de la nature des fibres cellulosiques, du raffinage des fibres, de la présence de l'amidon cationique dans la masse fibreuse ou du taux de CaCO_3 sur la résistance à l'eau, aux graisses et sur le degré de collage - écriture des papiers greffés.

III.4.1. - Absorption d'eau

La quantité d'eau absorbée par mètre carré (g/m^2) du papier, ou l'indice Cobb_{60} , fournit des informations sur la capacité du support à absorber l'eau. L'angle de contact en degrés ($^\circ$), formé par une goutte d'eau posée à la surface du papier, offre des informations sur la propriété de mouillabilité de la surface. La propriété de mouillabilité dépend de la nature chimique mais aussi de la topographie physique de la surface (*Neumann A. W. and Spelt J.K, (1996)*).

Aucun des papiers utilisés au cours de cette étude ne contient des agents de collage qui pourraient améliorer leur résistance à l'eau. L'intégralité de leur hydrophilie est préservée. Il est donc difficile de mesurer la résistance à l'eau. Pour cette raison, elle n'a pas été déterminée pour les papiers non greffés (les résultats se situaient hors de la gamme de mesure du Cobb).

III.4.1.1. - Influence de la nature des fibres cellulosiques

Les quantités d'eau (g/m^2) absorbées et la propriété de mouillabilité des papiers Feuillus et Résineux, après leur greffage, sont représentées dans la Figure III. 6 et la Figure III. 7.

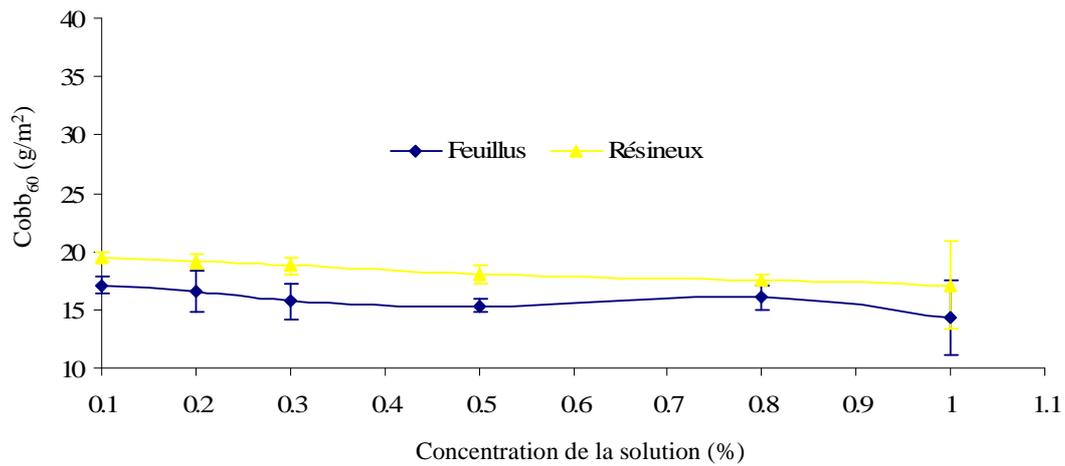


Figure III. 6. Quantité d'eau absorbée, en g/m², par les papiers greffés en fonction du type de papier (Feuillus ou Résineux) et de la concentration de la solution d'immersion.

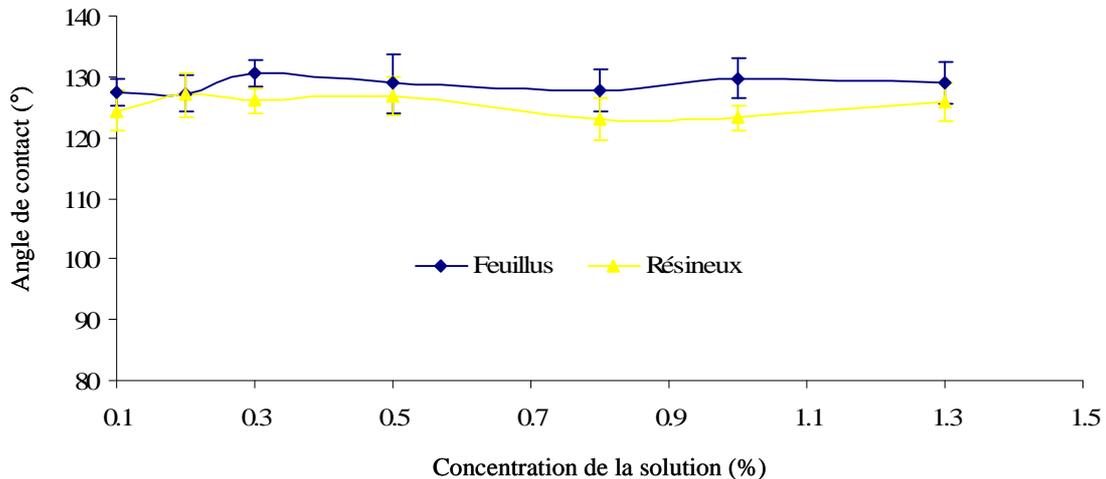


Figure III. 7. Angle de contact (°) en fonction du type de papier (Feuillus ou Résineux) et de la concentration de la solution d'immersion.

D'après ces résultats, la barrière à l'eau est légèrement influencée par la nature des fibres et par la concentration de la solution d'immersion. Un indice Cobb₆₀ d'environ 20 g/m² est obtenu pour le papier Résineux et d'environ 17 g/m² pour le papier Feuillus. Une concentration de la solution d'immersion de 0,2% semble être suffisante pour améliorer la résistance à l'eau des papiers. Les valeurs obtenues restent toujours supérieures à 10 g/m², qui est la limite supérieure acceptée pour qu'un matériau soit barrière à l'eau.

L'angle de contact d'une goutte d'eau posée sur les papiers greffés, mesuré après 1s, est d'environ 125-130°. Il est légèrement supérieur dans le cas des papiers Feuillus.

Les indices Cobb légèrement inférieurs et les angles de contact légèrement supérieurs obtenus pour les papiers Feuillus par rapport aux papiers Résineux, pourraient s'expliquer par la densité de greffage légèrement supérieure dans les premiers par rapport aux derniers.

Sans doute, la co-cristallisation des xylanes et de la cellulose pourrait contribuer aussi à l'augmentation de la barrière à l'eau des papiers contenant des fibres de feuillus.

III.4.1.2. - Influence du raffinage des fibres cellulosiques

La Figure III. 8 et la Figure III. 9 regroupent les résultats obtenus pour l'absorption d'eau et la mouillabilité des papiers composés de pâtes de fibres de résineux raffinées ou non raffinées, après leur greffage. Les indices Cobb ou les angles de contact mesurés pour les papiers Feuillus ou Feuillus raffiné se retrouvent dans l'Annexe III - Figure 1 et Figure 2.

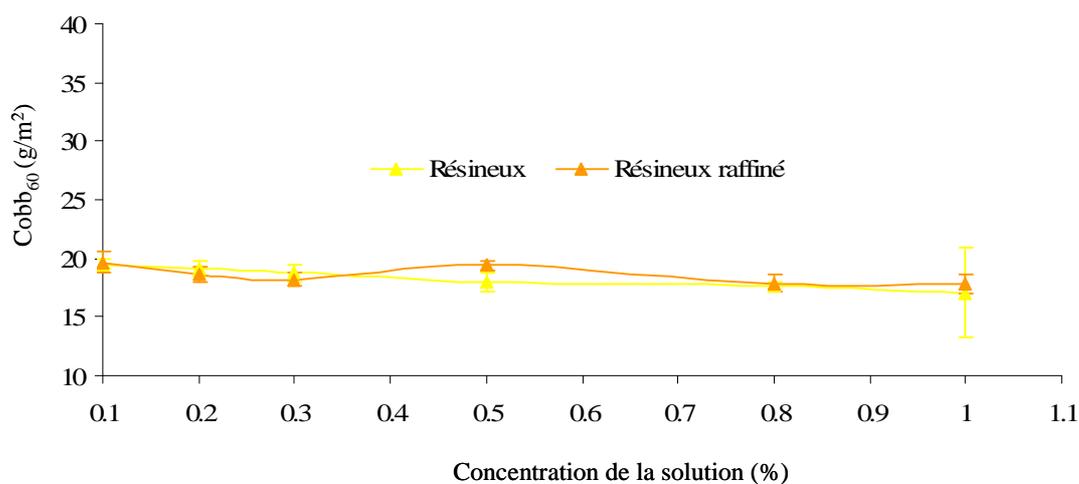


Figure III. 8 Quantité d'eau absorbée par les papiers, en g/m², en fonction du degré de raffinage (33°SR et 47°SR) de la pâte de fibres de résineux composant le papier et de la concentration de la solution d'immersion.

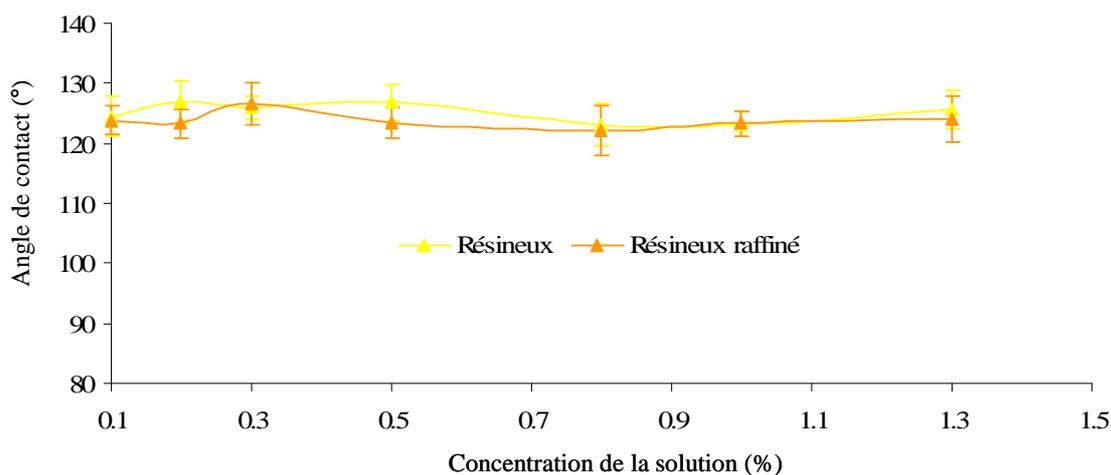


Figure III. 9. Variation de l'angle de contact en fonction du degré de raffinage (33°SR et 47°SR) de la pâte de fibres de résineux composant le papier et de la concentration de la solution d'immersion.

D'après ces résultats, le raffinage des fibres n'influence pas les propriétés de barrière à l'eau des papiers. Pour des concentrations de la solution d'immersion supérieures à 0,2%,

la quantité d'eau absorbée par les papiers reste constante, l'indice Cobb étant d'environ 20 g/m².

Pareillement à la résistance à l'eau, les angles de contact, mesurés après 1s sur les deux types de papier, après le greffage, sont très similaires. Ils ont des valeurs comprises entre 125 et 130°. Leur diminution ne montre pas des écarts significatifs. Celle-ci reste inférieure à 1degré, même après 1 minute.

Ces résultats sont en accord avec les densités de greffage déterminées pour ces types de papier, qui comme nous l'avons vu, ne varient que très peu avec le raffinage. Ils sont néanmoins décevants car le raffinage entraîne une réduction importante de la porosité des papiers ce qui semblait devoir améliorer les propriétés barrière.

III.4.1.3. - Influence de l'amidon

Les papiers composés de mélange de pâtes (20% de pâte kraft résineux blanchie, 60% de pâte thermomécanique et 20% de pâte désencrée), amidonnés (0,5% d'amidon cationique) et non amidonnés ont servi de supports de greffage afin de déterminer l'impact de l'amidon cationique, sur la résistance à l'eau.

La quantité d'eau absorbée par ces papiers après leur greffage, ainsi que les angles de contact d'une goutte d'eau posée, sont représentés dans la Figure III. 10 et la Figure III. 11.

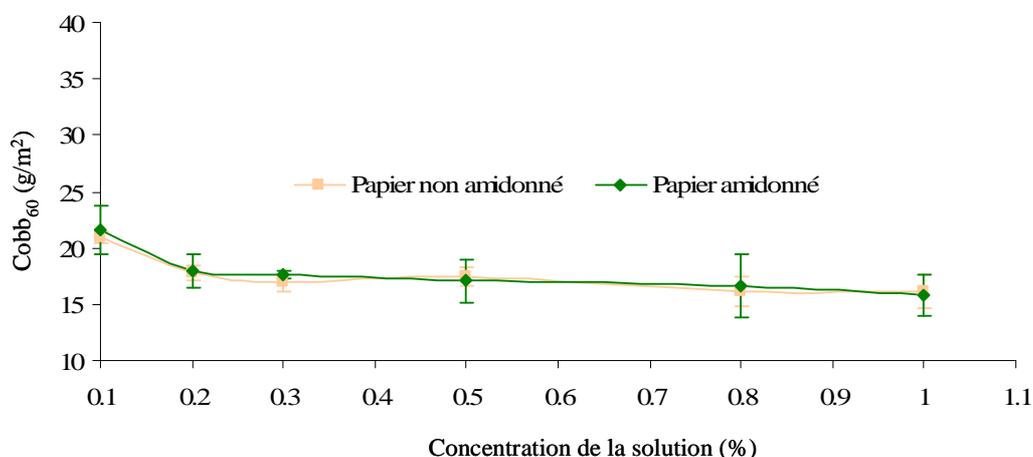


Figure III. 10. Variation de la quantité d'eau absorbée, en g/m², en fonction du type de papier (non amidonné ou amidonné avec de l'amidon cationique) et de la concentration de la solution d'immersion.

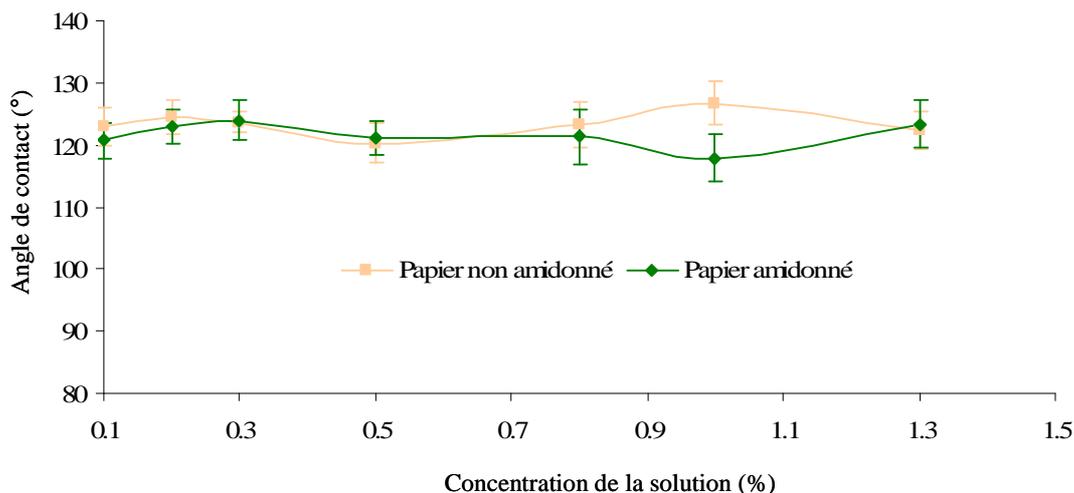


Figure III. 11. Variation de l'angle de contact en fonction du type de papier (amidonné ou non amidonné) et de la concentration de la solution d'immersion.

Les résultats obtenus en termes de densité de greffage et de rapport de diffusion sembleraient indiquer une bonne réactivité des papiers amidonnés vis-à-vis de la réaction de greffage. Toutefois, cette réactivité ne se traduit pour autant par une amélioration des propriétés de barrière à l'eau. Un indice $Cobb_{60}$ autour de $16 \text{ g/m}^2 \text{ s}$ s'obtient pour une solution de concentration 0,2%. Une augmentation de la concentration de la solution d'immersion en dessus de cette valeur n'engendre pas une amélioration de la résistance à l'eau.

III.4.1.4. - Influence des charges minérales

Afin de mettre en évidence l'influence du CaCO_3 sur la résistance à l'eau du papier, les papiers contenant mélange de pâtes (20% de pâte kraft résineux blanchie, 60% de pâte thermomécanique et 20% de pâte desencrée), de l'amidon cationique (0,5% par rapport à la masse fibreuse) et des taux de CaCO_3 variables (0% CaCO_3 , 10% CaCO_3 , 24% CaCO_3) ont été greffés.

La Figure III. 12 et la Figure III. 13 regroupent les résultats obtenus sur l'évolution de l'indice Cobb ainsi que de l'angle de contact en fonction de la concentration de la solution d'immersion et du taux de carbonate de calcium.

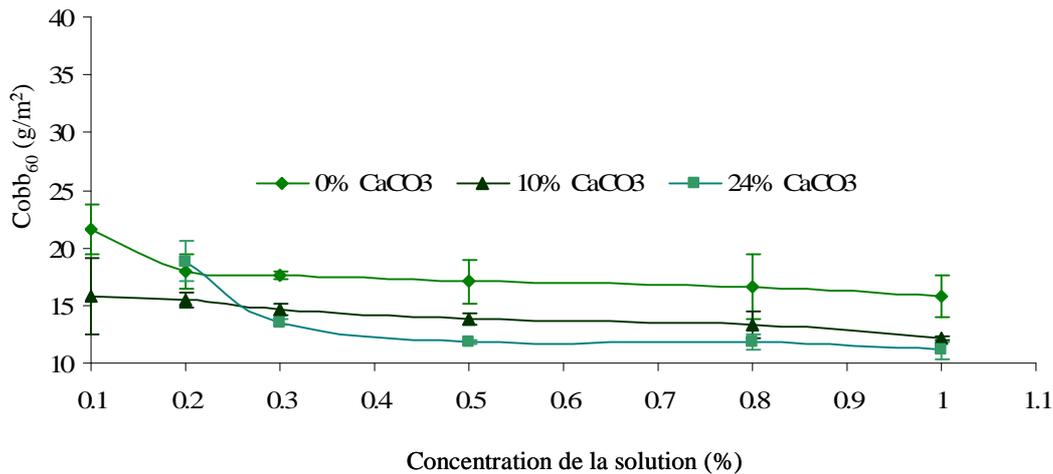


Figure III. 12. Variation de la quantité d'eau absorbée, en g/m², en fonction du taux de CaCO₃ présente dans le papier et de la concentration de la solution d'immersion.

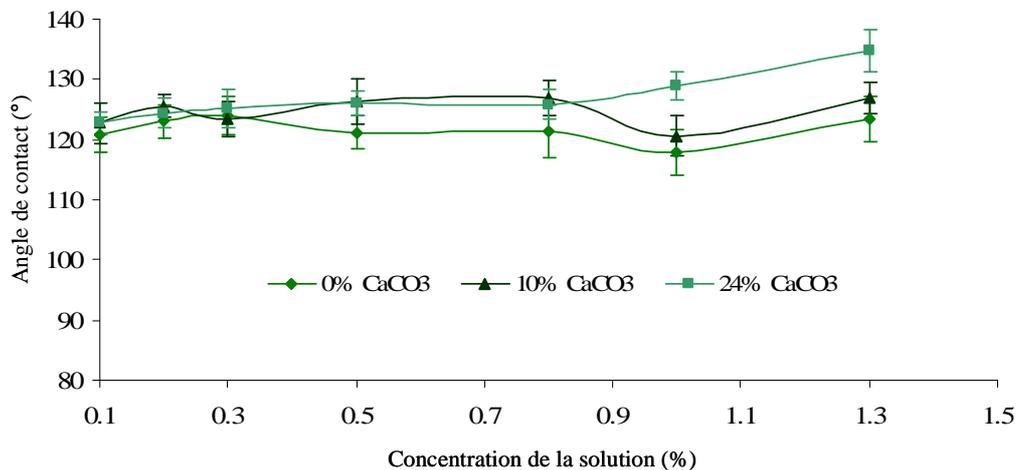


Figure III. 13. Variation de l'angle de contact en fonction du taux de CaCO₃ du papier et de la concentration de la solution d'immersion.

D'après ces résultats, l'indice Cobb diminue et les angles de contact augmentent avec le taux de CaCO₃. La quantité d'eau absorbée par les papiers sans CaCO₃ et ceux qui en contiennent ~ 10%, après leur greffage, diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution d'immersion. Toutefois, celle-ci reste constante pour des concentrations supérieures à 0,2%. Dans le cas du papier contenant 24% de CaCO₃, la quantité d'eau absorbée reste constante pour une concentration de la solution d'immersion supérieure à 0,5%. L'augmentation de l'angle de contact mesuré sur ce papier, pour des concentrations supérieures à 1%, pourrait être expliquée par la demande plus importante de réactif par le carbonate de calcium.

En examinant ces résultats, on s'aperçoit que, si en termes de densité de greffage ou de rapport de diffusion, la présence du CaCO₃ dans le papier ne s'était pas révélée favorable, il contribue toutefois à l'amélioration de la résistance à l'eau. Ce résultat n'est pas réellement surprenant car il forme alors du stéarate de calcium, très hydrophobe, qui contribue, à côté des fibres greffées, à l'augmentation de la résistance à l'eau des papiers.

III.4.2. - Barrière aux graisses – Kit Test

La résistance aux graisses des 8 types de papiers greffés avec du C18, est schématisée dans le Tableau III. 12.

Type du papier	Concentration de la solution (%)						
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0	1,3
Feuillus	1	1	1	1	1	1	1
Feuillus raffiné	1	1	1	1	1	1	1
Résineux	1	1	1	1	1	1	1
Résineux raffiné	1	1	1	1,2	2	2,6	3
Papier non amidonné	1	1	1	1	1	1	1
Papier amidonné 0% CaCO ₃	1	1	1	1	1	1	1
Papier amidonné 10% CaCO ₃	1	1	1	1	1	1	1
Papier amidonné 24% CaCO ₃	1	1	1	1	1	1	1

Tableau III. 12. Résistance aux graisses des papiers contenant fibres de feuillus raffinées (45°SR) et non raffinées (27°SR), fibres de résineux raffinées (47°SR) et non raffinées (33°SR), des papiers non amidonnés et amidonnés, des papiers contenant 10% de CaCO₃ et 24% de CaCO₃, greffés avec du C18.

Les résultats obtenus ne montrent aucune influence de la composition du papier sur la résistance aux graisses des papiers. Bien que le papier ne soit pas habituellement barrière aux graisses, le greffage ne le rend pas plus résistant même légèrement. Il est vrai que rendre un matériau hydrophobe en greffant à sa surface des acides gras ne le prédestine pas forcément à devenir lipophobe. Nous verrons toutefois plus loin, que la problématique de l'interaction des acides gras greffés avec graisses demande une analyse plus fine.

III.4.3. - Aptitude à l'écriture - degré de collage écriture

Le degré de collage écriture permet de connaître l'aptitude à l'écriture avec des encres aqueuses des papiers. Il a été mesuré sur les papiers composés de mélange de pâtes (20% de pâte kraft résineux blanchie, 60% de pâte thermomécanique et 20% de pâte desencrée) non amidonnés, amidonnés (0,5% d'amidon cationique) sans CaCO₃, ou avec 10% ou 24% de CaCO₃, après leur greffage avec du C18. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure III. 14.

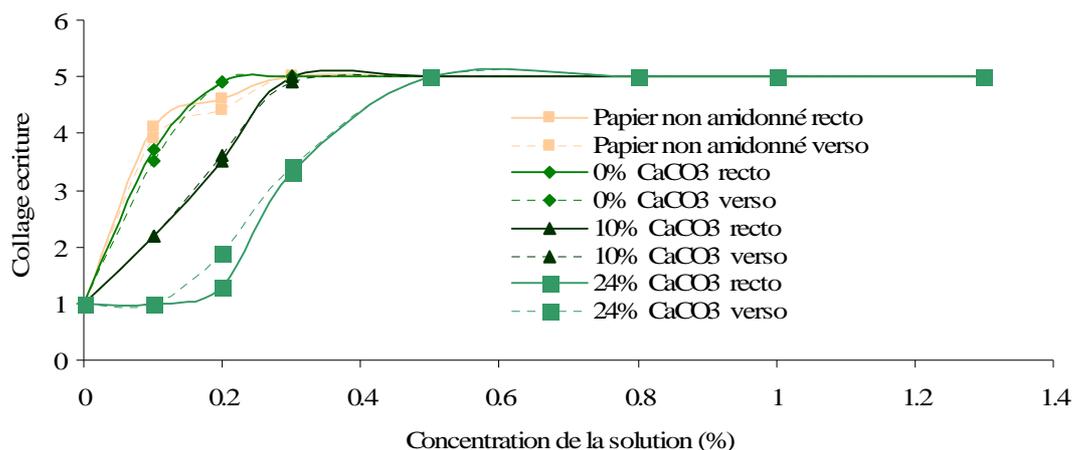


Figure III. 14. Variation du degré de collage-écriture en fonction du type de papier et de la concentration de la solution d'immersion.

L'étude de la Figure III. 14, montre que, pour des concentrations de la solution d'immersion inférieures à 0,5% (vol/vol), le degré de collage-écriture dépend du type de papier. Aucune influence n'est plus visible pour des concentrations supérieures à cette valeur. Pour conférer une bonne aptitude à l'écriture, les papiers non amidonnés et amidonnés demandent une solution de greffage de concentration inférieure à 0,2%, le papier contenant 10% de CaCO₃ nécessite une solution plus concentrée, de 0,3%, et le papier contenant 24% CaCO₃ une solution de greffage de 0,5% minimum. Il est à noter que l'augmentation de la quantité de CaCO₃ demande plus de réactif et que l'ajout d'amidon cationique n'a aucune influence sur le degré de collage-écriture. Globalement, nous pouvons conclure que ces papiers greffés ont un comportement aux encres similaire au comportement à l'eau.

III.5. - Conclusion

III.5.1. - L'impact de la composition du papier sur le rapport de diffusion et sur la densité de greffage

L'utilisation du test DSMT et le dosage, par HPLC, des acides gras greffé, nous a permis de mettre en évidence la dépendance des rapports de diffusion et de la densité de greffage:

- de la longueur de chaîne des réactifs de greffage,
- des conditions de greffage,
- de la composition du papier.

	Température	Longueur de la chaîne de réactif	Rapport de diffusion	Densité de greffage
Rapport de diffusion	↑	↓		↓
Densité de greffage	→	↑	↓	

Tableau III. 13. Dépendance du rapport de diffusion et de la densité de greffage de la température et de la longueur de chaîne du réactif.

Plus précisément, les rapports de diffusion dépendent de la température tandis que les densités de greffage n'en dépendent pas. La diffusion et la densité de greffage dépendent de la longueur de chaîne du réactif : le C16 donne des surfaces de diffusion supérieures au C18 mais des densités de greffage inférieures, Tableau III. 13. Aux rapports de diffusion supérieurs correspondent des densités de greffage inférieures et symétriquement, aux rapports de diffusion inférieurs correspondent des densités de greffage supérieures.

Comme il a été déjà expliqué, pendant la diffusion, le réactif réagit avec les groupements hydroxyles libres des fibres cellulosiques et donne des surfaces (rapports) de diffusion et des densités de greffage qui sont en étroite relation avec la composition des fibres et du papier. Les classements des rapports de diffusion et des densités de greffage mettent en évidence ce fait :

$$R_{\text{Feuillus}} > R_{\text{Résineux}} > R_{\text{Feuillus raffiné}} = R_{\text{Résineux raffiné}} > R_{0\% \text{CaCO}_3} \text{ (ou } R_{\text{Papier amidonné}}) > \\ > R_{\text{Papier non amidonné}} > R_{10\% \text{CaCO}_3} > R_{24\% \text{CaCO}_3}$$

$$d_{24\% \text{CaCO}_3} > d_{10\% \text{CaCO}_3} > d_{0\% \text{CaCO}_3} \text{ (ou } d_{\text{Papier amidonné}}) > d_{\text{Papier non amidonné}} > d_{\text{Feuillus raffiné}} > \\ > d_{\text{Feuillus}} > d_{\text{Résineux raffiné}} > d_{\text{Résineux}}$$

Les papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres de feuillus (non raffinées (27°SR) ou raffinées (45°SR)) et de pâtes de fibres de résineux (non raffinées (33°SR) ou raffinées (47°SR)) donnent les plus grands rapports de diffusion mais les plus faibles densités de greffage. La diffusion est moins bonne dans les papiers contenant un mélange de pâtes (pâte kraft de résineux blanchie, pâte thermomécanique et pâte désencrée) mais la densité de greffage est supérieure.

Le raffinage des fibres entraîne une diminution des rapports de diffusion, surtout dans le cas des papiers de feuillus, et une augmentation de la densité de greffage, suite à l'augmentation du nombre de groupements hydroxyles. Celle-ci reste néanmoins très faible.

La présence du CaCO_3 diminue la surface de diffusion et augmente la densité de greffage (au moins apparente). Une augmentation de la quantité de CaCO_3 entraîne une augmentation de la densité de greffage par l'adsorption du réactif sur le carbonate de calcium, par l'augmentation de la densité des groupements hydroxyles et par une diminution du rapport de diffusion suite à ces phénomènes.

Contrairement au CaCO_3 , l'amidon cationique ajouté dans la masse des papiers n'influence que faiblement le rapport de diffusion ou la densité de greffage. Il induit une augmentation faible mais significative de ceux-ci. Du point de vue industriel la présence de l'amidon cationique ou du carbonate de calcium dans le papier pourrait conduire après le greffage à une amélioration de la résistance à l'eau de celui-ci.

III.5.2. - L'impact de la composition du papier sur les propriétés barrière

Les mesures de propriétés barrière à l'eau, aux graisses et le degré de collage-écriture ont démontré que :

- la résistance à l'eau et le degré de collage-écriture sont peu influencés par la nature des fibres, dépendant seulement de la quantité de CaCO_3 présente dans la masse des papiers ;
- le greffage ne semble conférer aucune résistance particulière aux graisses et ceci, indépendamment de la composition des papiers étudiés.

Au vu de ces résultats, on peut conclure que le greffage est intéressant pour améliorer la résistance à l'eau et le degré de collage-écriture des papiers. Il est intéressant pour du collage hors partie humide. Toutefois, cela ne suffit pas pour avoir un matériau barrière qui pourrait répondre aux exigences du marché actuel de l'emballage alimentaire (absorption d'eau inférieure à 10 g/m^2 , valeur du Kit Test supérieures à 10, etc.). Le greffage se réalise, en effet, de façon monomoléculaire et la porosité du papier n'est pas diminuée. Par conséquent, la résistance aux gaz ne peut pas être affectée par celui-ci. Il s'avère donc, impérieusement nécessaire d'associer au papier des additifs permettant d'augmenter la résistance aux gaz du matériau tout en conservant son aptitude à être greffé par chimie chromatogénique.

Le chapitre suivant sera dédié à la conception d'un matériau cellulosique qui pourra répondre aux exigences imposées par le marché de l'emballage alimentaire. Ce matériau devra être barrière à l'eau, à la vapeur d'eau, aux graisses, aux gaz etc., tout en respectant les propriétés initiales de recyclabilité et de biodégradabilité des papiers supports.

IV. - Matériaux barrière

Les emballages à base de papier/carton connaissent aujourd'hui des développements continus afin de répondre aux exigences réglementaires sans cesse plus contraignantes (élimination de certains composés, biodégradabilité, contraintes imposées par de nouveaux produits à emballer...). Comme nous l'avons montré dans l'étude bibliographique, les matériaux d'emballage doivent notamment présenter :

- une faible perméabilité à l'eau et à la vapeur d'eau
- une faible hygroscopicité (absorption d'eau)
- de bonnes barrières aux gaz (air, oxygène, dioxyde de carbone, azote, arômes...)
- une bonne résistance aux graisses et aux huiles
- des propriétés de surface et d'imprimabilité
- de la flexibilité, de la robustesse, de l'aptitude au pliage, de la thermoscellabilité
- de la biodégradabilité
- de la recyclabilité
- un agrément pour le contact alimentaire
- un coût raisonnable et compétitif...

L'analyse de l'influence du greffage des acides gras sur les propriétés barrière des différents types de papiers, menée dans le chapitre précédent, a montré que le greffage n'était pas suffisant pour conférer aux papiers des propriétés barrière satisfaisantes à l'eau et encore moins aux graisses et aux gaz. Afin d'améliorer ces propriétés, il nous semble qu'il faudrait, par analogie avec les stratégies multicouches développées aujourd'hui, associer le greffage à une barrière physique. Ainsi, la première partie de ce chapitre portera, sur l'identification, des polymères, susceptibles de conduire, après enduction et greffage par des acides gras, à de bonnes propriétés barrière, parmi ceux couramment utilisés dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Trois types d'amidons et trois types d'alcools polyvinyliques ont ainsi été étudiés. Nous montrerons ensuite que, parmi ces derniers, certains d'entre eux sont effectivement capables de conférer aux papiers/cartons un excellent niveau de résistance à l'eau, à la vapeur d'eau et aux graisses. Nous chercherons enfin à mieux comprendre le mécanisme par lequel les alcools polyvinyliques créent ces barrières en développant des méthodologies d'étude spécifiques.

Pour réaliser cette étude, il était toutefois impératif de disposer d'une méthode de greffage réalisable au laboratoire et permettant de n'effectuer la réaction que sur une face de matériau.

IV.1. - Greffage par transfert du chlorure d'acide stéarique

Dans l'étude antérieure, afin de mesurer leurs propriétés barrière, les papiers ont été greffés, par une technique classique d'immersion. Cette technique présente l'avantage d'être facilement mise en œuvre au laboratoire, contrairement aux technologies de dépose par flexographie, mais elle présente néanmoins de sérieux inconvénients. En particulier, elle est complètement inutilisable lorsqu'on cherche à ne greffer qu'une seule face du matériau. Afin d'éliminer cet inconvénient, nous avons développé une autre méthode de greffage. Des essais qualitatifs effectués par *Berlioz S.*, (2007) sur le papier Whatman No.2, avaient mis en évidence l'importance du phénomène de diffusion du réactif dans la structure et à la surface du papier. Ces résultats nous ont permis d'imaginer et de mettre au point une nouvelle méthode de greffage, permettant le greffage des matériaux en surface et cela de façon propre (sans solvant).

La méthode développée implique l'immersion d'un papier dénommé « émetteur » dans une solution concentrée de chlorure d'acide gras dans de l'éther de pétrole, suivie par l'évaporation du solvant à la température ambiante. Cet émetteur est ensuite mis en contact par superposition avec le papier à greffer, plus précisément, avec la face qu'on souhaite faire réagir. L'association des deux papiers est ultérieurement mise dans l'étuve à une température choisie et pour un temps établi. Le greffage se réalise par la diffusion gazeuse du chlorure d'acide gras de l'émetteur vers le papier à greffer, comme schématisé dans la Figure IV. 1. Dans un souci de reproductibilité, nous avons utilisé, en tant qu'émetteur, le papier Whatman No.2, étant donné que c'est un papier modèle aux propriétés particulièrement reproductibles. Le réactif est déposé sur l'émetteur en excès (la concentration de la solution d'immersion étant de 2% (vol/vol)).

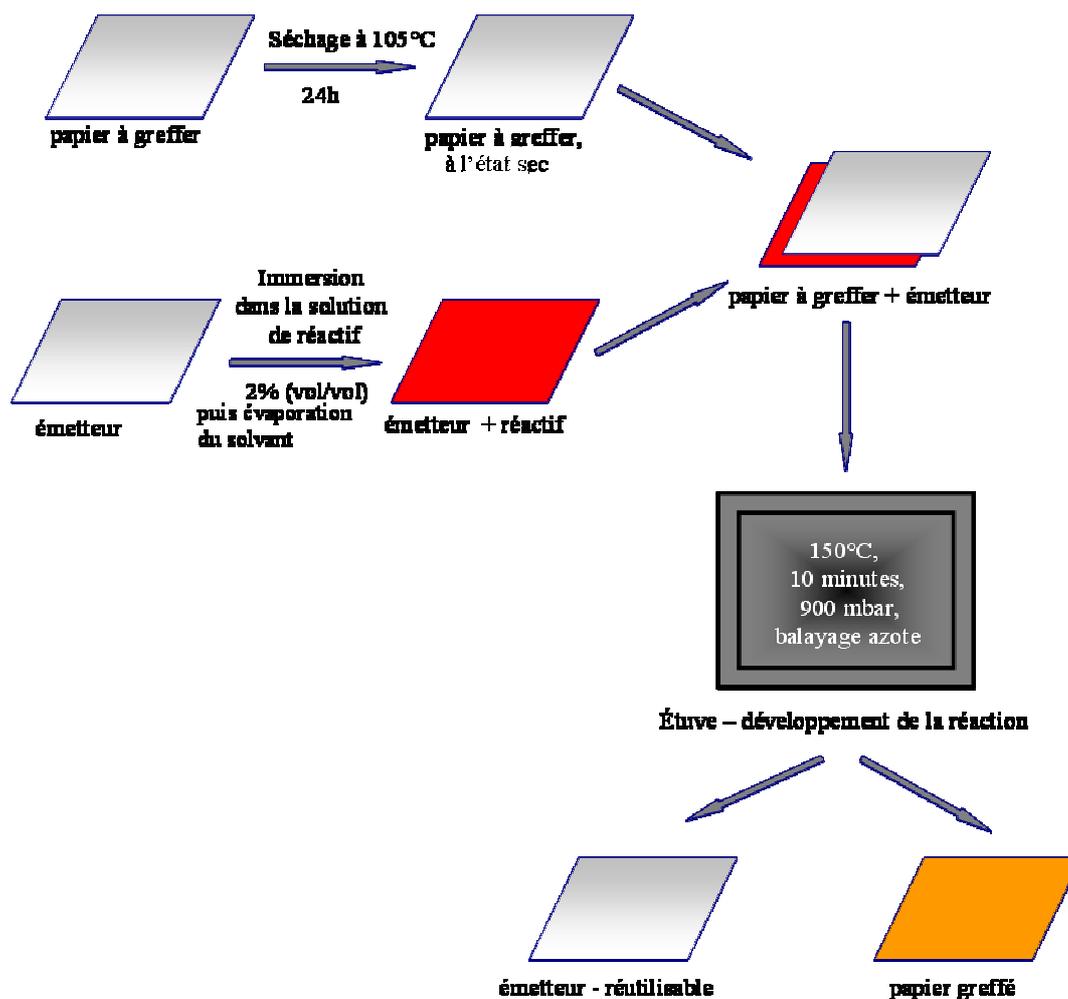


Figure IV. 1. Schéma de greffage par transfert des supports celluloses.

IV.1.2. - Comparaison des méthodes de greffage

Pour valider cette nouvelle méthode de greffage que nous avons baptisée «greffage par transfert», nous avons entrepris de comparer les résultats obtenus, en terme d'indice $Cobb_{60}$ et des angles de contact. Pour cela un carton dont les propriétés sont présentées dans le Tableau V. 3, chapitre Matériels et méthodes, a été greffé par les deux méthodes de greffage : immersion et transfert. Les conditions expérimentales exactes du greffage par immersion sont décrites dans l'Annexe III –Tableau 10 et celles du greffage par transfert dans la Figure IV. 1.

IV.1.2.1. - Reproductibilité du greffage par transfert – méthode de $Cobb_{60}$

La quantité d'eau absorbée a été déterminée par la méthode de Cobb selon la norme ISO535 :1991. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau IV. 1.

Type du support cellulosique	Greffage par transfert		Greffage par immersion		
	Cobb ₆₀ (g/m ²)	Ecart type (g/m ²)	Conc. sol. (%) (vol/vol)	Cobb ₆₀ (g/m ²)	Ecart type (g/m ²)
Carton vierge	24	0,7	-	24	0,7
Carton greffé	14	1,6	0,1	19	1,1
			0,5	17	0,8
			1,0	15	0,8
			1,5	15	0,5
			2,0	15	0,3

Tableau IV. 1. Absorption d'eau (en g/m²) du carton vierge et du carton greffé par transfert et par immersion.

Les résultats obtenus avec la méthode d'immersion, indiquent que la valeur de l'indice Cobb évolue avec la concentration en réactif de greffage, puis finit par se stabiliser lorsqu'un excès de réactif est utilisé. Il s'avère donc délicat de déterminer avec précision la concentration optimale de réactif, mais il est légitime de considérer qu'une valeur de Cobb de 15 g/m² correspond à un niveau de greffage satisfaisant. La méthode par transfert est différente de la méthode par immersion, par son principe même. En aucun cas, on ne peut considérer qu'un excès de réactif a été utilisé mais la réaction est intrinsèquement plus difficilement contrôlable que par immersion puisqu'il n'est plus possible de faire varier la concentration du réactif.

Quand on analyse en détail les résultats obtenus, on s'aperçoit que la valeur de Cobb pour le greffage par transfert est du même ordre de grandeur que celle obtenue par immersion avec un excès de réactif. Nous pouvons donc conclure que la méthode par transfert, dans les conditions que nous avons définies, est au moins aussi efficace que la méthode par immersion.

IV.1.2.2. - Reproductibilité du greffage par transfert – mesure de l'angle de contact

L'angle de contact d'une goutte d'eau posée a été mesuré pour des échantillons greffés par transfert et par immersion (Tableau IV. 2).

Type du support cellulosique	Greffage par transfert		Greffage par immersion		
	Angle de contact (°)	Ecart type (°)	Conc. sol. (%) (vol/vol)	Angle de contact (°)	Ecart type (°)
Carton vierge	80	2,8	-	80	2,8
Carton greffé	126	2,5	0,1	123	2,2
			0,5	122	0,2
			1,0	121	3,4
			1,5	124	2,6
			2,0	121	5,1

Tableau IV. 2. Angle de contact mesuré sur le carton vierge et sur le carton greffé par transfert et par immersion, après une seconde.

Les résultats obtenus pour la méthode par immersion montrent que l'angle de contact, reste constant à partir d'une concentration de la solution de 0,1% quand une valeur d'environ 122° est atteinte. Les résultats obtenus par la méthode par transfert indiquent, eux, une valeur de 126°. Ces résultats confirment donc ceux que nous avons obtenus avec les mesures de Cobb et indiquent que la méthode par transfert est au moins aussi efficace que la méthode par immersion.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les deux méthodes peuvent donc être utilisées avec succès pour modifier la surface des supports cellulosiques. La méthode de greffage par transfert est par contre seule capable de ne traiter qu'une seule face. Elle présente, de plus, l'avantage de se réaliser dans des conditions sans solvant, imitant ainsi les conditions de greffage par chimie chromatogénique, telles quelles se déroulent avec un dépôt de réactif par flexo ou héliographie.

IV.2. - Choix du polymère de couchage

Afin de sélectionner le polymère qui pourrait à la fois conférer au matériau final de bonnes propriétés barrière et être greffé par des acides gras, nous avons pris en compte plusieurs propriétés spécifiques. 1) l'utilisation préalable dans l'industrie papetière, 2) la commodité de la dépose sur des supports cellulosiques, 3) la solubilité dans l'eau et la capacité de former des films et d'adhérer au papier/carton, 4) l'aptitude à conférer des propriétés barrière, et enfin 5) la possibilité théorique d'être greffé par chimie chromatogénique.

Compte tenu des enjeux environnementaux et dans l'esprit du développement durable, nous avons opté pour des polymères d'origine végétale ou pour des polymères d'origine pétrolière mais biodégradables. Grâce à cette dernière propriété, ces polymères utilisés en quantité très faible, pourraient préserver les propriétés de biodégradabilité et de recyclage des matériaux de départ.

Comme il a été montré dans l'étude bibliographique, les films d'amidons et d'alcool polyvinylique à l'état sec, présentent tous deux de bonnes propriétés barrière aux gaz et aux graisses. Ils présentent, par ailleurs, tous deux un contenu élevé en groupements hydroxyyles laissant présager la possibilité du greffage des acides gras.

Nous avons donc choisis de les sélectionner comme candidats en tant que polymères de couchage et comme substrats de greffage. Avant de procéder à l'étude elle-même, il nous a semblé intéressant de faire un court rappel sur la structure et la composition de l'amidon et de l'alcool polyvinylique et sur l'applicabilité de leur estérification.

IV.2.1. - Polymères d'origine végétale - les amidons

L'amidon présente de bonnes propriétés filmogènes (*Rindlav A. et al, 1997*), de bonnes propriétés mécaniques et d'excellentes barrières à l'oxygène (*Rindlav –Westling A. et al, 1998*). Il est utilisé pour améliorer la résistance mécanique du papier ou les propriétés de surface, ainsi que certaines propriétés barrière (barrière aux gaz, aux graisses...).

Composé principalement d'amylose et d'amylopectine, l'amidon se présente sous forme de grains semicristallins. Les régions cristallines des grains sont associées à l'amylopectine, et les régions amorphes sont comprises dans les points de branchement de l'amylopectine et de l'amylose (Figure IV. 2).

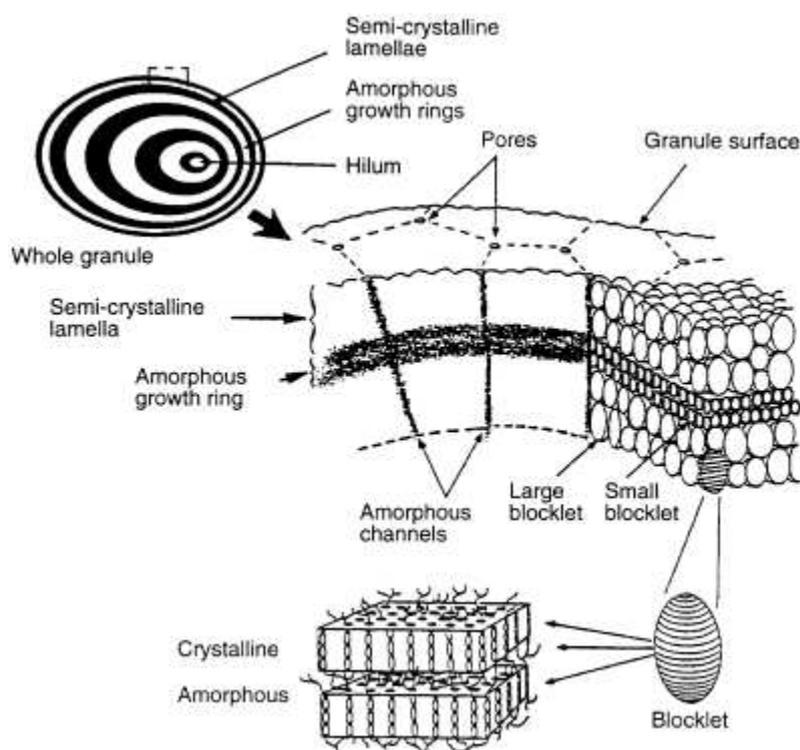


Figure IV. 2. Organisation du grain d'amidon (*Gallant et al.(1997)*).

IV.2.1.1. - Amylose

L'amylose est un polymère essentiellement linéaire constitué d'unités de D-anhydroglucopyranose liées principalement par des liaisons de type α (1 \rightarrow 4). On trouve aussi quelques points de branchement (liaisons α (1 \rightarrow 6)). Le nombre de ramifications est d'autant plus élevé que la masse moléculaire est élevée. L'amylose native contient 500 à 6000 unités glycosyles, selon l'origine botanique, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation (DP) moyen est de l'ordre 500. Dans la majorité des amidons, elle se trouve dans un pourcentage de 15 à 30%.

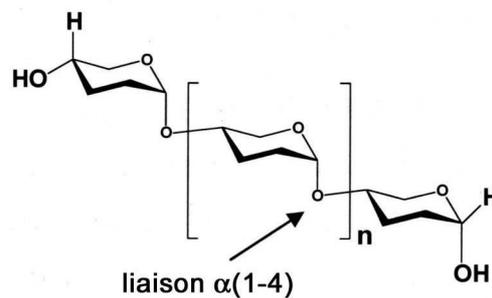


Figure IV. 3. Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose.

IV.2.1.2. - Amylopectine

L'amylopectine est formée par l'association de résidus D-anhydroglucopyranose reliés entre eux par des liaisons α (1 \rightarrow 4). Les ramifications liées en position α (1 \rightarrow 6) sont des chaînes courtes d'amylose qui ont un degré de polymérisation de 10 à 60 unités de glucosyle. Le taux de branchement est d'environ 4-5%. L'amylopectine native contient 10^5 à 10^9 unités glucosyle, selon l'origine botanique de l'amidon.

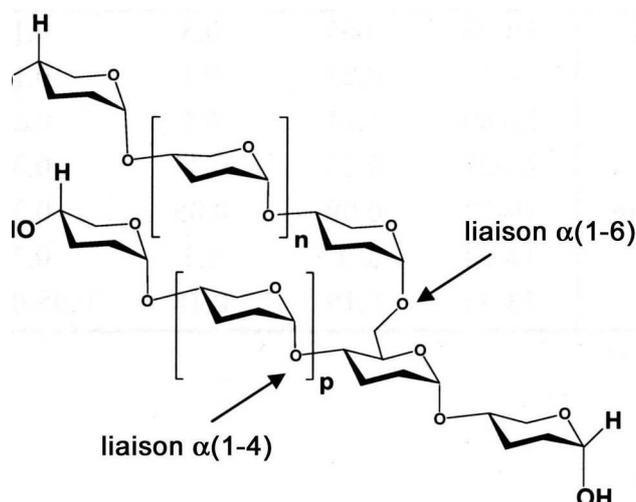


Figure IV. 4. Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine.

IV.2.1.3. - Estérification de l'amidon

Les dérivés des polysaccharides ont retenu l'attention grâce à leur applicabilité potentielle dans les secteurs alimentaires et non alimentaires. Des efforts substantiels ont été fournis pour développer des méthodes d'estérification des groupements hydroxyle de l'amidon avec des acides gras et leurs dérivés. L'introduction du groupement ester dans les polysaccharides constitue un traitement synthétique important, parce qu'il permet de modifier leur nature hydrophile originale et d'obtenir des propriétés thermiques et mécaniques nouvelles et améliorées.

• Esterification des grains d'amidon

Les esters d'amidon ont été préparés en général par la réaction de l'amidon granulaire avec des acides gras insaturés (*Kapusniak J. and Siemion P., 2007*), des chlorures d'acides gras, des imidazolides d'acides gras, dans des solvants organiques comme la pyridine, le diméthyle acétamide (DMAC), le diméthyle sulfoxyde (DMSO), le diméthyle formamide (DMF) (*Soili Peltonen R. and Kai Harju V., (1996), Aburto J. et al., (1999c), Neumann U. Wiege B. and Warwel S., (2002), Fang J. M. et al., (2002a) et (2002b)*), le méthyle-éthyle-cétone en présence de triéthyle amine (*Thielemans W. et al. (2006)*), ou avec des esters d'acides gras et des anhydrides dans milieu aqueux (*Aburto J. et al., (2005), Xiao -Yan Song et al., (2006), Guo – Qing He et al., (2006)*).

Lors de l'estérification de l'amidon (l'amidon étant d'abord traité avec de l'acide formique) avec des chlorures d'acides gras en l'absence de solvant, *Aburto J. et al., (1999a et 1999b)* ont observé : que la gélatinisation des grains d'amidon par l'acide formique conduit au même degré d'estérification de l'amidon quelque soit la source d'amidon, que la stabilité thermique de l'ester d'amidon augmente avec la longueur de la chaîne d'acide gras et que les

chaînes d'acides gras des esters d'amidon réalisés avec du C16 et du C18, cristallisent entre elles en formant des cristallites (Figure IV. 5).

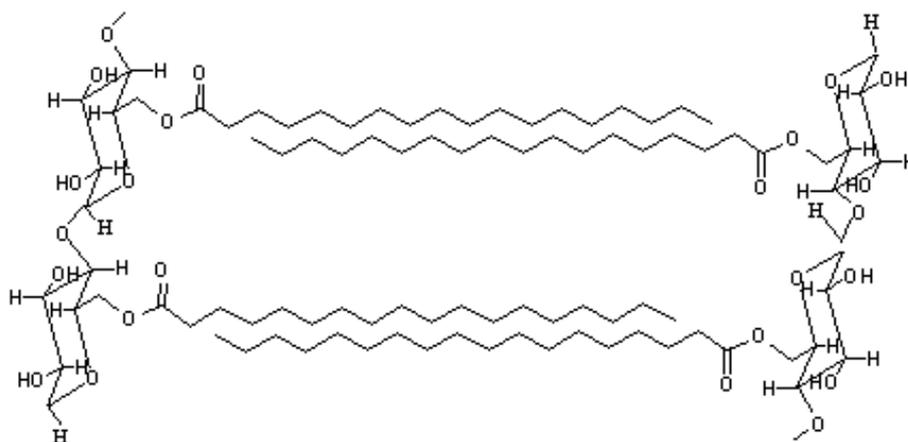


Figure IV. 5. Cristallisation des chaînes latérales d'acide gras dans des esters d'amidon (Aburto J. et al. (1999)).

Evidemment, l'estérification procure à l'amidon un caractère hydrophobe qui est d'autant plus significatif que la chaîne du réactif de greffage est longue et que le degré de substitution est important (Aburto J. et al, (1999c)).

Il existe également d'autres voies de traitement : par extrusion (Miladinov V. D. and Hanna M.A., (2000)) enzymatique (Rajan A. et al, (2006)), par radiations micro-ondes. Ces méthodes peuvent être employées pour créer des amidons avec des propriétés thermoplastiques, mécaniques, thermiques et hydrophobes améliorées.

Une dépolymérisation de l'amidon peut apparaître en fonction de la méthode de greffage utilisée. Une solution pourrait être l'estérification en présence de micro-ondes qui diminue cette dépolymérisation (Lewandovicz G. et al, (2000)).

L'estérification de l'amidon augmente sa compatibilité avec des polymères synthétiques comme le polyéthylène par exemple (Thiebaut S. et al. (1997), Aburto J. et al, (1997)).

• **Estérification des films d'amidon**

Peu d'études sur l'estérification des films d'amidons ont été effectués. Les films d'amidon peuvent être préparés à partir de suspensions diluées, par casting. La présence des groupements hydroxyles rend les films d'amidon sensibles à l'eau et des changements de stabilité dimensionnelle et des propriétés mécaniques et barrière peuvent ainsi apparaître. Une nouvelle approche pour éliminer cette difficulté pourrait être la protection des matériaux à base d'amidon par des films fins déposés par traitement plasma (Andrade C. T. et al, (2005)) ou par l'estérification en surface des films d'amidon avec des chlorures d'acides gras.

Cette dernière conduit à l'amélioration des propriétés de barrière à l'eau et à la vapeur d'eau des films (Bengtsson M. et al, (2003)).

IV.2.2. - Polymères biocompatibles d'origine pétrolière - les alcools polyvinyliques

L'alcool polyvinylique, découvert en 1924 par les scientifiques allemands W.O.Hermann et W. Haehmel, est un polymère synthétique essentiellement linéaire, soluble dans l'eau. Sa linéarité permet aux molécules d'alcool polyvinylique de s'aligner par des liaisons hydrogènes ce qui lui confèrent des propriétés filmogènes et adhésives excellentes (Hentzchel P., (2000)).

L'alcool polyvinylique est obtenu par la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle dans du méthanol, suivie de l'alcoololyse (hydroxyde de sodium/méthanol) (Figure IV. 6). Comme la majorité des polymères synthétisés par un mécanisme de polymérisation radicalaire, il présente une structure atactique (les groupements hydroxyles ont une orientation aléatoire).

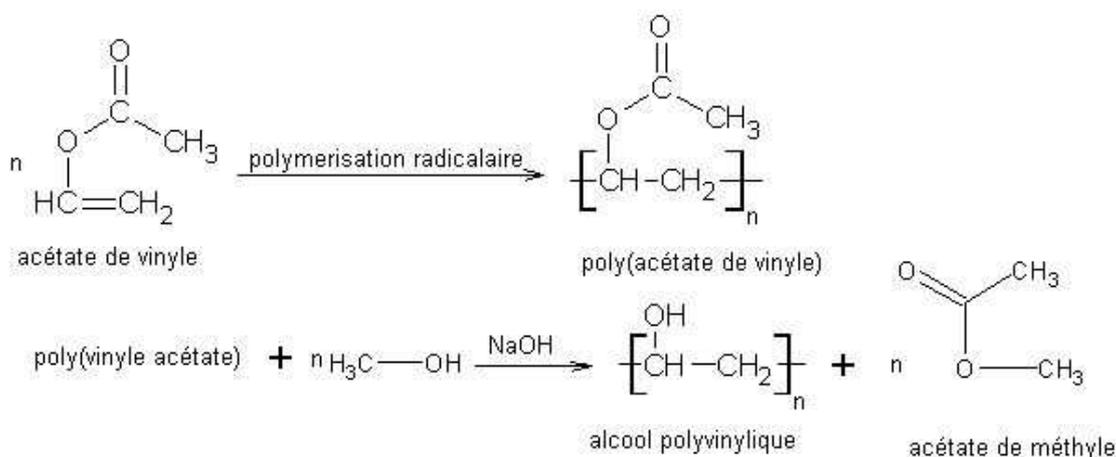


Figure IV. 6. Chimie de l'alcool polyvinylique.

En fonction du degré d'hydrolyse une certaine quantité de groupements acétate peut rester liée à la chaîne du polymère (Figure IV. 7).

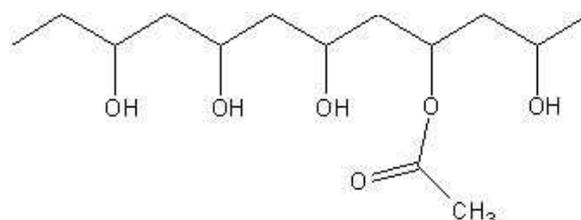


Figure IV. 7. Structure chimique de l'alcool polyvinylique.

L'alcool polyvinylique est caractérisé principalement par sa masse molaire et par son degré d'hydrolyse. Leurs propriétés, en fonction de ces paramètres, sont illustrées dans le Tableau IV. 3.

<p>Viscosité élevée Résistance beaucoup plus élevée Meilleur porteur fluorochimique</p>	<p>Faible viscosité Application plus importante de solide Meilleure rhéologie du couchage Légère augmentation de la sensibilité à l'eau</p>
<p>Élevée ← Masse moléculaire → Faible Élevé ← (%) Degré d'hydrolyse → Faible</p>	
<p>Liaisons hydrogènes plus nombreuses Augmentation de la résistance à l'eau Adhésion à la cellulose plus importante Forte résistance cohésive Faible effet moussant</p>	<p>Peu de liaisons hydrogènes Films solubles dans l'eau froide Meilleure adhésion au hydrophobes Faible résistance cohésive Fortes propriétés moussantes</p>

Tableau IV. 3. Effets du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés de l'alcool polyvinylique (Miller G.D. et al, (1998)).

Son caractère hydrophile fait de l'alcool polyvinylique, une bonne barrière aux huiles, aux graisses et aux solvants organiques. Il lui confère également d'excellentes propriétés adhésives. Il est caractérisé par une faible perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau ainsi que par une complète transparence. Malgré son origine pétrolière, le haut contenu en groupements hydroxyles rend l'alcool polyvinylique complètement biodégradable (Amass W. et al., (1998), Chandra R. and Rustgi R., (1998), Matsumura S., (2003)).

Il s'adsorbe facilement sur des surfaces polaires mais également, d'une manière surprenante, sur des surfaces hydrophobes (Kozlov M. et al,(2003), Kozlov M. and McCarthy T. J., (2004)).

Grâce à son caractère filmogène, à ses propriétés barrière ainsi que à sa capacité à lier, l'alcool polyvinylique trouve de larges applications dans la fabrication du papier et du carton. De ce fait, quand le papier demande des propriétés plus performantes que celles offertes par l'amidon, il est appliqué en surface, pour conférer de la résistance, des propriétés barrière et des propriétés de surface (imprimabilité, douceur et brillance) mais aussi pour le contrôle de la porosité du papier. La résistance additionnelle apportée par l'alcool polyvinylique permet de remplacer une partie des fibres cellulosiques par des charges minérales ou d'opter pour l'utilisation d'une quantité plus importante des fibres recyclées, tout en maintenant la résistance et l'imprimabilité du papier fabriqué (<http://www2.dupont.com>, G. D. Miller et al, (1998)). Il peut être utilisé seul, en combinaison avec de l'amidon (Billmers R. L. and Mackewicz V. L., (2002), Davidowich G. and Miller G. D., (1976), Kane T. G., (1978)), ou avec des additifs (Xu G.G. et al, (2001)) afin d'améliorer

la résistance au pliage, à la traction ou à l'éclatement. Il peut enfin servir à améliorer les propriétés optiques des papiers.

De plus, il est utilisé dans la préparation d'hydrogels qui servent de membranes de séparation (*Hirai T. et al. (1989), Yamaura K. et al, (1989), Cha W-I. et al, (1992), Yamasaki et al, (1996), Benzekri et al, (2001), Rafik M. et al, (2003), Amrani M., (2006)*). Les membranes d'alcool polyvinylique ont des qualités bioadhésives et agissent comme barrières d'antiadhésion. (*Weis. C. et al, (2004)*).

L'alcool polyvinylique est également utilisé : comme agent de collage pour les textiles, dans des préparations cosmétiques, comme liant pour la céramique, dans le traitement du cuir, comme liant pour le ciment, le gypse ou l'argile, comme intermédiaire chimique pour créer des articles moulés tels que des garnitures, des rondelles, des diaphragmes et de la tuyauterie.

Sous forme de film, le PVA est employé pour la fabrication de sacs de blanchisserie d'hôpital, hydrosolubles, qui sont ajoutés directement à la machine à laver sans avoir besoin de manipuler leur contenu (<http://www2.dupont.com>).

Des matériaux additionnels peuvent être ajoutés à l'alcool polyvinylique pour créer des films avec des propriétés spécifiques. Ainsi, en mélange avec de l'acide lactique, l'alcool polyvinylique exhibe des propriétés biodégradables et antibactériennes qui le rend attractif dans le domaine de l'emballage médical (*Sedlarik V. et al, (2006)*). En mélange avec du poly (glucosyloxyéthyle méthacrylate) ou avec de l'alginate de sodium il présente une meilleure stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques (*Nishino T. et al, (2002), Caykara T. and Demirci S.,(2006)*). Le mélange avec du chitosane, du poly (acide acrylique) ou du polyéthylène glycol conduit à un bon biomatériau pour la délivrance et la vectorisation des médicaments (*Vidyalakshmi K. et al, (2004), Peppas N. A. and Tennenhouse D., (2004)*). Le mélange avec des nanosphères de polytetrafluoroéthylène lui confère de bonnes propriétés thermiques, mécaniques et barrière (*Avella M. et al, (2004)*).

De plus, il peut être utilisé pour élargir l'utilisation des biopolymères tels que la chitine, le chitosane ou les dérivés de la cellulose (*Cho Y. W. et al, (2001), Park J. S. et al, (2001), J. M. Yang et al, (2004), Yun Y.H. et al, (2006), Chen C. H. et al, (2007)*) ou comme agent de nucléation dans la cristallisation du poly (3-hydroxy butyrate) (*Alata et al, (2006)*).

Enfin, la résistance aux solvants organiques fait de l'alcool polyvinylique un matériau intéressant pour la conception des gants de protection (<http://www.mapa-professionnel.com>).

IV.2.2.1. - Estérification de l'alcool polyvinylique et domaine d'application des esters de polyvinyle alcools

La modification chimique de l'alcool polyvinylique a été développée pour altérer ses propriétés chimiques et/ou physiques et augmenter son usage.

Chimiquement, l'alcool polyvinylique participe à toutes les réactions spécifiques aux alcools secondaires : l'estérification, l'éthérisation etc. (*Jezerc R. C. and Colgan G. P., (1975)*). L'estérification, reste la modification chimique la plus courante de l'alcool polyvinylique, mais des esters d'alcool polyvinylique peuvent être obtenus aussi par la polymérisation des esters de vinyle.

Les agents d'estérification utilisés sont souvent : les acides carboxyliques, les chlorures d'acides et les anhydrides.

• *Les acides carboxyliques*

La réaction d'estérification de l'alcool polyvinylique avec des acides carboxyliques a lieu en général en présence de solvant avec ou sans catalyseur (*Pormale M. et al, (1973), Chetri P. and Dass N. N, (1998), Jun G. et al, (2001) Baojun L. et al, (2007)*).

L'alcool polyvinylique estérifié est utilisé dans la préparation des gels pour l'immobilisation des microorganismes (*Chen K. C. and Lin Y. F., (1994)*), des hydrogels super-absorbants et hémocompatibles avec le sang (*Pal K. et al, (2007)*). Quand les agents d'estérification sont des acides gras saturés, le produit formé entre dans la formule des vernis ou pour fortifier le séchage naturel des huiles (*Rheineck A. E., 1951, Schertz G. L., (1952)*). Si l'acide gras est insaturé, l'ester de polyvinyle alcool peut être utilisé comme remplaçant total ou partiel des graisses dans la composition des aliments (*D'Amelia R. P. and Jacklin P. T., (1990)*).

• *Les chlorures d'acide gras*

L'estérification de l'alcool polyvinylique avec des chlorures d'acides gras par voie solvant (diméthyle formamide, N- méthylepyrrolidone, méthyle-éthyle-cétone et toluène, pyridine etc.) à des températures basses ou élevées est bien connue.

L'alcool polyvinylique réticulé avec de l'épichlorhydrine et estérifié avec des chlorures d'acide gras est utilisé pour créer des phases stationnaires de colonnes chromatographiques (*Battinelli L. et al. (1996)*) ou pour créer des supports capables d'immobiliser des enzymes lyolitiques (*Carbone K. et al, (1999)*).

Les alcools polyvinyliques substitués avec des acides gras saturés, permettent la préparation des microsphères biodégradables qui peuvent incorporer et délivrer des médicaments (*Orienti L. et al, (2001)*).

Les esters insaturés de l'alcool polyvinylique ont le potentiel pour de larges applications incluant les élastomères biodégradables, les hydrogels et les adhésifs. Leur réticulation permet la formation des réseaux tridimensionnels avec des propriétés mécaniques et thermiques améliorées (*Gimenez V. et al, (1999)*).

Le greffage des chlorures d'acides gras de longueurs de chaîne variables sur des alcools polyvinyliques réticulés à l'urée/formol, conduit à des polymères qui peuvent, dans

certains cas, préserver leur solubilité dans l'eau ou leur dispersabilité, ce qui favorise la formation des associations hydrophobes. Ces polymères ont trouvé l'applicabilité dans la récupération des huiles (*Shaik S. et al, (1998)*).

Jayaraman K. et al. (2007) ont estérifié l'alcool polyvinylique, adsorbé en couche fine sur des substrats hydrophobes, avec des chlorures d'acides (chlorure d'acide heptafluorobutyrique, chlorures d'acides hexanoïque et octanoïque) en phase vapeur avec des rendements de 35 à 90% selon la concentration de la solution de PVA et le type de réactif.

• *Les anhydrides d'acide gras*

L'estérification de l'alcool polyvinylique avec l'anhydride succinique est la plus connue. Elle peut se réaliser en phase solide (*Zhou Z. F. et al, (2006)*), à l'état fondu (*Hiroshi T., (1995)*) ou via solvant (*Junichi I. and Kenji K., (2000)*). Quand le degré de substitution est inférieur (5,5%) le polyvinyle succinate est utilisé dans les formules de couchage, des encres etc. (*Junichi I. and Kenji K., (2000)*).

L'estérification avec de l'anhydride trifluoroacétique sert à évaluer la distribution de l'alcool polyvinylique sur des surfaces cellulosiques (*Matsunami Y, (2003)*).

L'estérification des fibres en surface ou des films d'alcool polyvinylique avec de l'anhydride maléique dans du toluène, modifie la force adhésive des matériaux (*Toshihiko Y. (1969)*).

IV.2.2.2. - Polyvinyle stéarate

Le polyvinyle stéarate (Figure IV. 8) peut être obtenu soit par estérification de l'alcool polyvinylique soit par polymérisation du vinyle stéarate.

La stéarification de l'alcool polyvinylique se réalise en présence du solvant (*Kaishi N. et al, (1947)*, *Iyengar R. et al, (2001)*) ou par transestérification (*Eckey E. W. et al, (1955)*).

Le polyvinyle stéarate peut également être obtenu par la polymérisation du vinyle stéarate par irradiation avec des rayons γ (*Burlant W. and Adicoff A., (1958)*, *Larkins G. L. et al, (1983)*).

Le polyvinyle stéarate, dû à la présence des groupements stéarate, a des propriétés hydrophobes et lipophiles. Grâce à son caractère lipophile et à sa basse température de fusion (52°C- *Aliev F. M. et al, (1990)*) il est utilisé comme texturant des huiles (*Iyengar R. et al, (2001)*).

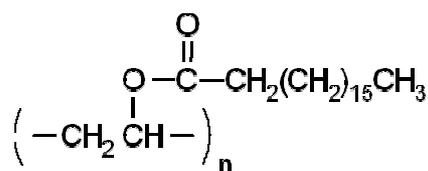


Figure IV. 8. Polyvinyle stéarate.

IV.2.3. - Préparation des papiers/cartons enduits

L'estérification est une étape essentielle dans la valorisation de l'amidon ou de l'alcool polyvinylique. Malgré cela elle présente l'inconvénient de nécessiter des solvants et/ou des catalyseurs. La méthode de greffage par transfert offre, comme on a vu précédemment, la possibilité d'estérification dans des conditions propres et en absence totale de solvants ou de catalyseurs.

Afin de choisir le polymère qui pourrait conférer aux matériaux finaux de bonnes propriétés barrière aux gaz, à l'eau, à la vapeur d'eau ainsi qu'aux graisses, nous avons couché des cartons avec des amidons ou des alcools polyvinyliques. Pour cela, nous avons utilisé 3 types d'amidons et 3 types d'alcools polyvinyliques. Leurs propriétés sont regroupées dans le paragraphe V.1.2. -et celles du carton dans le tableau Tableau V. 3, chapitre «Matériel et méthodes». La quantité de polymères déposés a été de 9 g/m². Pour éliminer l'eau excédentaire et donc pour éviter la dégradation du réactif, les cartons enduits ont été conditionnés 24h à 105°C, avant leur greffage. Les matériaux ainsi obtenus ont été greffés par transfert avec du C18 et ensuite leur résistance à l'eau et leur mouillabilité a été mesurée.

IV.2.4. - Propriétés de surface - angle de contact

Les angles de contact, d'une goutte d'eau posée, mesurés sur le carton couché avec les polymères antérieurement évoqués, greffés et non greffés, sont rassemblés dans le Tableau IV. 4.

Type de couche	Angle de contact (°)			Ecart type (°)		
	Non greffé	Greffé C18 (après 1s)	Greffé C18 (après 60s)	Non greffé	Greffé C18 (après 1s)	Greffé C18 (après 60s)
Carton	80	126	126	2,8	2,5	2,5
Amidon A	76	100	61	2,7	4,1	4,1
Amidon B	70	89	43	2	2	4,8
Amidon C	67	94	44	5,5	4,6	8,8
Mowiol 4 88	57	110	109	4,2	1,6	2,0
Mowiol 4 98	57	105	104	5,5	2,5	2,6
Mowiol 28 99	53	107	106	4,3	3,4	3,4

Tableau IV. 4 : Angles de contact mesurés sur le carton enduit de polymère. Les mesures sont faites avant et après le greffage en fonction du type de polymère.

Le Tableau IV. 4, montre une diminution de l'angle de contact du carton après son couchage et cela indépendamment de la nature du polymère déposé. En effet, ces polymères,

étant fortement hydrophiles, augmentent l'énergie de surface initiale du carton et favorisent ainsi l'étalement de la goutte d'eau.

Le greffage modifie de façon spectaculaire les propriétés de surface et confère de l'hydrophobie. Celle-ci se traduit par l'augmentation de l'angle de contact.

Après une minute de la dépose, une différence notable apparaît entre les amidons et les alcools polyvinyliques, dans le sens où l'angle de contact du PVA greffé est relativement stable tandis que l'angle de contact des amidons diminue de manière drastique (d'environ 39-50°). La mesure d'angle de contact ne permet cependant pas d'attribuer la diminution observée à des phénomènes d'étalement ou d'absorption.

IV.2.5. - Absorption d'eau – méthode de Cobb₆₀

La quantité d'eau absorbée par le carton et par le carton enduit des amidons et des alcools polyvinyliques, avant et après greffage a été mesurée. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV. 5.

Type de couche	Cobb ₆₀ (g/m ²)		Ecart type (g/m ²)	
	Non greffé	Greffé C18	Non greffé	Greffé C18
Carton	24	14	0,7	1,6
Amidon A	23	18	3	2,2
Amidon B	24	15	1,7	1,5
Amidon C	19	17	0,9	2,2
Mowiol 4 88	23	4	2,1	0,9
Mowiol 4 98	23	3	1,1	0,8
Mowiol 28 99	18	0	4,4	0,2

Tableau IV. 5 : Quantité d'eau absorbée par le carton couché avec des polymères et greffé avec du C18 ou non.

Il nous semble intéressant de souligner ici que, lors des mesures d'absorption d'eau réalisées sur les cartons couchés dont la couche n'était pas greffée, la solubilisation de la couche polymère a été observée. Les polymères appliqués (des amidons ou des alcools polyvinyliques) sont fortement hydrophiles et leur exposition à l'eau, même pour une durée très courte (une minute), est suffisante pour les solubiliser. L'indice Cobb mesuré est donc en fait celui du support et non celui de la couche (Tableau IV. 5).

Afin de mettre en évidence la solubilisation de la couche polymère, dans la Figure IV. 9, on présente uniquement les images scannées des échantillons couchés avec des amidons non greffés après la mesure de l'indice Cobb₆₀ (les alcools polyvinyliques et les amidons ont dans ce cas un comportement similaire). Les zones circulaires, correspondantes aux zones de mesure, sont moins foncées dû, précisément au phénomène de solubilisation de la couche polymère.

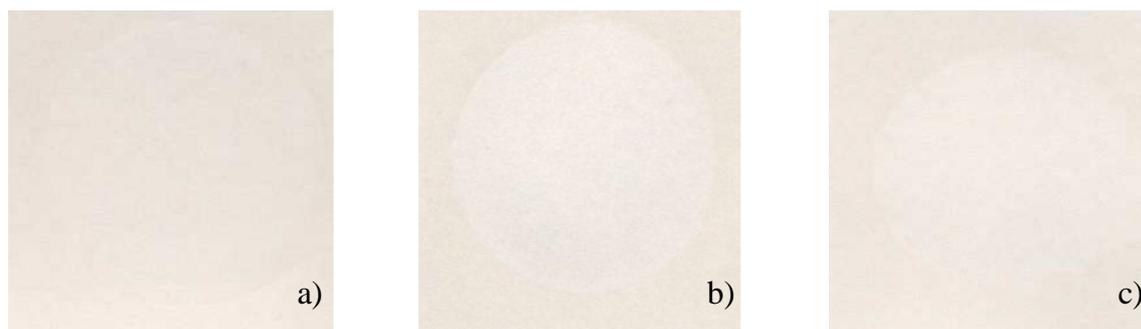


Figure IV. 9. Images scannées, des cartons couchés avec des amidons, après le test Cobb₆₀ ; a) carton couché avec de l'amidon de type A, b) carton couché avec de l'amidon de type B et c) carton couché avec de l'amidon de type C.

Après le greffage, les deux types de polymères manifestent un comportement très différent en présence d'eau. Les échantillons couchés avec des alcools polyvinyliques deviennent insolubles dans l'eau alors que ceux couchés avec des amidons témoignent encore de l'affinité pour celle-ci (Tableau IV. 5).

Le carton couché avec des alcools polyvinyliques montre, après le greffage, une diminution drastique de l'indice Cobb₆₀. Celle-ci est d'autant plus importante que le degré d'hydrolyse de l'alcool polyvinylique est élevé. Ainsi, pour l'alcool polyvinylique le plus hydrolysé (Mowiol 28 99), une valeur de l'indice Cobb de 0 est obtenue après son greffage.

En revanche, le carton couché avec des amidons, reste apparemment encore très hydrophile même après le greffage. Il paraît que la couche est solubilisée par l'eau pendant la mesure, malgré le greffage. L'extrême capacité de la couche d'amidon à se solubiliser laisse planer un doute sur l'efficacité du greffage. Nous avons voulu vérifier cette dernière en dosant l'acide gras greffé, par HPLC. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 6.

Type de Couche	Taux de greffage (mmole réactif/g amidon)
Amidon A	8
Amidon B	17
Amidon C	6

Tableau IV. 6. Quantité de réactif greffée (millimoles de réactif par gramme d'amidon), sur la couche d'amidon appliquée sur le carton à un poids de couche de 9 g/m². Elle a été déterminée par dosage des acides gras greffés, par HPLC.

Les résultats obtenus montrent que les taux de greffage sont significativement supérieurs à ceux obtenus pour la cellulose. Il semble donc qu'alors que les films d'amidon se greffent mieux que la cellulose, le greffage ne se traduit pas par des propriétés

hydrophobes stables. Ces résultats et ceux obtenus sur les angles de contact pourraient suggérer que nous sommes en présence d'un phénomène de mobilité rotationnelle. Initialement, les acides gras greffés sont dirigés vers l'extérieur et donnent des angles de contact élevés. Ensuite, l'énergie de tension superficielle conduit au basculement des acides gras dans le plan XY et la surface apparaît comme hydrophile. Même si l'amidon se greffe mieux que la cellulose, le manque de la rigidité des chaînes d'amidon conduit, après un court temps de latence, à des phénomènes de mobilité rotationnelle et à un masquage des acides gras. Les résultats obtenus sont à rapprocher de ceux obtenus par *Samain D., (1998)* sur la famille des dextrans réticulés.

IV.2.6. - Conclusion

L'étude effectuée a permis initialement de mettre au point et de valider une nouvelle technique de greffage reproduisant les conditions de greffage par chimie chromatogénique avec dépôt par flexo ou héliographie. Ultérieurement, afin de pouvoir choisir les polymères qui pourraient être utilisés en tant que couche barrière, nous avons évalué la capacité de certains amidons et alcools polyvinyliques d'être greffés par le chlorure d'acide stéarique.

Les résultats obtenus ont montré une très forte amélioration de la résistance à l'eau du matériau couché avec des alcools polyvinyliques, après le greffage. Cette résistance est d'autant plus importante que le degré d'hydrolyse de l'alcool polyvinylique est élevé. Malgré le taux de greffage important, la résistance à l'eau des cartons couchés avec des amidons, reste très faible, même inexistante après le greffage.

Vu les résultats préliminaires intéressants obtenus dans le cas des alcools polyvinyliques, nous allons poursuivre leur étude afin de déterminer le mécanisme des effets barrière observés et d'identifier leur plein potentiel en tant que matériau barrière.

IV.3. - Mesure des propriétés barrière des papiers/cartons couchés avec des alcools polyvinyliques

A cause de son prix (compris entre 5000 et 6000 €/t) élevé par rapport à l'amidon de maïs natif (500 €/t) par exemple, l'utilisation d'alcool polyvinylique comme mono composant de couchage n'est pas très répandue. Peu d'études existent aujourd'hui sur les propriétés barrière développées par des supports celluloses enduits exclusivement d'alcool polyvinylique (*Schuman T. et al., (2003)*). Généralement, il est utilisé dans les sauces de couchage à côté de l'amidon ou de différents additifs, afin de conférer de la résistance mécanique, des propriétés barrière et de surface, ainsi que pour contrôler la porosité du papier.

Nous nous proposons d'analyser ici les propriétés barrière induites par la couche d'alcool polyvinylique greffé et non greffé sur deux supports celluloses distincts (un papier et un carton). Ces propriétés seront étudiées en fonction de la quantité déposée, du degré d'hydrolyse et de la masse moléculaire du polymère. L'homogénéité de la couche enduite sur le support cellulosique sera également analysée.

IV.3.1. - Homogénéité de la couche polymère

L'homogénéité de la couche polymère est évidemment un élément clé dans notre étude. Une hétérogénéité de la couche polymère sera, en effet, susceptible de conduire à des interprétations erronées.

La détermination de l'homogénéité peut s'avérer être une opération complexe compte tenu de la similitude de réactivité entre la cellulose et l'alcool polyvinylique qui sont tous deux des polyols. Dans notre cas, nous avons pu mettre au point un test simple basé sur la différence élevée des propriétés barrière que nous avons observé entre la cellulose greffée et l'alcool polyvinylique greffé.

Le test fonctionne de la manière suivante. On utilise une suspension aqueuse d'un colorant simple, le bleu de méthylène. La cellulose greffée, mise en présence de cette solution, se colore en bleu suite à sa faible barrière à l'eau. En revanche, l'alcool polyvinylique greffé, mis en présence de la même solution, ne se colore pas.

Il devient ainsi possible de déterminer les épaisseurs des couches d'alcool polyvinylique nécessaires et suffisantes pour créer une véritable barrière vis-à-vis de la cellulose sous-jacente et également de vérifier la régularité de la couche d'alcool polyvinylique dans le plan XY.

La détermination de l'homogénéité de la couche polymère est visuelle. Après l'étagage puis essuyage de la solution de bleu de méthylène sur les supports enduits d'alcools polyvinyliques greffés, les matériaux sont scannés. Il faut souligner que si la couche est homogène, les fibres celluloses sont masquées par celle-ci et le support enduit et greffé, ne se colore plus. Par conséquent, la diminution des zones bleues se traduit par une meilleure couverture du support. Les images obtenues sont reproduites dans les Figure IV. 10 et Figure IV. 11.

La Figure IV. 10 regroupe les images scannées des papiers couchés à des poids de couche de 3, 6 et 9 g/m² avec des alcools polyvinyliques après le greffage.

Dans cette figure, les zones bleues diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche et du degré d'hydrolyse de l'alcool polyvinylique, suggérant donc une meilleure homogénéité de la couche avec ceux-ci. En effet, le Mowiol 28-99, l'alcool polyvinylique le plus hydrolysé, présente les meilleures propriétés filmogènes. Une couche de 3 g/m² semble être suffisante pour une bonne couverture. Par contre, les autres deux types d'alcool

polyvinylique demandent des couches plus importantes (de 9 g/m²) afin de couvrir efficacement la surface du papier.

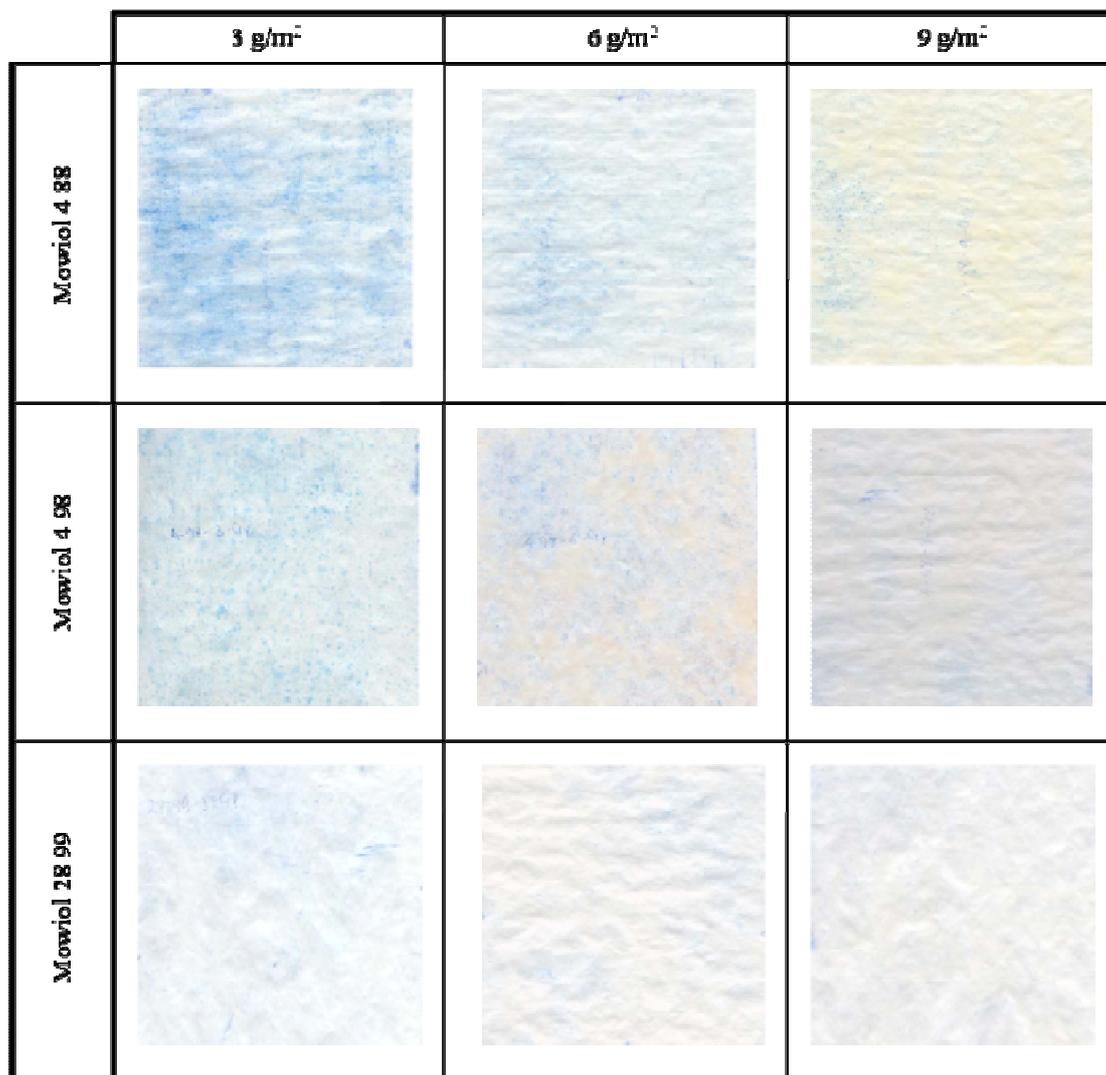


Figure IV. 10 . Images scannées des papiers couchés avec 3, 6 et 9 g/m² d'alcools polyvinyliques : Mowiol 4 88, Mowiol 4 98 et Mowiol 28 99.

La Figure IV. 11 regroupe les images scannées des cartons couchés à des poids de couche de 3, 6, 10 et 15 g/m² avec les trois alcools polyvinyliques, après leur greffage. Ces images montrent une diminution des zones bleues et donc une amélioration de l'homogénéité de la couche quand le poids de couche augmente ou, quand le degré d'hydrolyse du PVA est plus élevé.

Pour les deux alcools polyvinyliques moins hydrolysés, Mowiol 4 88 et Mowiol 4 98, des quantités supérieures à 6 et même à 10 g/m² sont nécessaires afin de créer une couche homogène. L'homogénéité de celle-ci est beaucoup améliorée quand des quantités de 15 g/m² sont déposées. Par rapport à ces deux alcools polyvinyliques, le Mowiol 28 99 semble

former des couches assez homogènes pour des quantités déposées plus faibles, de 3 ou 6 g/m². Pour un poids de couche de 15 g/m², la couche est homogène et continue.

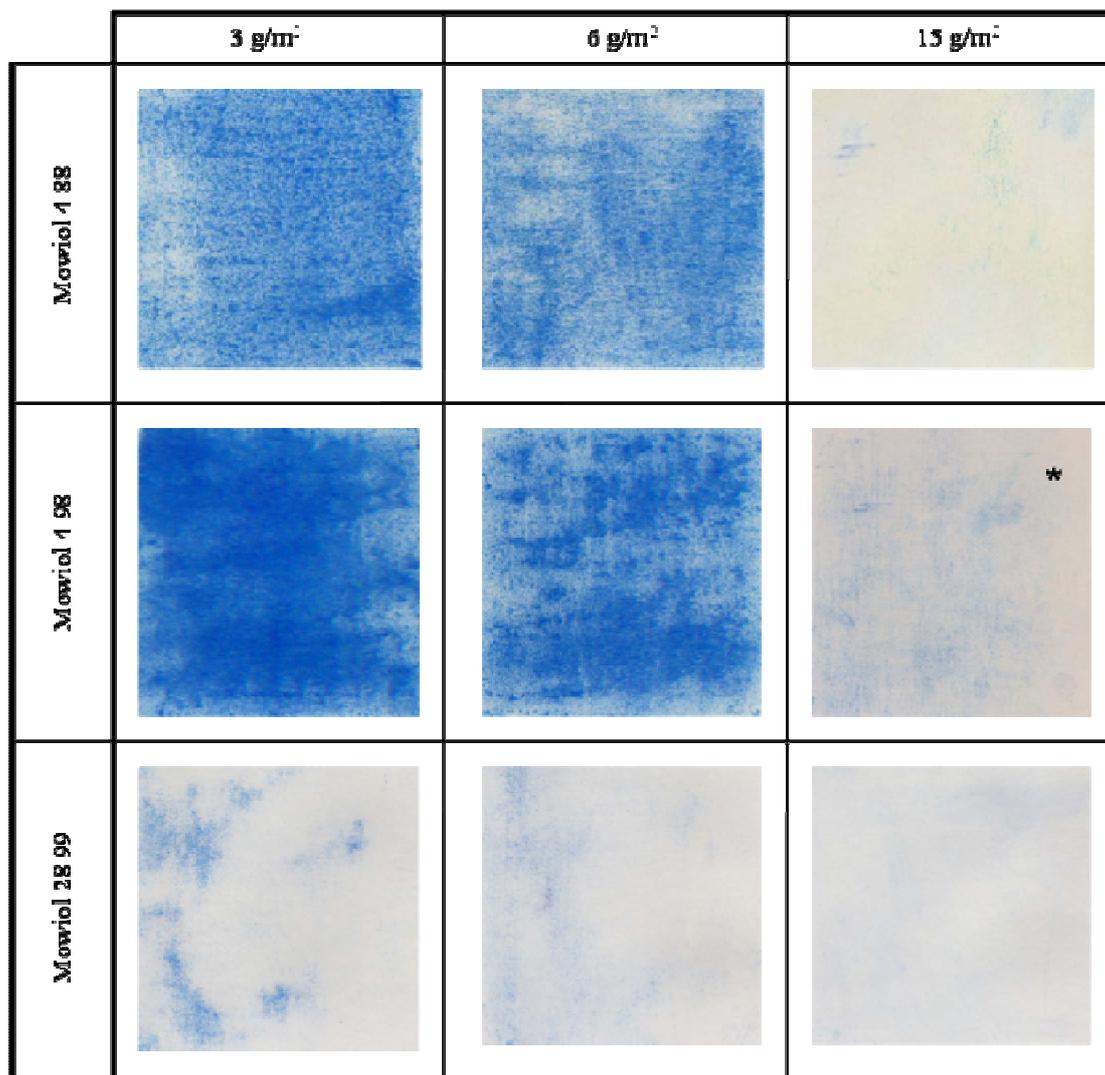


Figure IV. 11. Images scannées des cartons couchés avec 3, 6 et 15 g/m² d'alcools polyvinyliques : Mowiol 4 88, Mowiol 4 98 et Mowiol 28 99. *poids de couche de 10 g/m².

La comparaison de l'ensemble des résultats (Figure IV. 10 et Figure IV. 11) montre que, dans le cas des papiers, les couches sont suffisamment homogènes mêmes pour des faibles quantités déposées (d'environ 3 g/m²). En revanche, celles-ci, pour la même quantité déposée, sont très peu homogènes quand il s'agit du carton. Ces résultats sont dus probablement à la forte capacité du carton à absorber la solution d'enduction par rapport au papier, et à son irrégularité en tant que matériau.

IV.3.2. - Epaisseur de la couche polymère

Les épaisseurs des couches d'alcool polyvinylique ont été calculées par la soustraction de l'épaisseur du support cellulosique de l'épaisseur du support enduit de polymères.

Les épaisseurs des couches déposées sur le papier sont présentées dans le Tableau IV. 7 et celles des couches déposées sur le carton dans le Tableau IV. 8.

Poids de couche (g/m ²)	Epaisseur de la couche (µm)					
	Mowiol 4 88	Mowiol 4 88 C18	Mowiol 4 98	Mowiol 4 98 C18	Mowiol 28 99	Mowiol 28 99 C18
3	1,9	0,9	2,4	1,6	5,0	3,2
6	3,5	3,2	-	-	6,5	4,3
9	5,3	4,3	4,9	4,5	7,2	5,5

Tableau IV. 7. Epaisseur de la couche d'alcool polyvinylique enduite sur le papier en fonction de la quantité déposée et du type d'alcool polyvinylique.

Dans le cas du papier, les valeurs obtenues mettent en évidence une augmentation de l'épaisseur apparente de la couche avec la quantité d'alcool polyvinylique déposée, et une diminution de celle-ci avec le greffage. Si une augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de la quantité d'alcool polyvinylique déposé apparaît normale, il est plus difficile d'expliquer pourquoi on observe une diminution après le greffage. Il est peut être possible que ce résultat soit un simple artefact, lié aux conditionnement des matériaux avant greffage (24 h à 105 °C).

L'épaisseur de la couche polymère est fortement influencée par le degré d'hydrolyse et par la masse moléculaire de l'alcool polyvinylique. L'alcool polyvinylique ayant le degré d'hydrolyse et la masse moléculaire les plus élevés (Mowiol 28 99), forme, indépendamment de la quantité déposée, des couches plus épaisses. En effet, à cause de son poids moléculaire élevé il conduit, pour la même matière sèche, à des solutions plus visqueuses par rapport aux autres deux. La sauce étant donc plus visqueuse, sa pénétration dans le support est très réduite et le polymère reste d'avantage en surface.

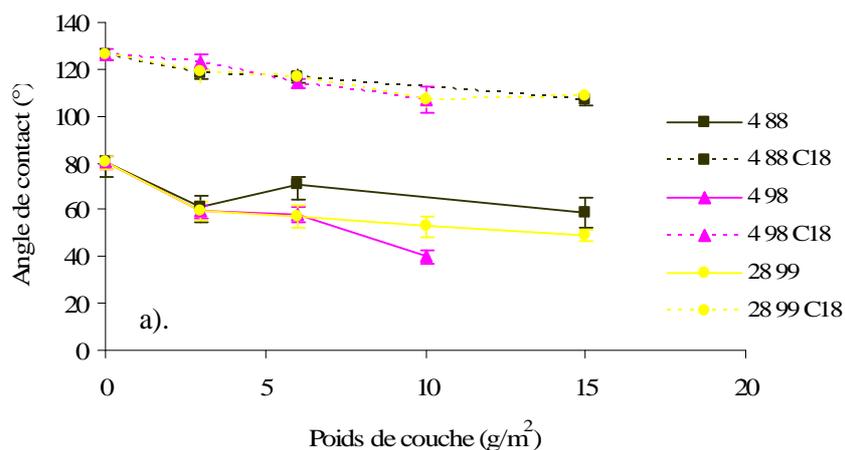
Poids de couche (g/m ²)	Epaisseur de la couche (µm)					
	Mowiol 4 88	Mowiol 4 88 C18	Mowiol 4 98	Mowiol 4 98 C18	Mowiol 28 99	Mowiol 28 99 C18
3	2,5	4,2	4,9	4,3	19,9	12,7
6	5,6	3,9	5,0	3,7	24,4	21,5
15	29,1	26,2	17,1	14,1	37,4	33,4

Tableau IV. 8. Epaisseur de la couche d'alcool polyvinylique, enduite sur le carton, en fonction de la quantité déposée et du type d'alcool polyvinylique.

Pour le carton comme pour le papier, l'augmentation de l'épaisseur de la couche avec le degré d'hydrolyse et la quantité d'alcool polyvinylique déposé est observée (Tableau IV. 8). Les épaisseurs des couches, sont supérieures à celles des couches de mêmes polymères, déposés sur le papier. Ces résultats pourraient être expliqués par le fort pouvoir absorbant du carton vis-à-vis du papier. De très hautes valeurs des épaisseurs par rapport à la quantité de PVA déposé ont été obtenues, surtout dans le cas du Mowiol 28 99. Celles-ci sont dues probablement à la viscosité élevée des solutions et au grammage variable du carton. Autrement, les remarques faites dans le cas du papier sur la diminution de l'épaisseur des couches de PVA après le greffage, s'appliquent aussi ici.

IV.3.3. - Angle de contact

Afin de caractériser les propriétés de surface (le caractère hydrophile ou hydrophobe) des mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau posée sur la surface des matériaux ont été réalisées. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV. 12.



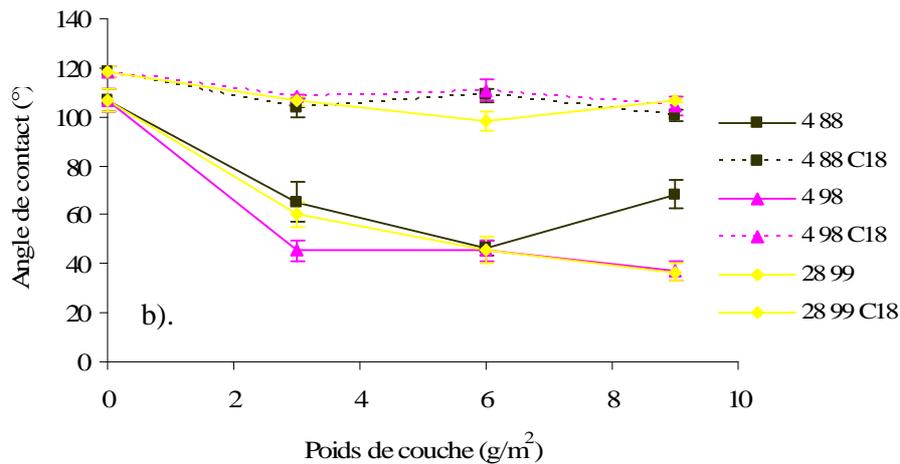


Figure IV. 12. Angles de contact des : a). cartons et b). papiers couchés avec les trois types d'alcool polyvinylique à différents poids de couche. Ils ont été mesurés après une seconde de la dépose de la goutte, avant et après le greffage de ces matériaux.

La dépose de l'alcool polyvinylique sur les deux supports cellulosiques engendre une diminution de l'angle de contact. Celle-ci est due probablement au caractère plus hydrophile du PVA par rapport aux supports cellulosiques et au fait que la surface devient plus lisse après son enduction.

Le greffage des matériaux (papiers et cartons enduits d'alcool polyvinylique) entraîne une augmentation de l'angle de contact, suite à l'hydrophobisation de la couche d'alcool polyvinylique. Des valeurs d'angle de contact d'environ 120° sont ainsi obtenues. Les mêmes valeurs s'obtiennent quand le papier et le carton non enduits sont greffés. Même si les couches déposées sont greffées, une légère diminution de l'angle de contact avec l'augmentation de la quantité déposée peut également être observée. Il aurait fallu réaliser des mesures de rugosité des matériaux pour expliquer de manière pertinente cette diminution de l'angle de contact.

IV.3.4. - Absorption d'eau

IV.3.4.1. - Méthode de Cobb₆₀

La quantité d'eau absorbée a été mesurée selon la méthode de Cobb. Les résultats obtenus sont recensés dans le Tableau IV. 9 et le Tableau IV. 10.

Le Tableau IV. 9, donne les quantités d'eau absorbée par le papier couché avec des alcools polyvinyliques, avant et après le greffage de la couche déposée.

Type alcool polyvinylique	Cobb ₆₀ (g/m ²)				Ecart type (g/m ²)			
Poids de couche (g/m ²)	0	3	6	9	0	3	6	9
Mowiol 4-88	18	18	16	10	0,4	2,2	1,8	1,5
Mowiol 4-88-C18	10	4	1	0	1,1	0,4	0,2	0,3
Mowiol 4-98	18	25	25	19	0,4	1,7	0,6	1,2
Mowiol 4-98-C18	10	2	2	1	1,1	0,5	0,8	0,1
Mowiol 28-99	18	21	20	13	0,4	0,7	0,8	3,1
Mowiol 28-99-C18	10	1	0	0	1,1	0,3	0,2	0,2

Tableau IV. 9. Quantité d'eau absorbée (g/m²) par le papier couché avec de l'alcool polyvinylique non greffé ou greffé sur le côté enduit avec du C18, en fonction de poids de couche appliqué.

Les résultats obtenus (Tableau IV. 9) montrent que si les quantités déposées sont inférieures à 9 g/m², le couchage seul sans greffage ne conduit pas à l'amélioration de la barrière à l'eau du papier. En revanche la dépose d'une quantité de 9 g/m² de polymères se traduit par une diminution de la quantité d'eau absorbée. Cette remarque est valable pour tous les trois alcools polyvinyliques. Une explication possible de ces résultats pourrait résider dans le conditionnement des papiers (24 h à 105°C) avant le greffage. En effet, pendant le conditionnement, l'eau s'évapore et de nouvelles liaisons hydrogènes se créent entre les chaînes d'alcool polyvinylique. Ceci se traduit probablement par l'augmentation de la cristallinité des couches d'alcool polyvinylique. Les couches devenant moins amorphes seront donc moins accessibles à l'eau.

Le greffage de la couche déposée conduit, à une très forte amélioration de la résistance à l'eau. Cette amélioration est d'autant plus marquante que le poids de couche et le degré d'hydrolyse de l'alcool polyvinylique sont élevés. Pour une quantité déposée de 3 g/m² on observe une forte diminution de la quantité d'eau absorbée après le greffage, et le matériau devient imperméable à l'eau, toujours après le greffage, quand les quantités déposées sont supérieures à 6 g/m².

Le Tableau IV. 10 regroupe les quantités d'eau absorbée par le carton couché avec des alcools polyvinyliques, avant et après le greffage de la couche déposée.

Type alcool polyvinylique	Cobb ₆₀ (g/m ²)					Ecart type (g/m ²)				
Poids de couche (g/m ²)	0	3	6	9	15	0	3	6	9	15
Mowiol 4 88	24	29	27	23	20	0,7	0,9	2,1	2,1	5,8
Mowiol 4 88 C18	14	14	13	4	0	1,5	2,8	1,8	0,9	0,1
Mowiol 4 98	24	26	26	23	9	0,7	0,9	0,9	0,8	2,3
Mowiol 4 98 C18	14	16	11	3	0	1,5	3,7	1,0	1,1	0,2
Mowiol 28 99	24	24	18	18	14	0,7	1,4	3,0	4,4	5,3
Mowiol 28 99 C18	14	3	0	0	0	1,5	2,1	0,5	0,2	1,0

Tableau IV. 10. Quantité d'eau absorbée (g/m²) par le carton couché avec de l'alcool polyvinylique greffé avec du C18 ou non greffé, en fonction du poids de couche appliqué.

Les cartons couchés mais non greffés ne montrent aucune diminution de la capacité d'absorption d'eau. La quantité d'eau absorbée correspond dans ce cas à celle absorbée par le carton non greffé.

Le greffage de la couche enduite entraîne une forte diminution de la quantité d'eau absorbée. Cette diminution dépend toutefois de la quantité déposée, du degré d'hydrolyse des alcools polyvinyliques et de leur capacité de former des films continus (comme illustré dans la Figure IV. 11). La meilleure barrière à l'eau s'obtient pour les couches de Mowiol 28 99 et cela même pour un poids de couche de 6 g/m². Les autres deux types d'alcool polyvinylique demandent des poids de couche supérieurs (15 g/m²) pour conférer, après le greffage, une forte résistance à l'eau (un indice Cobb de 0).

IV.3.4.2. - Méthode de Cobb₃₀₀ et Cobb₁₈₀₀

La résistance des matériaux, papiers ou cartons couchés avec des alcools polyvinyliques et greffés avec du C18, à une exposition prolongée à l'eau a été déterminée par des mesures de Cobb₃₀₀ et Cobb₁₈₀₀. Où les indices 300 et 1800 représentent les temps d'exposition à l'eau, en secondes. Les mesures ont été réalisées sur des cartons et papiers couchés avec des alcools polyvinyliques. Une quantité de 9 g/m² a été déposée sur le papier et de 15 g/m² sur le carton. Les résultats se trouvent dans le Tableau IV. 11 et le Tableau IV. 12.

Type de couche	Temps (sec)	Cobb (g/m ²)	Ecart type (g/m ²)
Mowiol 4 88 C18	60	0	0,2
	300	3	0,9
	1800	25	1,4
Mowiol 4 98 C18	60	1	0,1
	300	9	4,6
	1800	19	2,0
Mowiol 28 99 C18	60	0	0,2
	300	2	1,0
	1800	8	0,5

Tableau IV. 11. Quantité d'eau absorbée (g/m²) par le papier couché avec 9 g/m² d'alcool polyvinylique, après une exposition à l'eau de 300 et 1800 secondes.

Type de couche	Temps (sec)	Cobb (g/m ²)	Ecart type (g/m ²)
Mowiol 4 88 C18	60	0	0,1
	300	2	0,9
	1800	13	2,2
Mowiol 28 99 C18	60	0	1,0
	300	1	0,6
	1800	8	2,0

Tableau IV. 12. Quantité d'eau absorbée (g/m²) par le carton couché avec 15 g/m² d'alcool polyvinylique, après une exposition à l'eau de 300 et 1800 secondes.

Après 300 secondes d'exposition à l'eau, les matériaux cellulosiques couchés et greffés gardent encore leurs propriétés hydrophobes indépendamment du type d'alcool polyvinylique utilisé (Tableau IV. 11 et Tableau IV. 12). Une exposition prolongée, de 1800 secondes, diminue la résistance à l'eau des matériaux surtout quand ceux-ci sont couchés avec des alcools polyvinyliques moins hydrolysés, ayant de faibles masses moléculaires. Le carton couché avec du Mowiol 28 99 est résistant à l'eau, même après 1800 secondes, des indices Cobb inférieurs à 10 g/m² sont obtenus (la valeur de 10 g/m² est en fait la limite supérieure acceptée pour qu'un matériau soit considéré barrière à l'eau).

IV.3.5. - Résistance aux graisses – Kit test

L'alcool polyvinylique sous forme de film continu est oléophobe et fournit des barrières totales aux huiles, aux graisses et à la plupart de solvants organiques. Sur papier, cependant, des films continus sont rarement réalisés en raison du niveau bas de solide exigé pour le bon fonctionnement des size presses conventionnelles. Toutefois, même sous forme

de film discontinu l'alcool polyvinylique fournit un certain niveau de barrière aux graisses, aux papiers ou aux cartons (*Miller G. D. et al, (1998)*).

Les propriétés anti-graisses des supports cellulosiques couchés avec des alcools polyvinyliques, ont été mesurées avec le Kit Test (norme Tappi T 559 pm-96) avant et après le greffage. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 13 et le Tableau IV. 14. Comme décrit dans le chapitre «Matériel et méthodes», paragraphe V.3.15. - Un numéro de Kit Test de 1 correspond à une absence de résistance aux graisses et un numéro supérieur à 10 correspond à une très bonne résistance aux graisses.

Type de couche	Kit Test (numéro)			
	Poids de couche (g/m ²)			
	0	3	6	9
Mowiol 4 88	1	3	8,8	12
Mowiol 4 88 C ₁₈	2	3	6,2	9
Mowiol 4 98	1	5,8	2	7,6
Mowiol 4 98 C ₁₈	2	4,8	4,6	6,6
Mowiol 28 99	1	4,4	4	12
Mowiol 28 99 C ₁₈	2	4,8	5,6	12

Tableau IV. 13. Résistance aux graisses des papiers couchés avec de l'alcool polyvinylique, en fonction du poids de couche et du type d'alcool polyvinylique.

Type de couche	Kit Test (numéro)				
	Poids de couche (g/m ²)				
	0	3	6	9	15
Mowiol 4 88	1	1,4	3,4	11	12
Mowiol 4 88 C ₁₈	1	1	1	5	12
Mowiol 4 98	1	1	2	9,6	12
Mowiol 4 98 C ₁₈	1	1	1,2	6	12
Mowiol 28 99	1	2,2	7,6	11,6	12
Mowiol 28 99 C ₁₈	1	7,4	6,2	11,6	12

Tableau IV. 14. Résistance aux graisses des cartons couchés avec de l'alcool polyvinylique, en fonction du poids de couche et du type d'alcool polyvinylique.

La résistance aux graisses dépend du degré d'hydrolyse de l'alcool polyvinylique et de la quantité déposée. Un degré d'hydrolyse élevé et un poids de couche important génèrent une bonne résistance aux graisses (le numéro maximal du Kit Test est obtenu).

Le greffage entraîne une diminution de la résistance aux graisses. Celle-ci est visible surtout pour des poids de couches inférieures à 6g/m² dans le cas du papier, et de 15g/m² dans le cas du carton. En revanche, pour des poids de couches de 9 et 15 g/m², le greffage semble ne pas affecter la résistance aux graisses. Les matériaux présentent dans ce cas une

excellente résistance aux graisses (le numéro 12 du Kit Test). L'homogénéité de la couche peut avoir une influence sur les résultats obtenus (Figure IV. 11).

IV.3.6. - Perméabilité à la vapeur d'eau - méthode par gravimétrie

La perméabilité à la vapeur d'eau est un des facteurs décisifs des propriétés protectrices des films de polymères utilisés dans l'industrie de l'emballage alimentaire.

IV.3.6.1. - Conditions de mesure : 23°C et 50% HR

La perméabilité à l'eau a été mesurée par méthode gravimétrique, conformément à la norme ISO 2582-1995. Les mesures ont été réalisées avant et après le greffage des matériaux.

Les résultats obtenus pour les papiers et les cartons couchés avec des alcools polyvinyliques greffés et non greffés, à des poids de couche de 9 g/m² et 15g/m² respectivement, sont présentés dans le Tableau IV. 15 et le Tableau IV. 16.

Type de couche	Coefficient de transmission (g/m ² /jour)	Ecart type (g/m ² /jour)
Mowiol 4 88	16,0	2,0
Mowiol 4 88 C ₁₈	16,4	1,5
Mowiol 4 98	7,8	3,4
Mowiol 4 98 C ₁₈	9,1	3,5
Mowiol 28 99	4,1	3,0
Mowiol 28 99 C ₁₈	4,1	1,9

Tableau IV. 15. Perméabilité à la vapeur d'eau des papiers couchés avec des alcools polyvinyliques, mesurée avant et après le greffage. Le poids de couche a été de 9 g/m².

Type de couche	Coefficient de transmission (g/m ² /jour)		Ecart type (g/m ² /jour)	
	Poids de couche (g/m ²)			
Alcool polyvinylique	9	15	9	15
Mowiol 4 88	43,4	6,9	3,8	2,4
Mowiol 4 88 C ₁₈	43,7	6,8	4,5	1,7
Mowiol 4 98	15,7	1,3	1,0	0,7
Mowiol 4 98 C ₁₈	34,3	2,0	4,7	1,4
Mowiol 28 99	10,6	5,9	7,5	3,9
Mowiol 28 99 C ₁₈	7,7	1,3	3,6	1,0

Tableau IV. 16. Perméabilité à la vapeur d'eau des cartons couchés avec des alcools polyvinyliques, mesurée avant et après le greffage. Le poids de couche a été de 15 g/m².

Généralement, pour qu'un matériau soit barrière à la vapeur d'eau, sa perméabilité à la vapeur d'eau doit être inférieure à 10 g/m²/jour.

Des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau, inférieures à cette valeur sont obtenues quand le papier est enduit de Mowiol 4 98 ou de Mowiol 28 99, qu'il soit greffé ou non. Si le support enduit est le carton, de telles valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau sont obtenues pour le poids de couche de 15 g/m².

D'une manière générale, la diminution du coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau est d'autant plus évidente que le degré d'hydrolyse de l'alcool polyvinylique déposé est élevé et que la couche est épaisse et homogène. La meilleure résistance à la vapeur d'eau est obtenue, indépendamment du greffage, quand l'alcool polyvinylique possède un degré d'hydrolyse égal ou supérieur à 98% (le coefficient de transmission est dans ce cas d'environ 1 g/m²/jour).

Ces résultats montrent que la barrière à la vapeur d'eau est créée essentiellement par l'alcool polyvinylique. Le greffage ne semble pas interférer avec cette propriété.

IV.3.6.2. - Conditions de mesure tropicales : 38°C et 90% HR

La perméabilité à la vapeur d'eau du papier ou du carton enduits de Mowiol 28 99 a été mesurée selon la même norme que le cas précédent (norme ISO 2582-1995). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 17.

Poids de couche (g/m ²)	Papier				Carton			
	NG		G		NG		G	
	Coefficient transmission (g/m ² /jour)	Ecart type (g/m ² /jour)	Coefficient transmission (g/m ² /jour)	Ecart type (g/m ² /jour)	Coefficient transmission (g/m ² /jour)	Ecart type (g/m ² /jour)	Coefficient transmission (g/m ² /jour)	Ecart type (g/m ² /jour)
0	1139	109	1083	83	2092	281	2113	151
3	1216	137	728	77	1941	74	796	205
6	986	62	615	90	1948	87	569	10
9	891	59	468	131	1995	42	631	127
15	-	-	-	-	1826	67	307	46

Tableau IV. 17. Perméabilité à la vapeur d'eau des papiers et cartons couchés avec du Mowiol 28 99, mesurée avant et après le greffage avec du chlorure d'acide stéarique.

Les conditions de mesure tropicales, conduisent naturellement à des perméabilités à la vapeur d'eau beaucoup plus élevées. Contrairement au cas précédent où la simple enduction de PVA permettait une réduction substantielle de la perméabilité à la vapeur d'eau, dans ce cas nous n'observons plus qu'une diminution de celle-ci. Par rapport au cas précédent alors que le greffage ne semblait pas apporter de contribution particulière à la prévention de la diffusion de la vapeur d'eau, cette fois le greffage semble être déterminant, avec une

réduction substantielle de la perméabilité de 891 à 468 g/m²/jour pour le papier et de 1826 à 307 g/m²/jour pour le carton.

IV.3.7. - Sensibilité à l'humidité

La sensibilité à l'humidité des papiers couchés avec du Mowiol 28 99 et greffés en surface, est présentée dans la Figure IV. 13.

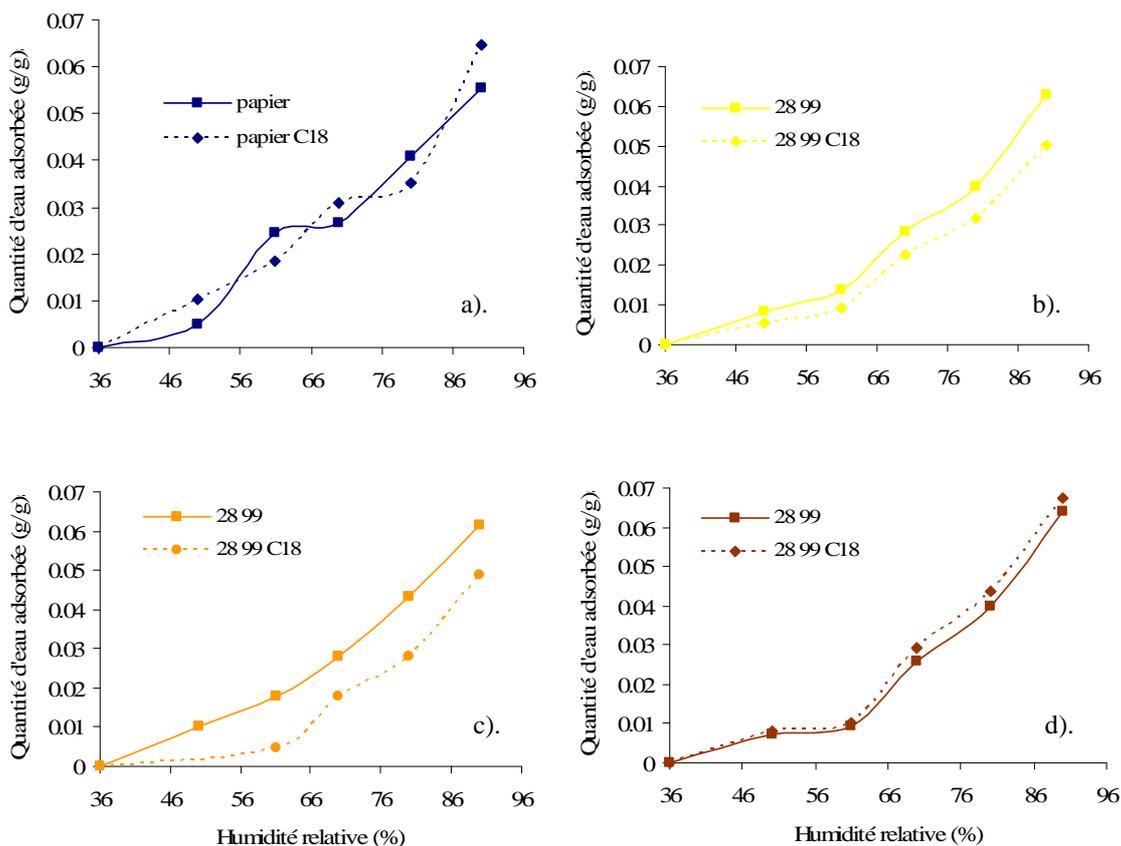


Figure IV. 13. Variation de la quantité d'eau absorbée en fonction de l'humidité relative et du type de traitement des papiers : a). papier greffé et non greffé, b). papier couché avec 3 g/m² de Mowiol 28 99 - greffé et non greffé, c). papier couché avec 6 g/m² de Mowiol 28 99 - greffé et non greffé, d). papier couché avec 9 g/m² de Mowiol 28 99 - greffé et non greffé avec du C18.

Pour un poids de couche greffé et inférieure à 6 g/m², des faibles diminutions de prise d'eau sont obtenus. Pour le poids de couche de 9 g/m² aucune différence essentielle n'est plus saisie. Ces résultats prouvent que le greffage est un phénomène de surface très limité qui n'altère pas le matériau de départ.

IV.3.8. - Perméabilité à l'air – appareil à vase Mariotte

La perméabilité à l'air a été déterminée selon la norme NF Q 03-075 : 1984. Elle permet de déterminer la quantité d'air qui passe par une surface donnée de l'échantillon sur l'action d'une différence de pression.

Les perméabilités à l'air du papier et du carton couchés avec des alcools polyvinyliques à différents poids de couche, avant et après le greffage, ont été mesurées et les valeurs obtenues sont recensées dans le Tableau IV. 18 et le Tableau IV. 19.

Poids de couche (g/m ²)	Mowiol 4 88				Mowiol 28 99			
	NG		G		NG		G	
	Perméabilité à l'air (cm ³ /m ² Pas)	Ecart type (cm ³ /m ² Pas)	Perméabilité à l'air (cm ³ /m ² Pas)	Ecart type (cm ³ /m ² Pas)	Perméabilité à l'air (cm ³ /m ² Pas)	Ecart type (cm ³ /m ² Pas)	Perméabilité à l'air (cm ³ /m ² Pas)	Ecart type (cm ³ /m ² Pas)
0	0,174	0,0022	0,160	0,0032	0,174	0,0022	0,160	0,0032
3	0,003	0,0003	0,004	0,0011	0,002	0,0014	0,006	0,0030
6	0,002	0,0002	0,002	0,0005	0,003	0,0015	0,004	0,0003
9	0,002	0,0004	0,002	0,0003	0,003	0,0012	0,004	0,0020

Tableau IV. 18. Perméabilité à l'air du papier couché, en fonction de la quantité déposée et du type d'alcool polyvinylique.

Poids de couche (g/m ²)	Mowiol 4 88				Mowiol 28 99			
	NG		G		NG		G	
	Perméabilité à l'air (cm ³ /m ² Pas)	Ecart type (cm ³ /m ² Pas)	Perméabilité à l'air (cm ³ /m ² Pas)	Ecart type (cm ³ /m ² Pas)	Perméabilité à l'air (cm ³ /m ² Pas)	Ecart type (cm ³ /m ² Pas)	Perméabilité à l'air (cm ³ /m ² Pas)	Ecart type (cm ³ /m ² Pas)
0	0,031	0,0024			0,031	0,0024		
3	0,030	0,0013	0,039	0,0007	0,024	0,0030	0,032	0,0032
6	0,022	0,0023	0,037	0,0028	0,020	0,0014	0,025	0,0012
9	0,015	0,0020	0,024	0,0015	0,019	0,0007	0,026	0,0033
15	0,020	0,0016	0,022	0,0013	0,020	0,0011	0,022	0,0020

Tableau IV. 19. Perméabilité à l'air du carton couché, en fonction de la quantité déposée et du type d'alcool polyvinylique.

Le domaine de perméabilité à l'air couvert par la norme utilisée est de 10^{-2} à 10^2 cm³/m²Pa.s.

Dans le cas du papier (Tableau IV. 18) on constate une très forte baisse de la perméabilité à l'air même pour des poids de couche faibles (3 g/m²), insuffisants pour créer une bonne barrière à l'eau. On n'observe, par contre, aucune diminution additionnelle de la perméabilité à l'air pour des poids de couche plus importants. Ceci nous amène donc à

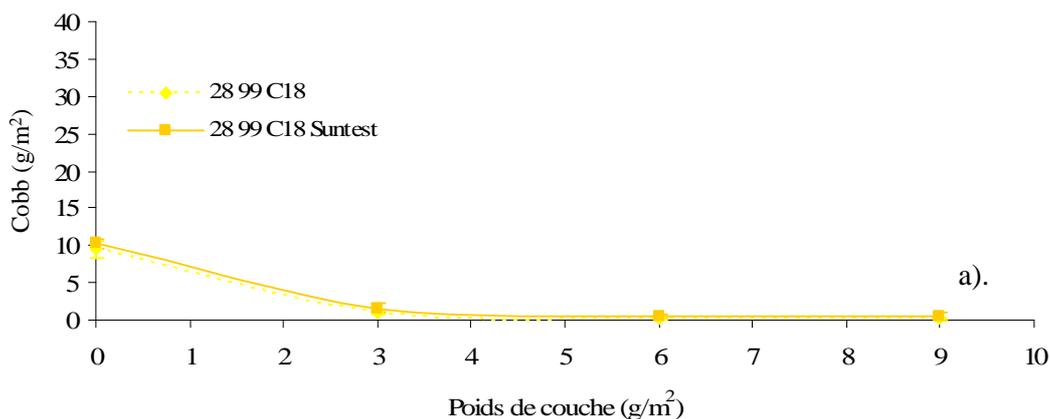
conclure que l'alcool polyvinylique joue initialement un rôle occlusif mais pas un rôle de recouvrement des fibres de cellulose qui n'est obtenu qu'avec des poids de couche beaucoup plus importants.

Dans le cas du carton, la perméabilité à l'air est beaucoup plus importante (10 fois) que celle du papier. Ceci est vraisemblablement due à la présence de pores de taille beaucoup plus importante que dans le cas du papier. On constate que l'enduction de PVA ne modifie que très peu cette perméabilité et donc il semble que le PVA soit incapable de jouer un rôle réellement occlusif au delà d'une certaine taille de pores. Par contre, l'alcool polyvinylique présente la capacité de se déposer sur les fibres et de leur conférer après greffage de bonnes propriétés de barrière à l'eau.

Une conclusion intéressante de cette étude est qu'il est ainsi possible de faire varier à volonté et indépendamment les propriétés de barrière à l'eau et à l'air, simplement par la sélection de la taille des pores du substrat.

IV.3.9. - Evaluation de la résistance à la lumière

Ce test a été développé pour déterminer l'influence de la lumière du Soleil sur les propriétés barrière des matériaux conçus. Il combine le test d'évaluation de la résistance à la lumière des impressions et des encres d'imprimerie (norme ISO-2835:1974) et le test Cobb utilisé dans l'évaluation de la résistance à l'eau des papiers et des cartons. Des mesures de l'indice Cobb ont été faites avant et après l'irradiation. Les matériaux ont été irradiés avec des radiations UV. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure IV. 14.



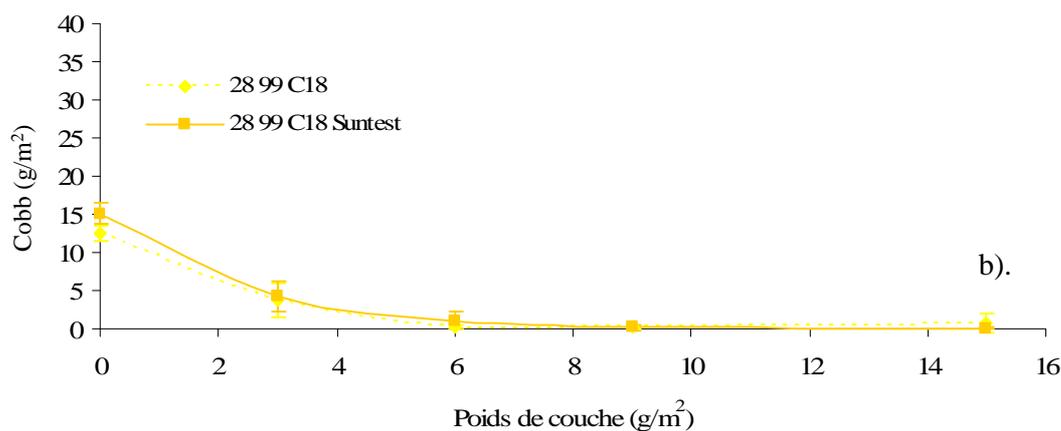


Figure IV. 14. Résistance des matériaux au vieillissement: a). papiers et b). cartons, après couchage avec du Mowiol 28 99 et greffage avec du C18.

Les résultats obtenus ne montrent pas de différences significatives entre les matériaux, avant et après l'irradiation.

D'après les études existantes dans la littérature, l'irradiation aux UV augmente la cristallinité de la surface des films d'alcool polyvinylique (*Fernandes D.M. et al, 2006*) et favorise la réticulation des chaînes (*Teresa MR M et al, 2001*), la scission de la chaîne, l'élimination de petites molécules ou la formation de double liaison interne ou terminale. Celles-ci sont des modifications qui rendent l'alcool polyvinylique plus stable (*Zhao W. et al, 1998*).

Il n'est donc pas exclu, qu'après l'irradiation les films d'alcool polyvinylique greffés soient encore plus stables, due probablement à l'augmentation de la cristallinité de l'alcool polyvinylique.

IV.3.10. - Conclusion

L'enduction des supports cellulosesques avec des grammages suffisants d'alcools polyvinyliques et le greffage de ces derniers avec de l'acide stéarique ont conduit à l'obtention des matériaux présentant de bonnes propriétés barrière.

Les matériaux obtenus ont montré : une bonne barrière à l'eau (un indice Cobb₆₀ de 0 g/m²), une bonne barrière à la vapeur d'eau (des coefficients de transmission inférieurs à 10 g/m²/jour), des propriétés antigraisses (un numéro du Kit Test égal à 12) et une bonne résistance aux radiations UV. Ils sont de plus, peu perméables à l'air (des coefficients de transmission inférieurs ou égaux à 10⁻² cm³/m².Pa.s)

Les propriétés barrière acquises dépendent cependant de l'homogénéité de la couche enduite, du poids de couche, du type de support cellulósique utilisé et du degré d'hydrolyse

de l'alcool polyvinylique. Les meilleures propriétés barrière ont été induites par l'alcool polyvinylique le plus hydrolysé, le Mowiol 28 99.

IV.4. - Caractérisation des films d'alcools polyvinyliques

Nous avons vu que les matériaux obtenus par enduction de grammage suffisant d'alcool polyvinylique présentaient, après greffage, des propriétés barrière remarquables mais qui dépendaient fortement de la nature de l'alcool polyvinylique utilisé. La nécessité d'utiliser des quantités suffisamment importantes d'alcool polyvinylique indique clairement que les propriétés barrière sont dues aux propriétés structurales des complexes constitués par des couches d'alcool polyvinylique modifiées en surface par le greffage d'acide gras. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier et de caractériser sur le plan structural ces complexes pour comprendre l'origine des différents types de propriétés barrières observées. Bien que ces complexes aient vocation à être placés à la surface de matériaux cellulosiques comme des papiers ou cartons pour leur conférer précisément des propriétés barrières, nous avons donc choisi pour des raisons de facilité interprétative, de les étudier à l'état isolé.

Des films de trois types d'alcool polyvinyliques précédemment utilisés, ont été déposés sur des supports inertes de Mylar, séchés et soumis au greffage par transfert comme antérieurement.

Ces films d'alcool polyvinylique ont été analysés principalement par la spectroscopie IRTF en montage réflexion totale atténuée (ATR) et en montage transmission. Des analyses additionnelles par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et diffraction de rayons X ont également été effectuées.

IV.4.1. - Mesure de l'épaisseur des films d'alcools polyvinyliques

L'épaisseur des films d'alcool polyvinyliques a été mesurée avant et après greffage dans des conditions standard (norme ISO 534). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV. 15.

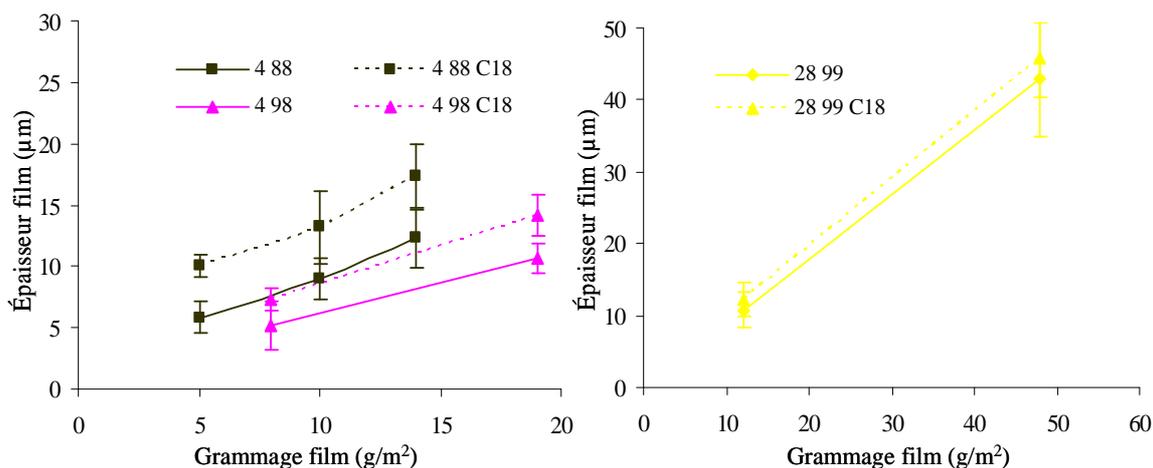


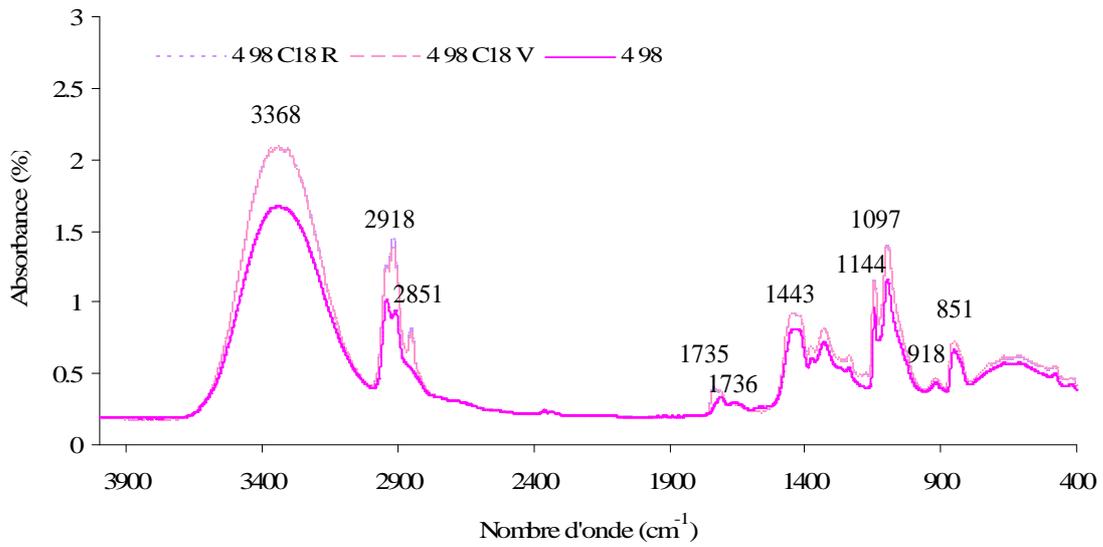
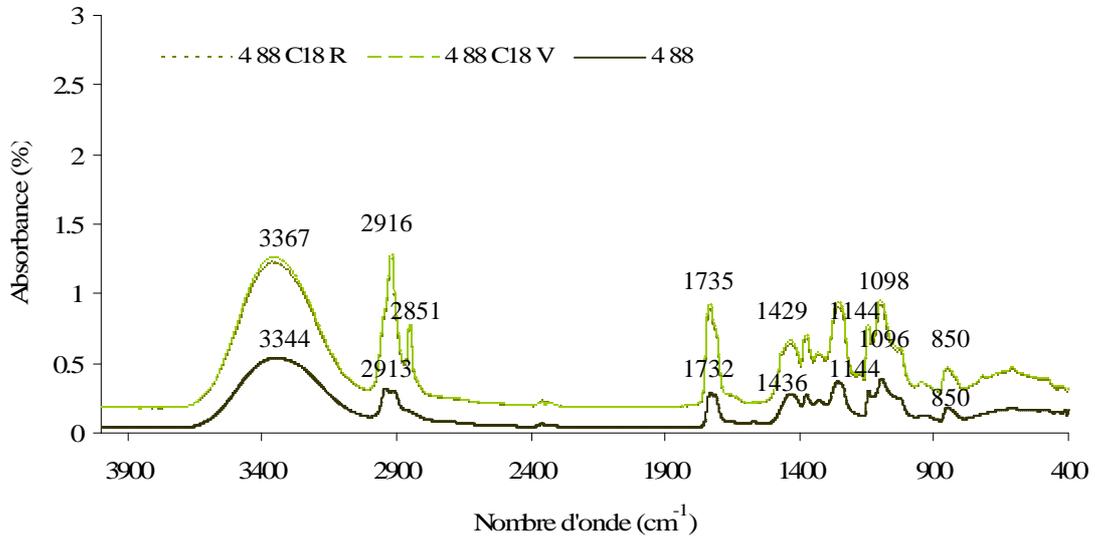
Figure IV. 15. Epaisseurs des films en fonction du grammage et du type d'alcool polyvinylique. La solution déposée a été à 20% (g/g) et les conditions de dépose ont été identiques pour tous les trois PVA. Les écarts types des mesurés ont été de 1 à 3 µm.

On constate d'abord que bien que les films de PVA aient été préparés avec les mêmes conditions de dépose et des solutions de concentration identique 20% (g/g), on obtient des films caractérisés par des épaisseurs différentes, notamment ceux obtenus avec le 28 99 qui sont significativement plus épais. Ces différences proviennent des écarts de viscosité importants qui existent entre les différents PVA.

On constate ensuite que l'augmentation de l'épaisseur due au greffage est indépendante de l'épaisseur du film lui-même. Les valeurs de cette augmentation sont par contre très dépendantes de la nature du PVA utilisé. Les valeurs les plus importantes sont obtenues pour le Mowiol 4 88 avec 4 µm suivi par le Mowiol 4 98 avec 2µm et enfin par le Mowiol 28 99 avec 1µm. En effet, l'introduction des chaînes d'acide stéarique, qui ont ~ 2,2 nm de longueur chacune conduit forcément à une certaine augmentation de l'épaisseur. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par *Carbone K. et al. (1999)*, qui ont remarqué eux aussi une augmentation du volume de l'alcool polyvinylique après son greffage avec des acides gras.

IV.4.2. - Caractérisation des films d'alcools polyvinyliques par spectroscopie IRTF - montage en transmission

Les films greffés d'un seul côté et non greffés, ont été analysés par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), en montage transmission. Les résultats obtenus pour des films avec une épaisseur comprise entre 10 et 12 µm sont présentés dans la Figure IV. 16.



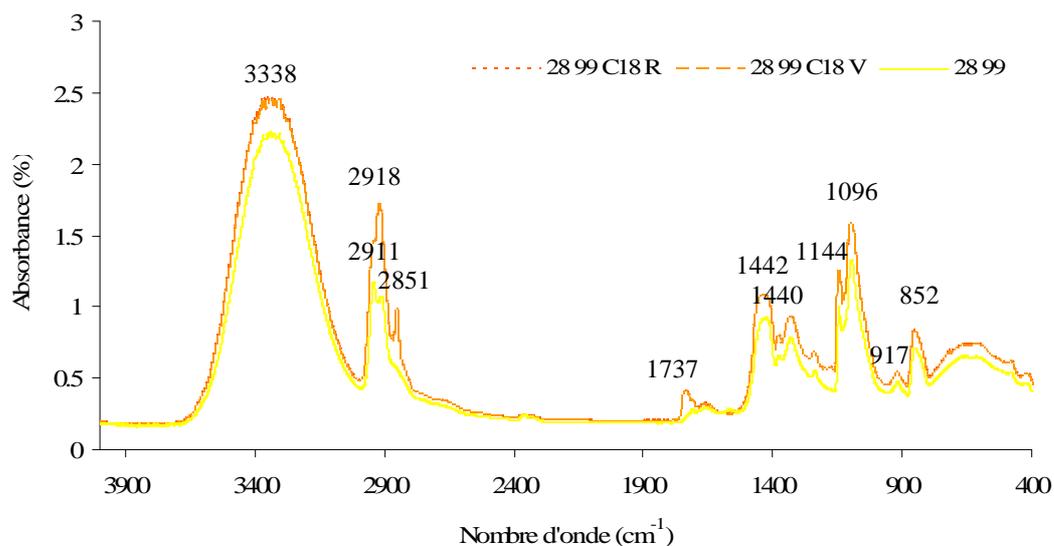


Figure IV. 16. Spectres IRFT - montage en transmission - des films d'alcool polyvinylique non greffés et greffés avec du C18 : Mowiol 4 88 : (—) - film non greffé, (---) - film greffé côté recto, (· · ·) - film greffé côté verso, Mowiol 4 98 : (—) - film non greffé, (---) - film greffé côté recto, (· · ·) - film greffé côté verso, Mowiol 28 99 : (—) - film non greffé, (---) - film greffé côté recto, (· · ·) - film greffé côté verso.

L'attribution des principales bandes d'absorption est effectuée dans le Tableau IV. 20. Les études menés sur l'alcool polyvinylique ont mis en évidence la présence des pics d'absorption caractéristiques à 3330-3340 (O-H élongation), 2942 (C-H élongation), 1430 (CH₂ déformation), 1141 (C-C et C-O-C élongation), 1096 (C-O élongation), 916 (CH₂ oscillation) et 850 cm⁻¹ (C-C élongation) (*Kenney J. F. et Willcockson G. W. (1966)*, *Chetri P. et Dass N.N., (1996)*, *Bhat N.V. et al. (2005)*, *Chetri P. et al. (2006)*), (Tableau IV. 20).

Attribution vibrations	Nombre d'onde (cm ⁻¹) observé par : <i>Kenney J. F. et Willcockson G. W. (1966)</i> , <i>Chetri P. et Dass N.N., (1996)</i> , <i>Bhat N.V. et al. (2005)</i> , <i>Chetri P. et al. (2006)</i>	Nombre d'onde (cm ⁻¹) observé pour nos échantillons
OH élongation, liaisons H	3330-3340	3338-3368
C-H élongation	2940-2942	2943
C=O	1736-1745	1735-1737
C-H déformation	1430-1432	1429-1443
C-C et C-O-C élongation	1141-1143	1144
C-O élongation	1096	1096-1098
C-H oscillation	916-922	917-918
C-C élongation	849-850	850-852

Tableau IV. 20. Principales bandes d'absorption caractéristiques des films de PVA.

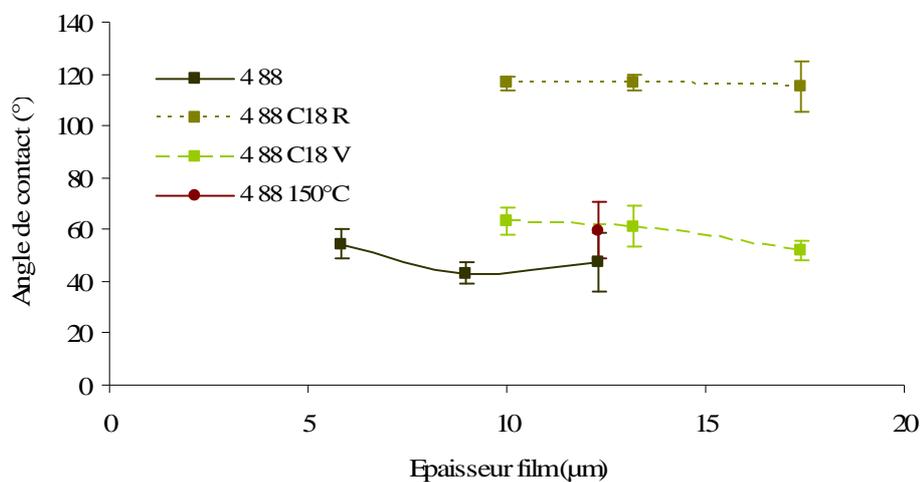
Ces résultats confirment d'abord que l'alcool polyvinylique Mowiol 4 88 présente bien un pourcentage relativement élevé d'acétate résiduel tandis que les Mowiols 4 98 et 28 99 présentent des taux d'acétate résiduels beaucoup plus faibles. La bande ester à 1735 cm^{-1} est très visible sur le spectre du Mowiol 4 88 tandis que la bande d'hydroxyles à 3344 cm^{-1} est d'intensité moyenne. Les spectres du Mowiol 4 98 et du Mowiol 28 99 présentent eux des bandes esters très faibles à 1735 cm^{-1} et des bandes OH très fortes à 3368 et 3338 cm^{-1} .

Après greffage, le spectre du Mowiol 4 88 semble à peine altéré tandis que les Mowiols 4 98 et 28 99 présentent une légère augmentation de leur bande ester à 1735 cm^{-1} . Comme on pouvait s'y attendre, aucune différence n'est observée entre les films greffés recto et verso.

Ces résultats semblent donc indiquer que le greffage est un phénomène partiel n'affectant qu'une faible partie du film de PVA.

IV.4.3. - Analyse des films d'alcools polyvinyliques par mesures d'angle de contact

L'angle de contact d'une goutte d'eau posée a été mesuré sur des films non greffés et sur les deux faces des films greffés (le côté recto et le côté verso). Les films non greffés ont de plus subis un traitement thermique identique aux films greffés (10 minutes à 150°C). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV. 17.



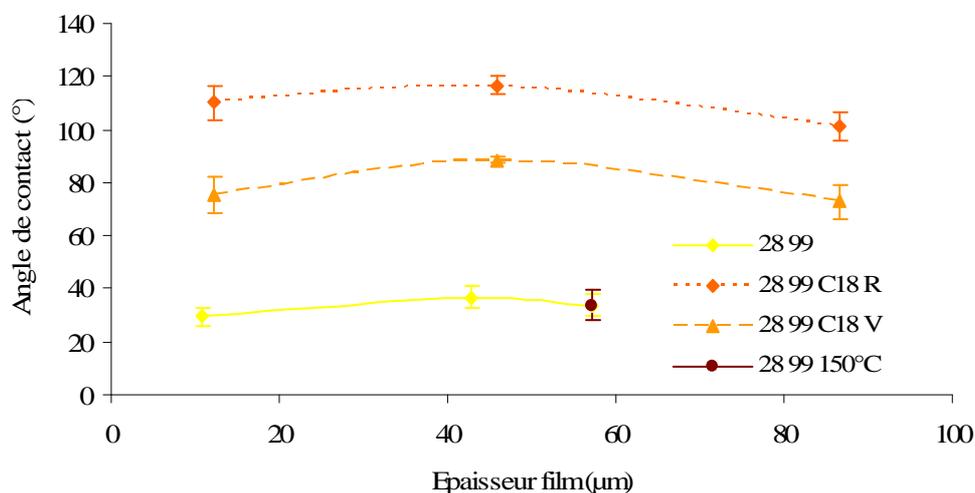
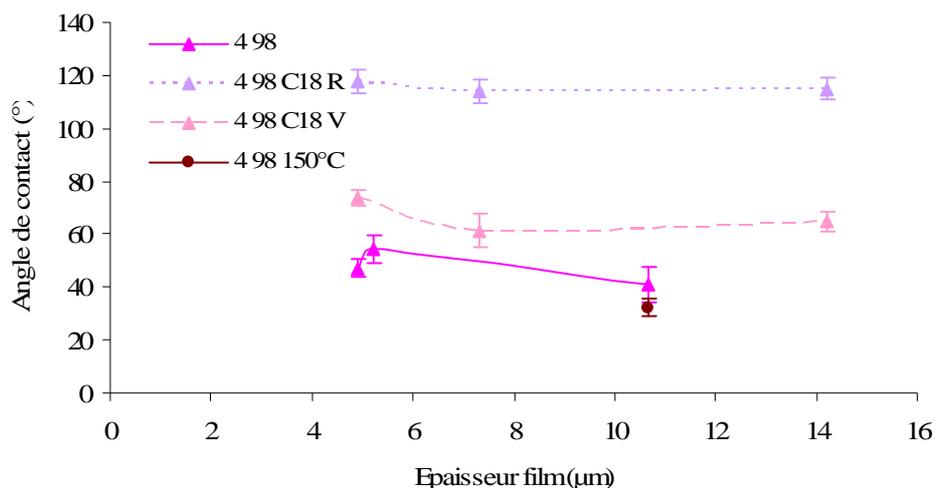


Figure IV. 17. Angles de contact, mesurés sur des films d'alcools polyvinyliques non greffés et greffés avec du C18, en fonction de l'épaisseur des films : Mowiol 4 88 : (—) - film non greffé, (—) - film greffé côté recto, (—) - film greffé côté verso, Mowiol 4 98 : (—) - film non greffé, (—) - film greffé côté recto, (—) - film greffé côté verso, Mowiol 28 99 : (—) - film non greffé, (—) - film greffé côté recto, (—) - film greffé côté verso, (—) film non greffé mais traité thermiquement à 150°C.

Ces résultats indiquent que la face recto de tous les films greffés présente un angle de contact très élevé de l'ordre de 120 ° tandis que la face verso présente un angle de contact beaucoup plus faible, supérieur toutefois à celui obtenu pour les films d'alcool polyvinylique seul, avec ou sans traitement thermique. A noter que, pour des conditions identiques, l'angle de contact obtenu pour la face verso du Mowiol 28 99 est significativement plus élevé que le l'alcool polyvinylique correspondant non greffé.

Ces résultats semblent donc indiquer que le greffage se traduit majoritairement par une modification de l'énergie de surface sur la face directement exposée au réactif (recto)

mais que des réactions secondaires minoritaires ont également lieu sur la face verso. Compte tenu du faible taux de dérivation observé en IRTF à transmission, il est plus que probable que le réactif doit légèrement diffuser dans l'enceinte de l'étuve pour réagir sur la face verso plutôt que de traverser l'échantillon de part en part. L'angle de contact important relevé pour la face verso du Mowiol 28 99 semble traduire un comportement particulier de cet alcool polyvinylique qui donne, par ailleurs, les meilleures valeurs de barrière.

IV.4.4. - Analyse des films d'alcools polyvinyliques par spectroscopie IRTF - ATR

Etant donné l'anisotropie du greffage en faveur de la face directement en contact avec le réactif, nous avons décidé de procéder à l'analyse des films par IRTF-ATR.

Contrairement à l'IRTF en transmission qui analyse la totalité de l'échantillon l'IRTF-ATR est une technique qui permet d'analyser exclusivement la surface d'un échantillon et qui se comporte comme une sonde de profondeur variable en fonction de la longueur d'onde et du type de cristal utilisé.

Dans notre cas, en utilisant la bande à 1736 cm^{-1} caractéristique des groupements esters comme l'évidence de l'estérification (*M. Bengtsson et al, 2003*) et en utilisant un cristal de séléniure de zinc (ZnSe) nous avons pu calculer l'épaisseur de la sonde grâce à la formule suivante:

$$ep = \frac{\lambda}{(2\pi n_c)(\sin^2 \theta - (\frac{n_s}{n_c})^2)^{1/2}} \quad (\text{IV.1})$$

Où :

- ep représente la profondeur de la pénétration
- λ est la longueur d'onde (cm)
- n_c est l'indice de réfraction du cristal; dans notre cas le cristal a été de ZnSe dont l'indice de réfraction est de 2,4
- n_s est l'indice de réfraction de l'échantillon (considéré 1,46 comme l'indice de réfraction du polyvinyle acétate)
- θ représente l'angle d'incidence, qui est de 45° .

Conformément à ce calcul, l'analyse de film se réalise dans une épaisseur de moins de $1,1\ \mu\text{m}$.

Les différents films greffés (recto) et non greffés ont été analysés par IRTF-ATR. Les résultats sont rassemblés sur la Figure IV. 18.

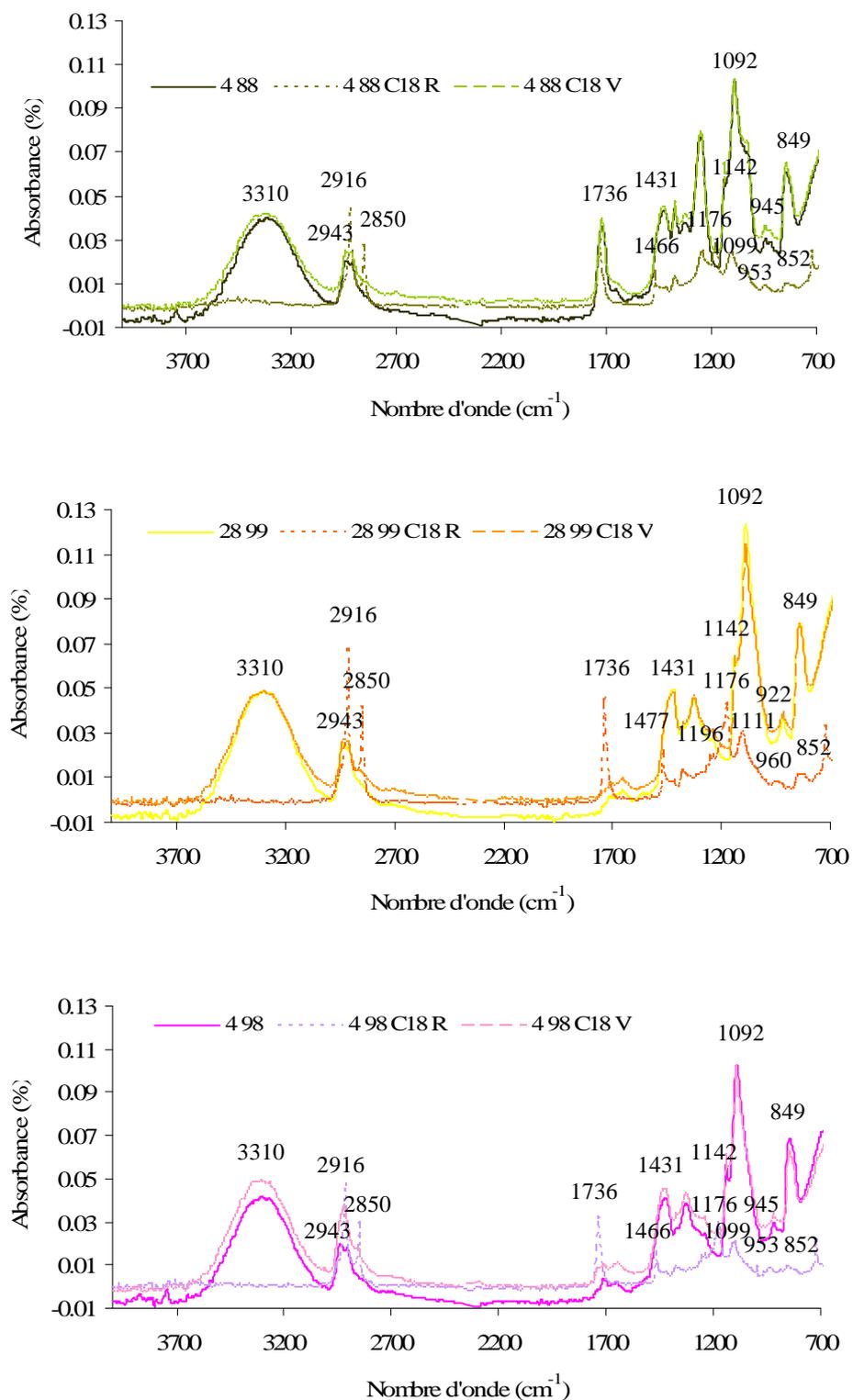


Figure IV. 18. Spectres IRTF-ATR des films d'alcool polyvinylique non greffés et greffés avec du C18 : Mowiol 4 88 : (—) - film non greffé, (---) - film greffé côté recto, (-.-) - film greffé côté verso, Mowiol 4 98 : (—) - film non greffé, (---) - film greffé côté recto, (-.-) - film greffé côté verso, Mowiol 28 99 : (—) - film non greffé, (---) - film greffé côté recto, (-.-) - film greffé côté verso.

Ces résultats indiquent que le greffage se traduit bien par une anisotropie très forte avec la disparition totale de la bande OH à 3290-3310 cm^{-1} du coté recto pour les trois alcools polyvinyliques et l'apparition d'une bande ester importante à 1736 cm^{-1} (ou son augmentation pour le Mowiol 28 99). L'intensité de cette bande augmente pour les deux autres types d'alcool polyvinylique. La diminution de l'intensité des bandes d'absorption à 1431, 1142, 1092 et 945-922 cm^{-1} et leur déplacement vers des longueurs d'onde supérieures, après l'estérification des films d'alcool polyvinylique peut être également observée. Si l'on compare les spectres du PVA greffé avec le spectre du polyvinyle stéarate (PVS) (Figure IV. 19), qui présente des bandes caractéristiques vers 2916 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} (C-H élongation), 1736 cm^{-1} (C=O élongation), 1466 cm^{-1} (O-H déformation), 1180 et 1122 cm^{-1} (C-O élongation), et 721 cm^{-1} ((CH_2)_n avec $n \geq 4$) on s'aperçoit qu'ils sont très similaires. Cette observation suggère donc que toute la surface de l'alcool polyvinylique exposée au réactif a été dérivée et donc transformée en polyvinyle stéarate.

A l'inverse, les spectres réalisés sur la face verso sont tous identiques à ceux réalisés sur les films d'alcools polyvinyliques non greffés.

Ces résultats indiquent ainsi que contrairement à la cellulose qui était toujours très partiellement greffée avec un nombre important de groupements OH non dérivés, la réaction de greffage par chimie chromatogénique se traduit par une substitution complète des OH par des acides gras pour former des liaisons esters. L'ampleur de cette substitution est au moins de 1,1 μm puisque c'est la profondeur de la sonde IRTF-ATR, mais elle est potentiellement plus importante puisque nous avons vu que le greffage se traduisait par une augmentation de l'épaisseur des films allant jusqu'à 4 μm pour le Mowiol 4 88.

Ces résultats nous amènent alors à formuler l'hypothèse selon laquelle, le greffage pourrait se traduire par la juxtaposition de deux films, l'un d'alcool polyvinylique natif et l'autre d'alcool polyvinylique totalement dérivé.

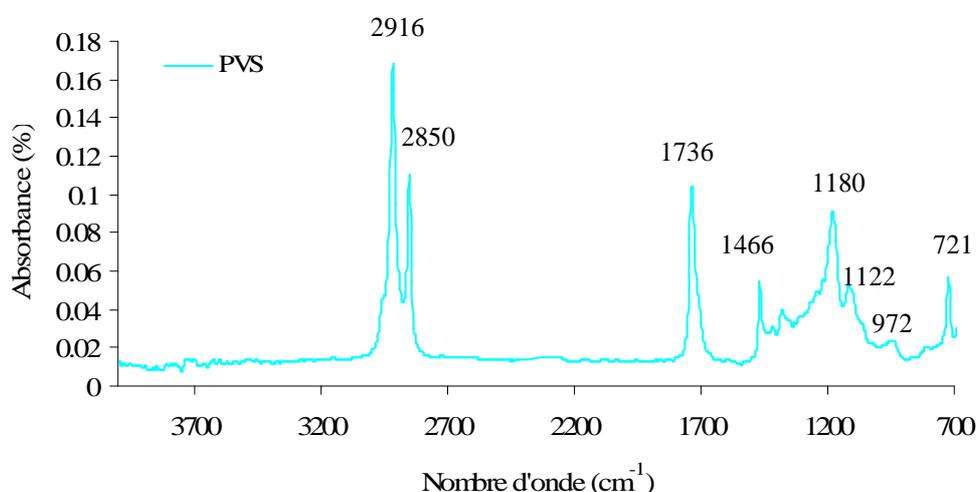


Figure IV. 19. Spectre IRTF-ATR de polyvinyle stéarate (en poudre).

IV.4.5. - Lavage des films d'alcools polyvinyliques greffés

Pour étudier l'hypothèse précédemment émise, nous avons procédé au lavage exhaustif pendant 24h des films de PVA greffés par du chloroforme. Ce dernier solvant est, en effet, capable de solubiliser sélectivement le polyvinyle stéarate (PVS) qui serait le produit de la substitution totale des groupements OH des PVA par des esters d'acide stéarique.

L'épaisseur des films dissous a été déterminée par la conversion de la quantité dissoute en épaisseur :

$$\text{épaisseur} = \frac{m_1 - m_2}{S * d} \quad (\text{IV.2})$$

Où :

- m_1 représente la masse du film avant le lavage, exprimée en g;
- m_2 la masse du film après le lavage, exprimée en g;
- S la surface analysée du film, exprimé en cm^2 ;
- d la densité du film, exprimée en g/cm^3 .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV. 21.

Type d'alcool polyvinylique	Épaisseur du film greffé (μm)
Mowiol 4 88 C ₁₈	9,7
Mowiol 4 98 C ₁₈	1,8
Mowiol 28 99 C ₁₈	1

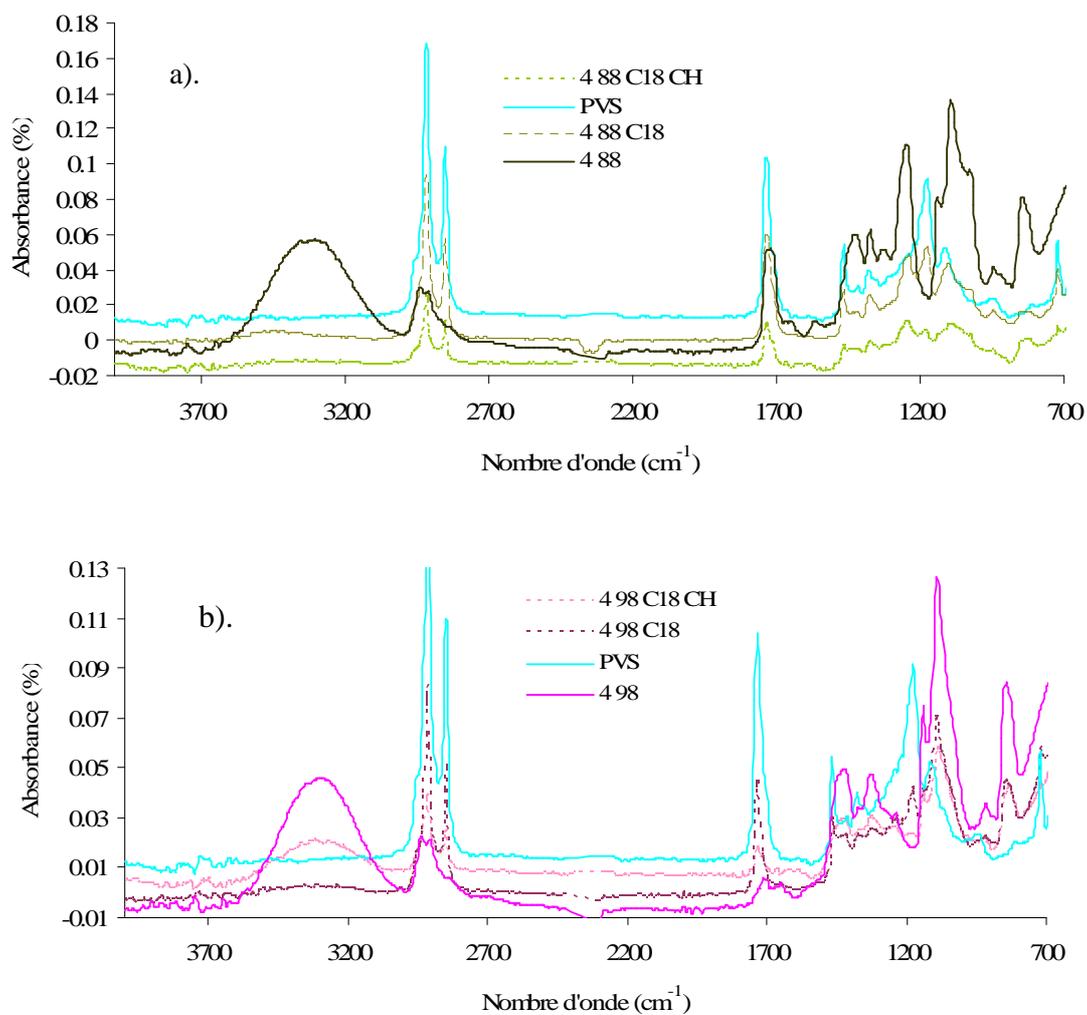
Tableau IV. 21. Épaisseur des films complètement greffés en fonction de type du PVA.

L'épaisseur des films complètement greffés dépend du degré d'hydrolyse. Ainsi, un taux élevé d'acétate (Mowiol 4 88) favorise le greffage et le PVA le plus hydrolysé (Mowiol 28 99) est apparemment le moins greffable. Ces résultats indiquent qu'une grande partie du PVA greffé est donc extractible par le chloroforme, semblant confirmer notre hypothèse selon laquelle la réaction de greffage se traduirait par la juxtaposition d'un film de PVA non dérivé et d'un film de PVA totalement dérivé.

Nous avons alors entrepris d'analyser toujours par IRTF-ATR après lavage par le chloroforme, les films de PVA greffés.

IV.4.6. - Analyse par spectroscopie IRTF-ATR des films d'alcools polyvinyliques greffés recto après leur lavage au chloroforme

Les résultats obtenus par spectroscopie IRTF-ATR des faces recto après et avant lavage des films de PVA au chloroforme, sont présentés sur la Figure IV. 20.



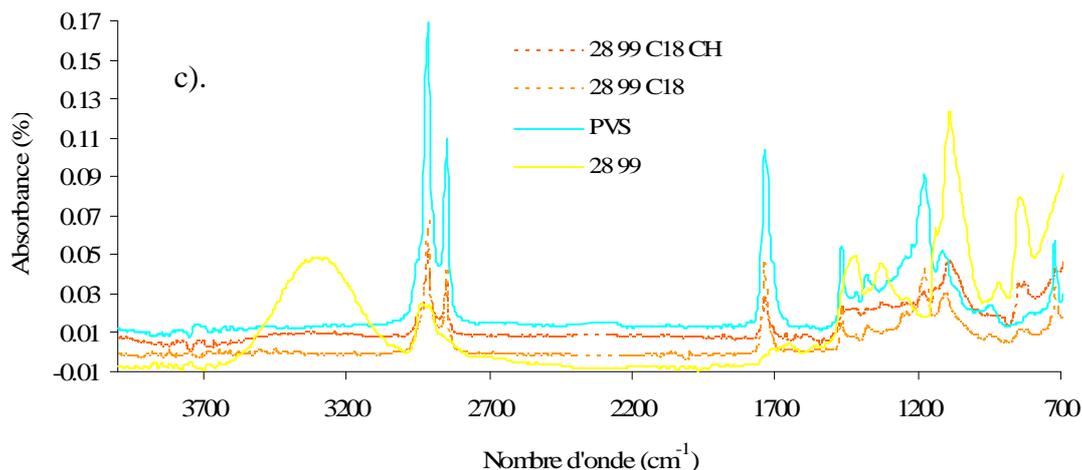


Figure IV. 20. Spectres IR-ATR du polyvinyle stéarate et des films d'alcool polyvinylique: a). Mowiol 4 88, b). Mowiol 4 98, c). Mowiol 28 99, avant et après le greffage recto avec du C18 ainsi qu'après le lavage avec du chloroforme des films greffés recto.

Ces résultats indiquent que le spectre du Mowiol 28 99 ne semble pas être affecté par le lavage au chloroforme tandis que celui du Mowiol 4 98 voit apparaître une forte bande OH à 3330 cm^{-1} tout en conservant une bande ester significative à 1735 cm^{-1} . Le Mowiol 4 88 de son côté, ne semble pas non plus être affecté par le lavage alors que, dans son cas, la quantité de PVS extractible était maximale.

IV.4.7. - Analyse par mesures de Cobb_{60} et d'angle de contact des films d'alcools polyvinyliques greffés recto après leur lavage au chloroforme

Pour nous permettre de procéder à l'émission d'une hypothèse définitive sur les phénomènes observés et sur les différentes structures en présence, nous avons voulu vérifier les propriétés fonctionnelles des films greffés lavés par le test Cobb et par la mesure de l'angle de contact. Les résultats obtenus, pour des mesures réalisées avant et après le lavage au chloroforme des films de PVA greffés recto, sont rassemblés dans le Tableau IV. 22.

Type d'alcool polyvinylique	Cobb_{60} (g/m^2)		Angle de contact ($^\circ$)	
	Avant lavage au chloroforme	Après lavage au chloroforme	Avant lavage au chloroforme	Après lavage au chloroforme
Mowiol 4 98	0	10	108	108
Mowiol 28 99	0	0	109	109

Tableau IV. 22. Quantité d'eau absorbée (indice Cobb) en g/m^2 et angle de contact, mesurés sur des films de PVA greffé recto, avant et après le lavage au chloroforme. Les écarts types des mesures de Cobb ont été de 0,7 à $2,3\text{ g}/\text{m}^2$ et ceux des mesures d'angle de contact de 1 à 2° .

Au niveau d'angle de contact, aucune modification n'a pu être enregistrée. Il semble en effet, d'après *Biver C. et al., (2002)* que la présence d'une simple couche d'acide gras greffé soit capable d'induire des angles de contact élevés.

En revanche, les tests Cobb indiquent que la résistance à l'eau des différents films a été profondément affectée par le lavage au chloroforme. Les résultats obtenus pour le Mowiol 28 99 sont en effet, inchangés, avec une valeur de Cobb de 0 g/m² mais la valeur pour le Mowiol 4 98, est passée de 0 à 10 g/m².

IV.4.8. - Interprétation des résultats

Les résultats obtenus nous permettent de proposer le schéma interprétatif et évolutif suivant (Figure IV. 21).

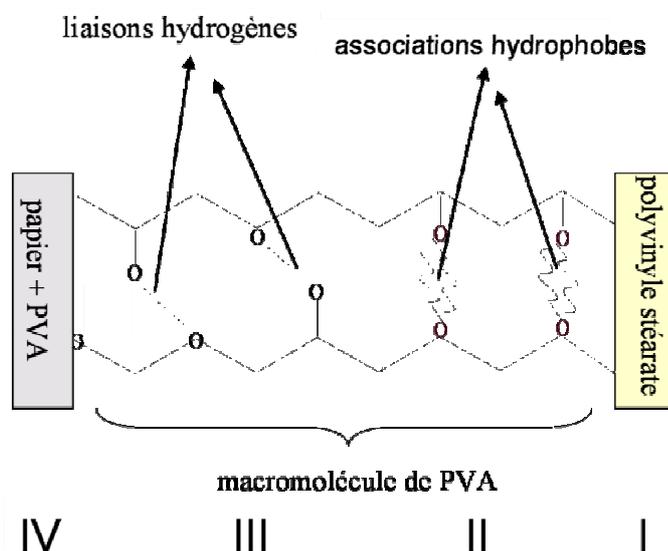


Figure IV. 21. Schéma interprétatif et évolutif du greffage de la couche d'alcool polyvinylique.

Le greffage des films de PVA par les chlorures d'acides gras à longue chaîne conduirait à un matériau présentant quatre compartiments distincts (Figure IV. 21) dont la structure peut être variable en fonction des conditions de mise en œuvre et de la nature chimique des PVA utilisés.

Ces compartiments sont classés de I à IV de l'extérieur du matériau (côté en contact avec le réactif) vers l'intérieur.

- I) Il est constitué de la couche de PVS extractible par le chloroforme. C'est-à-dire des macromolécules de PVA entièrement dérivées par des acides gras.
- II) Il est constitué d'une couche de PVS non extractible. Ce sont des segments de PVA qui sont dérivées par des acides gras.
- III) Il est constitué symétriquement de l'ensemble des segments de PVA non greffés.

IV) Il est constitué d'une couche de PVA complètement non greffée.

Les compartiments II et III sont donc constitués de molécules de PVA séquentiellement greffées par des acides gras. Par greffage séquentiel, on entend un greffage dans lequel la molécule de PVA est constituée de segments de taille variable, alternativement greffés et non greffés. Le compartiment II est constitué de l'ensemble des segments de PVA greffé et le compartiment III de l'ensemble des segments de PVA non greffés.

Une autre façon de visualiser le résultat du greffage est d'imaginer la réaction du chlorure d'acide gras avec la couche de PVA comme un front qui progresse de l'extérieur vers l'intérieur du matériau (du côté en contact avec le réactif vers le côté non en contact). La progression de ce front est rendue possible par le fait que le PVS qui est le résultat de la réaction entre le PVA et l'acide stéarique possède un point de fusion (50°C) inférieur à la température de greffage (150°C). Le réactif a donc la possibilité de se dissoudre dans le PVS fondu et de progresser au fur et à mesure de la réaction de dérivation du PVA.

Au départ, avant le début de la réaction, nous ne sommes, bien sûr, en présence que du compartiment IV, le PVA pur. La progression du front de greffage va ensuite conduire à la formation progressive et simultanée des compartiments II et III. Une progression excessive va enfin conduire à la formation du compartiment I.

Dans ce schéma, le véritable matériau barrière est constitué des compartiments II et III qui comprennent les mêmes macromolécules de PVA mais dérivées par segments d'un côté et non dérivées de l'autre. Le compartiment I n'est que le résultat d'un greffage excessif et, comme nous l'avons vu, il n'est pas nécessaire pour l'obtention des propriétés barrières puisqu'il peut être éliminé par lavage sans altération de ces propriétés (au moins pour le Mowiol 28 99). Le compartiment IV assure le lien avec le support et est responsable de l'homogénéité de la surface. En dehors de cette fonction particulière, son épaisseur n'a aucune importance et elle pourrait être réduite au minimum technologiquement réalisable.

Ce schéma permet d'expliquer les résultats obtenus. Comme la zone réellement barrière est constituée des mêmes macromolécules possédant des segments dérivés et non dérivés par des acides gras, plus ces macromolécules seront longues plus la zone barrière sera épaisse, conduisant à une meilleure efficacité de barrière. De même, des macromolécules longues seront plus difficiles à extraire que des courtes, car ces molécules longues sont plus susceptibles de présenter des segments non dérivés que des molécules plus courtes. Cet aspect est particulièrement bien mis en évidence par les résultats d'IRTF-ATR sur les alcools polyvinyliques Mowiol 4 98 (masse moléculaire 30 000) et Mowiol 28 99 (masse moléculaire 145 000) où, après lavage, on visualise bien une grande proportion d'hydroxyles sur l'alcool polyvinylique Mowiol 4 98 alors que le Mowiol 28 99 en est pratiquement dépourvu. Ceci traduit une épaisseur plus faible de la couche barrière active. De façon logique, les propriétés barrières sont donc également moins bonnes avec le Mowiol 4 98. Ces

deux résultats sont bien en accord avec une zone barrière plus épaisse obtenue avec le Mowiol 28 99.

Enfin, la qualité des résultats obtenus pour les propriétés barrière va dépendre également de la qualité du front de progression du réactif. Celle-ci va dépendre des propriétés initiales de barrière aux graisses et aux gaz du film de PVA. Des propriétés de barrière moyennes vont conduire à une diffusion excessive et hétérogène du réactif dans toute l'épaisseur du film. On aura donc simultanément un fort taux de greffage associé à des propriétés barrière mineures. C'est notamment ce qui est observé avec l'alcool polyvinylique Mowiol 4 88. Ce dernier est, en effet, caractérisé par un taux élevé d'acétates résiduels qui se comportent comme autant de défauts dans la structure du film. Les propriétés intrinsèques de barrière aux gaz et aux graisses sont moins bonnes que pour les alcools polyvinyliques plus hydrolysés. Ces acétates résiduels permettent ainsi un greffage beaucoup plus important mais au final moins structuré et présentant des propriétés barrière nettement moins bonnes que les alcools polyvinyliques complètement hydrolysés et à masse moléculaire élevée.

Il est maintenant intéressant de se pencher sur la structure exacte de ces différents compartiments. Les compartiments I et IV ne posent à priori pas de problèmes car ils représentent des entités connues, PVA pur d'un côté, PVS pur de l'autre. Mais la partie qui nous intéresse réellement est celle constituée des compartiments II et III et qui est la véritable barrière. Le PVA étant déjà barrière aux graisses et aux gaz, nous allons nous focaliser sur la barrière à l'eau. Les éléments qui permettent d'interpréter la propriété de barrière à l'eau ne sont pas si simples à concevoir. Nous avons vu, en effet, précédemment que l'amidon greffé ne présentait pas de bonnes propriétés barrière à l'eau comparé à la cellulose par suite de la mobilité moléculaire rotationnelle présente au niveau de l'enchaînement des unités glucose. Si on regarde le PVA de ce point de vue, il est clair qu'il va présenter une mobilité rotationnelle encore plus grande que celle de l'amidon. Or les résultats expérimentaux indiquent, au contraire, une valeur de barrière à l'eau exceptionnelle. Quelles sont donc les raisons structurales qui permettraient d'expliquer ces valeurs très élevées de barrières à l'eau ? Une tentative d'explication réside dans le fait que la réaction entre le PVA et les acides stéariques se traduit par une augmentation de la masse molaire du PVA d'un facteur 10. On peut, en effet, considérer le PVA comme étant un polymère de résidus d'éthanol, c'est-à-dire comprenant 2 carbones. La réaction avec l'acide stéarique apporte, pour chacun de ces résidus éthanol, 18 carbones additionnels. Notons au passage que le PVS est ainsi un produit constitué de 10% d'un polymère d'origine pétrolière et pour les 90% restant, d'acides gras naturels provenant de la biomasse.

Si l'on reprend notre schéma réactionnel où la réaction procède comme un front qui progresse du côté exposé au réactif vers le côté non exposé, on réalise alors que les segments de PVA qui sont en cours de greffage, acquièrent soudain un poids moléculaire 10 fois supérieur à celui qu'ils avaient avant. Ces molécules ne sont toutefois pas libres car elles

comprennent toujours des segments non dérivés qui sont ancrés fermement dans le film de PVA sous jacent. Elles ne peuvent donc pas s'expanser à loisir et elles ne peuvent ainsi s'imaginer qu'extrêmement compactées l'une contre l'autre. Il en résulte que les molécules de PVS*i* (polyvinyle stéarate immobilisé) qui composent le compartiment II ne peuvent que se bloquer l'une contre l'autre très efficacement sans aucune possibilité de mobilité rotationnelle. Cet arrangement supramoléculaire «occlusif» permettrait donc d'expliquer les valeurs très fortes de barrière à l'eau que nous avons observées. Un tel arrangement est également compatible avec les très bonnes propriétés de barrières aux graisses car les acides gras greffés forment alors une phase cristal liquide qui s'oppose à la pénétration de toute sorte de molécules polaires ou apolaires. Le PVA étant au départ caractérisé par un excellent niveau de barrière aux graisses, il est toutefois normal de ne pas visualiser de propriétés barrière aux graisses additionnelles.

La Figure IV. 22 reprend sous forme graphique les éléments structuraux que nous venons de discuter.

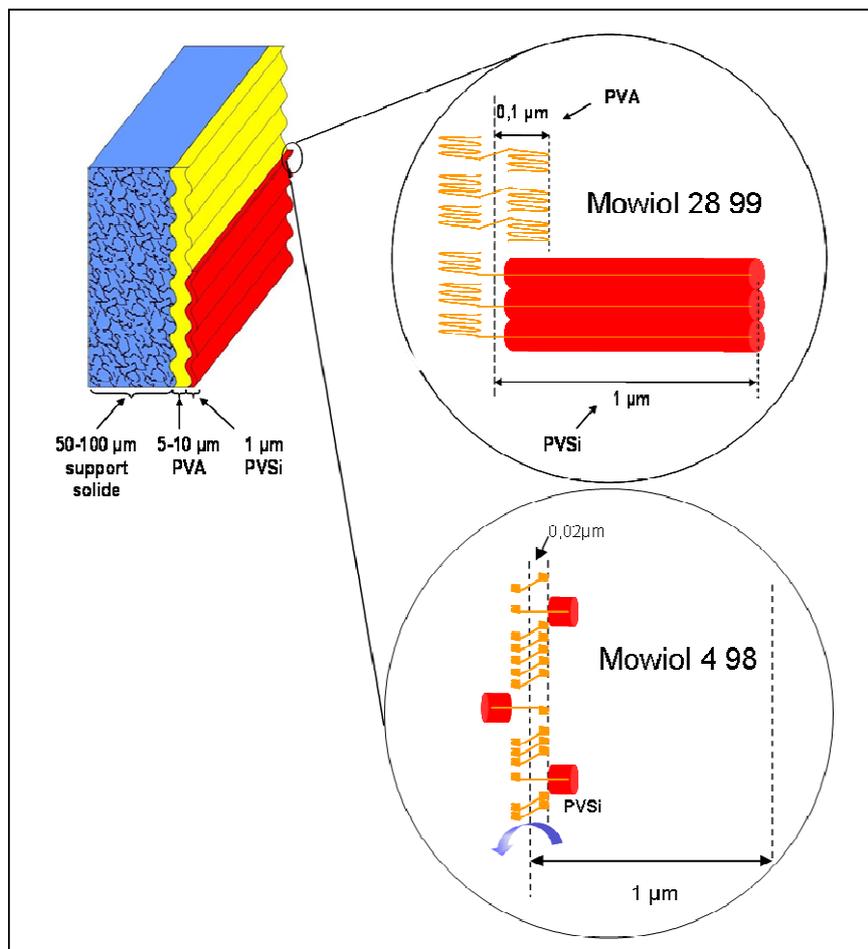
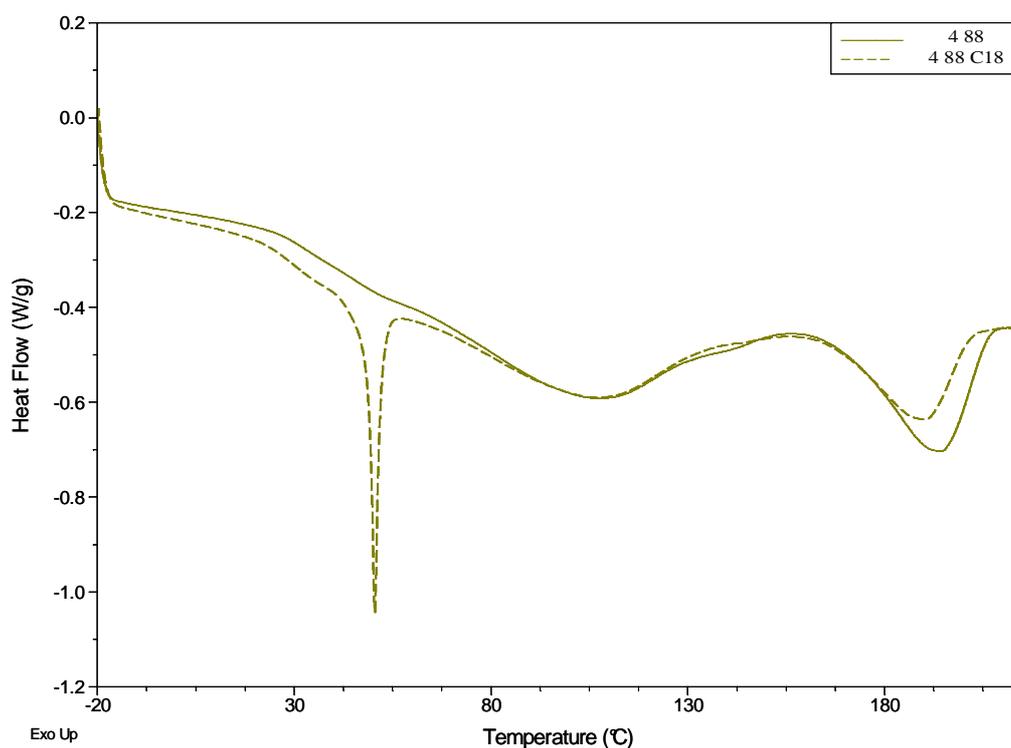


Figure IV. 22. Schéma graphique du greffage de la couche de PVA.

Notre étude de ces films a enfin été complétée par une analyse en DSC et aux rayons X.

IV.4.9. - Analyse des films d'alcools polyvinyliques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes des trois types de PVA greffés et non greffés sont représentés sur la Figure IV. 23.



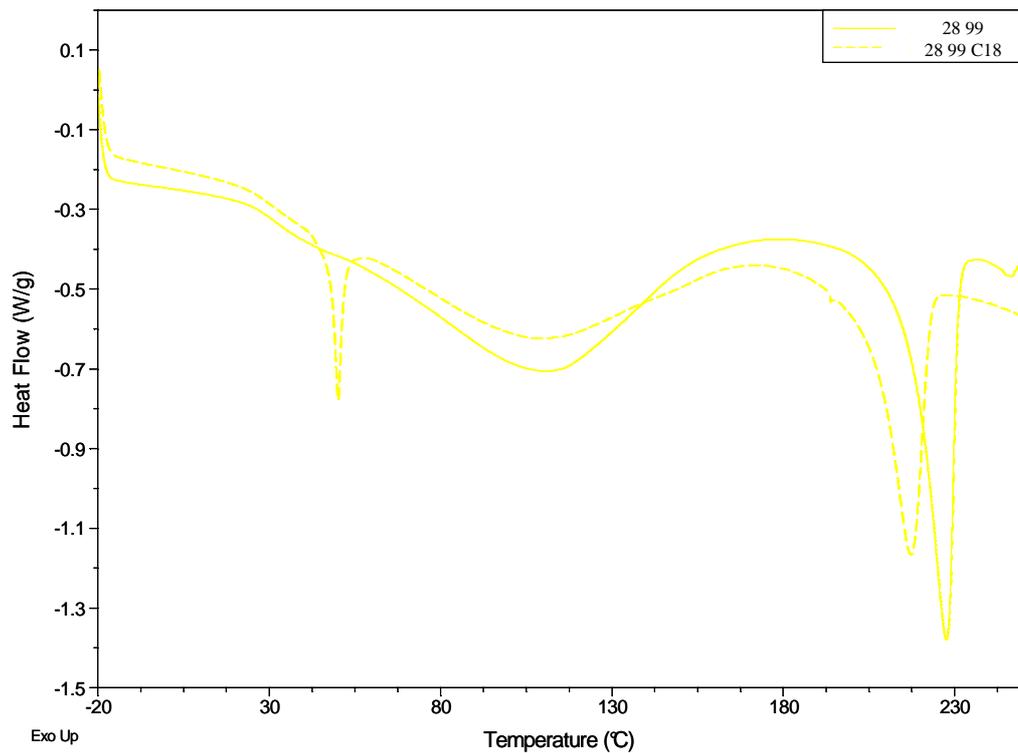
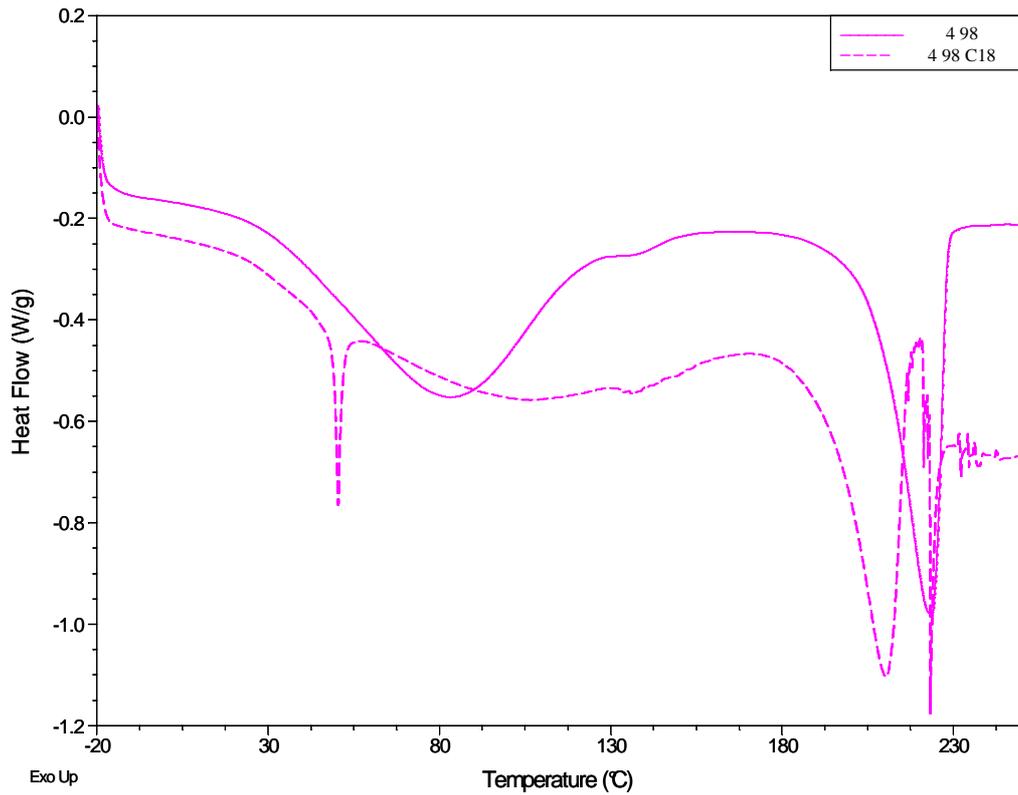


Figure IV. 23. Thermogrammes des alcools polyvinyliques obtenues au premier balayage en DSC : Mowiol 4 88 - (—) film non greffé, (---) film greffé, Mowiol 4 98 - (—) film non greffé, (---) Mowiol 28 99 - (—) film non greffé, (---) film greffé avec du C18.

En accord avec les résultats trouvés dans la littérature, les thermogrammes des PVA non greffés indiquent une température de fusion élevée de l'ordre de 230°C (Tableau IV. 23). Les thermogrammes des films greffés indiquent, quant à eux, un premier pic de fusion vers 50°C correspondant à la partie PVS (Tableau IV. 24) et un deuxième pic de fusion vers 215 °C correspondant au PVA. Il est à noter que cette dernière valeur est légèrement mais significativement plus basse que celle obtenue pour les films de PVA non greffés. Le greffage se traduirait donc par une certaine plastification de la partie PVA non greffée du film (diminution de la température de fusion du PVA greffé).

Les propriétés thermiques des films d'alcool polyvinylique obtenues lors du premier cycle de chauffage sont regroupées dans le Tableau IV. 23 et comparées avec des résultats trouvés dans la littérature.

Alcool polyvinylique (degré d'hydrolyse, %)	M (g)	T _g (°C)	T _f (°C)	Enthalpie ΔH (J/g)	Référence
Mowiol 4 88 NG	31000	68	194	36	-
Mowiol 4 88 G	-	78	190	22	-
Mowiol 4 98 NG	27000	76	224	67	-
Mowiol 4 98 G	-	90	210	63	-
Mowiol 28 99 NG	145000	78	227	61	-
Mowiol 28 99 G	-	87	217	60	-
Mowiol 8 88, poudre	67000	69,5	197,4	36,2	<i>Haralabakopoulos A.A et al. (1996)</i>
Mowiol 8 88-E ₁₈ , poudre	-	67,1	194	38,8	<i>idem</i>
99 - film - sec	89000-98000	85	228	59,5	<i>Park J. S .et al. (2001)</i>
99 - film 5%eau	89000-98000	38	-	-	<i>idem</i>
>99, DP=2500 - film	-	72	229	67	<i>Cho Y. W .et al. (2001)</i>
98-99 -film	13000-23000	-	222	77	<i>Fernandes D. M. et al. (2006)</i>
86-89, DP=300, poudre	-	46	185	-	<i>Gimenez V. et al. (1999)</i>
99, DP = 1500 ± 20, fibres	-	-	231	76	<i>Dai L. et Yu S.(2003)</i>

Tableau IV. 23. Propriétés thermiques des films d'alcools polyvinyliques greffés ou non greffés.

La Figure IV. 24 met en évidence l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) du film d'alcool polyvinylique Mowiol 4 88 avec le greffage.

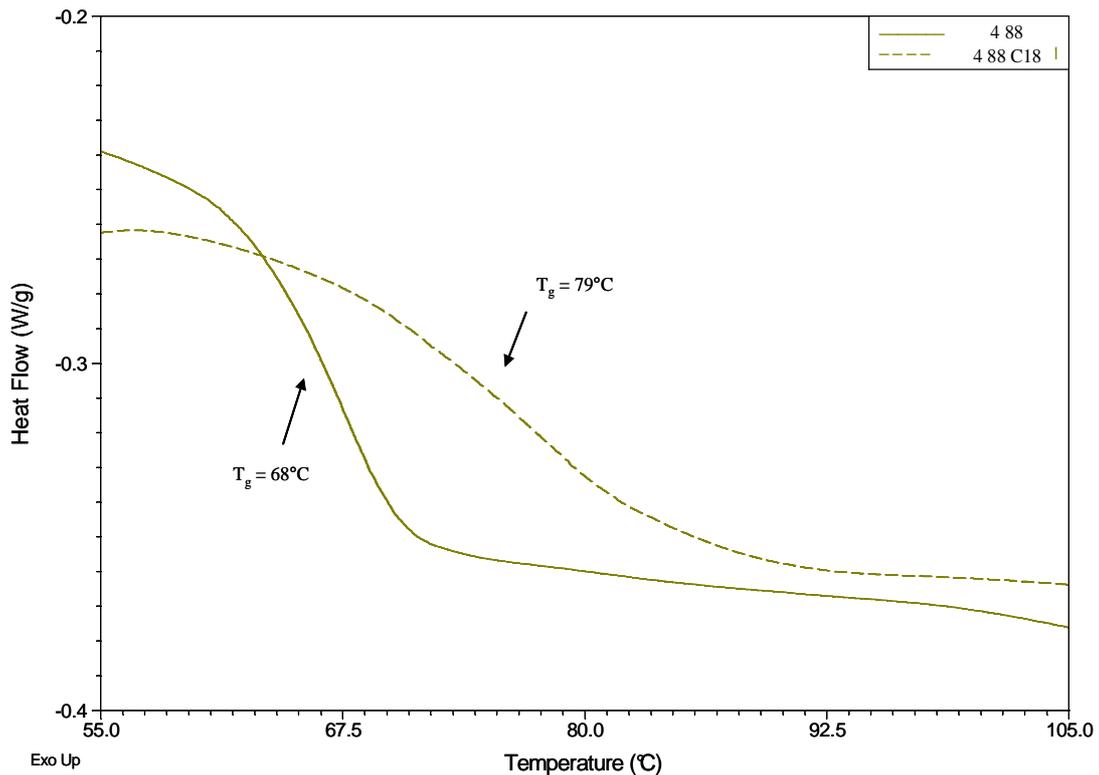


Figure IV. 24. Température de transition vitreuse obtenue au deuxième balayage en DSC pour le film de Mowiol 4 88, non greffé (—) et greffé (---).

D'une manière générale, il a été observé que la température de transition vitreuse, T_g , des films d'alcools polyvinyliques augmente après le greffage. Cette augmentation est due, comme discuté auparavant, à l'introduction des chaînes d'acide stéarique qui diminuent la mobilité des chaînes de l'alcool polyvinylique. Le même effet du greffage sur la T_g de l'alcool polyvinylique a été observé aussi par *Giménez V. et al. (1996)*.

Le Tableau IV. 24 regroupe les températures de fusion de l'alcool polyvinylique complètement greffé, obtenues lors de l'analyse par DSC des films d'alcools polyvinyliques greffés. Ces valeurs sont comparées à la T_f du PVS, existante dans la littérature.

Alcool Polyvinylique	T_f (°C)	Référence
Mowiol 4 88 G	50,4	-
Mowiol 4 98 G	50,3	-
Mowiol 28 99 G	50	-
Polyvinyle stéarate	49,4	<i>Hastedt J. E. and Wright J. L.</i>

Tableau IV. 24. Propriétés thermiques du polyvinyle stéarate.

IV.4.10. - La diffraction des rayons X aux grands angles

Les diffractogrammes des films d'alcools polyvinyliques greffés, non greffés, et non greffés recuits sont présentés sur la Figure IV. 25.

Les résultats obtenus pour les films de PVA non greffés non recuits sont en accord avec les résultats de la littérature avec un pic de cristallinité à $2\theta = 19,5^\circ$ (*Kenney J. F. and Willcockson G. W. (1966)*, *Assender H. E. and Windle A. H. (1998)*, *Li B. and Xie B. (2004)*, *Bhat N. V. et al. (2005)*, (*Chen C. H et al. (2007)*)).

Les résultats obtenus indiquent également qu'il n'y a pas de différence de cristallinité entre les films non greffés non recuits et les films non greffés recuits (à 150°C , pendant 10 minutes). Le traitement thermique en lui-même ne modifie donc pas la nature cristalline du PVA. Le Mowiol 4 98 est le plus cristallin, suivi par le Mowiol 28 99 et le Mowiol 4 88. Après greffage, par contre, on observe une diminution du pic de cristallinité à $2\theta = 19,5$ mais l'apparition d'un autre pic à $2\theta = 21^\circ$. Ce dernier pic peut être attribué selon *Lutz D. A. and Witnauer L. P. (1964)* aux chaînes d'acide gras greffées présentant un ordre cristallin (la Figure IV. 26).

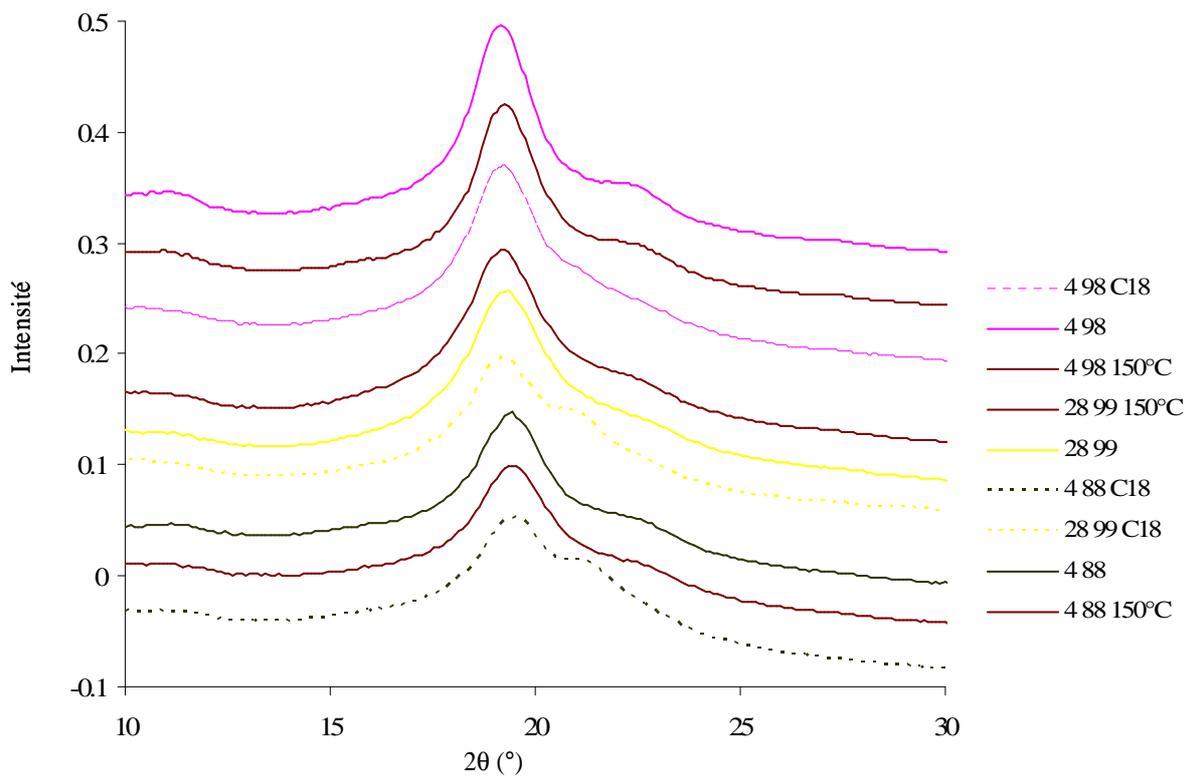


Figure IV. 25. Diffraction de rayons X des films d'alcool polyvinylique.

Suivant le modèle suggéré par *J. Aburto et al. (1999)* on schématise, dans la Figure IV. 26, la cristallisation des chaînes d'acide stéarique greffé sur le polyvinyle alcool.

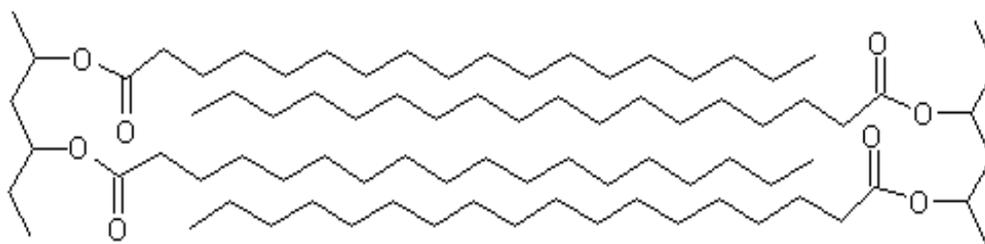


Figure IV. 26. Cristallisation des chaînes d'acide stéarique dans le PVA greffé.

IV.4.11. - Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre, non plus le greffage direct des fibres de cellulose mais celui de supports papiers et cartons recouverts par des agents de couchage dotés de propriétés filmogènes et réactogènes par rapport à la réaction de greffage d'acides gras. Des différences frappantes ont été observées entre les résultats obtenus avec de l'amidon et ceux obtenus avec les alcools polyvinyliques. L'utilisation de ces derniers a notamment permis d'obtenir des propriétés barrières remarquables à l'eau, aux graisses et aux gaz. Nous avons pu montrer que la qualité des propriétés barrières dépendait étroitement des conditions de dépose et de la nature du PVA utilisé. L'homogénéité des conditions de dépose s'est en effet révélée un facteur déterminant tandis que les meilleurs résultats étaient obtenus avec les PVA les plus hydrolysés et de plus haut poids moléculaire.

L'analyse structurale des films greffés par différentes techniques, notamment l'IRTF par ATR, nous a ensuite permis de proposer une hypothèse d'organisation supra moléculaire capable de rendre compte de l'ensemble des propriétés observées. Cette hypothèse est basée sur l'existence d'une barrière active composée de deux compartiments partageant les mêmes macromolécules de PVA mais divisées en séquences à la façon d'un copolymère bloc. Le premier de ces compartiments comprenant des séquences de molécules de PVA dérivées totalement par des acides gras et l'autre des séquences de PVA non dérivées. Cette hypothèse permet notamment d'expliquer la supériorité des PVA à très haut poids moléculaire pour l'obtention de meilleures propriétés barrière.

Les résultats obtenus devraient maintenant permettre d'évaluer l'intérêt de cette nouvelle technologie pour la réalisation pratique d'emballages alimentaires dans un contexte de développement durable.

V. - Matériels et méthodes

V.1. - Matières premières

V.1.1. - Matériaux cellulosique

- Papier Whatman No. 2 provenant de VWR International et ayant un grammage de 92 g/m².
- Papiers fabriqués sur machine à papier pilote, au Centre Technique du Papier. Leur composition et quelques unes de leurs propriétés sont regroupées dans le Tableau V. 1.

a).

Papiers	Feuillus	Résineux	Feuillus raffiné	Résineux raffiné
Indice d'égouttage (Indice Schopper-Riegler)	27°SR	33°SR	45°SR	47°SR
Pâte Kraft Feuillus Blanchie (%)	100	100		
Pâte Kraft Résineux Blanchie (%)			100	100

b).

Papiers		0 % CaCO ₃	10% CaCO ₃	24%CaCO ₃
Indice d'égouttage (Indice Schopper-Riegler)		26°SR	26°SR	26°SR
Pâte	Kraft Résineux Blanchie (%)	20	20	20
	TMP (%)	60	60	60
	Desencrée (%)	20	20	20
Charges	GCC (CaCO ₃) (%)	0	10,4	23,7
Amidon cationique (%)		0,5		

c).

Papiers		Feuillus	Feuillus raffiné	Résineux	Résineux raffiné
Grammage (g/m ²)		81,8	84,8	78,4	84,8
Epaisseur (μm)		134	130	117	124
Volume massique (cm ³ /g)		1,64	1,54	1,49	1,46
Indice d'éclatement (kPa.m ² /g)		1,36	1,93	3,80	3,38
Rugosité (Bendtsen, ml/min)	Face toile	660	690	940	960
	Face feutre	670	710	1100	980

d).

Papiers		0 % CaCO ₃	10% CaCO ₃	24%CaCO ₃
Grammage (g/m ²)		81,9	79	77,1
Epaisseur (µm)		163	158	144
Volume massique (cm ³ /g)		1,99	1,99	1,86
Perméabilité à l'air (Bendtsen, cm ³ /m ² .Pa.s)		1,2	2,4	2,7
Indice d'éclatement (kPa.m ² /g)		2,72	2,07	1,53
Rugosité (Bendtsen, ml/min)	Face toile	980	1100	1000
	Face feutre	990	1200	1100

Tableau V. 1. a) et b). - composition des papiers, c). et d). - propriétés des papiers.

Remarque : Le papier «Feuillus» est composée de fibres de : peuplier, eucalyptus, hêtre et charme et le papier «Résineux» contient des fibres de sapin et de pin écossais.

Les abréviations utilisées dans le Tableau V. 1 représentent :

- Feuillus, papier fabriqué à partir de fibres feuillus
- Feuillus raffiné, papier fabriqué à partir de fibres feuillus raffinées
- Résineux, papier fabriqué à partir de fibres résineux
- Résineux raffiné, papier fabriqué à partir de fibres résineux raffinées
- 0% CaCO₃, papier fabriqué à partir de mélange de fibres qui contient 0,5 % de l'amidon cationique et 0% de CaCO₃
- 10% CaCO₃, papier fabriqué à partir de mélange de fibres qui contient 0,5 % de l'amidon cationique et 10,4% CaCO₃
- 24% CaCO₃, papier fabriqué à partir de mélange de fibres qui contient 0,5 % de l'amidon cationique et 23,7% CaCO₃.
- Papier étiquette. Les propriétés, déterminées par nous conformément aux normes ISO, sont rassemblées dans le Tableau V. 2.

Grammage (g/m ²)	Epaisseur (µm)	Humidité (%)
	ISO 534	ISO 287
41	54	6

Tableau V. 2. Propriétés du papier.

- Carton couverture pour le carton ondulé. Sa composition multicouche est présentée dans la Figure V. 1 et ses propriétés, données par le fournisseur, sont regroupées dans le Tableau V. 3.

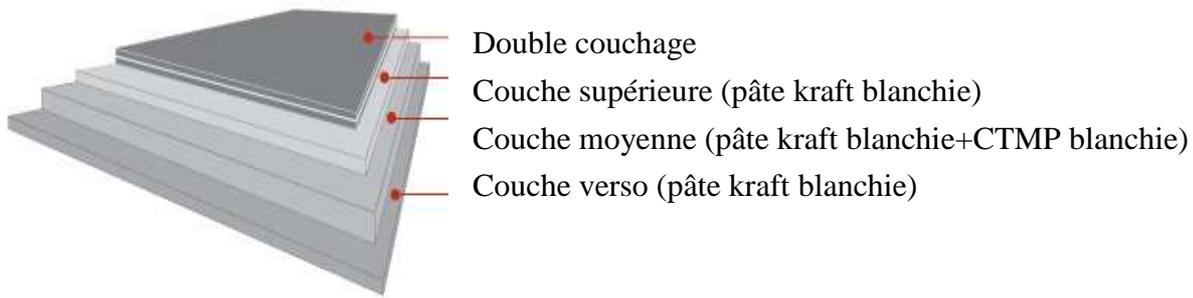


Figure V. 1. Structure du carton.

Grammage (g/m ²)	Epaisseur (μm)	Humidité (%)	Degré de blancheur C/2° (%)	Rugosité (ml/min)	Brillant (%)
ISO 536	ISO 534	ISO 287	ISO 2470	ISO 8791-2	ISO 8791-4
255	350	7	85	60	45

Tableau V. 3. Propriétés du carton.

V.1.2. - Polymères de couchage

- Amidons de maïs (liants de couchage) notés A, B et C. Ces sont des amidons dépolymérisés entre autre à l'aide d'acide. L'amidon A, est acétylé à un DS inférieur à 0.09. B et C n'ont pas subis de modifications chimiques.

- Alcool polyvinylique (Kuraray Specialities Europe) avec différents degrés d'hydrolyse et de masse moléculaire (Tableau V. 4).

Type PVA	Viscosité ¹⁾ DIN 53015 (mPa.s)	Degré d'hydrolyse (saponification) (mol.-%)	Masse moléculaire (g)	Contenu d'acétyle résiduel (w/w-%)	Contenu ²⁾ max de cendres (%)
Mowiol 4 88® (PVA partial hydrolysé)	4 ± 0,5	87,7 ± 1,0	~ 31 000	10,8 ± 0,8	0,5
Mowiol 4 98® (PVA entièrement hydrolysé)	4,5 ± 0,5	98,4 ± 0,4	~ 27 000	1,5 ± 0,4	0,5
Mowiol 28 99® (PVA entièrement hydrolysé)	28 ± 2,0	99,4 ± 0,4	~ 145 000	0,6 ± 0,4	0,5

Tableau V. 4. Propriétés des alcools polyvinyliques (¹⁾ mesurée pour une solution aqueuse de 4% à 20°C; ²⁾ calculé comme Na₂O

V.1.3. - Produits chimiques

- **Réactifs**

- Chlorure d'acide palmitique (C16) et chlorure d'acide stéarique (C18) fournis par Aldrich Chemical.
- Chlorure d'acide béhénique (C22) provenant d'Isochem (groupe SNPE).
- Acide palmitique, acide stéarique et acide béhénique provenant d'Acros Organics
- Acide acétique et hydroxyde de potassium (KOH) provenant de SDS Carlo Erba
- Acide chlorhydrique (HCl) 36% fourni par R.P. Normapur AR
- Polyvinyle stéarate provenant de Sigma Aldrich

- **Solvants**

- Ether de pétrole (100 - 140°C) et chloroforme « extra – dry » fournis par Acros Organics
- Acétone, chloroforme, éthanol et méthanol fournis par SDS Carlo Erba.

V.2. - Méthodes expérimentales

V.2.1. - Dépose et greffage des réactifs sur des supports celluloseux

L'analyse de l'influence des paramètres intervenant dans le processus de greffage par chimie chromatogénique a été réalisée grâce au test DSMT (Figure V. 2). Ce test permet la visualisation de l'avancement de la réaction de greffage dans le sens des axes X et Y.

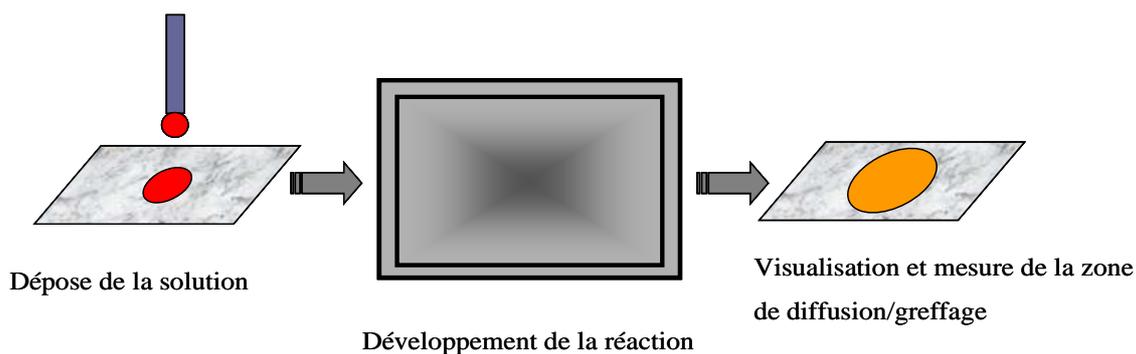


Figure V. 2. Schéma de greffage des réactifs déposés sur le papier.

Il implique 3 étapes :

- *la première* consiste à déposer la solution de réactif à l'aide d'un capillaire (fourni par Millipore Corporation, USA). Les réactifs, le chlorure d'acide palmitique (C16), le chlorure d'acide stéarique (C18) et le chlorure d'acide béhénique (C22) sont en solution à des concentrations de 10 et 15% dans de l'éther de pétrole (100-140°C). La quantité déposée la plus reproductible s'est avérée être de 0,5 µl pour chaque solution.
- *la deuxième* est représentée par le développement de la réaction de greffage sous l'influence de la chaleur.
- *la troisième* regroupe la quantification du greffage par visualisation et la mesure de la surface et de la densité de greffage.

Les paramètres de la réaction de greffage étudiés étaient : le temps d'étuvage, la température et la pression dans l'étuve. Les conditions de dépose et de greffage sont groupées dans l'**Annexe II**.

Ce test a été également utilisé pour déterminer les rapports de diffusion et les densités de greffage en fonction de la composition du support cellulosique par dosage des acides gras par HPLC. Les conditions de greffage sont rassemblées dans l'**Annexe III**.

V.2.2. - Greffage par immersion des supports celluloses

Les supports celluloses (papiers ou cartons), préalablement conditionnés à 105°C pendant 24h, ont été trempés dans des solutions de chlorure d'acide stéarique. La concentration des solutions a été variée de 0,1% à 2%. Le solvant utilisé est l'éther de pétrole (100-140°C). Après le trempage, les supports sont placés immédiatement dans l'étuve. Les conditions de développement de la réaction de greffage sont regroupées dans l'**Annexe III**.

V.2.3. - Préparation des sauces de couchage

Les sauces de couchage des amidons et des alcools polyvinyliques (énoncés au paragraphe V.1.2. -) ont été préparées par l'ajout de ces polymères dans l'eau, suivie par le chauffage sous agitation, de la solution. Chaque polymère, après 30 minutes d'agitation continue à 90°C, a été complètement dissout dans l'eau.

V.2.4. - Dépose de la couche de polymère sur des supports celluloses

Une machine à enduire (l'Endupap) mise au point au Centre Technique du Papier (Figure V. 3) a été utilisée.

L'Endupap est un appareil de laboratoire qui remplace l'enduction manuelle à la baguette et permet le séchage régulier des papiers couchés. Monté sur un bâti rigide, il se compose des éléments suivants:

- une partie mobile : le plateau d'enduction (1),
- un dispositif de fixation (2) à pression réglable (3) des baguettes d'enduction,
- une sécherie (4) à température réglable (par rhéostat et réglage de position) composée de deux parties :
 - une partie "séchage infrarouge court" (5)
 - une partie "séchage infrarouge moyen" (6)
- un dispositif de commande "aller et retour" du plateau d'enduction, commande aller à vitesse variable et commande retour rapide (7) (*P. Vallette et G. Gervason, (1976)*).

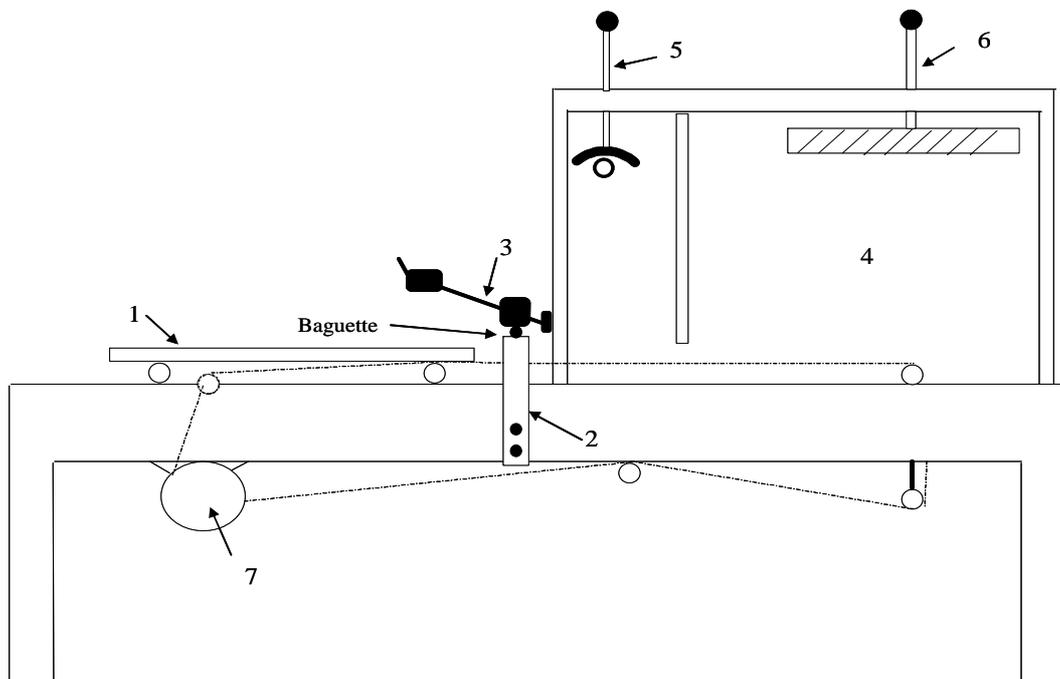


Figure V. 3. Schéma de la machine à enduire Endupap.

Des couches de 3, 6, 9 et 15 g/m² ont été déposées sur du papier ou sur du carton. Le séchage des matériaux enduits a eu lieu dans la sécherie à 50°C pendant 1 ou 2 minutes.

V.2.5. - Préparation et greffage des films d'alcools polyvinyliques et d'amidons

- Préparation des films

L'élaboration des films d'alcools polyvinyliques a été effectuée par la dépose de différentes quantités sur un support plastique (Mylar), à l'aide de l'appareil Endupap. La concentration de la solution déposée a été de 20 % (g/g).

Les films d'amidon ont été obtenus en faisant couler dans des boîtes de Pétri, à des hauteurs variables, une solution de concentration de 15% (g/g) de chaque type d'amidon.

Pour une meilleure reproductibilité des résultats, les conditions de dépose des solutions d'alcools polyvinyliques (température de séchage et le temps de séchage) ont été maintenues identiques à celles utilisées pour la dépose des films sur les supports celluloses.

- **Greffage des films**

Pour diminuer la quantité d'eau restante dans les films et donc pour éviter la perte du réactif par hydrolyse, les films obtenus ont été séchés dans une étuve à 105°C pendant 24h avant d'être greffés.

Le greffage des films d'alcools polyvinyliques a été réalisé par transfert et le greffage des films d'amidon par immersion dans une solution de 2% de C18 dans de l'éther de pétrole (100-140°C). Les films d'alcools polyvinyliques sont restés collés au support plastique pendant la réaction. Le réactif de greffage utilisé a été le chlorure d'acide stéarique.

Les conditions de greffage sont identiques à celles utilisées pour le greffage des supports celluloses couchés avec des alcools polyvinyliques : 150°C, 10 minutes, 900 mbar et balayage d'azote.

V.3. - Méthodes d'évaluations

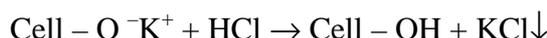
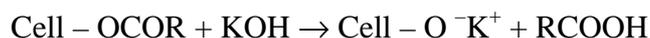
V.3.1. - Dosage des acides gras greffés par HPLC

Pour déterminer la quantité d'acide gras greffé, le protocole de dosage des acides gras greffés mis au point pendant le projet européen Phycello (http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/articles/article_387_en.html) a été utilisé.

Les mesures ont été réalisées au Centre Technique du Papier, par Mathieu Schelcher, sur un appareil composé d'un passeur Dionex ASI-100, une pompe PC 180 et un détecteur à diffusion de lumière DDL- EUROSEP dont la température de nébulisation et la température d'évaporation ont été de 30 °C et de 40 °C, respectivement. La phase stationnaire a été une colonne de Silice RP C18 – Nucléosil de 25 cm et la phase mobile une solution de 1% d'acide acétique dans du méthanol. Le débit de la pompe a été de 1 ml/min.

Après avoir déposé les réactifs, effectué le développement de la réaction, visualisé les taches hydrophobes et séché les papiers pendant 24 h à température ambiante, les papiers ont été lavés à l'acétone, afin d'enlever le réactif n'ayant pas réagi, puis séchés. Les zones greffées ont été donc découpées, pesées et introduites dans un flacon de 30 ml. Dans celui-ci on introduit alors 10 ml de solution d'hydrolyse contenant 6 ml de solution I et 4 ml de solution II. La solution I est une solution de 0,2 M KOH (11,2 g/l) en éthanol 96% et la solution II est formée de l'acétone 100%. Les flacons contenant les papiers et la solution d'hydrolyse sont alors fermés hermétiquement et laissés macérer 48 h, dans une étuve, à 60°C et agitées de temps en temps. Après la période de macération, les solutions d'hydrolyse ont été neutralisées avec 102,4 µl de HCl 37% ensuite, elles ont été filtrées avec des filtres HPLC PTFE (Bioblock F21717) et injectées dans l'HPLC pour être analysées. Les aires des pics correspondant à chaque acide gras greffé, sont converties en quantité greffée à l'aide des courbes étalon obtenues en analysant en HPLC des quantités connues d'acide gras.

Les réactions chimiques intervenant dans le processus d'hydrolyse sont:



Les étalons ont été préparés en introduisant dans les flacons de 30 ml une quantité de papier non traité équivalent (approximativement) à la quantité de papier utilisée pour l'hydrolyse. On introduit alors dans le flacon les 5 ml de solution d'hydrolyse et on ajoute des quantités connues de chlorure d'acide gras correspondant. Les étalons suivent ensuite le même protocole d'hydrolyse et de neutralisation que les papiers à analyser.

La courbe étalon obtenue au DDL est linéaire. On résout cette équation facilement sous Excel.

La densité de greffage est exprimée en mole/m² de surface spécifique. Cette quantité peut être calculée par la formule suivante :

$$Q = \frac{\rho * C * V}{M} * \frac{1}{m} * \frac{1}{S_{B.E.T.}} \quad (\text{V.1})$$

Avec :

- Q la densité de greffage d'acide gras ou la quantité de réactif par m² de surface spécifique du papier, exprimée en mole/m²;
- ρ la densité du réactif en g/ml ;
- C la concentration du réactif calculée à l'aide de la courbe étalon, exprimée en ml/L;
- V le volume de la solution d'hydrolyse, exprimé en L ;
- m le poids du papier mis à l'hydrolyse, exprimé en g;

- M la masse molaire du C16 ou du C18, en g/mole ;
- S_{BET} la surface spécifique, exprimée en m^2/g et déterminée par la méthode B.E.T.

NB : La formule décrite ci-dessus a été utilisée dans le calcul de la densité de greffage dans le cas du papier Whatman No. 2. Nous avons réalisé 12 essais (12 fois $1\mu\text{l}$ déposé) pour chaque concentration, chaque température et chaque type de papier.

V.3.2. - Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'analyse par spectroscopie IR a été effectuée sur des films et des pastilles de KBr obtenues en ajoutant 2 mg d'échantillon réduit en poudre dans 100 mg de KBr.

Pour des mesures en transmission, nous avons utilisé un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 1720X à Transformée de Fourier et pour les mesures en montage ATR un spectrophotomètre Mattson 500 avec un dispositif ATR MIRacle ayant comme élément interne de réflexion un cristal de séléniure de zinc (ZnSe). Les mesures en montage ATR ont été effectuées au Centre Technique du Papier et celles en transmission dans notre laboratoire.

Les spectres IRTF de chaque échantillon ont été enregistrés à la température ambiante dans la plage de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, en utilisant 30 scans à une résolution de 4 cm^{-1} pour les spectres en transmission et à une résolution de 8 cm^{-1} pour les spectres en ATR.

V.3.3. - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion et de dégradation thermique des différentes catégories de matériaux. Cette méthode permet aussi de déterminer la cristallinité des films.

Le principe consiste à soumettre simultanément l'échantillon et une référence à une rampe de température dT/dt constante. Les changements d'états subis par l'échantillon, exothermiques ou endothermiques, font apparaître une différence de température entre l'échantillon et la référence. L'appareil possède une boucle de contrôle qui réduit cet écart. Pour cela, il fournit une puissance à laquelle le signal observé est directement proportionnel. L'appareil utilisé est le PERKIN ELMER (DSCQ200, TA Universal Analysis, USA) basé sur le principe de compensation de puissance.

Des échantillons de 6-7mg contenus dans des creusets en aluminium ont été analysés. Nous avons effectué deux balayages pour chaque échantillon avec une vitesse de chauffage

et de refroidissement de 10°C/min sous atmosphère d'azote. Chaque échantillon a été chauffé de -20°C jusqu'à 250°C, ensuite refroidi jusqu'à -20°C et réchauffé jusqu'à 250°C.

Cette méthode permet de déterminer la température de fusion T_f du matériau (pic endothermique) et l'enthalpie de fusion (l'énergie absorbée par le matériau à la température de fusion), la température de cristallisation, de transition vitreuse ou de déterminer le taux de cristallinité des films.

V.3.4. - La diffraction des rayons X aux grands angles

La diffraction des rayons X aux grands angles (ou WAXS pour "wide-angle X-ray scattering") est une technique de choix pour élucider la structure cristalline de composés organiques. Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée selon des angles θ_i bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances d_i entre plans atomiques par la formule de Bragg :

$$2 * d_i * \sin \theta_i = n * \lambda \quad (\text{V.2})$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et n un nombre entier.

Le diagramme enregistré sur un détecteur à deux dimensions est constitué d'anneaux, d'arcs ou de tâches selon que l'on a à faire à une poudre isotrope, un échantillon orienté ou un monocristal. Dans les trois cas, les distributions radiales et angulaires des réflexions et leur intensité sont caractéristiques de la structure atomique du spécimen. La distance au centre de chaque réflexion est reliée à l'espacement réticulaire d'une famille de plans cristallins par la loi de Bragg (V.2).

Des morceaux de films ont été montés sur un porte-échantillon afin d'être disposés perpendiculairement au faisceau de rayons X incident. Les clichés ont été enregistrés au moyen d'un générateur Philips PW 3830 fonctionnant à une tension de 30 kV et une émission de 20 mA (radiation $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Nous avons utilisé des "images plates" Fuji, détecteurs bidimensionnels à dynamique élevée, permettant une analyse quantitative des intensités diffractées. Ces plaques ont été exposées sous vide durant 1 heure puis lues par balayage laser au moyen d'un phospho-imageur Fujifilm BAS 1800 II.

Les profils sont calculés par moyennage en rotation des clichés bidimensionnels.

V.3.5. - Mesure de surface spécifique (BET)

L'adsorption physique d'un gaz par un solide est destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse des solides. Pour un système particulier et à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression.

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (1938) est la méthode la plus utilisée pour rendre compte de la forme de l'isotherme. Le concept de la théorie prévoit : (a) qu'il y a une physisorption des molécules de gaz sur le solide dans une épaisseur infinie, (b) que n'existe aucune interaction entre chaque couche adsorbée et (c) que la théorie de Langmuir peut être appliquée à chaque couche. L'équation BET résultante est exprimée par :

$$\frac{1}{Q * [(P_0 / P) - 1]} = \frac{c - 1}{Q_m * c} * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{Q_m * c} \quad (\text{V.3})$$

Où P est la pression à l'équilibre et P₀ la pression de saturation à la température d'adsorption, Q est la quantité, en unités de volume, de gaz adsorbé par gramme de solide (cm³/g) et Q_m est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat par unité de masse d'adsorbat (cm³/g d'adsorbat) et c est la constante BET, caractéristique du système gaz - solide étudié.

La surface spécifique S_{B.E.T.} du solide est :

$$S_{B.E.T.} = \sigma * \frac{Q_m * N}{V} * \frac{1}{a} \quad (\text{V.4})$$

Avec :

- σ la surface occupée par une monocouche, exprimée en Å²;
- N le nombre d'Avogadro, exprimé en mole⁻¹;
- Q_m le volume occupé par une mole de vapeur, exprimé en cm³/mole;
- a, la masse de l'échantillon, exprimée en g (*Michel F. and Courard L., (2006)*).

Expérimentalement, l'adsorption du gaz a été faite à 77 K (-196°C) à l'aide de l'appareil volumétrique ASAP 2020 de Micromeritics équipé de 2 capteurs de pression (1000, 10 mm Hg).

Autour de 1 gramme de chaque type de papier, réduit en tranches de 1mm/1cm, a été introduit dans la cellule d'analyse et désorbé 4h à 160°C avant l'adsorption de gaz. Le gaz utilisé pour les mesures de physisorption a été l'azote.

L'augmentation progressive de la pression du gaz, jusqu'à la pression de vapeur saturante, suivie d'une désorption permet d'obtenir l'isotherme complète. Le logiciel d'exploitation trace l'isotherme en coordonnées (P₀/P, 1/Q [(P₀/P-1)]) et calcule la surface B.E.T.

V.3.6. - Détermination de l'humidité des papiers

La teneur en humidité du papier et du carton a été déterminée par pesage selon la norme ISO 287. Les échantillons posés dans un récipient sont pesés et ensuite placés dans

l'étuve à 105°C, soit dans leur récipient avec le couvercle enlevé, soit après les avoir retirés du récipient. Lorsqu'on considère que l'éprouvette est complètement sèche on la met à refroidir dans un dessiccateur avant de peser à nouveau le récipient et l'éprouvette. Cette opération de pesage est répétée d'autant fois qu'il est nécessaire pour arriver à une masse constante. On considère que l'éprouvette est amenée à masse constante lorsque deux pesées consécutives ne diffèrent pas entre elles de plus de 0,1%. La période de séchage initiale est de minimum 60 minutes.

Le pourcentage d'humidité est calculé avec la formule (V.5) et arrondi à 0,1% près:

$$\%H = \frac{100 * (m_1 - m_2)}{m_1} \quad (V.5)$$

Où :

- H est l'humidité des papiers exprimée en %;
- m_1 est la masse du papier avant le séchage, exprimée en g;
- m_2 est la masse du papier après le séchage, exprimée en g.

V.3.7. - Détermination de la matière sèche des supports celluloses

La matière sèche des papiers a été déterminée à l'aide de la thermobalance METTLER TOLEDO LJ16.

Des carrés de 10 cm x 10 cm de chaque type de support cellulosique (papier 40 g/m² et carton 255 g/m²) ont été posés dans la thermobalance qui affiche, après un temps préalablement établi, la matière sèche de l'échantillon. Le temps de la mesure a été de 5 minutes et la température de 100°C. Nous avons retenu la moyenne de 5 mesures pour le calcul de la matière sèche.

La formule utilisée pour exprimer la matière sèche en g/m² est :

$$M = 100 * m \quad (V.6)$$

Avec m la matière sèche d'une surface de 100 cm², exprimée en g/m².

Remarque : Pour des temps supérieurs à 5 minutes la même valeur de la matière sèche a été trouvée.

V.3.8. - Détermination du poids de couche du polymère déposé

Le poids de couche du polymère enduit se détermine de la même façon que la matière sèche des supports celluloses. Connaissant la matière sèche du support cellulosique à enduire et en déterminant la matière sèche du support cellulosique enduit, on a calculé par

différence le poids de couche déposé, (équation (V.7)). A cet égard la thermobalance METTLER TOLEDO LJ16 a été utilisée.

Des carrés de 10 cm x 10 cm des supports cellulosiques, enduits et non enduits, ont été séchés 5 minutes à 100°C et la moyenne de 5 mesures à été retenue pour le calcul du poids de couche.

$$M = m_2 - m_1 \quad (V.7)$$

Où :

- m_2 représente la matière sèche du support cellulósique enduit avec le polymère, exprimée en g/m^2 ;
- m_1 représente la matière sèche du support cellulósique vierge exprimée en g/m^2 .

V.3.9. - Visualisation de la zone greffée

Le test DSMT a été utilisé pour déterminer la surface de diffusion/greffage du réactif dans le substrat cellulósique. La visualisation de la zone greffée se fait par immersion des papiers dans l'eau, immédiatement après la sortie de l'étuve. La surface greffée est hydrophobe et donc imperméable à l'eau ce qui permet de la différencier et de la mesurer.

La zone hydrophobe adopte une forme circulaire et sa surface se calcule avec la formule:

$$S = \pi * r^2 \quad (V.8)$$

Où, r est le rayon moyen des mesures réalisées avec une règle, en 4 points différents.

On a mesuré la surface de diffusion sur 2 à 4 échantillons distincts et la moyenne des valeurs obtenues a été déterminée. L'écart type des mesures de surfaces est inférieur à $2mm^2$.

V.3.10. - Visualisation de l'homogénéité de la couche d'alcool polyvinylique

La visualisation de l'homogénéité de la couche est importante dans l'interprétation des propriétés barrière induites aux matériaux par les polymères déposés. Selon la quantité déposée et la technique de dépose employée, la couche d'alcool polyvinylique est plus ou moins continue. La mise en évidence de la continuité et de l'homogénéité de la couche est difficile à réaliser, sachant que l'alcool polyvinylique est incolore et soluble dans l'eau. Sa solubilité, fait impossible l'utilisation des solutions aqueuses colorées comme marqueurs.

Pour rendre possible la visualisation de l'homogénéité de la couche d'alcool polyvinylique à l'aide des solutions aqueuses colorées nous avons mis en place un test simple. Il implique d'abord le greffage du support enduit d'alcool polyvinylique et ensuite

l'étalement d'une solution aqueuse concentrée de bleu de méthylène. En fonction de l'homogénéité de la couche polymérique, la surface se colore différemment. Les zones plus claires indiquent une bonne homogénéité de la couche tandis que les zones plus foncées indiquent des zones moins bien couvertes.

V.3.11. - Détermination de l'épaisseur du papier et de la couche polymère

L'épaisseur de la feuille de papier ou de la couche polymère a été déterminée conforme à la norme ISO 534.

La mesure de l'épaisseur se réalise sous une charge statique spécifique, au moyen d'un micromètre de haute précision.

L'appareil utilisé a été un micromètre contrepoids de type Lhomargy, appliquant une pression de 100 ± 10 KPa. La mesure se fait sur une surface de 16,0 mm ($\pm 0,5$ mm).

Les épaisseurs des films ont été obtenues par la soustraction de l'épaisseur du support de base (papier, carton ou Mylar), de l'épaisseur du support cellulosique (papier et carton) ou du plastique (Mylar) couché avec de l'alcool polyvinylique. On a calculé la valeur moyenne des lectures (au minimum 20) afin d'obtenir l'épaisseur moyenne d'une feuille de papier ou de carton, ou de la couche polymère.

V.3.12. - Angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Elle permet de déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. La méthode consiste à mesurer l'angle θ , de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat (Figure V. 4).

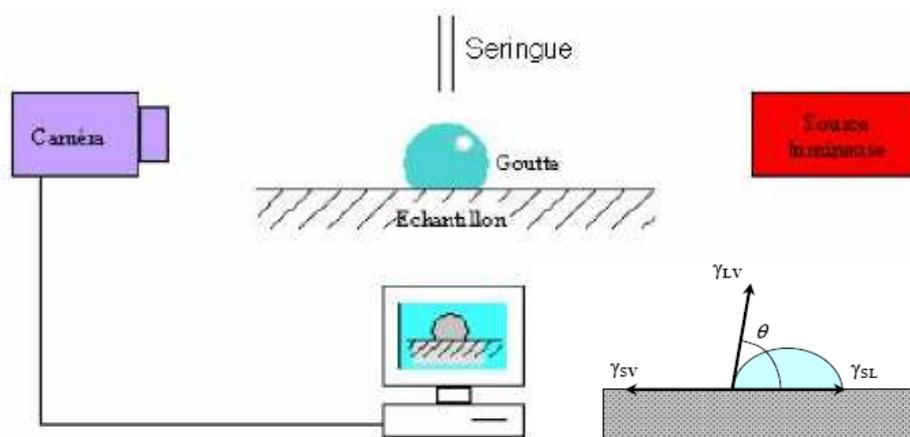


Figure V. 4. Schématisation de la mesure d'angle de contact.

La forme de la goutte est régie par 3 paramètres : la tension interfaciale solide - liquide γ_{SL} , la tension interfaciale solide - vapeur γ_{SV} , et la tension interfaciale liquide - vapeur γ_{LV} . Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta = 0 \quad (\text{V.9})$$

L'appareil de mesure utilisé a été le tensiomètre TRACKER - IT Concept. Une gouttelette d'eau distillée de 6 μ l a été déposée à la surface du support cellulosique et l'angle de contact, en configuration goutte posée, a été mesuré.

Le calcul de l'angle de contact se réalise par analyse des images et il démarre automatiquement dès que la goutte est détachée de l'aiguille de la seringue. Le logiciel Windrop, fourni par IT Concept, permet le calcul, par interpolation, de la tension interfaciale à partir du contour de la goutte posée. Il calcule en temps réel les angles de contact droit et gauche de la goutte et affiche la moyenne des deux angles.

La tension interfaciale liquide/air ou liquide/liquide est calculée en configuration goutte pendante, lorsque la goutte a été formée à l'extrémité du capillaire, avant de la déposer sur la surface solide.

Pour une meilleure reproductibilité 5 à 8 mesures, sur 1 ou 2 échantillons distincts, ont été réalisées et leur moyenne a été retenue.

V.3.13. - Détermination de l'absorption d'eau – Méthode de Cobb

C'est une méthode simple (norme ISO 535 : 1991) en concept et en équipement qui permet de déterminer la quantité d'eau (ou l'indice Cobb) que peut absorber la surface d'un papier ou d'un carton pendant un temps déterminé et dans des conditions prescrites. La capacité d'absorption d'eau d'un papier ou d'un carton est fonction de diverses caractéristiques telles que le collage, la porosité, etc.

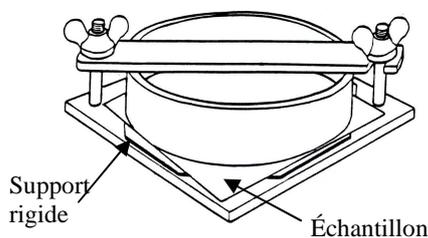


Figure V. 5. Equipement du test Cobb.

L'appareil d'essai se compose d'un plateau rigide à surface lisse et plane et d'un cylindre métallique rigide de diamètre variable, muni d'un dispositif permettant de le fixer solidement au plateau,

Figure V. 5. L'échantillon est fixé entre le support rigide et le cylindre. La hauteur de la colonne d'eau est de 10mm et le rouleau d'essorage a une masse de $10 \text{ kg} \pm 0,5 \text{ kg}$.

L'éprouvette est pesée avant et immédiatement après l'exposition d'une de ses faces à l'eau pendant un temps prescrit, puis elle est essorée. Le résultat est calculé à partir de l'accroissement de masse et est exprimé en grammes par mètre carré (g/m^2).

La formule de calcul de la quantité d'eau absorbée est :

$$Q = \left(\frac{m_2 - m_1}{S} \right) * 10000 \quad (\text{V.10})$$

Avec :

- Q la quantité d'eau absorbée (g/m^2);
- m_1 le poids du papier avant le test Cobb (g);
- m_2 le poids du papier après le test Cobb (g);
- S la surface du papier en contact direct avec l'eau (cm^2).

4 à 5 essais ont été effectués et l'absorption moyenne ainsi que l'écart type ont été calculés. La surface d'essai a été de $50,25 \text{ cm}^2$ ou de $10,17 \text{ cm}^2$ et la durée d'essai est prescrite dans le Tableau V. 5.

Durée d'essai (s)	Symbole	Instant de retrait de l'excès d'eau (s)	Instant du début d'essorage (s)
60	Cobb ₆₀	45 ± 1	60 ± 2
300	Cobb ₃₀₀	285 ± 2	300 ± 2
1800	Cobb ₁₈₀₀	1755 à 1815	15 ± 2 après retrait de l'eau excédentaire

Tableau V. 5. Temps d'essai test Cobb.

V.3.14. - Perméabilité à la vapeur d'eau

Le coefficient de transmission de vapeur d'eau correspond à la masse de vapeur d'eau transmise d'une face à l'autre de l'échantillon, par unité de surface et pendant un temps donné, dans des conditions constantes de tension de vapeur sur les deux faces (norme ISO 2582-1995). Des coupelles contenant un sel (CaCl_2 anhydre) et obturées par l'échantillon à tester (maintenu hermétiquement avec de la cire) sont placées dans une enceinte à température et humidité constantes (23°C , 50% HR, ou 38°C et 90% HR) (Figure V. 6). Ces coupelles sont pesées à intervalles de temps réguliers pendant une semaine. La prise en eau (g) permet,

quand elle devient proportionnelle au temps, de déterminer le coefficient de transmission de la vapeur d'eau (en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$).

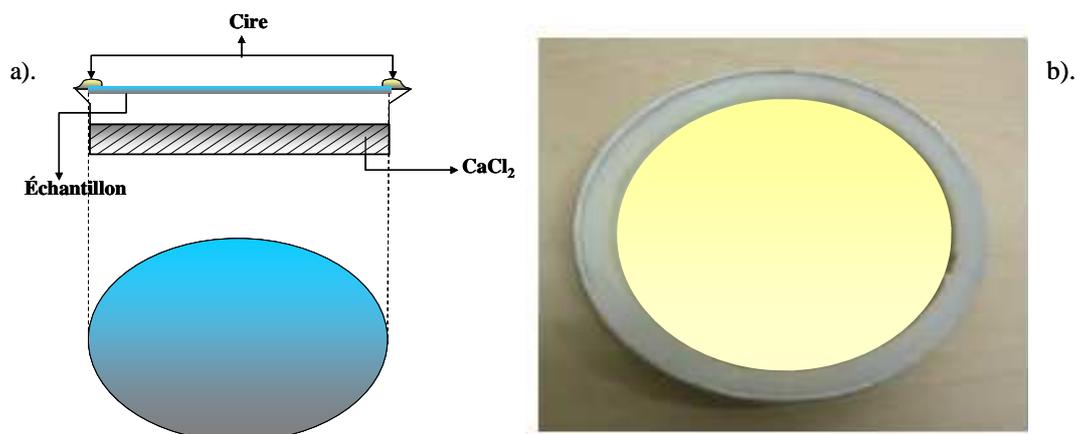


Figure V. 6. a). Schéma de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau, b). photo d'une coupelle obturée d'un carton greffé (le diamètre de l'échantillon est de 9,4 cm).

V.3.15. - Résistance aux graisses du papier ou du carton - Kit Test

Ce test, décrit par la norme Tappi T 559 pm-96, a été développé pour permettre l'approximation du niveau de résistance aux graisses des papiers ou des cartons. Il consiste dans la dépose, depuis une hauteur d'environ 13 mm, sur la surface de l'échantillon à tester d'une goutte de solution numérotée du Kit Test, suivie par un essuyage après 15 s avec un tissu de coton absorbant. Le numéro de la solution n'entachant pas l'échantillon est retenu. Le résultat est donné par le numéro moyen de 5 mesures. Un numéro supérieur à 10 dénote une bonne résistance aux graisses du matériau.

Les solutions numérotées de 1 à 12 ont des compositions (Tableau V. 6) et des agressivités différentes selon leur tension de surface et leur viscosité.

Kit Numéro	Huile de ricin (g)	Toluène (mL)	n - heptane (mL)
1	969,0	0	0
2	872,1	50	50
3	775,2	100	100
4	678,3	150	150
5	581,4	200	200
6	484,5	250	250
7	387,6	300	300
8	290,7	350	350
9	193,8	400	400
10	96,9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	450

Tableau V. 6. Mélange de réactants pour préparer les solutions de Kit Test.

V.3.16. - Sensibilité à l'humidité du papier

La sensibilité à l'humidité a été déterminée en exposant les échantillons à des humidités relatives (36, 50, 61, 70, 80 et 90 %). Elle est exprimée en quantité d'eau absorbée en gramme, par gramme d'échantillon, pendant un temps donné (24 h dans ce cas).

La quantité d'eau absorbée est calculée d'après la formule :

$$S = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (\text{V.11})$$

Où :

- S la sensibilité à l'humidité, exprimée en g d'eau/g d'échantillon;
- m_i la masse initiale de l'échantillon, exprimée en g;
- m_f la masse finale de l'échantillon après l'exposition à l'humidité, exprimée en g.

V.3.17. - Perméabilité à l'air - Appareil à vase de Mariotte

La perméabilité à l'air correspond au volume d'air passant à travers une surface de papier de dimensions déterminées sous une différence de pression connue et pendant un temps déterminé (norme française NF Q 03-075 : 1984).

L'échantillon à analyser est fixé entre deux joints imperméables à l'air, délimitant une zone d'essais de dimensions connues. La pression d'air sur une face de la zone d'essai de l'échantillon est la pression atmosphérique; le passage de l'air à travers la surface d'essai s'effectue sous l'effet d'une différence de pression entre les deux faces de l'échantillon, maintenue tout au long de l'essai à une valeur constante. Le réglage de la dépression et sa constance sont assurés par un vase de Mariotte (Figure V. 7), qui permet de connaître avec précision le volume d'air ayant traversé la surface d'essai.

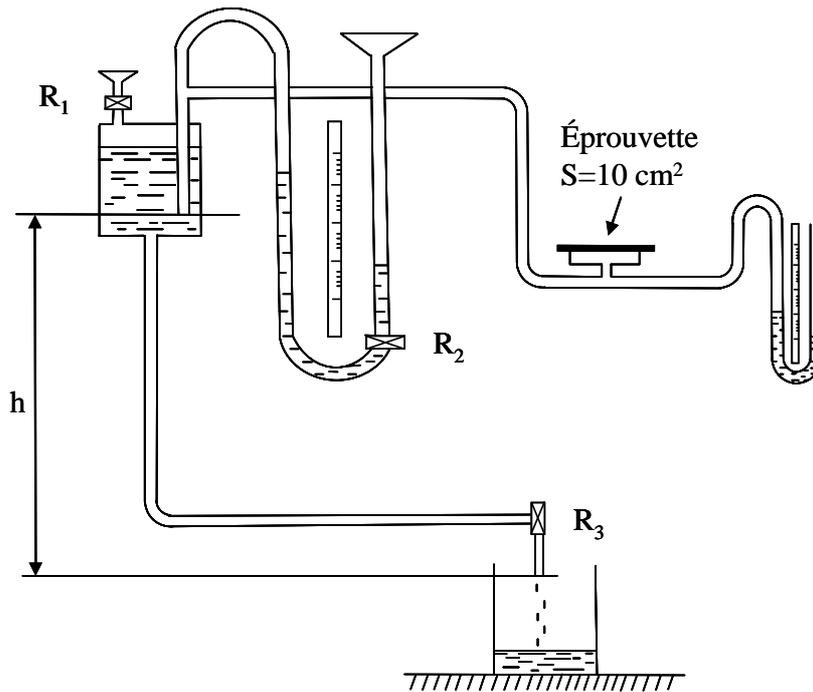


Figure V. 7. Schéma de l'appareil de mesure de la perméabilité à l'air (appareil à vase de Mariotte).

Le calcul de la perméabilité se réalise en utilisant la formule:

$$P = \frac{V}{A * p * t} \quad (\text{V.12})$$

Avec :

- P, la perméabilité à l'air, exprimée en cm³/m².Pa.s;
- V, le volume d'air, exprimé en cm³ ayant passé à travers la surface d'essai;
- A, l'aire de la surface d'essai en m² (ici, 10⁻³ m²);
- P, la différence de pression en Pa (2500 Pa);
- t, la durée de l'essai en secondes.

V.3.18. - Evaluation de la résistance à la lumière (norme ISO-2835:1974)

Par la résistance à la lumière des matériaux (papiers ou cartons enduits d'alcools polyvinyliques, greffés ou non), on entend la résistance à la lumière du jour, sans l'influence directe des intempéries.

L'échantillon est exposé pendant 90 h, dans la chambre de l'appareil Suntest CPS (Figure V. 8), à la lumière solaire simulée par une lampe à arc au Xénon (permettant un

éclairage énergétique qui peut être réglé en continu de 400 à 765 W/m² pour le domaine spectral <800 nm). Le temps d'exposition est l'équivalent d'un mois d'exposition au Soleil, au sud de la France (à Bandol).

La résistance a été évaluée en faisant des mesures de l'indice Cobb₆₀, avant et après l'irradiation.



Figure V. 8. Suntest CPS.

V.3.19. - Détermination du degré de collage – écriture

La résistance aux encres des papiers a été déterminée conformément à la norme française: Q 03-015. Cette méthode permet de déterminer ou de contrôler le degré du collage d'un papier ou d'un carton en vue de fixer son aptitude à l'écriture avec des encres aqueuses.

Le principe est de tracer des traits sur le papier ou le carton avec des solutions colorées de plus en plus agressives. Les solutions les plus agressives, qui permettent l'exécution de traits sans bavure et sans transpercement, caractérisent le degré de collage - écriture du papier ou du carton ondulé.

Un tracé est l'ensemble de 6 traits croisés, Figure V. 9. La longueur des traits est d'environ 60 mm, leur intervalle de l'ordre de 10 mm. Les traits sont tracés avec un tire-ligne monté sur un dispositif type chariot, permettant son déplacement sur le papier.

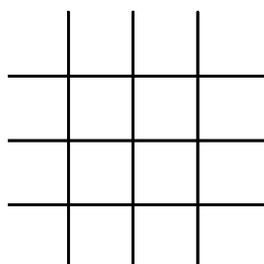


Figure V. 9. Traits croisés.

Les réactifs employés sont des solutions de colorants pour analyse chimique :

- colorant direct : CI 74 180 (colorant peu agressif)

- colorant acide : CI 42 045 (colorant très agressif)

Les compositions des solutions à utiliser sont regroupées dans le Tableau V. 7 :

N ^{os} des solutions colorées dans l'ordre croissant d'agressivité	Composition des solutions	
	CI 74 180	CI 42 045
	gramme / litre d'eau distillée	
1	10	0
2	7,5	2,5
3	5	5
4	2,5	7,5
5	0	10

Tableau V. 7. Composition des solutions de colorants.

V.3.20. - Détermination de la résistance à la traction à mâchoires jointives, à l'état sec (test zero-span - norme ISO 15361)

Les données sur la résistance à la traction à mâchoires jointives servent de déterminer la résistance et la qualité de la fibre tout au long du traitement, et permettent d'optimiser les caractéristiques de la fibre et son utilisation dans diverses compositions de fabrication.

Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer la résistance du papier Whatman No. 2 à un serrage initialement nul, dans la zone de dépose. Les échantillons de 2 cm x 7 cm ont été analysés avant et après la dépose du réactif et de leur traitement à l'étuve (Figure V. 10). Les conditions du traitement sont regroupées dans l'Annexe II – Tableau 7). Nous avons procédé de cette façon afin de pouvoir reproduire les conditions dans la zone de dépose et de mettre en évidence la potentielle dépolymérisation de la cellulose dans cette zone.

Les échantillons ont été soumis à l'essai à l'état sec, après avoir été préalablement conditionnés à 23°C et 50% HR.

L'appareil utilisé a été le PULMAC Trouble Shooter TS-100, et la pression appliquée a été de 60Psi.

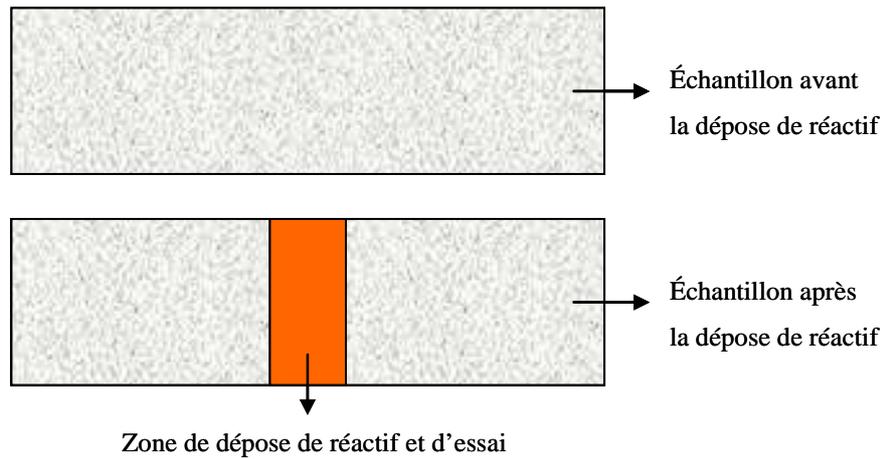


Figure V. 10. Exemple d'échantillons de papier Whatman No. 2, avant et après la dépose du réactif et du traitement à l'étuve.

L'indice de traction à portée nulle a été déterminé comme suit :

$$Z_I = \frac{Z_B}{b * G} \quad (V.13)$$

Avec,

- Z_I , la résistance à la traction à mâchoires jointives calculée, exprimée en kiloNewtons mètres par gramme ;
- Z_B , la résistance à la traction à mâchoires jointives (la moyenne de 10 mesures), exprimée en kiloNewtons ;
- b est la largeur des mâchoires, exprimée en mètres ;
- G est le grammage anhydre ou conditionné, exprimé en grammes par mètre carré.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Dans un contexte de préoccupation environnementale chaque jour plus aigu, nous nous sommes attachés, dans ce travail de thèse, à concevoir et à synthétiser de nouveaux matériaux barrière biocompatibles, utilisables dans le domaine de l'emballage alimentaire et respectueux des contraintes du développement durable. Les exigences fonctionnelles que nous nous étions fixés comme objectifs à atteindre étaient remarquablement élevées. Les matériaux obtenus devaient présenter des propriétés barrières satisfaisantes à l'eau, aux graisses et aux gaz tout en restant biodégradables et recyclables. La stratégie que nous avons suivie a consisté à partir de matières premières connues pour leurs propriétés de biodégradabilité et de recyclabilité, les papiers et cartons, et d'y apporter des modifications par des procédés de chimie propre capables de préserver ces propriétés. Le procédé de chimie propre que nous avons utilisé, la chimie chromatogénique, était connue pour sa capacité à modifier d'une manière simple et efficace les matériaux hydrophiles par greffage biocompatible d'acides gras naturels. Notre travail a consisté à évaluer l'intérêt de ce procédé dans le cadre d'une application spécifique, la réalisation de matériaux barrières.

La première partie de notre travail a permis d'étudier les paramètres (température, temps de réaction, pression, nature de réactif ...) de la réaction de greffage par chimie chromatogénique. Un test simple permettant la visualisation de l'avancement de la réaction de greffage par des acides gras d'un substrat cellulosique a ainsi été élaboré. Ce test, basé sur la mesure de surfaces de diffusion de zones greffées nous a permis de déterminer les paramètres optimaux de la réaction en fonction de la nature du réactif de greffage. Il nous a notamment permis de mettre en évidence la meilleure efficacité de greffage des acides gras porteurs des chaînes grasses les plus longues.

Dans la deuxième partie de notre travail, le test développé précédemment a été utilisé pour déterminer l'influence de la composition fibreuse et non fibreuse du papier. Différents papiers "modèle" ont été utilisés. L'influence de la nature de fibres cellulosiques, du raffinage des fibres, de l'amidon cationique ou du CaCO_3 sur le greffage des acides gras a été évaluée. Ainsi, il a été observé que le réactif de greffage montrait une meilleure affinité pour les papiers fabriqués à partir de fibres de feuillus que pour ceux fabriqués à partir de fibres de résineux et que le raffinage des fibres n'influçait que faiblement le greffage. Nous avons pu démontrer que l'amidon cationique exerçait une influence bénéfique sur le greffage et que la présence du carbonate de calcium dans le papier conduisait à la perte du réactif par l'adsorption. Toutefois, cette adsorption semble rester bénéfique sur la résistance à l'eau des papiers. Des tests de résistance à l'eau et aux graisses des papiers greffés ont montré une amélioration de la résistance à l'eau par rapport aux papiers non greffés. En revanche, aucune amélioration de la résistance aux graisses n'a été observée après greffage. Enfin, les papiers greffés ont montré une bonne aptitude à l'écriture avec des encres aqueuses.

La dernière partie de notre étude nous a permis d'atteindre notre objectif initial, c'est-à-dire de concevoir un matériau à base de papier/carton possédant des propriétés barrière à l'eau, aux gaz et aux graisses. Nous avons pu démontrer que tels matériaux peuvent être obtenus par l'enduction de papiers/cartons avec des films d'alcool polyvinylique, subséquemment greffés en surface par des acides gras. Ce résultat a pu être obtenu notamment grâce à la mise au point d'une nouvelle méthode de greffage, par chimie propre, permettant de réaliser la réaction dans des conditions de laboratoire et de limiter son action à une seule face du matériau. Nous avons démontré que la qualité des propriétés barrière induites aux papiers/cartons par les films d'alcool polyvinylique greffés en surface, dépendaient principalement du degré d'hydrolyse et de la masse moléculaire de l'alcool polyvinylique utilisé. Ainsi, un degré d'hydrolyse et une masse moléculaire élevée ont conduit à de très bonnes propriétés barrière à l'eau, aux graisses, aux gaz et même à la vapeur d'eau. L'analyse structurale des films greffés réalisée par l'utilisation de différentes techniques, notamment l'IRTF par ATR, nous a permis de proposer une hypothèse d'organisation supra moléculaire capable de rendre compte de l'ensemble des propriétés observées. Cette hypothèse est basée sur l'existence d'une barrière active composée de deux compartiments partageant les mêmes macromolécules d'alcool polyvinylique mais divisées en séquences à la façon d'un copolymère block. Le premier de ces compartiments comprenant des séquences de molécules d'alcool polyvinylique dérivées totalement par des acides gras et l'autre des séquences d'alcool polyvinylique non dérivées. Cette hypothèse a permis notamment de rendre compte de la supériorité des alcools polyvinyliques à très haut poids moléculaire pour l'obtention de meilleures propriétés barrière.

Les résultats obtenus devraient maintenant permettre la réalisation pratique d'emballages alimentaires dans un contexte de développement durable.

Perspectives

Notre connaissance des matériaux obtenus et des procédés de chimie qui permettent de les obtenir, est encore très loin d'être parfaite. De nombreux aspects doivent en être encore explorés. Par exemple, nous avons utilisé comme réactif de greffage, dans la conception de matériaux barrière, le chlorure d'acide stéarique (C18). Cependant nous avons démontré que la réactivité de réactifs augmentait avec la chaîne aliphatique. Il semblerait donc intéressant d'utiliser des réactifs de greffage à des chaînes plus longues, comme par exemple, le chlorure d'acide béhénique (C22). Ce dernier joindrait, en effet, à sa plus grande réactivité, sa plus grande hydrophobie liée à sa longueur de chaîne.

Afin de créer des couches continues et homogènes, nous avons dû déposer des quantités relativement importantes de PVA. Il serait évidemment souhaitable de réduire ces quantités ce qui pourrait être possible grâce, par exemple, à l'utilisation de techniques de

couchage rideau. Une autre solution pour diminuer la quantité d'alcool polyvinylique déposé pourrait être le couchage préalable des papiers/cartons avec des films d'amidon. Ce premier couchage serait destiné à boucher les pores du papier et à obtenir des surfaces lisses aptes au dépôt ultérieur de films très minces de PVA.

Le greffage du film d'alcool polyvinylique a été réalisé dans des conditions fixées arbitrairement. Ces conditions se sont révélées excessives car conduisant à un surgreffage. Une optimisation de ces conditions serait certainement en mesure de réduire les quantités de réactifs nécessaire à l'obtention de barrières satisfaisantes ainsi que de réduire le temps nécessaire au développement de la réaction.

D'autres développements et d'autres recherches sont également à prévoir. Par exemple, l'étude de la recyclabilité et de la biodégradabilité des matériaux devrait être évaluée. L'étude de la thermoscellabilité des films de PVA ou encore l'application des approches que nous avons développées aux domaines textiles ou du biomédical sont également à prévoir.

Références bibliographiques

Aburto J., Alric I. and Boredon E., (2005), “Organic solvent-free transesterification of various starches with lauric acid methyl ester and triacyl glycerides”, *Starch*, 57, 145-152.

Aburto J., Hamaili H., Mouysset-Baziard G., Senocq F., Alric I. and Borredon E., (1999), “Free solvent synthesis and properties of higher fatty esters of starch - part 2”, *Starch*, 51(8-9), 302-307.

Aburto J., Alric I. and Borredon E., (1999a), “Preparation of long-chain esters of starch using fatty acid chlorides in the absence of an organic solvent”, *Starch*, 51, 4, 132-135.

Aburto J., Hamaili H., Mouysset-Baziard G., Alric I. and Borredon E., (1999b), “Free-solvent synthesis and properties of higher fatty esters of starch – part 2”, *Starch*, 51, 8-9, 302-307.

Aburto J., Alric I., Thiebaud S., Boredon E., Bikiaris D., Prinos J. and Panayiotou C., (1999c), “Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty – acid esters of amylase and starch”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 1440-1451.

Aburto J., Thiebaud S., Alric I., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J. and Panayiotou C., (1997), “Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene”, *Carbohydr. Polym.*, 34, 101 - 112.

Akerholm M., Hinterstoisser B. and Slamén L., (2004), “Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy”, *Carbohydr. Res.*, 339, 569-578.

Alata H., Hexig B. and Inoue Y., (2006), “Effect of poly(vinyl alcohol) fine particles as a novel biodegradable nucleating agent on the cristallization of poly(3-hydroxybutyrate)”, *J. Polym. Sci., Part. B.*, 44, 1813-1820.

Alcimed, (2007), “Etude de marché de l’emballage alimentaire pour l’élaboration du Business Plan de la société BT³”

Aliev F. M., Pojivilko K. S. and Zgonnik V. N., (1990), “SAXS and DSC: studies of surface and size effects for poly(vinyl stearate)”, *Polym J.*, 26(1), 101-104.

Allison R. W. and Graham K. L., (1989), “Peroxide bleaching of mechanical pulp fractions from Radiata Pine”, *J. Pulp Pap. Sci.*, 15(4), J145-J150.

Amass W., Amass A. and Tighe B., (1998), “A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies”, *Polym. Int.*, 47, 89-144.

Amrani M., (2006), “Pervaporation de melange eau-ethanol à travers des membranes en alcool polyvinylique“, *e-Gnosis (online)*, vol.4, art.14.

Anderson et al., (1998), “Compositions having a high ungelatinized starch content and sheet molded therefrom “US5736209.

Andrade C. T., Simao R. A., Thiré R. M. S. M. and Achete C. A., (2005), “Surface modification of maize starch films by low-pressure glow 1- butene plasma“, *Carbohydr. Polym.*, 61, 407- 413.

Arranz F., Bejarano E. M., Sanchez-Chaves M., (1994), “Poly (vinyl alcohol) functionalized by chloroacetate group coupling of bioactive carboxylic acids“, *Macromol. Chem. Phys.*, 195(12), 3789-3798.

Assendert H. E. and Windle A. H., (1998), “Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1. An x-ray diffraction study of atactic PVOH”, *Polym.* 39(18), 4295-4302.

Atkins P. W. and de Paola J., (2004), “Chimie Physique“, De Boeck&Larcier s.a., 2^e édition.

Auras R., Harte B. and Selke S., (2004), “An overview of polylactides as packaging materials”, *Macromol. Biosci.*, 4, 835-864.

Avella M., Errico M. E. and Rimedo R., (2004), "PVA/PTFE nanocomposites : thermal, mechanical and barrier properties", *J. Mater. Sci.*, 39, 6133-6136.

Baojun L., Gaohong H., Fengwu B. and Yunfa L., (2007), "Preparation and characterization of PVA crosslink-esterified membranes with sodium hydroxide catalyst", *Huaxue Tongbao*, 70(4), 317-320.

Battinelli L., Cernia E., Delbo M., Ortaggi G., Pala A. and Soro S., (1996), "New class of poly(vinyl alcohol) polymers as column-chromatography stationary phases for *Candida rugosa* lipase isoforms separation", *J. Chromatogr. A*, 753, 47-55.

Bengtsson M., Koch K. and Gatenholm P., (2003), "Surface octanoylation of high – amylose potato starch films", *Carbohydr. Polym.*, 54, 1-11.

Benzekri K., Essamri A., Toreis N., Soussi A., Maarouf T. and Mas A., (2001), "Membranes d'alcool polyvinylique traitées par plasma d'acide acrylique. Application à la déshydratation des mélanges eau - éthanol par pervaporation", *Eur. Polym. J.*, 37, 1607-1611.

Bergo P. and Sobral P. J. A., (2007), "Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films", *Food Hydrocolloids*, 21, 1285-1289.

Berlioz S., (2007), "Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites", thèse 293p., CERMAV-CNRS, Grenoble, France.

Berlioz S., Stinga C., Cordoret J. and Samain D., (2008), "Investigation of a novel principle of chemical grafting for modification of cellulose fibers", *International Journal of Chemical Reactor Engineering: Vol. 6: A2.*, (<http://www.bepress.com/ijcre/vol6/A2>)

Berrio-Sierra J., (2007), "Etude biochimique et immunocytochimique de l'impact de mutations génétiques sur la lignification et l'assemblage des parois d'*Arabidopsis thliana*", thèse 197p., CERMAV-CNRS, Grenoble, France.

Bhat N. V., Nate M. M, Kurup M. B., Bambole V. A. and Sabharwal S., (2005), "Effect of γ -radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* , B237, 585-592.

Billmers R. L. and Mackewicz V. L., (2002), "Paper coating composition comprising a blend of modified high amylose starch and polyvinyl alcohol", US 2002/0015854A1.

Biver C., de Crevoisier G., Girault S., Mourran A., Pirri R., Razet J. C. and Liebler L., (2002), "Microphase separation and wetting properties of palmitate-graft-poly(vinyl alcohol) films", *Macromol.*, 35, 2552-2559.

Brannvall E., Eriksson M., Lindstrom M. E. and Wagberg L., (2007), "Fibre surface modifications of market pulp by consecutive treatments with cationic and anionic starch", *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 22(2), 244-248.

Buchert J., Tenkanen M., Telemann Ek. M., Viikari A. and Vuorinen T., (1996), “Effects of pulping and bleaching on pulp carbohydrates and technical properties”, Int. Pulp Bleaching Conference, 39-42.

Burlant W. and Adicoff A., (1958), "Polymerization of vinyl stearate by high energy electrons", J. Polym. Sci., XXVII, 269-274.

Bureau G., (2000), “L’emballage et le conditionnement des productions alimentaires : une science à part entière”, Industries Alimentaires&Agricoles, novembre, 32-33.

Campbell M. M. and Sederoff R. R., (1996), “Variation in lignin content and composition – Mechanisms of control and implications for the genetic improvement of plants”, Plant Physiol., 110, 3-13.

Carbone K., Casarci M. and Varrone M., (1999), “Crosslinked Poly(vinyl alcohol) supports for the immobilisation of a lipolytic enzyme”, J. Appl. Polym. Sci., 74, 1881-1889.

Carey F. A. and Sundberg R. J., (1990), "Advanced organic chemistry, Part A : Structure and mechanisms", 3^{ème} édition, p.475-476.

Caykara T. and Demirci S., (2006), "Preparation and characterization of blend films of poly (vinyl alcohol) and sodium alginate", J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., Part A, 43, 1113-1121.

Cha D. S. and Chinnan M. S., (2004), “Biopolymer – based antimicrobial packaging: a review”, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 44, 223-237.

Cha W-I., Hyon S-H. and Ikada Y., (1992),”Transparent poly (vinyl alcohol) with high water content and high strength”, Makromol. Chem., 193, 1913-1925.

Chandra R. and Rustgi R., (1998), “Biodegradable polymers”, Prog. Polym. Sci., 23, 1273-1335.

Chanzy, H., Imada, K., Mollard, A., Vuong, R. et Barnoud, F. (1979), “Crystallographic aspects of sub-elementary cellulose fibrils occurring in the wall of rose cells cultured *in vitro*”, Protoplasma, 100, 303-316.

Chauvelon G., Gergaud N., Saulnier L., Lourdin D., Buléon A., Thibault J.-F. and Krausz P., (2000), “Esterification of cellulose-enriched agricultural by-products and

characterization of mechanical properties of cellulosic films”, Carbohydr. Polym., 42, 385-392.

Chauvet J. M., (2000), “Emballage et sécurité des aliments”, Industries Alimentaires&Agricoles, novembre, 30-31.

Chen C.-H., Wang F.-Y., Mao C.-F. and Yang C.-H., (2007), “Studies of chitosan. I. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend film”, J. Appl. Polym. Sci., 105, 1086-1092.

Chen K. C. and Lin Y. F., (1994), “Immobilization of microorganisms with phosphorylated polyvinyl alcohol (PVA) gel”, Enzyme Microb. Technol., 16(1), 79-83.

Chetri P. and Dass N., (1998), “synthesis and characterization of poly(vinyl acrylate) from poly(vinyl alcohol)”, J. Polym. Materials, 15(2), 151-156.

Chetri P., Dass N. N. and Sarma N. S., (2006), “Synthesis of poly (vinyl propionate) from poly (vinyl alcohol) in nanoaqueous medium using ethyl nitrate dimethyl sulfoxide as a catalyst”, J. Appl. Polym. Sci., 102, 5675-5679.

Chevalier V., (2008), “Influence des procédés papetiers et des variations saisonnières sur la structure des fibres - Relation avec les propriétés mécaniques des papiers”, thèse - CERMAV-CNRS, Grenoble, France

Cho Y.-W., Nam C.-W., Jang J. and Ko S.-W., (2001), “Preparation and characterization of chitin/poly(vinyl alcohol) blends using aqueous acetic acid solution as a cosolvent”, J. Macromol. Sci-Physics, B40(1), 93-104.

Cisneros – Zevallos L. and Krochta J.M., (2003), “Whey protein coatings for fresh fruits and relative humidity effects“, J. Food Sci., 68 (1), 176-181.

Cochaux A., (1994), "Résistance au déchirement des pâtes et des papiers, caractérisation et possibilités d'amélioration". Thesis of the polytechnic National Institute of Grenoble, 8 sept. 1944, France.

Cochaux A. and d'Aveni A., (1995), "Anomalies of structure along cellulose fibers: characterisation and consequences". ATIP 49:154-162.

Cunha A. G., Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Pascoal Neto C. and Gandini A., (2006), "Reversible hydrophobization and lipophobization of cellulose fibers via trifluoroacetylation", *J. Colloid. Interface Sci.*, 301, 333-336.

Curé P., (1941), "Evaporation et transpiration, action des alternances de sécheresse et d'humidité sur la structure des plantes", *Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série*, tome 5, 49-256, (<http://www.numdam.org>)

D'Amelia R. P. and Jacklin P. T., (1990), "Polyvinyl oleate as a fat replacement", US patent 4915974.

Dahlman O., Jacobs A. and Sjoberg J., (2003), "Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps", *Cellulose*, 10, 325 – 334.

Dai L. and Shaoyong Y., (2003), "Effect of degree of saponification on structural and property change of poly(vinyl alcohol) fibers", *Polym. Adv. Technol.*, 14, 449-457.

Davidowich G. and Miller G.D., (1976), "Partially-hydrolyzed PVOH-its utility as a surface-size binder", *Pulp & Paper* - august, 132-134.

Davidowich G. and Miller G., (1976), "Polyvinyl alcohol and starch as binders for clear sizing", *Pulp & Paper* – july, 118-121.

Davidowich G. and Miller G.D., (1976), "PVOH, other binders compared in pigmented size-press coatings", *Pulp & Paper* – september, 160-162.

Dibenedetto A. T., (1963), "Molecular properties of amorphous high polymers. II. Interpretation of gaseous diffusion through polymers", *J. Polym. Sci.*, 1(Pt. A, 10), 3477-3487.

Donaldson L., (2007), "Cellulose microfibril aggregates and their size variation with cell wall type", *Wood Sci, technol.*, 41, 443-460.

Duchesne I., Hult E.-L., Molin U., Daniel G., Iversen T. and Lennholm, (2001), "The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS ¹³C-NMR", *Cellulose*, 8, 103-111.

Ebringerova Anna, (2006), "Structural diversity and application potential of hemicelluloses", *Macromol. Symp.*, 231, 1-12.

Eckey E. W., Alderson R. O. and Woestman R. J., (1955), "Production of polyvinyl esters by ester interchange", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 32 (4), 185-191.

Edgar K. J., Buchanan C. M., Debenham J. S., Rundquist P. A., Seiler B. D., Shelton C. and Tindall D., (2001), "Advances in cellulose ester performance and application", *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1605-1688.

Elazzouzi S., 2006, "Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires", thèse 233p., CERMAV-CNRS Grenoble, France.

Fang J. M., Fowler P.A., Tomkinson J. and Hill C. A. S., (2002a), "The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches", (2002), *Carbohydr. Polym.*, 47, 245-252.

Fang J. M., Fowler P.A., Tomkinson J. and Hill C. A. S., (2002b), "An investigation of the use of recovered vegetable oil for the preparation of starch thermoplastics", *Carbohydr. Polym.*, 50, 429-434.

Farber J. N., Harris L. J., Parish M. E., Beuchat L. R., suslow T. V., Gorney J. R., Garrett E. H. and Busta F. F., (2003), "Microbiological safety of controlled and modified atmosphere packaging of fresh and fresh-cut produce", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2, 142-160.

Fernandes D. M., Winkler Hechenleitner A. A., Job A.E., Radovanovic E., Gomez Pineda E. A., (2006), "Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends", *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 1192-1201.

Fleche G., (1985), "Chemical modification and degradation of starch" – Starch conversion technology - Ed. Marcel Dekker, INC., N.Y., p. 95-96.

Fluka – catalogue, silica gel 100 C₁₈ – reversed phase, ref. 60754.

Formento J. C., Maximino M. G., Mina L. R., Srayh M. I. and Martinez M. J., (1994), "Cationic starch in the wet end : its contribution to interfibre bonding", *Appita*, 47(4), 305-308.

Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Pascoal Neto C., Belgacem M. N. and Gandini A., (2006a), “Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids : effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties“, J. Appl. Polym. Sci., 100, 1093-1102.

Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Pascoal Neto C., Gandini A., Fardim P. and Holmbom B., (2006b), “Surface characterization by XPS, contact angle measurements and ToF-SIMS of cellulose fibers partially esterified with fatty acids“, J. Colloid. Interface Sci., 301, 205-209.

Fross K. G. and Fremer K-E., (2006), “Spruce and birch wood lignins – a comparison”, Cellulose Chem.. Technol., 40 (9-10), 739-748.

Gaiolas C., Mendes P., Silva M., Santos C., Ana P. and Belgacem M. N., (2005), "The role of cationic starch in carbonate-filled papers", Appita J., 58(4), 282-287.

Gallant D., Bouchet B. and Baldwin P.M., (1997), “Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization”, Carbohydr. Polym., 32(4), 177-191.

Gaspar M. and Reczey I., (2007), “Characterization and use of hemicellulose”, Magyar Kemikusok Lapja, 62(5), 162-166.

Gauthier H., Coupas A.-C., Agne P. V., Gauthier R., (1998), “Physicochemical modifications of partially esterified cellulose evidenced by inverse gas chromatography“, J. Appl. Polym. Sci., 69, 2195-2203.

Gimenez V., Reina J.A, Mantecon A. and Cadiz V., (1999), "Unsaturated modified poly(vinyl alcohol) and ethylene-vinyl alcohol copolymers. Crosslinking through double bonds", Acta Polym., 50, 187-195.

Gimenez V., Reina J.A, Mantecon A. and Cadiz V., (1999), "Unsaturated modified poly(vinyl alcohol). Crosslinking through double bonds", Polym., 40, 2759-2767.

Girard F., (2007), “Transfert de matière à travers les matériaux d’emballage“, Club emballage - journée : matériaux barrière, 28 mars, Centre Technique du Papier, Grenoble, France.

Gullichsen J., (2000), "Fiber line operations", Papermaking Science Technology, 6A, pp.A19-A28.

Guo-Qing He, Xiao-Yan Song, Hui Ruan and Feng Chen, (2006), "Octenyl succinic anhydride modified early indica rice starches differing in amylose content", *J. Agric. Food Chem.*, 54, 2775-2779.

Hakansson H., Germgard U. and Sens D., (2005), "Influence of xylan on the degradability of laboratory kraft pulps from hardwood and reed canary grass in acid hydrolysis", *Cellulose*, 12, 621 – 628.

Ham –Pichavant F., Sèbe G., Pardon P. and Coma V., (2005) "Fat resistance of chitosan-based paper packaging for food applications", *Carbohydr. Polym.*, 61, 259-265.

Han J. H. and Krochta J. M., (2001), "Physical properties and oil absorption of whey – protein-coated paper", *J. Food Sci.*, 66(2), 294-299.

Haralabakopoulos A. A., Tsiourvas D. and Paleos C. M., (1996), "Modification of poly(vinyl alcohol) with aliphatic and aromatic epoxides in the molten phase", *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1597-1604.

Hastedt J. E. and Wright J. L., 2006, "Percolative transport and cluster diffusion near and below the percolation threshold of a porous polymeric matrix", *Pharmaceutical Research*, 23(10), 2427-2440.

Heinze T. and Liebert T., (2001), "Unconventional methods in cellulose functionalization", *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1689-1762.

Henricson K. and Pikka O., (2002), "bleaching chemical pulp in PkDQ-P₀ sequence", USP 6.375.797.

Henriksson A. and Gatenholm P., (2001), "Controlled assembly of glucuronoxylans onto cellulose fibres", *Holzforschung*, 55, 494 – 502.

Hentzschel P. (2000), "Pigment coating and surface sizing of paper - Polyvinyl alcohol", *Papermaking Science and Technology*, Book 11, 277-287.

Hernandez-Izquierdo V. M. and Krochta J. M., (2008), "Thermoplastic processing of proteins for film formation – a review", *J. Food Sci.*, 73 (2), R30-R39.

Hirai T., Asada Y., Suzuki T. and Hayashi S., (1989), "Studies on elastic hydrogel membrane. I. Effect of preparation conditions on the membrane performance", *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 491-502.

Hiroshi T., (1995), "Preparation of melt-modified poly(vinyl alcohol)", JP 07173219.

Hobbs C. G. and Abbot J., (1991), "Peroxide bleaching reactions under alkaline and acidic conditions", *J. Wood Chem. Technol.*, 11(2), 225-246.

Hon David N.-S. and Yan Hui, (2001), "Cellulose furoate. I. Synthesis in homogeneous and heterogeneous systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 2649-2655.

Hong S. -I. and J. M. Krochta, (2003), "Oxygen barrier properties of whey protein isolate coatings on polypropylene films", *J. Food Sci.*, 68(1), 224-228.

Hong S. -I. and J. M. Krochta, (2004), "Whey protein isolate coating on LDPE film as a novel oxygen barrier in the composite structure", *Packaging Technol. Sci.*, 17, 13-21.

Huagan M., Solberg A. F. and Gregersen W., (2006), "Hydrogen peroxide bleaching of different TMP fibre fractions", *J. Pulp PaP. Sci.*, 32(4), 1-6.

Huang C.-L., Lindström H., Nakada R. and Ralston J., (2003), "Cell wall structure and wood properties determined by acoustics – a selective review", *Holz als Roh-und Werkstoff*, 61, 321-335.

Iyengar R., Shulman M. L. and Gross A. T., (2001), "Fat soluble polymers and their use in foods", US patent 5360626.

Jandura P., Kokta B. V. and Riedl B., (2000), "Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid-state CP/MAS ¹³C-NMR, and X-Ray diffraction", *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 1354-1365.

Jayaraman K., Shaw Ling Hsu and McCarthy T. J., (2007), "Versatile multilayer thin film preparation using hydrophobic interactions, crystallization and chemical modification of poly(vinyl alcohol)", *Langmuir*, 23, 3260-3264.

Jezerc R.C. and Colgan G.P., (1975), "Polyvinyl alcohol", synthetic binders in paper coatings, Tappi monograph series No. 37, 64-97.

Jun G., Jingxin L. and Xungang L., (2001), "Esterification of poly(vinyl alcohol) with stearic acid and properties of esterification product", *Gaofenzi Xuebao*, 1, 118-120.

Junichi I. and Kenji K., (2000), "Partial esterification of polyvinyl alcohol with good productivity", JP 2000239317.

Kaishi N., Katsuji N. and Teizo T., (1947), "Stearic acid and benzoic ester of polyvinyl alcohol", *Kobunshi Kagaku*, 4, 41-45.

Kale G., Auras R. and Singh S. P., (2006), "Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions", *J. Polym. Environ.*, 14, 317-334.

Kale G., Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Selke S. E. and Singh S. P., (2007), "Compostability of bioplastic packaging materials: an overview", *Macromol.Sci.*, 7, 255-277.

Kane T.G., (1978), "Polyvinyl alcohol/starch sizes can reduce costs for fine paper", *Pulp & Paper* – february, 125-128.

Karim M. R. and Malinen R. O., (2007), "Suitability of the combined use of chlorine dioxide and ozone in prebleaching of *Eucalyptus camaldulensis* kraft pulp", *Appita J.*, 60(3), 228-234.

Kapusniak J. and Siemion P., (2007), "Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2. Linoleic acid", *J. Food Eng.*, 78, 323-332.

Kenney J. F. and Willcockson G. W., (1966), "Structure property relationships of poly(vinyl alcohol). III. Relationships between stereo-regularity, cristallinity, and water resistance in poly(vinyl alcohol)", *J. Polym. Sci. part A-1*, 4, 679-698.

Kester J. J. and Fennema O.R., (1986), "Edible films and coatings: A review", *Food Technol.*, 40, 47-59.

Klemm D. Heublein B., Fink H-P and Bohn A., (2005), "Cellulose : Fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3358-3393.

Kozlov M. and McCarty T. J., (2004), "Adsorption of poly(vinyl alcohol) from water to a hydrophobic surface: effects of molecular weight, degree of hydrolysis, salt and temperature", *Langmuir*, 20, 9170-9176.

Kozlov M., Quarmyne M., Chen W and McCarthy, (2003), "Adsorption of poly (vinyl alcohol) onto hydrophobic substrates. A general approach for hydrophilizing and chemically activating surfaces", *Macromolecules.*, 36, 6054-6059.

Kubelka V., Francis R. .C. and Dence C. W., (1992), "Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by molybdate", *J. Pulp Pap. Sci.*, 18(3), J108-J114.

Kuo W-Y and Lai H-M, (2007), "Changes of property and morphology of cationic corn starches", *Carbohydr. Polym.*, 69, 544-553.

Kwatra H. S., Caruthers J. M. and Tao B. Y., (1992), "Synthesis of long chain fatty acids esterified onto cellulose via the vacuum-acid chloride process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2647-2651.

Lange J. and Wyser Y., (2003), "Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging – a review", *Packaging Technol. Sci.*, 16, 149-158.

Larkins G. L., Thompson E. D. and Deen M. J., (1983), "Josephson tunnel junction with monomolecular barriers", *IEEE Transactions on magnetics*, Mag-19, no. 3, 980-982.

Leduc C., Daneault C., Ye H. and Lavallée H.-C., (2007), "Sodium percarbonate in the bleaching of mechanical pulps (softwood and hardwood) – efficiency and environmental impact", *Appita J.*, 60(3), 241-244.

Lehto J. H., (2004), "Characterization of mechanical and chemical pulp fibers", *Appita J.*, 349-356.

Lewandowicz G., Fornal J., Walkowski A., Maczynski M., Urbaniak G. and Szymanska G., (2000), "Starch esters obtained by microwave radiation – structure and functionality", *Ind; Crops and Products*, 11, 249-257.

Li B. and Xie B., (2004), "Synthesis and characterization of konjac glucomannan/poly(vinyl alcohol) interpenetrating polymer networks", *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 2775-2780.

Liimatainen H., Kokko S., Rousu P. and Niinimäki J., (2006), "Effect of PCC filler on dewatering of fiber suspension", *Tappi J.*, 5(11), 11-17.

Liitia T., Maunu S. L., Hortling B., Tamminen T., Pekkala O. and Varhimo A., (2003), "Cellulose crystallinity and ordering of hemicelluloses in pine and birch pulps as revealed by solid – state NMR spectroscopic methods", *Cellulose*, 10, 307 – 316.

Lin D. and Zhao Y., (2007), "Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 6, 60-75.

Linder A., Bergman R., Bodin A. and Gatenholm P., (2003), "Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces", *Langmuir*, 19, 5072 -5077.

Lutz D. A. and Witnauer L. P., (1964), "Crystallinity of poly(vinyl stearate)", *J. Polym. Sci.*, B2(1), 31-3.

Mallory W., (1996), "Heat sealable multilayer film containing polyvinyl alcohol layer", patent PCT/US95/15659 ou WO96/16799.

Marchessault, R.H. and Sundararajan, P.R. (1983), "Cellulose", dans *The Polysaccharide*, New York, Academic Press.

Marlin N., (2002), "Comportement de mélanges de pâtes papetières chimiques et mécaniques lors de traitements par le peroxyde d'hydrogène en présence d'oxygène – application au blanchiment de fibres recyclées", thèse INPG.

Marton J., (1996), "In paper chemistry", Robert J. C., Ed., Chapman & Hall, New York, p., 85.

Marton J. and Marton T., (1976), Wet end starch : adsorption of starch on cellulosic fibers", *Tappi*, 59(12), 121-124.

Matsumura H., Sugiyama J. and Glasser W. G., (2000), "Cellulosic nanocomposites. I. Thermally deformable cellulose hexanoates from heterogeneous reaction", *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 2242-2253.

Matsumura S., (2003), "Biodegradation of poly(vinyl alcohol) and its copolymers", *Biopolym.*, 9, 329-361.

Matsunami Y, (2003), "Method for detection of polyvinyl alcohol and evaluation of paper sizing", JP 2003004729.

Miladinov V. D. and Hanna M. A., (2000), "Starch esterification by reactive extrusion", *Ind. Crops and Products*, 11, 51-57.

Miller G.D., Boylan J.R. and Jones R.B., (1998), "Poly (vinyl alcohol)- a versatile polymer for paper and paper board applications", *Synthetic coating adhesives - A project of the coating binders committee of Tappi's coating and graphic arts division*, Tappi press,33-47.

Miller K. S. and Krochta J. M., (1997), "Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review", *Trends in Food Sci. Technol.*, 8, 228-237.

Missori M., Mondelli C., De Spirito M., Castellano C., Bicchieri M., Schweins R., Arcovito G., Papi M. and Congiu Castellano A., (2006), "Modifications of the mesoscopic structure of cellulose in paper degradation", *Phys. Rev. Lett.*, 97, 238001-1238001-4.

Molin U. and Teder A., (2002), "Importance of cellulose/hemicellulose-ration for pulp strength", *Nord. Pulp. Paper Res. J.*, 17(1), 14-19.

Neumann A. W. and Spelt J. K., (1996), "Applied Surface Thermodynamics", Marcel Dekker : New York.

Neumann U., Wiege B. and Warwel S., (2002), "Synthesis of hydrophobic starch esters by reaction of starch with various carboxylic acid imidazolides", *Starch*, 54, 449-453.

Nishino T., Kani S., Kimiya G. and Nakamae K., (2002), "Melt processing of poly(vinyl alcohol) through blending with sugar pendant polymer", *Polym.* 43, 2869-2873.

No H. K., Meyers S. P., Prinyawiwatkul W. and Xu Z., (2007), "Applications of chitosan for improvement of quality and self life of foods: a review", *J. Food Sci.*, 72(5), R87-R100.

Orienti I., Zuccari G., Luppi B. and Zecchi V., (2001), "Fatty acid substitute polyvinyl alcohol as a supporting material for microsphere preparation", *J. Microencapsulation*, 18 (1), 77-87.

Ojumu T. V., Yu J. and Solomon B. O., (2004), "Production of polyhydroxylakanoates, a bacterial biodegradable polymer", *African J. Biotechnol.*, 3(1), 18-24.

Pal K., Banthia A. K. and Majumdar D. K., (2007), "Preparation and characterization of polyvinyl alcohol – gelatin hydrogel membranes for biomedical applications", *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, 8(1), article 21.

Pandey K. K., (1999), "A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy", *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1969-1975.

Park J.-S., Park J.-W., and Ruckenstein E., (2001), "A dynamic mechanical and thermal analysis of unplasticized and plasticized poly(vinyl alcohol)/methylcellulose blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1825-1834.

Park S. K., Bae D. H. and Rhee K. C., (2000), "Soy protein biopolymers cross-linked with glutaraldehyde", *J. A.O.C.S.*, 77, 8, 879-883.

Park H. J. and Chinnan M. S., (1995), "Gas and water vapour barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials", *J. Food Eng.*, 25, 497-507.

Pasquini D., Belgacem M. N., Gandini A. and da Silva Curvelo A. A., (2006), "Surface esterification of cellulose fibers : characterization by DRIFT and contact angle measurements", *J. Colloid. Interface Sci.*, 295, 79-83.

Pasquini D., de Moraes Teixeira E., da Silva Curvelo A. A., Belgacem M. N. and Dufrense A., (2007), "Surface esterification of cellulose fibres : processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites", *Compos. Sci. Technol.*, 68, 193-201.

Pepass N. A. and Tennenhouse D., (2004), "Semicrystalline poly(vinyl alcohol) films and their blends with poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol) for drug delivery applications", *J. Drug. Del. Sci. Tech.*, 14(4), 291-297.

Petersen K., Nielsen P. V., Bertelsen G., Nilsson N. H. and Mortensen G., (1999), "Potential of biobased materials for food packaging", *Trends in food Sci&Technol.*, 10, 52-68.

Petrie E. M., (2006), "Developments in barrier coatings for paper and board packaging", Pira International Ltd., Cleve Road, Leatherhead Surrey KT22 7RU, UK.

Peydecastaing J., Girardeau C., Vaca-Garcia C. and Borredon M. E., (2005), “Long chain cellulose esters with very low DS obtained with non-acidic catalysts“, *Cellulose*, 13, 95-103.

Plomion C., Leprovost G. and Stokes A., (2001), “Wood formation in trees”, *Plant Physiol.*, 127, 1513-1523.

Popil R. E. and Schaepe M., (2005), “Comparative evaluation of the potential for wax-alternative packaging coatings”, *Tappi J.*, 4 (8), 25-32.

Pormale M., Kashkina N. A., Kalnins A. and Kashkina A. O., (1973), "Preparation and properties of chlorine-containing derivatives of poly (vinyl alcohol)", *Kimijas Serija*, 5, 614-616.

Preston, R.D., Nicolai, E., Reed, R. et Millard, A. (1948), “Electron-microscope study of cellulose in the wall of *Valonia ventricosa*”, *Nature*, 162, 665-667.

Rafik M., Mas A., Guimon M-F., Guimon C., Elharfi and Schué F., (2003), "Plasma-modified poly (vinyl alcohol) membranes for the dehydration of ethanol", *Polym. Int.*, 52, 1222-1229.

Rajan A., Prasad V. S. and Abraham T. E., (2006), "Enzymatic esterification of starch using recovered coconut oil", *Int. J. Biol. Macromol.*, 39, 265-272.

Rauvanto I., Pere J. and Henricson K., (2006), “Fibre damage in unbleached reinforcement pulp - the effect of hemicelluloses and lignin on the susceptibility of fibres to damage during oxygen delignification”, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 21(3), 328-335.

Rebuzzi F. and Evtuguin V., (2006), "Effect of glucuronoxylan on the hornification of *Eucalyptus globulus* bleached pulps", *Macromol. Symp.*, 232, 121-128.

Ren J. and Sun R., (2006), “Application of hemicelluloses and their derivatives in papermaking – a review”, *Cellulose Chem. Technol.*, 40(5), 281-289.

Rheineck A. E., (1951), "Fatty acid esters of polyvinyl alcohol", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 28, 456-459.

Rhim J. -W. and Ng P. K. W., (2007), “Natural biopolymer – based nanocomposites films for packaging applications », *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, 411-433.

Rindlav A., Stephan H. D. and Gatenholm P., (1997), "Formation of starch films with varying crystallinity", *Carbohydr. Polym.*,34, 25-30.

Rindlav-Westling A., Standing M., Hermansson A. M. and Gatenholm P., (1998), "Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films", *Carbohydr. Polym.*, 36, 217-224.

Risén J., Heijnesson Hultén A. and Paulsson M., (2004), "Influence of fiber properties on the network strength of softwood and hardwood kraft pulp fibers from different stages of a bleaching sequence", *J. Wood Chem. Technol.*, 24(4), 289-306.

Roberts J. C., Au C. O., Clay G. A. and Lough C., (1987), "A study of the effect of cationic starch on dry strength and formation using C14 labelling", *J. Pulp and Paper Science*, 13(1), J1-J5.

Rodriguez J. M., Snowden K. and Wu K. T., (1997), "Stabilized calcium carbonate composition using sodium silicate and one or more weak acids or alum", Patent – PCT/US1997/019357.

Roumani M., (2004), "Modification chimique de surface de cristaux de cellulose : oxidation TEMPO et couplage avec des amines", thèse 201p., CERMAV-CNRS Grenoble, France.

Rowland S. P., Roberts E. J. and Wade C. P., (1969), "Selective accessibilities of hydroxyl groups in the microstructure of cotton cellulose", *Textile Research Journal.*, 530-542.

Rowland, S.P. et Roberts, E.J. (1972), "The Nature of Accessible surfaces in a microstructure of Cotton Cellulose", *J. Polym. Sci. Part A*, 10, 2447-2461.

Samain D., (1998), "Procédé de traitement d'un matériau solide pour le rendre hydrophobe, matériau obtenu et applications ", Patent PCT 98.942743.0 (WO9908784).

Satgé C., Verneuil B., Branland P., Granet R., Krausz P., Rozier J. and Petit C., (2002), "Rapid homogeneous esterification of cellulose induced by microwave irradiation", *Carbohydr. Polym.*, 49, 373-376.

Satgé C., Granet R., Verneuil B., Branland P. and Krausz P., (2004), "Synthesis and properties of biodegradable plastic films obtained by microwave-assisted cellulose acylation in homogeneous phase", *C.R. Chimie*, 7, 135-142.

Scallan A. M., and Tigerström A. C., (1992), “Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibres”, J. Pulp Pap. Sci., 18(5), J188-J193.

Schertz G. L., (1952), "Unsaturated fatty acid esters of polyvinyl alcohols", US patent 2601561.

Schuman T., Wikstrom M. and Rigdahl C., (2003), “The effect of hot calendering of the substrate on the barrier properties of poly (vinylalcohol) - coated papers”, Nordic Pulp Paper Res.J., 18-1, 81-89.

Sealey J. E., Samaranayake G., Todd J. G. and Glasser W. G., (1996), “Novel Cellulose Derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose“, J. Polym. Sci. B, Polym. Physics., 34, 1613-1620.

Sealey J. E., Frazier C. E., Samaranayake G. and Glasser W. G., (2000), “Novel cellulose derivatives. V. Synthesis and thermal properties of esters with trifluoroethoxy acetic acid“, J. Polym. Sci. B, Polym. Physics., 38, 486-494.

Sedlarik V., Saha N., Kuritka I. and Saha P., (2006), "Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol)/lactic acid compounded polymeric films", Int. J. Polym. Anal. Charact., 11, 253-270.

Shaikh S., Asrof S. K., Hamad E. Z., Al-Nafaa, Al-Jarallah A. and Abu-Sharkh, (1998), "Synthesis, characterization and solution properties of hydrophobically modified poly(vinyl alcohol)", J. Appl. Polym. Sci., 70, 2499-2506.

Sjoström, E. (1993), “Wood chemistry fundamentals and applications”, New-York, Academic Press.

Sjostrom E., Haglund P. and Christell R., (1965), “Washing of acid from cellulose fibers in connection with the determination of carboxyl groups”, J. Appl. Polym. Sci., 9(1), 377-383.

Soili Peltonen R. and Kai Harju V., (1996), "Applications and methods for the preparation of fatty acid esters of polysaccharides", US patent 5589577.

Soroka W., (1995), “Fundamentals of Packaging Technology”, Institute of Packaging Professionals, Herndon, VA, USA.

Sothornvit R. and Krochta J. M., (2000), “Water vapour permeability and solubility of films from hydrolyzed whey protein”, *J. Food Sci*, 65, 4, 700-703.

Stone J. E., Scallan A. M. and Ahlgren P. A. V., (1971), “The ultrastructural distribution of lignin in tracheid cell walls”, *Tappi*, 54(9), 1527-1530.

Subramanian R., Maloney T. and Paulapuro H., (2005), "Calcium carbonate composite fillers", *Tappi J.*, 4(7), 23-27.

Teleman A., Larsson P. T. and Iversen T., (2001), "On the accessibility and structure of xylan in birch kraft pulp", *Cellulose*, 8, 209–215.

Teresa MR. M., Adilson R. Goncalves and MT Pessoa Amorim, (2001), "Ultraviolet-induced crosslinking of poly (vinyl alcohol) evaluated by principal component analysis of FTIR spectra", *Polym. Int.*, 50, 1068-1072.

Thallinger N., (2004), “Matériaux à base de nanoparticules et leurs applications dans le domaine de l’emballage industriel et domestique”, CCI Emballage, CNRT Emballage Conditionnement.

Thiebaud S., (1995), “Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux”, Thèse 194p, Laboratoire de chimie Agro-Industrielle, Toulouse, France

Thiebaud S., Aburto J., Alric I., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J. and Panayiotou C., (1997), “Properties of fatty acids esters of starch and their blends with LDPE”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 705-721.

Thiebaud S. and Borredon M. E., (1995), “Solvent – free wood esterification with fatty acid chlorides”, *Bioresour. Technol.*, 52, 169-173.

Thielemens W., Belgacem M. N. and Dufresne A., (2006), “Starch nanocrystals with large chain surface modifications”, *Langmuir*, 22, 4804-4810.

Torgnydotter A. and Wagberg L., (2006), “Tailoring of fibre/fibre joints in order to avoid the negative impacts of drying on paper properties”, *Nord. Pulp. Paper Res. J.*, 21(3), 411-418.

Toshihiko Y., (1969), "Surface treatment of poly (vinyl alcohol) resin fibers and films", JP 44020238.

Trezza T. A. and Krochta J. M., (2000), "Color stability of edible coatings during prolonged storage", J. Food Sci., 65 (7), 1166-1169.

Vaca-Garcia C. and Borredon M. E., (1999), "Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2 : reactions with fatty acids", Bioresour. Technol., 70, 135-142.

Vaca-Garcia C., Borredon M. E. and Gaset A., (2000), "Method for making a cellulose or starch fatty ester by esterification or transesterification", WO2000050493.

Vallette P. and Gervason G., (1976), "Amélioration de certaines caractéristiques des complexes par dépôt en surface de produits chimiques", XVI^e Conférence - Matériaux composites à base de papier et carton pour l'emballage.

Vallette P. and Coudhens C., (1992), "Le bois, la pâte, le papier", 3^{ème} édition, Centre Technique de l'industrie des Papiers, Cartons et Cellulose.

Vartiainen J., Motion R., Kulonen H., Ratto M., Skytta E. and Ahvenainen R., (2004), "Chitosan –coated paper: effects of Nisin and different acids on the antimicrobial activity", J. Appl.Polym. Sci. 94, 986-993.

Vidyalakshmi K., Rashmi K. N., Pramod Kumar T. M. and Siddaramaiah, (2004), "Studies on formulation and in vitro evaluation of PVA/chitosan blend films for drug delivery", J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A41, 10, 1115-1122.

Weis C., Odermatt E. K., Kressler J., Funke Z., Wehner T. and Freytag D., (2004), "Poly(vinyl alcohol) membranes for adhesion prevention", J. Biomed. Mater. Res. Part. B: Appl. Biomater. 70B, 191-202.

Westbye P., Svanberg C. and Gatenholm P., (2006), "The effect of molecular composition of xylan extracted from birch on its assembly onto bleached softwood kraft pulp", Holzforschung, 60, 143 – 148.

Wojciak A., Kasprzyk H., Khmelinskii I., Krawczyk A., Oliveira A. S., Ferreira L. F. V., Weselucha-Birczynska A. and Sikorski M., (2007), "Direct characterization of hydrogen peroxide bleached thermomechanical pulp using spectroscopic methods", J. Phys. Chem. A, 111, 10530-10536.

Xiao-Yan Song, Guo-Qing He, Hui Ruan and Qihe Chen, (2006), "Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early indica rice starch", *Starch*, 58, 109-117.

Xu G. G., Yang C.Q. and Deng Y. (2001), "Effects of poly(vinyl alcohol) on the strength of kraft paper crosslinked by a polycarboxylic acid", *J. Pulp & Paper Sci.*, 27(1), 14-17.

Yamasaki A., Shinbo T. and Mizoguchi K., (1997), "Pervaporation of benzene/cyclohexane and benzene/n-hexane mixtures through PVA membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1061-1065.

Yamaura K., Itoh M., Tanigami T. and Matsuzawa S., (1989), "Properties of gels obtained by freezing/thawing of poly(vinyl alcohol)/water/dimethyl sulfoxide solutions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2709-2718.

Yang J. M., Su, W.Y., Leu T. L. and Yang M. C., (2004), "Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes", *J. Membr. Sci.*, 236, 39-51.

Yeagle P., (1987), "The membranes of cells", Academic Press Inc., San Diego, California, p.52.

Yoon S-Y and Deng Y., (2007), "Experimental and modeling study of the strength properties of clay-starch composite filled papers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 4883-4890.

Yuan H., Nishiyama Y. and Kuga S., (2005), "Surface esterification of cellulose by vapor-phase treatment with trifluoroacetic anhydride", *Cellulose*, 12, 543-549.

Yun Y-H., Na Y-H. and Yoon S-D., (2006), "Mechanical properties with the functional group of additives for starch/PVA blend film", *J. Polym. Environ.*, 14(1), 71-78.

Zhang M., Ju B-Z., Zhang S-F., Ma W., Yang J-Z., (2007), "Synthesis of cationic hydrolyzed starch with high DS by dry process and use in salt-free dyeing", *Carbohydr. Polym.*, 69, 123-129.

Zhao W., Yamamoto Y. and Tagawa S., (1998), "Radiation effects on the thermal degradation of poly (vinyl chloride) and poly(vinyl alcohol)", *J. Polym Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36, 3089-3095.

Zhou Z. F., Xu W. B., He D., Fan J. X., Yu F. and Ren F. M., (2007), "Solid-state grafting of succinic anhydride onto poly(vinyl alcohol)", J. Appl. Polym. Sci., 103, 848-852.

Sites web

<http://www.copacel.fr/Francais.htm>

http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies /articles/article_387_en. html)

<http://www.tournaire-emballage.com/francais/plastique.html>

<http://www.mapa-professionnel.com>

<http://www.metabolix.com>

<http://www.sappi.com/NR/rdonlyres/E6E93CC1-2400-4D41-8B89-859F885473E7/0/ClimateandPaperFrench.pdf> -"Environnement climatique et papier – Interaction entre l'environnement climatique et l'impression sur papiers couchés".

<http://www2.dupont.com>

Directives européennes

Directive 94/62/CE du Parlement européen et du conseil du 20 décembre 1994 relative aux emballages et aux déchets d'emballages.

Directive 2004/12/CE du Parlement européen et du conseil du 11 février 2004 modifiant la directive no. 94/62/CE relative aux emballages et aux déchets d'emballages.

Annexes

Annexe I

Polymère synthétique	Formule chimique
Poly (éthylène téréphthalate) – PET	
Polypropylène (PP)	
Polyéthylène (PE)	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$
Polystyrène (PS)	
Chlorure de polyvinyle (PVC)	
Polyamide (PA) (ex. Nylon 6 - polyhexaméthylène adipamide)	
Alcool polyvinylique (PVA)	
Alcool éthylène vinylique (EVOH)	
Chlorure de polyvinylidène (PVDC)	

Tableau 1. Formules chimiques de quelques polymères synthétiques utilisés dans l'industrie des emballages.

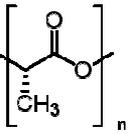
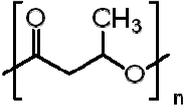
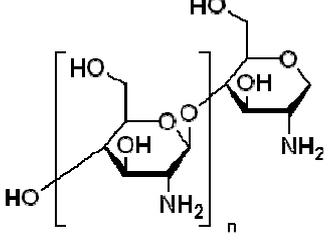
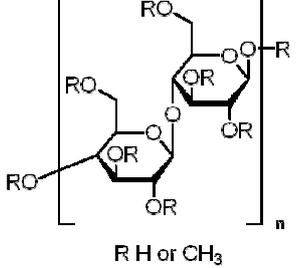
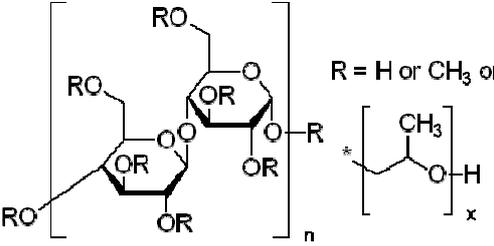
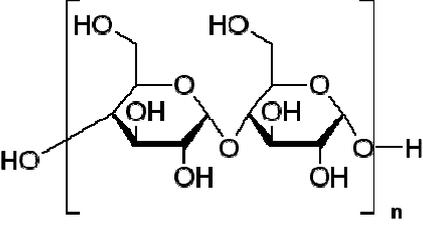
Biopolymère	Formule chimique
Acide polylactique (PLA)	
Polyhydroxybutyrate (PHB)	
Chitosan	
Méthyle cellulose (MC)	
Hydroxypropyle-méthyle cellulose (HPMC)	
Amidon	

Tableau 2. Formules chimiques de quelques biopolymères.

Annexe II

Rapport de diffusion

Préparation échantillons	
Support cellulosique	Papier Whatman No. 2
Conditions de dépose	0,5 µl de C16, C18 et C22 en solutions de concentrations de 10%
Conditions de greffage	Température : 50°C, 75°C, 90°C, 100°C, 110°C, 140°C et 160°C pour le C16 50°C, 75°C, 90°C, 100°C, 130°C, 150°C et 180°C pour le C18 100°C, 120°C, 140°C, 170°C et 190°C pour le C22 Temps de la réaction : 5, 10, 15, 20 et 30 minutes Pression : pression atmosphérique

Tableau 3. Conditions de greffage - influence du temps sur la surface de diffusion dans le papier Whatman No.2.

Préparation échantillons	
Support cellulosique	Papier Whatman No. 2
Conditions de dépose	0,5 µl de C16, C18 et C22 en solutions de concentrations de 10% et 15%
Conditions de greffage	Température : 50, 75, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 et 180°C pour le C16 et le C18 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 et 200°C pour le C22 Temps de la réaction : 5, 10, 15, 20 et 30 minutes Pression : pression atmosphérique

Tableau 4. Conditions de greffage – influence de la température, de la nature du réactif et de la quantité déposée.

Préparation échantillons	
Support cellulosique	Papier Whatman No. 2
Conditions de dépose	0,5 µl de C16, C18 et C22 en solutions de concentrations de 10% et 15%
Conditions de greffage	Température : 100°C – C16 140°C – C18 150°C – C22 Temps de la réaction : 10 minutes Pression : 1000, 700, 500, 300 et 150 mbar

Tableau 5. Conditions de greffage – influence de la pression.

Densité de greffage

Préparation échantillons	
Support cellulosique	Papier Whatman No. 2
Conditions de dépose	0,5 µl de C16 et C18 en solutions de concentrations de 10%
Conditions de greffage	Température : 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 et 180°C pour le C16 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 et 180°C pour le C18 Temps : 10 minutes Pression : pression atmosphérique

Tableau 6. Conditions de greffage - densité de greffage du C16 et C18 sur le papier Whatman No. 2.

Résistance mécanique du papier - test Zero Span

Préparation échantillons	
Support cellulosique	Papier Whatman No. 2
Conditions de dépose	5 µl de C16 et C18 en solutions de concentrations de 10%
Conditions de greffage	Température : 140°C – C16 160°C – C18 Temps de la réaction : 10 minutes Pression : la pression atmosphérique

Tableau 7. Conditions de greffage – test Zero Span.

Annexe III

Rapport de diffusion

Préparation échantillons	
Support cellulosique	Papiers de feuillus (27°SR) et de résineux (33°SR), respectivement Papiers de feuillus (45°SR) et de résineux raffiné (47°SR), respectivement Papiers contenant 20% pâte kraft résineux blanchie, 60% pâte thermomécanique, 20% pâte desencrée et 0,5% d'amidon cationique. Taux de (CaCO ₃) de 0%, de 10,4% ou de 23,7%. Papiers contenant 20% pâte kraft résineux blanchie, 60% pâte thermomécanique, 20% pâte desencrée sans amidon ou avec 0,5% d'amidon cationique
Conditions de dépose	0,5 µl de solutions de C16 et C18 de concentration à 10 ou à 15%
Conditions de greffage	Température : 50, 75, 90, 100, 110, 140, 160, 170, 180 et 190°C pour le C16 50, 75, 90, 100, 110, 140, 160, 170, 180, 190 et 200°C pour le C18 Temps de la réaction : 10 minutes Pression : pression atmosphérique

Tableau 8. Conditions de greffage des papiers ayant des compositions différentes, utilisées afin d'obtenir des rapports de diffusion.

Densité de greffage

Préparation échantillons	
Support cellulosique	Papiers de feuillus (27°SR) et de résineux (33°SR), respectivement Papiers de feuillus (45°SR) et de résineux raffiné (47°SR), respectivement Papiers contenant 20% pâte kraft résineux blanchie, 60% pâte thermomécanique, 20% pâte desencrée et 0,5% d'amidon cationique. Taux de (CaCO ₃) de 0%, de 10,4% ou de 23,7%. Papiers contenant 20% pâte kraft résineux blanchie, 60% pâte thermomécanique, 20% pâte desencrée sans amidon ou avec 0,5% d'amidon cationique
Conditions de dépose	1 µl de solutions de C16 et C18 de concentrations de 10% / tache 12 taches pour chaque réactif
Conditions de greffage	Température : 140°C pour le C16 160°C pour le C18 Temps de la réaction : 10 minutes Pression : pression atmosphérique

Tableau 9. Condition de greffage des papiers ayant des compositions différentes, utilisées afin de pouvoir déterminer les densités de greffage.

Propriétés barrières –greffage par immersion

Préparation échantillons	
Conditionnement des papiers	Séchage à 105°C pendant 24h
Traitement papiers	Préparation des solutions de concentration de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,8 ; 1,0 et 1,3 % (vol/vol) du C18 dans de l'éther de pétrole (100-140°C) Immersion des papiers, découpés en carrés de 6 cm x 6 cm, dans ces solutions Egouttage des papiers et mise en étuve
Conditions de greffage	Température : 150°C Temps : 10 minutes Pression : 900 mbar Balayage d'azote

Tableau 10. Conditions de greffage des 8 types de papiers ayant des compositions variables, afin de déterminer leurs propriétés barrière à l'eau, aux graisses et aux encres. Le même protocole a été utilisé pour la validation de la méthode de greffage par transfert (le support cellulosique dans ce cas a été le carton).

Résistance à l'eau des papiers Feuillus et Feuillus raffiné

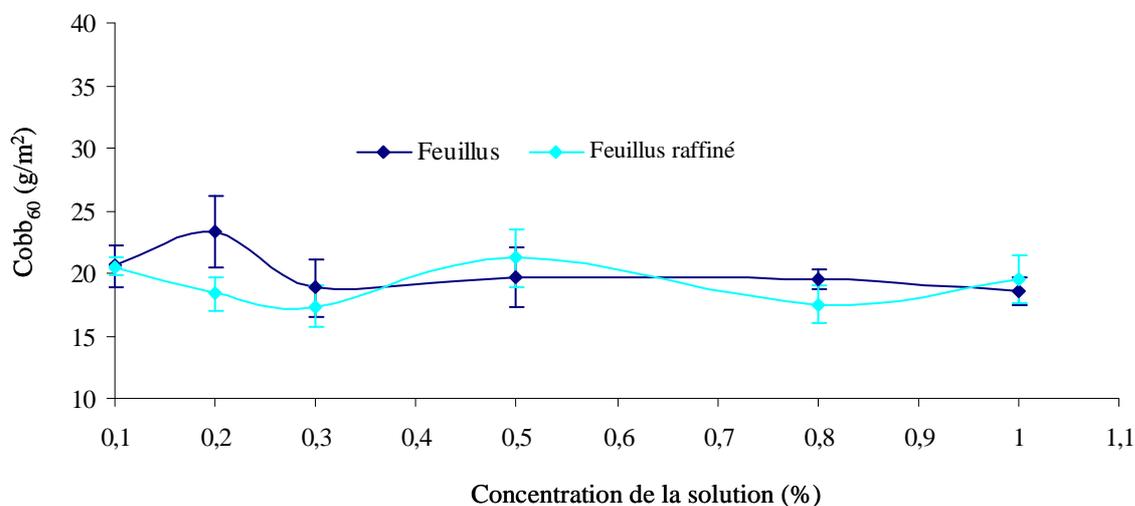


Figure 1. Quantité d'eau absorbée (g/m²) par les papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres de feuillus, en fonction du degré de raffinage (27°SR et 45°SR) et de la concentration de la solution de greffage.

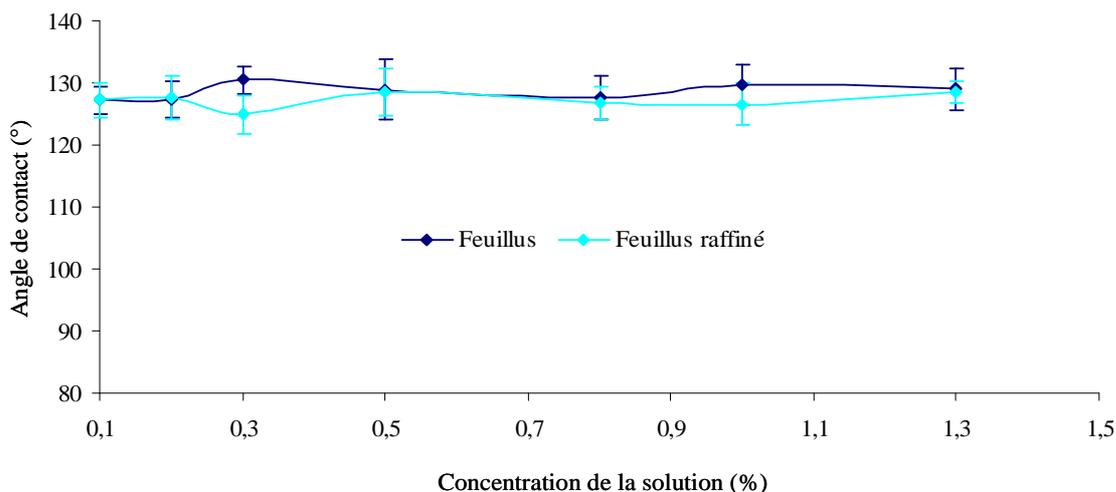


Figure 2. Variation de l'angle de contact en fonction du degré de raffinage (27°SR et 45°SR) des papiers fabriqués à partir de pâtes de fibres de feuillus et de la concentration de la solution d'immersion.

**Surface de dépose mesurée pour les 8 types de papier ainsi que pour le papier
Whatman No 2**

Type du papier	Surface de dépose (mm ²)	Ecart type (mm ²)
Papiers Feuillus (27°SR)	16	0,9
Papiers Résineux (33°SR)	20	3,2
Papiers Feuillus raffiné(45°SR)	18	1,6
Papiers Résineux raffiné (47°SR),	18	1,9
Papiers non amidonnés	14	1,4
Papiers amidonnée = Papiers 0%CaCO ₃	14	1,9
Papiers 10%CaCO ₃	14	1,1
Papiers 24%CaCO ₃	14	1,7
Papier whatman No. 2		
C16	21,6	0,3
C18	19,5	1,8
C22	13,2	1,1

Tableau 11. Surfaces de dépose selon le type de papier, obtenues pour une quantité déposée de 0,5µl.

Concentration molaire du réactif déposé sur des papiers de Feuillus, Feuillus raffiné, Résineux et Résineux raffiné ; la concentration molaire de l'eau présente dans ces types de papier, pour différents conditionnements.

Conditionnement papier	Concentration molaire de l'eau dans la zone de dépose (mmole/(g/cm ³))			
	Feuillus	Feuillus raffiné	Résineux	Résineux raffiné
Conditionné à 23°C/50%HR	6,79	6,97	6,30	6,53
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 30°C	5,74	5,42	5,29	5,30
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 50°C	5,38	4,59	4,97	5,21
Pre conditionné à 23°C/50%HR Pre chauffé à 70°C	3,62	3,67	4,62	4,62

Tableau 12. Concentration molaire de l'eau dans la zone de dépose, en fonction du conditionnement et du type de papier.

Type de réactif	Concentration de la solution déposée (%)	Concentration molaire du réactif dans la zone de dépose (mmole (g/cm ³))			
		Feuillus	Feuillus raffiné	Résineux	Résineux raffiné
C16	10	0,21	0,16	0,16	0,16
	15	0,31	0,24	0,24	0,24
C18	10	0,19	0,14	0,15	0,14
	15	0,28	0,22	0,22	0,21

Tableau 13. Concentration molaire du réactif, en mmole/(g/cm³), en fonction de la concentration de la solution déposée, du type de réactif déposé et du type de papier.

Abréviations

AKD : Alkyles cétènes dimères
ASA : Anhydrides alkényles succiniques
ASTM : American Society for Testing and Materials
C16 : Chlorure d'acide palmitique
C18 : Chlorure d'acide stéarique
C 22 : Chlorure d'acide béhénique
CaCO₃ : Carbonate de calcium
CaCl₂ : Chlorure de calcium
CF₃COOH : Acide trifluoro-acétique
ClO₂ : Dioxyde de chlore
CS₂ : Sulfure de carbone
CTMP : Pâte chimiothermomécanique
CTP : Centre Technique du Papier
DCC : N, N-dicyclohexylcarbodiimide
DDL : Détecteur de diffusion à lumière
DMAc : N,N – diméthyleacétamide
DMF : Diméthylformamide
DMSO : Diméthyle sulfoxyde
DP : Degré de polymérisation
DS : Degré de substitution
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)
DSMT : Droplet surface migrating test
EVOH : Alcool éthylène vinylique
GCC : Carbonate de calcium naturel
HCOOH : Acide formique
H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène
HPC : Hydroxypropyle cellulose
HPLC : Chromatographie liquide haute performance
HPMC : Hydroxypropyle-méthyle cellulose
HR : Humidité relative
HX : Acide halogéné
ISO : Organisation Internationale de Normalisation
IRTF : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
IRTF-ATR: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à un module en transmission atténuée par réflexion (ATR)
KBr : Bromure de potassium
K₂CO₃ : Carbonate de potassium

KOH : Hydroxyde de potassium
LiCl : Chlorure de lithium
MC : Méthyle cellulose
MgSO₄ : Sulfate de magnésium
NF : Norme française
Na₂MoO₄ : Molybdate de sodium
Na₂SO₃ : Sulfite de sodium
Na₂SO₄ : Sulfate de sodium
Na₂S₂O₃ : Dithionite de sodium
Na₂S : Sulfure de sodium
NH₃ : Ammoniaque
NH₄SCN : Thiocyanate d'ammonium
N₂O₄ : Tetraoxyde d'azote
Nylon 6 : Polyhexaméthylène adipamide
O₃ : Ozone
PA : Polyamide
PCC : Carbonate de calcium précipité
PCTFE : Poly (chlorotrifluoroéthylène)
PE : Polypropylène
PEG : Polyéthylène glycol
PEN : Poly (naphtalate d'éthylène)
PET : Poly (éthylène téréphthalate)
PGL : Acide polyglycolique
PHA : Poly (hydroxyalcanoate)
PHB : Poly (hydroxybutyrate)
PHBV : Poly (hydroxy butyrate-co-valerate)
PHV : Poly (hydroxyvalerate)
PLA : Acide polylactique
PP : Polypropylène
PS : Polystyrène
PVA : Alcool polyvinylique
PVC : Chlorure de polyvinyle
PVDC : Chlorure de polyvinylidène
RCOCl : Chlorure d'acide carboxylique
R(COO)₂ : Anhydride d'acide carboxylique
RCO₂H : Acide carboxylique
RX : Halogénure d'acide gras
SO₂ : Dioxyde de soufre
SR° : Degrée Schopper-Riegler

TAPPI : Technical Association of the Pulp and Paper Industry

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

THF : Tétrahydrofurane

TMP : Pâte thermomécanique

TiO₂ : Dioxyde de titane

T_sCl : Chlorure de paratoluènesulphonyle

ZnSe : Séléniure de zinc

