

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

RAPPORT PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE
DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
MOHAMED ALI CHARFEDDINE

LES PROPRIÉTÉS DE PAPIERS STRUCTURÉS EN DIRECTION Z À BASE
DE NANOCELLULOSE FIBRILLÉE

Juin 2017

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Avant-propos

Depuis l'apparition des nouveaux supports médiatiques, soit tablettes, téléphones intelligents, etc., la demande du papier impression écriture et du papier journal connaît une forte baisse. Cette baisse a directement affecté les usines de production de pâte thermomécanique (TMP) qui est le produit de base pour la production du papier journal. Ceci a causé la fermeture de plusieurs usines au Québec, premier producteur mondial de ce type de pâte. Parallèlement les papiers d'emballage connaissent une croissance exceptionnelle. Les papiers d'emballage contiennent des pâtes chimiques qui les rendent plus résistants et possèdent des propriétés barrières que la TMP seule ne peut satisfaire. Parallèlement, la micro-nano cellulose fibrillée (MNFC), récemment développée, constituée de fibres très résistantes de dimension micro (longueur) et nano (largeur) permet de créer des réseaux fibreux avec des propriétés barrière élevées tout en augmentant les propriétés mécaniques. Plusieurs études ont montré que l'ajout de la MNFC dans la masse du papier permet d'améliorer les propriétés mécaniques et que son intégration dans les saucages réduit la perméabilité des papiers.

L'objectif de cette thèse est de valoriser la TMP par l'ajout de la MNFC afin de créer de nouveaux grades de papier emballage et, d'un point de vue scientifique, de développer des connaissances sur l'effet de l'inclusion de la MNFC dans la structure de feuilles de papier de pâte TMP, soit de comprendre comment l'inclusion d'une couche de MNFC dans l'épaisseur, soit en direction z, d'un papier pourrait modifier à la fois les propriétés barrières et mécaniques du papier.

Ainsi, les travaux menés au cours de ce doctorat ont mis l'emphasis sur la compréhension des changements structuraux d'un réseau complexe multicouches de fibres, à savoir, une feuille de TMP lorsqu'on y intègre des nanomatériaux tels que la MNFC et des pigments nano structurés. La relation entre la structure et les propriétés macroscopiques observées a été étudiée. Cette compréhension permet éventuellement de concevoir et de réaliser des structures avec des propriétés mécaniques et barrières contrôlées.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, Mr Patrice Mangin, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son équipe et sous sa direction. Merci de m'avoir donné la liberté de trouver par moi-même mon cheminement personnel. Votre confiance m'a permis de faire ressortir le meilleur de moi-même autant sur le plan professionnel que relationnel.

Mes sincères remerciements pour mon co-directeur de thèse, Mr Jean-Francis Bloch, qui grâce à son professionnalisme, à sa gentillesse et à son sens de l'objectivité, m'a apporté énormément de savoir sur la structure du papier. Sans ses conseils et son aide pour accéder à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) mon travail ne serait pas aussi concluant.

Je tiens également à remercier Mr Fabrice Roussière, post doctorant au CRML, pour tout le temps qu'il m'a accordé pour discuter de mes travaux, pour toutes les fois où je débarquais dans son bureau pour lui montrer ce que j'ai découvert ou me plaindre de la formette dynamique. Merci beaucoup Fabrice !

Je tiens également à remercier Mme Sylvie Saint Amour, technicienne principale chez FPInnovations à Pointe-Claire de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir formé à utiliser le porosimètre au mercure. Mes remerciements vont également au personnel d'OMYA International AG, notamment à Mr Patrick Gane et Mme Cathy Ridgway qui m'a aidé à réaliser les tests de perméabilité aux liquides. Je remercie également Mme Elodie Boller ingénieur à l'ESRF pour son aide précieuse durant l'acquisition et le traitement des images en tomographie 3D.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant toutes ces années de thèse et avec qui j'ai tissé des liens plus que professionnels, en particulier Abdelaadim, Xioman, Zeinab, Clément et surtout ma très chère Ichrak. Merci pour votre bonne humeur, votre soutien et vos encouragements qui ont rendu mon séjour canadien inoubliable.

Je souhaite également remercier tous le personnel du CRML et d'Innofibre, en particulier, Mme Agnès Lejeune, Mme France Lemay, Mme Isabelle Boulan et Mme Céline Leduc. Merci d'avoir toujours été disponibles et à l'écoute et de m'avoir aidé pendant mes travaux de recherche.

Finalement, j'aimerais exprimer ma reconnaissance envers ma famille et surtout mon conjoint pour son grand soutien, son support et ses encouragements durant toutes ces années passées de l'autre côté de l'Atlantique, et ce, malgré le décalage horaire. Merci pour toutes les heures passées devant Skype pour me réconforter et me remonter le moral. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir toujours poussé vers l'avant à m'accomplir.

Janvier 2017

Résumé

Ce projet de thèse s'intègre dans le cadre de la valorisation des produits forestiers canadiens dans le domaine des pâtes et papiers. Il vise à trouver de nouvelles utilisations de la pâte thermomécanique ou TMP pour « thermo mechanical pulp », destinée à la fabrication du papier journal dont la demande est en déclin, dans la fabrication du papier emballage alimentaire dont le marché est en pleine croissance.

Dans ce projet, la TMP est associée à de la micro-nano cellulose fibrillée ou MNFC, un nanomatériau biodégradable et renouvelable obtenu à partir des fibres lignocellulosiques. Grâce à des propriétés barrières importantes obtenues lorsqu'elle est sous forme de film ou de couche mince, la MNFC possède le potentiel d'améliorer les propriétés des structures composites stratifiées MNFC-TMP qui pourront servir de base à plusieurs types de papiers d'emballage, et ce, tout comme certains papiers servent de papier de base aux papiers couchés. Dans le cas présent, la couche, composée de fibrilles de MNFC et de charges de carbonate de calcium, est appliquée soit en surface ou position Top, soit à l'intérieur même de la structure fibreuse de base ou position Middle.

Diverses études qui ont montré le potentiel de la MNFC pour être utilisée dans le domaine d'emballage alimentaire n'apportent cependant que peu d'informations fondamentales sur la structure obtenue, *e.g.* la taille de pores, la distribution des pores et l'arrangement spatial des pores; soit des informations qui permettraient de développer leur usage de manière plus scientifique et plus contrôlée à plusieurs nouveaux grades de papier.

Ainsi cette thèse a pour objectif de développer les connaissances manquantes sur les changements structuraux apportés par la MNFC à la pâte TMP. Pour cela, des suspensions de MNFC à différent taux de fibrillation sont transformées en films de 40 g.m⁻² de MNFC ou en couche, dans les structures stratifiées, de grammage entre 2 et 20 g.m⁻² dans un papier TMP pour créer des papiers dit « structurés en z ».

L'analyse de la structure par intrusion au mercure révèle la présence de deux types de pores dans la structure du papier 100% TMP : Des pores à 8~9 µm de diamètre qui sont attribués aux pores entre les fibres de TMP et des pores de 3 µm de diamètre, de volume

moins important, qui sont attribués à la porosité du lumen accessible via les ponctuations aréolées. L'attribution des pores a été basée sur des observations MEB (microscope électronique à balayage) de la section du papier. Tandis que les films de L-MNFC (pour un degré de fibrillation basse ou « Low ») présentent un seul type de pore ayant un diamètre de 1 μm . L'effet de l'ajout d'une couche de MNFC sur la structure du papier dépend de deux paramètres à savoir la position de la couche dans la structure, position Top ou Middle, et le degré de fibrillation de la MNFC (L-MNFC, et H-MNFC pour un degré de fibrillation haute). Ainsi, l'ajout d'une couche de L-MNFC en surface réduit principalement la porosité de surface sans vraiment impacter la structure interne du papier alors que l'ajout d'une couche de L-MNFC à l'intérieur de la structure réduit considérablement la porosité interne du papier sans changer la porosité de surface. Cependant, l'ajout d'une couche de H-MNFC à la surface réduit non seulement la porosité de surface mais également la porosité interne du papier. De même une couche de H-MNFC en position milieu réduit considérablement la porosité interne mais légèrement la porosité externe du papier.

En plus de réduire la porosité totale du papier, la structuration en z par la MNFC augmente considérablement la surface spécifique du papier. En effet, l'ajout d'une couche de 2 g.m^{-2} de MNFC en position Middle augmente la surface spécifique des papiers de 1,08 à 2,02 et 2,39 μm^{-1} pour la L-MNFC et la H-MNFC, respectivement. Augmenter le grammage de la couche à 6 g.m^{-2} accroît encore la surface spécifique à 3 μm^{-1} ; d'où une décroissance importante du diamètre moyen des pores qui passe de 2,83 μm à seulement 0,97 μm pour la H-MNFC. Il est à noter que la position Top donne des valeurs de surface spécifique légèrement inférieures à celles de la position Middle.

La structure des papiers est analysée par microtomographie aux rayons X du Synchrotron (European Synchrotron Radiation Facility ou ESRF, Grenoble). Cette technique non destructive permet de caractériser la structure 3D interne du papier. Les images 3D montrent que la MNFC a bien été retenue aux endroits ciblés dans la structure, à savoir à la surface du papier pour la position Top, et au milieu de l'épaisseur pour la position Middle. De plus, les profils de porosité, obtenus par traitement d'image, révèlent la présence de trois zones dans la structure du papier 100% TMP : une zone à porosité

constante qui correspond à la porosité interne du papier (dit « bulk ») et deux zones à gradient important de porosité qui présentent les couches superficielles du papier. Lorsque la MNFC est ajoutée au papier, une nouvelle zone apparaît sur le profil de porosité. Cette nouvelle zone montre une porosité inférieure à celle de la TMP pure. En fonction de la position de la couche de MNFC, cette zone à porosité réduite apparaît, soit au début de la zone à porosité constante pour la position Top, soit au milieu de la zone pour la position Middle. Ces résultats confirment la création des structures ciblées. De plus, les profils de porosité révèlent que la porosité interne des couches supérieures de TMP est inférieure à celle des couches inférieures lorsque la MNFC est ajoutée en position Middle. Cette différence de porosité provient de la rétention importante des fines de TMP dans la structure des couches supérieures.

L'étude de l'impact des changements de structure sur les propriétés barrière du papier révèle que l'ajout de 2 g.m^{-2} MNFC réduit la perméabilité à l'air de 39 et 84% pour la L-MNFC et la H-MNFC, respectivement. Cette réduction atteint 76% et 98% lorsque le grammage de la couche est augmenté à 6 g.m^{-2} . La même tendance est observée sur les valeurs de la perméabilité aux liquides. La différence de réduction de la perméabilité à l'air entre la L-MNFC et la H-MNFC provient de la plus grande surface spécifique de la H-MNFC et de sa capacité à former un réseau moins poreux lorsque comparée à la L-MNFC. A cause du caractère hydrophile, la MNFC ne permet pas d'avoir des valeurs de transmission de la vapeur d'eau (WVTR pour « Water Vapor Transmission Rate ») dites barrières. En effet, les papiers structurés par la L-MNFC présentent des valeurs similaires au papier 100% TMP. Seuls les papiers structurés par la H-MNFC présentent une réduction du WVTR sans atteindre des valeurs qui puissent être considérées comme barrières.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, la structuration en z par la MNFC a peu d'effet sur l'indice de traction en sens machine. Seuls les papiers structurés par 6 g.m^{-2} en position Middle montrent une amélioration de 10 et 13% pour la L-MNFC et la H-MNFC, respectivement. Cependant, l'ajout de 2 g.m^{-2} de MNFC augmente l'indice de traction en sens travers. Cette augmentation atteint 39 et 54% avec l'ajout de 6 g.m^{-2} de L-MNFC et

H-MNFC, respectivement en position middle, par exemple. La même tendance est observée pour les valeurs du module élastique.

L'étude de la comparaison des structures et des propriétés des papiers contenant de la L-MNFC par l'ajout en masse et par structuration montre que la meilleure réduction du volume des pores est achevée par l'ajout dans la masse alors que la meilleure surface spécifique est obtenue par la structuration en z en position Middle. À pourcentage égal de L-MNFC, la structuration en position Middle procure des papiers avec la plus faible perméabilité à l'air ($2,56 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$). L'indice de traction en sens machine des papiers structurés en position Middle est similaire à celui des papiers obtenus par l'ajout dans la masse. En sens travers, l'indice de traction des papiers structurés en position Middle est nettement supérieur à celui des papiers obtenus par l'ajout dans la masse.

L'étude de l'optimisation de la structure et des propriétés des papiers structurés par la MNFC révèle que l'ajout de 1 à 2% de CMC (carboxyméthylcellulose) est suffisant pour accroître la surface spécifique du papier; ce qui améliore leurs propriétés barrière. L'effet du CMC sur les propriétés mécaniques des papiers structurés reste tout de même limité. Seuls les papiers structurés par la L-MNFC montrent une faible amélioration de l'indice de traction et du module élastique.

Janvier 2017

Mots Clés

Micro Nanocellulose fibrillée, pâte TMP, Structuration en z, microtomographie aux rayons X, Synchrotron, porosité, intrusion au mercure, microscopie électronique à balayage (MEB), structure du papier, propriétés mécaniques, propriétés barrière, papier d'emballage

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements	iii
Résumé	v
Mots Clés	viii
Table des Matières	ix
Liste des Figures	xiv
Liste des Tableaux.....	xix
Liste des Équations	xxi
Liste des Abréviations.....	xxii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Contexte de l'étude	1
1.2 Contexte économique	3
1.3 Propriétés de l'emballage alimentaire.....	5
1.4 Définition et objectif du projet de thèse.....	8
Chapitre 2 - L'origine de la MNFC	10
2.1 La cellulose	10
2.1.1 La nanocellulose	12
2.1.2 Procédés de production de la MNFC.....	13
2.1.2.1 Homogénéisation et micro-fluidification	13
2.1.2.2 Broyage et mixage.....	15
2.1.2.3 Raffinage	16
2.1.2.4 Cryocrushing	17
2.1.2.5 Ultrasonification.....	17
2.1.3 Les prétraitements.....	18
2.1.3.1 Prétraitement alcalin.....	18

2.1.3.2	Prétraitement enzymatique.....	18
2.1.3.3	Prétraitement oxydant	19
2.1.3.4	Prétraitement de carboxyméthylation	19
2.1.3.5	Introduction de pigments.....	19
2.1.4	Production de la NCC.....	20
Chapitre 3 - Propriétés de la MNFC		22
3.1	Propriétés rhéologiques.....	22
3.1.1	Dispersion de la MNFC.....	23
3.2	Propriétés des films de MNFC.....	24
3.2.1	Propriétés mécaniques des films 100% MNFC	25
3.2.2	Propriétés barrières des films de 100% MNFC	28
3.2.2.1	Propriété barrière à la vapeur d'eau	29
3.2.2.2	Propriété barrière à l'oxygène.....	32
3.3	Application de la MNFC dans le domaine papetier.....	34
3.3.1	Addition dans la masse	34
3.3.1.1	Addition directe de la MNFC dans la pâte.....	35
3.3.1.2	Utilisation d'un agent de rétention.....	39
3.3.1.3	Modification de la MNFC et incorporation de charge	40
3.3.2	Addition de MNFC en surface du papier.....	42
3.3.2.1	Couchage de la MNFC pure.....	42
3.3.2.2	Couchage multicouches	44
3.3.2.3	Additif de couchage	45
3.4	Analyse de la structure.....	46
3.4.1	Microscopie à force atomique (AFM)	46
3.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	48
3.4.3	Microtomographie aux rayons X	50
3.4.4	Porosimétrie au mercure	52
3.5	Le lien entre la structure et les propriétés	53
Chapitre 4 - Matériels et méthodes		55
4.1	Plan expérimental	55
4.2	Matériaux utilisés.....	56

4.2.1	Pâte TMP	56
4.2.2	MNFC	57
4.2.3	Carboxymethylcellulose (CMC).....	58
4.3	Équipements et méthodes	58
4.3.1	La formette dynamique.....	58
4.3.2	Le MEB	59
4.3.3	La porosimétrie au mercure	59
4.3.4	La microtomographie à rayons X Synchrotron	60
4.3.5	La perméabilité à l'air.....	60
4.3.6	La perméabilité à la vapeur d'eau.....	60
4.3.7	La perméabilité aux liquides.....	61
4.3.8	La force de cohésion interne.....	62
4.3.9	La résistance à la traction	63
4.3.10	La résistance au déchirement.....	63
Chapitre 5 - Article scientifique 1		64
5.1	Avant propos.....	64
5.2	Résumé.....	64
5.3	Abstract	65
5.4	Introduction.....	65
5.5	Materials and Methods.....	66
5.5.1	Paper samples	66
5.5.2	Mercury Intrusion Porosimetry.....	67
5.5.3	X-ray Synchrotron microtomography.....	67
5.6	Results and discussion	68
5.6.1	Mercury porosimetry	68
5.6.2	3D X-ray Synchrotron microtomography.....	70
5.6.3	Improved MIP analysis.....	72
5.7	Conclusion	73
Chapitre 6 - Article scientifique 2		77
6.1	Avant-propos	77
6.2	Résumé.....	78

6.3	Abstract.....	78
6.4	Introduction.....	79
6.5	Materials and Methods.....	81
6.5.1	Thermo-mechanical pulp	81
6.5.2	Micro Nanofibrillated Cellulose	81
6.5.3	Papermaking	81
6.5.4	X-ray synchrotron microtomography	82
6.6	Results and discussion	82
6.6.1	3D images	82
6.6.2	Porosity profile within the sheet thickness	85
6.7	Conclusions.....	89
6.8	Acknowledgements.....	90
6.9	Literature.....	90
Chapitre 7 - Article scientifique 3		92
7.1	Avant propos.....	92
7.2	Résumé.....	93
7.3	Abstract.....	94
7.4	Introduction.....	95
7.5	Experimental	96
7.5.1	Thermomechanical pulp	96
7.5.2	Micro NanoFibrillated Cellulose	96
7.5.3	Papermaking	97
7.5.4	Structure characterization	98
7.5.5	Properties characterization.....	98
7.6	Results and discussion	99
7.6.1	Paper structure - Overall paper structure evaluation	99
7.6.2	Paper structure - Layers structure evaluation	105
7.6.3	Paper properties	108
7.6.3.1	Barrier Properties	108
7.6.3.2	Mechanical properties	112
7.7	Conclusion	114
7.8	References.....	115

7.9	Appendix.....	118
Chapitre 8 - Travaux non publiés.....		120
8.1	Caractérisation de la structure par porosimétrie au mercure et MEB.....	120
8.1.1	Analyse de structure par porosimétrie au mercure	120
8.1.2	Analyse MEB de la structure.....	127
8.2	Comparaison entre l'ajout dans la masse et la structuration en z	132
8.2.1	Analyse de la structure.....	133
8.2.2	Analyse des propriétés du papier.....	136
8.3	Effet de la CMC sur la structure et les propriétés du papier.....	141
8.3.1	Analyse de la structure.....	142
8.3.1.1	Film 100% MNFC.....	142
8.3.1.2	Papier structuré par la MNFC	144
8.3.2	Analyse des propriétés.....	151
8.3.2.1	Film 100% L-MNFC.....	151
8.3.2.2	Papier structuré par la L-MNFC	153
8.3.2.3	Papier structuré par la H-MNFC	156
Chapitre 9 - Conclusions.....		160
Bibliographie.....		165

Liste des Figures

Figure 1-1	Produits fabriqués par l'industrie des pâtes et papiers du Québec en 1999.....	2
Figure 1-2	Demande mondiale de papier journal	3
Figure 1-3	Demande mondiale de papier	4
Figure 1-4	Les capacités barrière à la vapeur d'eau associées aux diverses applications	6
Figure 1-5	OTR et WVTR des principaux polymères utilisés comme barrière	7
Figure 2-1	Structure chimique de la cellulose	10
Figure 2-2	Arrangement des molécules de cellulose.....	11
Figure 2-3	(a) Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire de fibres lignocellulosiques (b) Organisation de la structure de la fibre.....	11
Figure 2-4	Photo d'un gel de MFC.....	13
Figure 2-5	Schéma d'un homogénéisateur	14
Figure 2-6	Schéma d'un microfluidiseur.....	15
Figure 2-7	Schéma d'un broyeur	16
Figure 2-8	Images de microscopie électronique à transmission de la NCC de différentes sources. (a) tuniciers (b) ramie (c) sisal	20
Figure 3-1	Augmentation de la longueur de chemin de diffusion avec l'utilisation de nanocharges.....	29
Figure 3-2	Différentes stratégies d'addition de la MNFC dans la masse du papier.....	35
Figure 3-3	Stratégies d'addition de MNFC à la surface du papier	42
Figure 3-4	Schéma du principe de l'AFM.....	47
Figure 3-5	Images MEB de films de MNFC à deux grossissements différents (x 500 à gauche, x 10000 à droite).....	49
Figure 3-6	Images MEB du papier de base (à gauche) et couché par la MNFC (à droite).....	49
Figure 3-7	Schéma descriptif de l'équipement expérimental	50
Figure 3-8	Différentes étapes de l'acquisition et de la reconstruction d'images tomographiques	51
Figure 3-9	La distribution des tailles des pores pour un papier couché par la NFC et l'argile.....	53
Figure 4-1	Schéma du plan expérimental adopté	56

Figure 4-2	Répartition des fibres par Bauer McNett	57
Figure 4-3	Photo d'un pénétromètre contenant l'échantillon	60
Figure 4-4	Préparation de la pile de papier pour la mesure de la perméabilité	61
Figure 4-5	Dispositif expérimental de la mesure de la perméabilité aux liquides	62
Figure 4-6	Mesure de la force interne de cohésion	63
Figure 5-1	Cumulative (a) and differential (b) pore volume of the paper samples.....	68
Figure 5-2	3D visualization of the studied samples: (a) 100% TMP sheet, (b) 100% MNFC film, (c) Z-structured paper surface and (d) z- structured paper thickness section.....	71
Figure 5-3	Porosity profile among the normalized thickness of the papers	72
Figure 6-1	100% TMP sheet images: (a) 3D view (sample in the image size: $1\,158 \times 1\,197\ \mu\text{m}^2$), (b) internal paper structure (slice in the middle of the paper thickness).	83
Figure 6-2	100% MNFC film images: (a) 3D view (sample in the image size: $1\,310 \times 1\,002\ \mu\text{m}^2$), (b) internal film structure (slice in the middle of the film thickness). The rings in the image are image capture artefacts.	83
Figure 6-3	3D images of z-structured paper, 20 g.m-2 MNFC layer in the top position (a) 3D view (sample in the image size: $1\,306 \times 1\,025$ μm^2), (b) top side view of the z-structured paper.....	84
Figure 6-4	3D images of z-structured paper, 20 g.m-2 MNFC layer in the middle position ($1\,255 \times 1\,072\ \mu\text{m}^2$) (a) sample 3D view (scale: $150\ \mu\text{m}$), (b) top side view of the z-structured paper	84
Figure 6-5	Images of the paper section, (a) 100 % TMP sheet, (b) 100% MNFC film, (c) 20 g.m ⁻² MNFC layer in the top position, (d) 20 g.m ⁻² MNFC layer in the middle position.	85
Figure 6-6	Porosity profiles among the normalized thickness of the TMP and MNFC references.	86
Figure 6-7	Porosity profiles among the normalized thickness of the z- structured paper top position.....	86
Figure 6-8	Porosity profiles among the normalized thickness of the z- structured paper middle position.....	87
Figure 6-9	MNFC layer porosity profile (MNFC zone) – top MNFC addition on left (a) and middle MNFC addition on right (b)	88
Figure 6-10	MNFC layer minimum porosity variation as a function of the MNFC layer basis weight	89

Figure 7-1: Global paper porosity (a), paper specific surface (b) and mean pore diameter (c) against MNFC layer grammage.....	102
Figure 7-2 Schematic presentation of the z-structured paper structure	104
Figure 7-3 Paper anisotropy measurement at different positions in the z-structured paper thickness MNFC layer in the middle position: (a) L-MNFC layer, (b) H-MNFC layer, (c) and (d) TMP layer.....	107
Figure 7-4 Isotropy factor variation through the z-structured paper thickness, 6 g.m ⁻² MNFC:(a) layer on the top position (b) layer in the middle position.....	108
Figure 7-5 (a) Air permeability against the MNFC layer weight, (b) Liquid permeability against the MNFC layer weight	110
Figure 7-6 Air permeability against the mean pore diameter	110
Figure 7-7 Water Vapour Transmission Rate (WVTR) against the MNFC layer weight.....	110
Figure 7-8 The internal bond strength of the z-structured paper as a function of the MNFC layer basis weight (a): machine direction, (b): cross direction	112
Figure 7-9 Tensile index of the z-structured paper against the MNFC layer basis weight (a): machine direction, (b): cross direction	113
Figure 7-10 Elastic modulus of z-structured paper against the MNFC layer basis weight (a): machine direction, (b): cross direction	114
Figure 8-1 Volume cumulatif (a) et volume différentiel (b) des pores pour les références 100% TMP et 100% L-MNFC	120
Figure 8-2 Volume cumulatif des pores des papiers structures par L-MNFC, (a) la couche de L-MNFC on position top (b) la couche de L-MNFC en position middle.....	121
Figure 8-3 Volume différentiel des pores pour les papiers structurés par la L-MNFC en position Top	122
Figure 8-4 Volume différentiel des pores pour les papiers structure par la L-MNFC en position middle.....	122
Figure 8-5 Volume cumulatif des pores des papiers structures par H-MNFC, (a) la couche de H-MNFC on position top (b) la couche de H-MNFC en position middle.....	124
Figure 8-6 Volume différentiel des pores pour les papiers structurés par la H-MNFC en position Top	125
Figure 8-7 Volume différentiel des pores pour les papiers structure par la H-MNFC en position middle.....	126
Figure 8-8 Images MEB d'un papier 100% TMP agrandissement x250, (a) face supérieure, (b) face toile.....	127

Figure 8-9	Images MEB d'un film 100% L-MNFC agrandissement x250, (a) face supérieure, (b) face toile	128
Figure 8-10	Images MEB de la section (a) d'un papier 100% TMP, (b) d'un film 100% L-MNFC.....	128
Figure 8-11	Images MEB de la face supérieure d'un papier structuré par addition de 6 g.m ⁻² de L-MNFC (a) position Top, (b) position Middle	129
Figure 8-12	Images MEB de la face supérieure d'un papier structuré par addition de 6 g.m ⁻² de H-MNFC, (a) position Top, (b) position Middle	129
Figure 8-13	Image MEB (a) et Analyse EDX (b, c) de la section d'un papier structuré par addition de 6 g.m ⁻² de L-MNFC en position Top	130
Figure 8-14	Image MEB (a) et Analyse EDX (b, c) de la section d'un papier structuré par addition de 6 g.m ⁻² de L-MNFC en position Middle	130
Figure 8-15	Image MEB (a) et Analyse EDX (b, c) de la section d'un papier structuré par addition de 6 g.m ⁻² de H-MNFC en position Top	131
Figure 8-16	Image MEB (a) et Analyse EDX (b, c) de la section d'un papier structuré par addition de 6 g.m ⁻² de H-MNFC en position Middle	131
Figure 8-17	Volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores en fonction du diamètre pour l'addition en surface.....	133
Figure 8-18	Volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores en fonction du diamètre pour l'addition au milieu de l'épaisseur.....	134
Figure 8-19	Volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores en fonction du diamètre pour l'addition dans la masse.....	134
Figure 8-20	Comparaison du volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores en fonction de la méthode d'addition.....	135
Figure 8-21	Variation de la densité du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté.....	137
Figure 8-22	Variation de la perméabilité à l'air du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté	137
Figure 8-23	Variation de l'indice de traction du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté	139
Figure 8-24	Variation du module élastique spécifique du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté	140
Figure 8-25	Variation de l'indice de déchirure du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté	141

Figure 8-26	Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores d'un film 100% L-MNFC	143
Figure 8-27	Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores d'un papier structuré par la L-MNFC en position Top.....	144
Figure 8-28	Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores d'un papier structuré par la L-MNFC en position Middle	146
Figure 8-29	Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores d'un papier structuré par la H-MNFC en position Top.....	148
Figure 8-30	Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores d'un papier structuré par la H-MNFC en position Middle	149
Figure 8-31	Variation de la perméabilité à l'air d'un film 100% L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	151
Figure 8-32	Variation de la cohésion interne d'un film 100% L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	152
Figure 8-33	Variation de l'indice de traction (a) et du module élastique spécifique (b) d'un film 100% L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté.....	152
Figure 8-34	Variation de la perméabilité à l'air des papiers structurés par la L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	153
Figure 8-35	Variation de la cohésion interne des papiers structurés par la L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	154
Figure 8-36	Variation de l'indice de traction des papiers structurés par la L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	155
Figure 8-37	Variation du module élastique des papiers structurés par la L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	156
Figure 8-38	Variation de la perméabilité à l'air des papiers structurés par la H-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	157
Figure 8-39	Variation de la cohésion interne des papiers structurés par la H-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	157
Figure 8-40	Variation de l'indice de traction des papiers structurés par la H-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	158
Figure 8-41	Variation du module élastique des papiers structurés par la H-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté	158

Liste des Tableaux

Tableau 3-1	Propriétés mécaniques des films de MNFC.....	27
Tableau 3-2	Variation de WVTR en fonction du temps d'acétylation	31
Table 5-1	Porosity, specific surface, and mean pore diameter calculated from MIP curves	70
Table 5-2	Porosity, specific surface, and mean pore diameter calculated from the 3D images.....	72
Table 5-3	Surface and bulk porosity, specific surface, and mean pore diameter calculated from MIP curves	73
Table 7-1	Porosity, specific surface and mean pore diameter of the z- structured paper, MNFC layer on top position.....	103
Table 7-2	Porosity, specific surface and mean pore diameter of the z- structured paper, MNFC layer in middle position	104
Table 7-3	Measured and calculated global paper porosity using the law of mixtures.....	104
Table 7-4	Porosity and specific surface of EACH LAYER in the z- structured paper, MNFC layer in top position	105
Table 7-5	Porosity and specific surface of EACH LAYER in the z- structured paper, MNFC layer in middle position	106
Table 7-6	Mechanical and barrier properties of the z-structured paper, MNFC layer on TOP position.....	118
Table 7-7	Mechanical and barrier properties of the z-structured paper, MNFC layer in MIDDLE position.....	119
Tableau 8-1	Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores pour les papiers structurés par la L-MNFC.....	123
Tableau 8-2	Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores pour les papiers structurés par la H-MNFC	126
Tableau 8-3	Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores en fonction de la méthode d'ajout.....	136
Tableau 8-4	Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des films 100% L-MNFC pour différents pourcentages de CMC.....	143
Tableau 8-5	Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des papiers structurés par la L-MNFC en position Top pour différents pourcentages de CMC.....	145
Tableau 8-6	Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des papiers structurés par la L-MNFC en position Middle pour différents pourcentages de CMC.....	147

Tableau 8-7 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des papiers structurés par la H-MNFC en position Top pour différents pourcentages de CMC.....	148
Tableau 8-8 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des papiers structurés par la H-MNFC en position Middle pour différents pourcentages de CMC.....	149

Liste des Équations

$I_n(x, y) = I_0 e^{-(\int \mu(x, y, z) dz)}$	Équation 3-1 51
$\Phi = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p}$	Équation 3-2 52
$\frac{dV(t)}{dt} = -\frac{kA\delta P}{\eta l}$	Équation 4-1 62
$I_D = \frac{\text{Résultat} \times 9.8067}{\text{grammage}}$	Équation 4-2 Erreur ! Signet non défini. 3
$S_v = 4 \sum_i \left(\frac{d\varepsilon}{\Phi}\right)_i$	Equation 5-2 67
$\Phi = \frac{4\varepsilon}{S_v}$	Equation 5-3 68

Liste des Abréviations

AC	amidon cationique
BC	nanocellulose bactérienne
C-PAM	polyacrylamide
CMC	carboxyméthylcellulose
CSF	Canadian Standard Freeness
DP	degré de polymérisation
DSF	formette dynamique/ dynamic sheet former
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
EVOH	Éthylène-vinyle alcool
H-MNFC	micro-nano-cellulose hautement fibrillée
HR	humidité relative
IT	indice de traction
L-MNFC	micro-nano-cellulose faiblement fibrillée
MAP	Modified Atmosphere Packaging
MEB	microscopie électronique à balayage
MFC	cellulose microfibrillée
MIP	Mercury intrusion porosimetry/ porosité à l'intrusion au mercure
MNFC	micro-nano-cellulose fibrillée
NCC	nanocellulose cristalline
NFC	nanocellulose fibrillée
OTR	oxygen transmission rate
PE	polyéthylène
PET	polyéthylène téréphtalate
PO	perméabilité à l'oxygène
PP	polypropylène
RISI	Resource Information Systems Inc
S μ T	Synchrotron microtomography
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridène-1-oxyle

tma	tonne métrique anhydre
TMP	pâte thermomécanique
TMR	Transparency Market Research
UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
WVP	Water vapor permeability
WVTR	Water vapor transmission rate

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte de l'étude

L'Amérique du Nord regroupe environ 15% des forêts mondiales dont 7,7% pour le Canada [1]. Grâce à ses ressources naturelles disponibles, l'industrie forestière canadienne est devenue la plus grande exportatrice de produits forestiers au monde. En 2013, le chiffre d'affaires était estimé à plus de 19,8 milliards de dollars. Plus du tiers de la production (36%) est vendu au Canada alors que près de 64% des produits forestiers étaient exportés [2].

Le Canada est le quatrième plus grand producteur de pâtes et papiers au monde après les États-Unis, le Japon et la Chine. Le Canada détient 5% du marché mondial, soit 17,1 millions de tonnes métriques de pâtes, papiers et cartons en 2013. De nombreux types de papiers sont fabriqués au Canada dont le papier journal, les papiers d'impression et d'écriture, les papiers d'emballages alimentaires, les papiers d'emballage industriels et commerciaux, les papiers sanitaires, les cartons, les papiers spéciaux ainsi que la pâte commerciale. Le Canada est le plus grand producteur mondial de papier journal avec plus de 4 millions de tonnes métriques de papier soit 12 % du marché mondial selon les données de 2013 [3] dont plus de 2 millions de tonnes sont produites au Québec [4].

Le Canada est aussi le premier producteur-exportateur au monde de pâte de bois servant à la fabrication de différents types de papiers. Près de 17 millions de tonnes de pâte de bois ont été produites en 2015 [5]. Cette industrie est l'un des piliers de l'économie québécoise avec un chiffre d'affaires estimé à 7,9 milliards de dollars en 2012 [6]. La capacité de production annuelle totalise 10,5 millions de Tonnes Métriques Anhydres (TMA) dont 1,4 million de TMA pour les papiers et cartons d'emballage [6].

En 2008, la production québécoise de pâte thermomécanique (TMP) était de 3,9 millions de tonnes métriques. Elle représentait la moitié de la production totale en pâte du Québec [6]. Comme le montre la Figure 1-1 [7], la TMP est principalement destinée à la fabrication du papier journal, soit 40,2% de la production totale du Québec en

produits papetiers. Elle est aussi destinée à la fabrication des papiers spéciaux utilisés pour l'impression des encarts publicitaires, soit 14,5% [7].

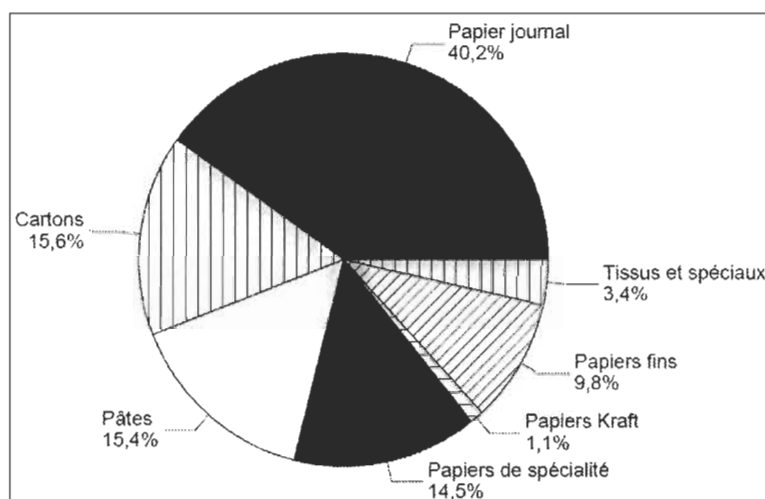


Figure 1-1 Produits fabriqués par l'industrie des pâtes et papiers du Québec en 1999

En 2009, l'industrie papetière québécoise a été touchée par la crise économique. Ceci s'est traduit par une baisse de la demande de papier journal d'environ 30% [8]. Ce qui, par conséquent, a affecté la production de TMP. Plusieurs usines ont été obligées de cesser définitivement leurs activités au Québec engendrant des milliers de pertes d'emplois [8, 9].

Pour faire face à la crise, le Québec et le Canada ne cessent d'investir dans la recherche et le développement de nouveaux produits dans le secteur des pâtes et papiers en favorisant la création de réseaux et de partenariats entre les industriels et les universités. C'est le cas du réseau ArboraNano qui s'intéresse aux nanoproduits (Matériaux dont une des dimensions est inférieure à 100 nm) qu'il est possible de développer à partir de la ressource bois de la forêt canadienne. Ce réseau permet la création de nouvelles opportunités d'emploi grâce à l'utilisation des ressources forestières canadiennes pour la fabrication de nouveaux produits à valeur ajoutée et de performances supérieures.

Le réseau ArboraNano regroupe des chercheurs œuvrant dans la recherche et le développement de produits dérivés de la nanocellulose, un matériau renouvelable d'origine végétale. Les propriétés de la nanocellulose et de ses diverses formes, soit principalement nanocellulose cristalline (NCC) et nanocellulose fibrillée (NFC), la rendent particulièrement adaptée à la fabrication de biocomposites, de bioplastiques et

de nouvelles gammes de papier. Les travaux de recherche au sein du réseau ArboraNano utilisent des approches de nanotechnologie pour le développement de nouveaux produits forestiers à haute performance et l'accroissement substantiel des performances des produits de papier et de construction traditionnels [10].

1.2 Contexte économique

La capacité de production de papier journal au Québec a été continuellement réduite au cours de la dernière décennie pour l'adapter au contexte d'un marché en déclin. Cette capacité de production est passée de 4,4 millions de tonnes métriques en 2000 à environ 2,2 millions de tonnes métriques en 2015 [11].

Malgré cette situation, le Québec demeure l'un des principaux producteurs de papier journal à l'échelle mondiale et a même augmenté sa part en pourcentage de la production nord-américaine. La part de la production canadienne et nord-américaine détenue par le Québec en 2004 se situait respectivement à 43% et 26% alors qu'en 2012, elle a augmenté à 56% et 33% respectivement [6].

La demande de papier journal dans le monde entier connaît une baisse depuis 2000, comme présentée à la Figure 1-2 [12]. Cette baisse est très rapide dans les régions développées et elle atteint 65% en Amérique du Nord [3]. La demande demeurerait malgré tout en croissance dans les régions émergentes (Chine, Inde), évoluant de 11,4 millions de tonnes en 2000 à 15,6 millions de tonnes en 2010 [12].

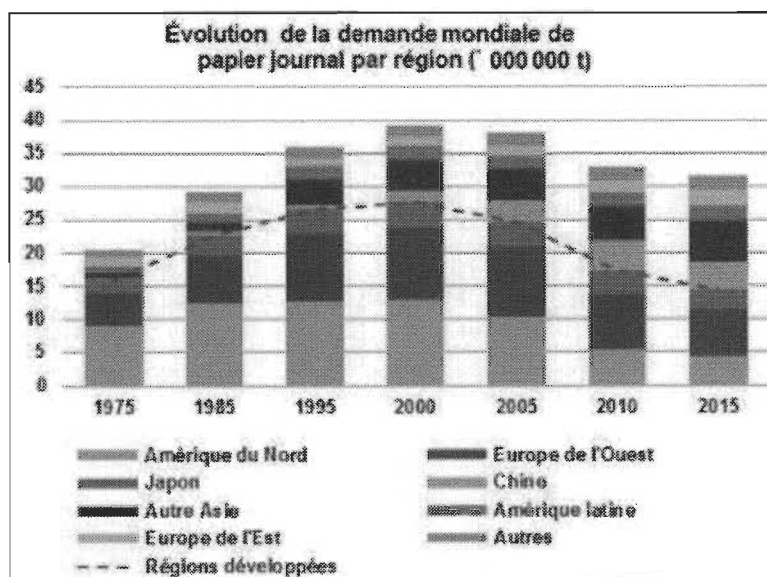


Figure 1-2 Demande mondiale de papier journal

Selon les prévisions de Resource Information Systems Inc. (RISI) en novembre 2011, la consommation dans ces régions émergentes aurait atteint 17,1 millions de tonnes en 2015, pour une croissance moyenne de 2% par an. Il y a toutefois quelques signes inquiétants qui se manifestent. RISI, dans ses prévisions de juillet 2011, prévoyait une demande de 18,5 millions de tonnes en 2015. Ils ont revu leurs prévisions à la baisse en novembre car la demande en Chine, de façon inattendue, a chuté de 10% en 2011. Les prévisions établies en juillet 2011 pour la Chine étaient de 5,3 millions de tonnes en 2015. Elles ont été révisées à 4,1 millions de tonnes en novembre 2011, ce qui a conduit à une croissance de demande négative pour ce pays entre 2010-2015 [12].

Pour faire face à cette demande en décroissance, l'industrie doit cibler d'autres marchés qui connaissent une forte croissance de demande à savoir les papiers emballage. Un récent rapport du Transparency Market Research (TMR) traitant du marché de papier d'emballage annonce un taux de croissance annuel de 4,4% entre 2013 et 2019 pour atteindre une valeur de 344 milliards de US dollars en 2019 [13]. Les prévisions de cette augmentation sont illustrées à la Figure 1-3 [14]. Cette augmentation de demande du papier emballage sera soutenue par l'augmentation de la demande dans les marchés de l'utilisation finale (dernière étape de transformation du papier d'emballage, au niveau du consommateur) et par la pénétration des papiers d'emballage dans de nouvelles applications. La croissance future devrait essentiellement provenir de l'industrie agro-alimentaire et de la demande croissante de papiers et cartons d'emballage dans les économies en développement.

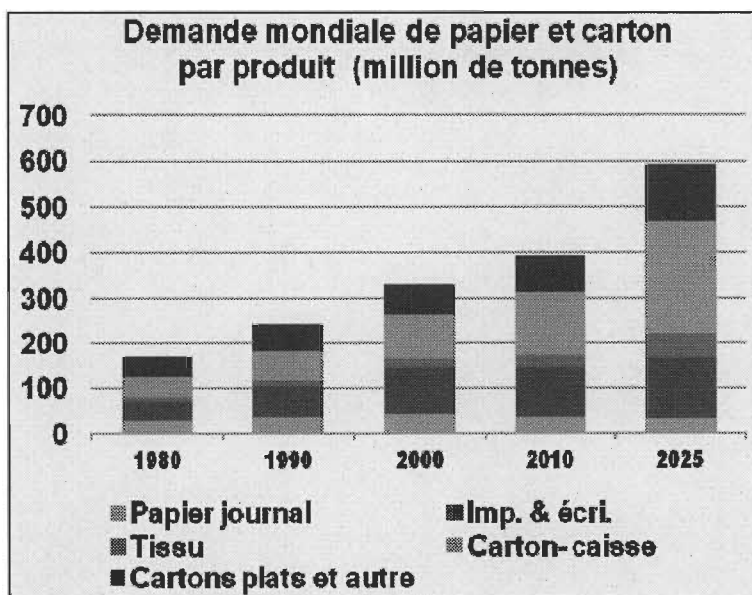


Figure 1-3 Demande mondiale de papier

La majorité des entreprises papetières internationales ne cessent d'innover pour être plus compétitives sur le marché et faire face aux autres matériaux tels que les polymères. Les papiers d'emballage sont remplacés par des films de polymères avec des propriétés améliorées dans les applications classiques. Cependant, les emballages pour les aliments préparés ou à emporter et les sacs d'expédition représentent des zones à fort potentiel de croissance pour les emballages en papier. De plus, la demande croissante des marchés d'utilisation finale et la pénétration dans de nouvelles applications ont également abouti à des progrès technologiques importants dans les étapes de la transformation et la fabrication de matériaux d'emballage en papier.

1.3 Propriétés de l'emballage alimentaire

L'emballage est en pleine évolution, et ce, à tous les niveaux : conception, fonction, méthodes de fabrication, processus de sélection, matériaux, technologies et impacts environnementaux.

Un emballage est souvent formé de multiples composantes de formes, de fonctions et de matériaux différents afin de répondre à des besoins complémentaires pour un produit déterminé. Plus particulièrement, l'emballage alimentaire est essentiel à la préservation de la qualité des aliments (produits sensibles et périssables), et à la réduction des agents de conservation. L'emballage ne doit pas présenter un risque pour la santé humaine et doit être compatible avec la nature du produit, sa forme physique, sa protection et sa dégradation causée par différentes sources biologiques ou chimiques [15]. D'où l'appellation d'emballage barrière pour tout emballage capable de limiter ou de ralentir le transfert d'un gaz ou d'un liquide entre le produit et l'environnement extérieur. Selon l'utilisation, plusieurs sortes de barrières sont distinguées :

- barrière aux liquides (eau, solvants...),
- barrière aux graisses,
- barrière aux gaz (oxygène, vapeur d'eau, air...).

En raison des diverses utilisations, les exigences qui doivent être respectées sont spécifiques à chaque type de produit. Il est par conséquent essentiel de classer les

emballages selon le type de contact avec les produits. Ainsi, on distingue dans l'industrie d'emballage alimentaire plusieurs sortes de produits à savoir :

- L'emballage primaire. C'est le principal emballage qui abrite le produit et le préserve. Cet emballage doit être compatible avec le produit et le protéger de tout contaminant extérieur pouvant causer une éventuelle dégradation non souhaitée. Cet emballage possède toutes les propriétés barrières nécessaires.
- L'emballage secondaire est utilisé pour protéger ou pour faciliter l'utilisation du produit. Il peut aussi regrouper plusieurs emballages primaires en une seule unité au niveau de la vente (utilisation finale). Il est souvent en carton. Les cartons changent de propriétés physiques en fonction de l'environnement externe comme l'humidité. Ainsi, pour certaines utilisations, les cartons doivent être cirés afin de résister aux modifications de l'humidité ou à la présence de graisse. Un tel traitement les rend néanmoins non recyclables au Canada [15, 16].

Les propriétés barrières d'un matériau sont caractérisées par deux grandeurs caractéristiques qui sont le coefficient de diffusion et la solubilité. Ainsi, la perméabilité d'un matériau correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide de référence sous l'effet d'un gradient de pression. Selon les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau Water Vapor Transmission Rate (WVTR) un matériau peut être considéré comme matériau barrière ou non. La Figure 1-4 [16] montre les valeurs usuelles pour qu'un matériau puisse être utilisé dans un emballage alimentaire.

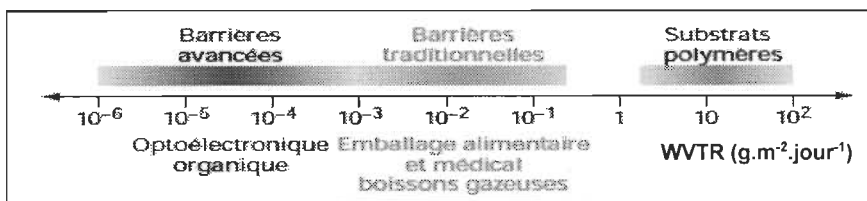


Figure 1-4 Les capacités barrière à la vapeur d'eau associées aux diverses applications

La « perméabilité » est fréquemment normalisée par rapport à la surface. La pression partielle du gaz, l'hygrométrie ou humidité relative (HR) et la température influencent la perméabilité.

Dans l'industrie alimentaire plusieurs polymères, comme le polyvinyle alcool polyéthylène (EVOH) ou le polychlorure de vinylidène (PVDC), sont utilisés comme

barrières à la vapeur d'eau et/ou à l'oxygène. Ces polymères sont souvent associés à d'autres polymères de grande consommation tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le polyéthylène téréphtalate (PET) dans des structures multicouches. Les polymères barrières sont à l'état semi-cristallin. La phase cristalline peut être considérée comme imperméable. Des propriétés barrières intéressantes sont obtenues lorsque la structure perméable (amorphe) possède une densité cohésive importante liée à sa nature chimique et une faible fraction de volume libre [16].

La Figure 1-5 [16] indique les valeurs de WVTR et du taux de transmission d'oxygène (OTR: Oxygen Transmission Rate) des principaux polymères utilisés dans la conception d'emballages barrière à l'eau et à l'oxygène.

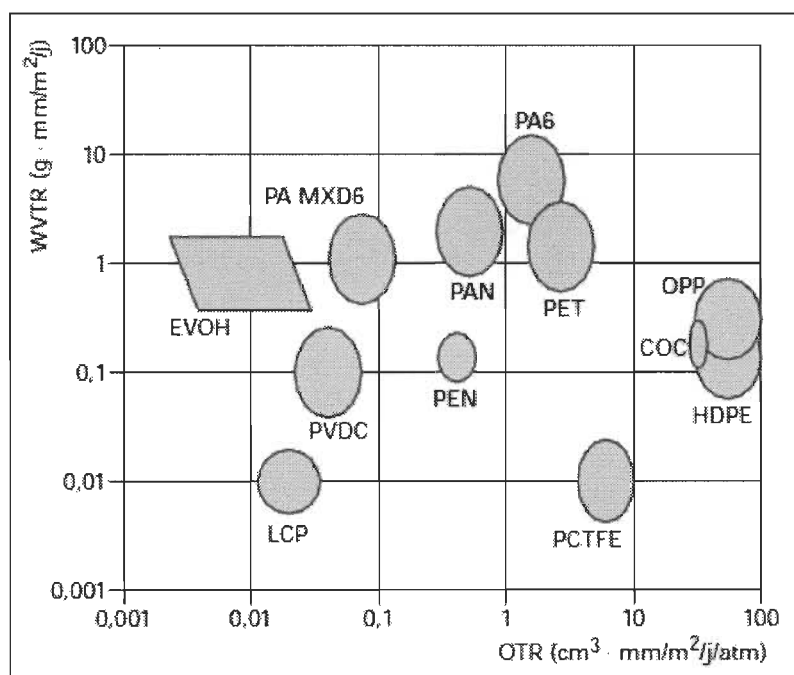


Figure 1-5 OTR et WVTR des principaux polymères utilisés comme barrière

Des nouveaux types d'emballages alimentaires dits emballages à atmosphère modifiée (MAP : Modified Atmosphere Packaging) ont été créés. Les MAP sont la première forme d'emballage à apporter une nouvelle sécurité au stockage et à la distribution des produits alimentaires. Ils permettent de préserver l'oxydation alimentaire par leur caractéristique d'OTR entre 10-20 ml.m⁻².jour⁻¹.

1.4 Définition et objectif du projet de thèse

Pour compenser la baisse de la demande du papier journal, l'industrie papetière doit trouver d'autres alternatives pour utiliser la TMP dans le papier emballage. Ainsi le projet de recherche Arboranano au sein de l'UQTR vise à créer de nouveaux produits à base de TMP.

L'objectif général du projet UQTR dans le réseau Arboranano est de combiner de la pâte thermomécanique TMP avec de la Micro-Nano-Cellulose Fibrillée (MNFC) pour développer de nouvelles propriétés et de nouveaux produits d'emballage. Dans l'approche industrielle du projet, des catégories fonctionnalisées de papier de pâte TMP et de carton sont ciblées et par la suite fabriquées à l'aide de la structuration par la MNFC en présence des nanopigments.

L'objectif du projet de thèse est de développer des connaissances sur l'effet de l'inclusion de la MNFC dans la structure de feuilles de papier de pâte TMP, plus spécifiquement de comprendre comment l'inclusion de MNFC dans l'épaisseur (en direction z) d'un papier peut modifier à la fois les propriétés barrières et mécaniques de papiers d'emballage à base de TMP.

Pour ce faire, nous proposons d'introduire la MNFC avec différents positionnements dans l'épaisseur de la feuille de manière à en maximiser la rétention. Le but est d'obtenir des produits avec des propriétés macroscopiques mécaniques et barrières supérieures aux produits existants sur le marché en réduisant ou en supprimant l'utilisation des produits dérivé du pétrole, donc d'origines fossile, et/ou de la pâte chimique.

Ainsi, les travaux menés au cours de notre doctorat avaient pour objectif de comprendre les changements structuraux d'un réseau multicouches de fibres; à savoir une feuille de TMP lorsque des nanomatériaux tels que la MNFC et des pigments, nano structurés ou non, y sont intégrés. Le lien entre la structure et les propriétés macroscopiques observées est plus spécifiquement étudié. Cette compréhension permettra de concevoir et de réaliser des structures avec des propriétés mécaniques et barrières contrôlées.

La structuration en z du papier est contrôlée par la réalisation de stratifiés, *c.-à-d.* de structures multicouches, sur une formette dynamique (DSF). Par exemple, une première couche de fibres pourra comprendre des fibres TMP alors qu'une seconde couche pourra comprendre un mélange de MNFC et de pigments. Plusieurs configurations multicouches seront analysées.

La thèse est structurée en cinq parties réparties sur neuf chapitres. La première partie vise à situer la présente étude dans ses contextes notamment économique ainsi que l'objectif général du travail (chapitre 1).

Dans une deuxième partie, l'emphasis est mise sur les méthodes de production de la micro-nano-cellulose fibrillée (MNFC) de même que les prétraitements utilisés pour contrôler la consommation énergétique des diverses méthodes (chapitre 2). De plus, cette partie intègre une revue des propriétés de la MNFC pure lorsqu'elle est utilisée dans le domaine papetier. Une synthèse des techniques de caractérisation de la structure des films de MNFC et du papier utilisées dans nos travaux en fait également partie (chapitre 3).

Le plan expérimental adopté, les méthodes et matériaux utilisés constituent la troisième partie (chapitre 4).

La quatrième partie présente les résultats et les contributions de notre recherche. Elle est subdivisée en deux sous-parties : les résultats publiés ou en cours de publication (chapitre 5, 6 et 7) et les résultats non publiés (chapitre 8).

Enfin la dernière partie résume les principaux résultats et présente les perspectives des travaux futures (chapitre 9).

Chapitre 2 - L'origine de la MNFC

2.1 La cellulose

La cellulose est le polymère renouvelable le plus abondant produit sur terre avec une production annuelle estimée à $7,5 \times 10^{10}$ tonnes [17-19]. Sa molécule native est une chaîne de polysaccharides composée d'unités de glucose liées par des liaisons 1-4 β . L'unité de répétition du polymère est le dimère cellobiose qui est formé par deux unités glucose comme illustré à la Figure 2-1 [18]. Le degré de polymérisation (DP) est déterminé par le nombre d'unités d'anhydroglucose. Une unité d'anhydroglucose est une molécule de glucose déshydratée lors de la polymérisation. Nehls *et al.* [20] ont montré que 30 unités d'anhydroglucoses permettent de donner au polymère la structure et les propriétés de la cellulose mais le DP peut atteindre jusqu'à 20 000 unités [18].

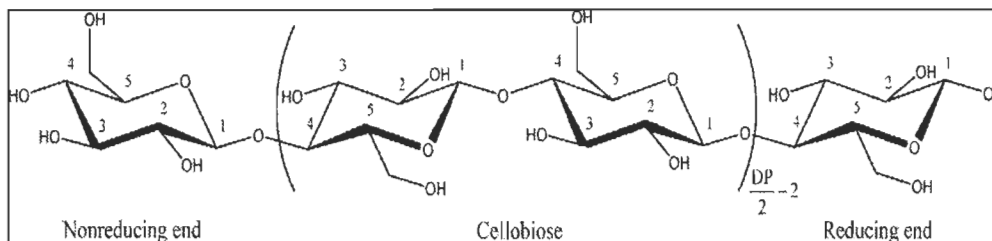


Figure 2-1 Structure chimique de la cellulose

Durant la biosynthèse, la formation en parallèle de plusieurs chaînes ne mène pas à une liaison covalente entre elles. Les chaînes de cellulose sont agrégées en microfibrilles de rapport d'aspect très développé (rapport longueur sur section). Ces fibrilles, de section variant de 2 à 20 nm et de quelques microns de longueur, sont constituées de zones ordonnées ou zones cristallines et de zones moins ordonnées ou zones amorphes. Le phénomène d'agrégation s'opère par des liaisons de type Van der Waals et des liaisons hydrogène inter et intramoléculaire comme illustré à la Figure 2-2 [21] [18, 22].

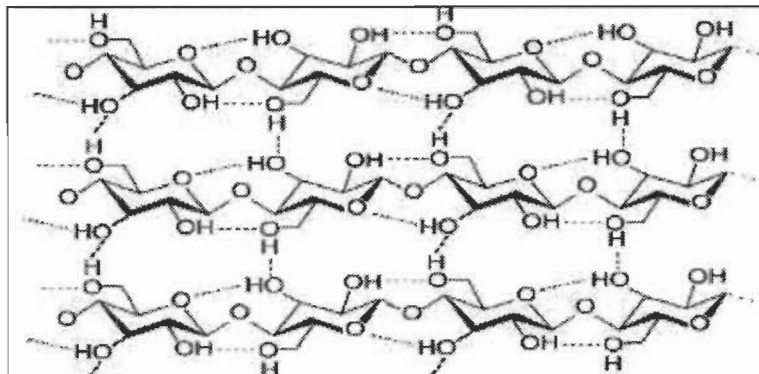


Figure 2-2 Arrangement des molécules de cellulose

Les microfibrilles de cellulose s'assemblent pour former des sortes de fils qui s'entrelacent les uns aux autres en structure de câble torsadé. Ces « câbles » ou microfibrilles s'assemblent pour former les fibres lignocellulosiques comme illustré à la Figure 2-3 [23].

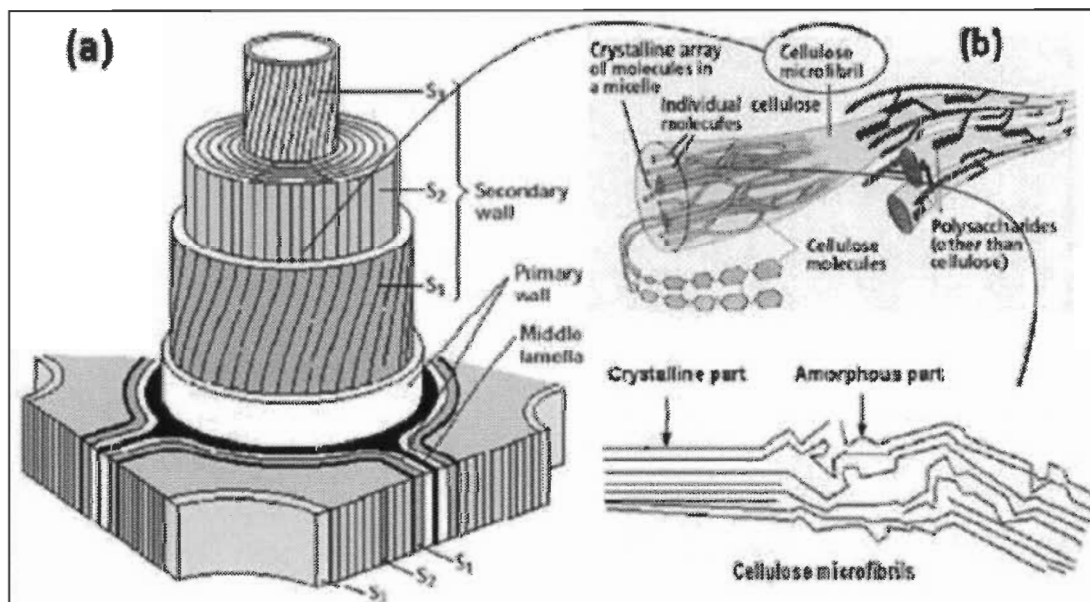


Figure 2-3 (a) Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire de fibres lignocellulosiques (b) Organisation de la structure de la fibre

La paroi cellulaire du bois est constituée de plusieurs couches de microfibrilles de cellulose scellées dans une matrice amorphe d'hémicelluloses et de lignine. La paroi peut être divisée en lamelle intercellulaire, paroi primaire, paroi secondaire et la couche verruqueuse. Chaque couche diffère de l'autre en structure et en composition chimique [23]. La lamelle intercellulaire, constituée de lignine, permet de lier les cellules entre elles. La paroi primaire contient une grande quantité de lignine et

d'hémicelluloses. Elle contient également des pectines, des protéines et de la cellulose. La paroi secondaire est essentiellement constituée de microfibrilles de cellulose alignées parallèlement entre elles et disposées en hélice. Elle est divisée en trois couches S1, S2, S3. En outre, l'angle des microfibrilles du réseau fibrillaire varie entre les sous-couches. La couche verruqueuse est située dans la surface intérieure de la paroi cellulaire des bois de résineux et dans certains bois de feuillus, et sa composition chimique n'est pas encore parfaitement définie. Elle comprend essentiellement de la lignine.

2.1.1 La nanocellulose

En 1950, Ranby et Ribi [24] ont rapporté pour la première fois que des suspensions colloïdales de cellulose peuvent être obtenues par une dégradation contrôlée des fibres de cellulose par l'acide sulfurique. Ce travail a été inspiré par les études de Nickerson et Harble qui ont observé que la dégradation des fibres de cellulose dans une solution acide atteint une limite après un certain temps de traitement [18].

En 1983, Turbak *et al.* [25] ont utilisé le terme cellulose microfibrillée (MFC) pour décrire un matériau de type gel (Figure 2-4 [26]) produit en passant une pâte de bois dans un homogénéisateur de lait à des températures et des pressions élevées. La MFC se compose de fibrilles et de microfibrilles interconnectées de largeur de 10 à 100 nm. La solution était très visqueuse même à de faibles concentrations de 2%. Une fois séchée, ces suspensions donnent un film transparent. Les principaux inconvénients de la procédure étaient l'instabilité du processus due au colmatage de l'équipement et le coût élevé de la matière à cause de la forte consommation d'énergie de l'homogénéisateur. Ces inconvénients ont freiné le développement de ce matériau malgré le potentiel qu'il avait montré pour plusieurs applications [22].

Au début du 21^{ème} siècle, comme les connaissances sur la nanoscience et les procédés d'obtention des nanomatériaux se sont améliorées, l'intérêt pour la MFC s'est accru considérablement.

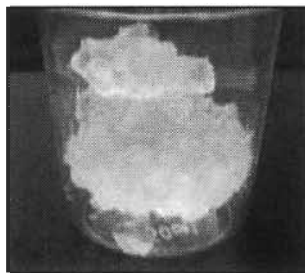


Figure 2-4 Photo d'un gel de MFC

Dans la littérature, plusieurs appellations tel que cellulose microfibrillaire, ou nano-fibre de cellulose ou cellulose microfibrillée ont été données pour décrire le produit obtenu par la désintégration mécanique de la cellulose qui a cependant aussi des dimensions nanométriques. C'est pourquoi nous avons appelé le produit « micro-nano-cellulose fibrillée ou MNFC¹ ; terme qui sera utilisé par la suite dans l'ensemble de ce manuscrit.

2.1.2 Procédés de production de la MNFC

Bien que souvent la MNFC est obtenue par la désintégration mécanique de pâte kraft blanchie [22, 27-30], d'autres sources cellulosiques telles que la paille de blé [31] et coques de soja [32], la pâte de la betterave à sucre [33], la pâte de pomme de terre [34], la bagasse [35, 36], le sisal [31, 37] ou la jute [31] peuvent être utilisées. La MNFC conserve les zones amorphes et cristallines de la cellulose; ce qui lui permet d'avoir un rapport d'aspect (longueur/diamètre) très élevé.

2.1.2.1 Homogénéisation et micro-fluidification

La production de la MNFC est généralement constituée par un raffinage et des étapes d'homogénéisation à haute pression [31, 38-40]. À l'aide d'un raffineur à disques, les fibres en suspension sont soumises à des sollicitations cycliques répétées. Le traitement apporte des changements irréversibles aux fibres, ce qui augmente leur potentiel de liaison par modification de leur morphologie et de leur taille [41]. Le raffinage pèle les couches externes de la paroi cellulaire, soit la lamelle intercellulaire et la paroi primaire, et expose la paroi secondaire, ce qui facilite l'homogénéisation ultérieure. Cependant, le raffinage mécanique tend à endommager la structure des microfibrilles en réduisant leur masse molaire et leur degré de cristallinité [22, 42].

¹ Le terme MNFC que nous avons proposé a été accepté et est repris par d'autres auteurs dans la littérature.

Pendant l'homogénéisation, les suspensions de raffinage diluées sont pompées à haute pression pour alimenter un ensemble de soupapes à ressort (Figure 2-5 [43]). Comme cette vanne s'ouvre et se ferme en succession rapide, les fibres sont soumises à une chute de pression importante avec des hautes forces de cisaillement et d'impact. Cette combinaison de forces favorise un degré élevé de microfibrillation, conduisant ainsi la production de la MNFC [22, 41].

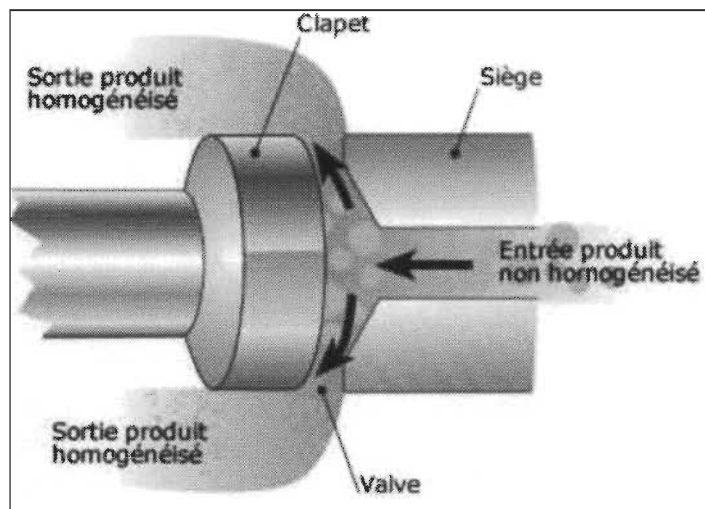


Figure 2-5 Schéma d'un homogénéisateur

Une nouvelle alternative à l'homogénéisateur, utilisée récemment pour effectuer la fibrillation, est le microfluidiseur (Figure 2-6 [44]) où la suspension fibreuse passe dans des chambres très fines (200-400 μm) en forme de Z sous haute pression (jusqu'à 2070 bar) [45, 46]. Cet équipement attire plus d'attention puisqu'il permet d'avoir des microfibrilles de taille plus uniforme. Cependant, l'utilisation de chambres de différentes tailles est nécessaire pour augmenter le degré de fibrillation [44].

De tels traitements permettent d'avoir des nanofibrilles de diamètre compris entre 20 et 100 nm et une longueur estimée à plusieurs dizaines de micromètres [22]. Pour accroître le degré de fibrillation, la procédure est répétée jusqu'à 15 fois. Iwamoto *et al.* [29] ont rapporté qu'au-delà de 14 cycles d'homogénéisation la fibrillation n'est plus améliorée. Cette observation a été confirmée par Malainine *et al.* [47] qui prétendent avoir produit la MNFC après 15 passages d'homogénéisation.

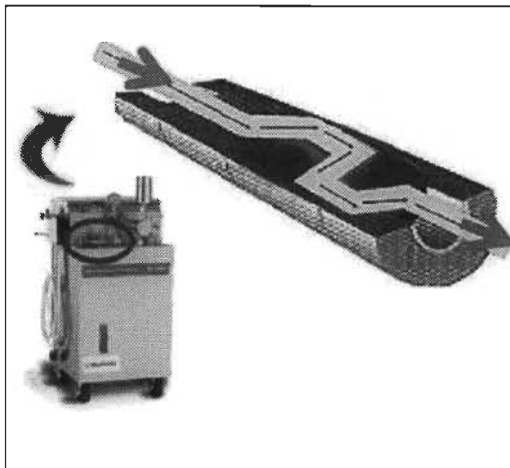


Figure 2-6 Schéma d'un microfluidiseur

2.1.2.2 Broyage et mixage

Des broyeurs modifiés ont également été utilisés pour produire de la MNFC en introduisant des contraintes de cisaillement élevées. Les fibres de cellulose sont broyées entre deux meules en pierre. Une meule est fixe et l'autre est en rotation à $1500 \text{ tour.min}^{-1}$ (Figure 2-7[44]). Le mécanisme de la fibrillation est similaire au raffinage avec une forte intensité; ce qui permet d'avoir des nanofibrilles individualisées à partir de la pâte [22].

Iwamoto *et al.* [48] ont étudié l'influence du nombre de passages dans le broyeur sur la morphologie de la MNFC. Du premier au troisième passage, la plupart des fibrilles ont été transformées à la taille micro et nano. Avec cinq passages, la majorité des fibrilles ont une taille nanométrique. Un nombre de passages plus élevé n'a aucune influence sur la morphologie des nanofibrilles obtenues.

Comme l'homogénéisation, le broyage nécessite plusieurs passages pour obtenir de la MNFC. Cependant, le procédé peut dégrader les fibres et réduire ainsi leur longueur; ce qui affecte leur potentiel de renforcement [44, 48].

Récemment, Uetani et Yano [49] ont utilisé un mélangeur électrique (communément appelé Blender en anglais) pour produire de la MNFC. Ils ont défibrillé différentes suspensions de pâte avec différentes vitesses de rotation (5000 à $37\,000 \text{ tour.min}^{-1}$). Les suspensions obtenues étaient assez hétérogènes et la défibrillation n'était pas complète *c.-à-d.* certaines fibres de bois restaient intactes. Après 30 minutes de

mixage, leur produit ressemble à la MNFC obtenue par un seul passage au broyeur à une vitesse de rotation de $1500 \text{ tour.min}^{-1}$.

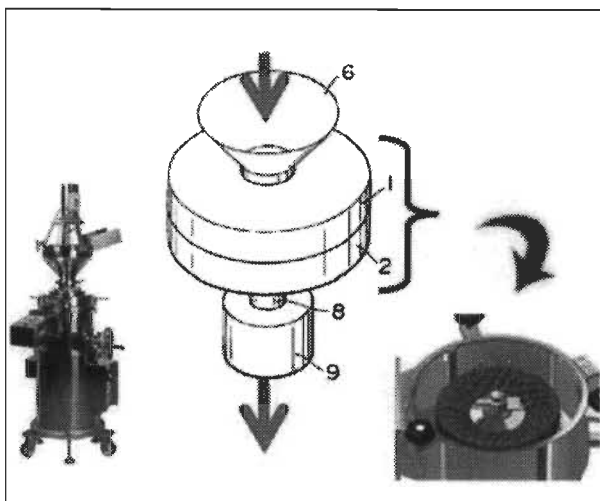


Figure 2-7 Schéma d'un broyeur

2.1.2.3 Raffinage

Le raffinage, procédé courant dans l'industrie papetière, est connu pour peler la paroi cellulaire de la fibre dans un milieu aqueux. Le raffinage augmente le volume et la surface spécifique des fibres, rendant les microfibrilles plus accessibles pour un traitement ultérieur (biologique ou chimique), ce qui en explique l'utilisation courante avant la production de la MNFC. Récemment, le raffinage a été étudié comme une nouvelle méthode pour produire la MNFC. Des raffineurs spécialisés avec un écart étroit entre les disques permettent d'avoir des fortes forces de cisaillement sur les suspensions cellulosesiques de fibres, améliorant ainsi l'efficacité de la fibrillation [50].

Karande *et al.* [51] ont utilisé un raffineur à disques pour désintégrer des fibres de coton blanchies. Le diamètre moyen des fibres est réduit de $25 \mu\text{m}$ à 242 nm après 30 passages dans le raffineur. Le processus de fibrillation est accompagné d'une diminution de degré de polymérisation de 2720 à 740 ainsi qu'une diminution de la cristallinité de la cellulose.

Kumar *et al.* [52] ont eux aussi utilisé un raffineur à disque pour produire de la MNFC avec un degré de raffinage de SR-90. Ils précisent que 85-90% des fibrilles présentent un diamètre inférieur à 100 nm .

Malgré les tentatives d'utiliser seulement le procédé de raffinage pour la production de MNFC, cette technique amène généralement à l'obtention d'un produit hétérogène.

Ainsi, le raffinage est couramment appliqué comme prétraitement mécanique lors des premières étapes de la production de MNFC.

2.1.2.4 Cryocrushing

Le broyage cryogénique, plus communément connue sous le terme anglais de « cryocrushing », est une méthode alternative pour produire des nanofibrilles. Cette technique, très rarement utilisée, a été proposée par Dufresne *et al.* [33] pour extraire de la MNFC de la betterave à sucre. Elle consiste à congeler les fibres par l'azote liquide puis à appliquer de fortes forces de cisaillement. Alemdar et Sain [53] ont extrait la MNFC à partir de la paille de blé et les coques de soja par cryocrushing. Les auteurs ont constaté que 60% des nanofibrilles ont un diamètre entre 30 et 40 nm et une longueur de plusieurs milliers de nanomètres. Le cryocrushing est utilisé pour produire de la MNFC à partir des sources agricoles et des sous-produits. En utilisant cette technique, Bhatnagar et Sain [54] ont obtenu de la MNFC à partir de lin, de chanvre, et de fibres de rutabaga avec un diamètre entre 5 et 80 nm. Wang et Sain [55] ont aussi appliqué le procédé sur du soja pour produire de la MNFC avec un diamètre entre 50 et 100 nm.

2.1.2.5 Ultrasonification

L'ultrasonification est un procédé mécanique dans lequel les forces hydrodynamiques des ultrasons sont utilisées pour isoler les fibrilles de cellulose [56]. Pendant le procédé, la cavitation génère une puissante force mécanique oscillante et des ondes à hautes intensités résultantes de la formation, l'expansion et l'implosion des bulles de gaz microscopiques quand les molécules absorbent l'énergie ultrasonique [57].

Wang et Cheng [58] ont évalué les effets de la température, de la concentration, de la puissance, de la taille, du temps et de la distance de la pointe de la sonde sur le degré de fibrillation de certaines fibres de cellulose en utilisant les ultrasons. Ils ont rapporté qu'une meilleure fibrillation est obtenue lorsque la température et la puissance étaient les plus élevées alors que les fibres longues ont été moins fibrillées. Cependant, la concentration et la distance de la sonde n'ont pas donné d'avantages spécifiques sur la fibrillation. En outre, ils ont conclu que la combinaison de l'homogénéisation et des ultrasons ont augmenté la fibrillation et l'uniformité des nanofibrilles par rapport à l'utilisation seule d'ultrasons.

2.1.3 Les prétraitements

La production de la MNFC est très énergivore puisqu'elle demande plusieurs passages dans l'équipement de défibrillation. Des valeurs de 20 000 à 30 000 kWh.tonne⁻¹ sont souvent rapportées [22]. Eriksen *et al.* [59] ont montré que l'homogénéisation peut consommer jusqu'à 70 000 kWh.tonne⁻¹. Pour réduire la consommation d'énergie, les fibres de cellulose peuvent être prétraitées avant le traitement mécanique; ce qui peut réduire la consommation d'énergie à 1000 kWh.tonne⁻¹ [60].

2.1.3.1 Prétraitement alcalin

Afin d'affaiblir la structure de la lignine et faciliter la libération des fibrilles, les fibres peuvent être traitées par une solution de NaOH [33, 61, 62]. Cette purification consiste à solubiliser la lignine, l'hémicellulose et les pectines restantes. L'extraction alcaline doit être bien contrôlée pour éviter la dégradation de la cellulose et assurer que l'hydrolyse se produise uniquement à la surface des fibres [22, 54].

2.1.3.2 Prétraitement enzymatique

La cellulose peut être dégradée par plusieurs enzymes. Ces enzymes sont classées en deux grandes classes : (1) A-B cellulase capable d'hydrolyser les zones cristallines de la cellulose et (2) C-D cellulase qui requiert un certain désordre moléculaire caractérisé par une zone amorphe par rapport à une zone cristalline pour pouvoir hydrolyser la cellulose [42]. Dans la production de la MNFC, la cellulase est davantage utilisée pour modifier que pour dégrader la cellulose [22]. Pääkkö *et al.* [39] ont montré que le prétraitement enzymatique facilite la désintégration mécanique. Ils ont obtenu de la MNFC avec un diamètre de quelques nanomètres en appliquant un traitement enzymatique entre deux étapes de raffinage suivi d'une microfluidification. Le prétraitement par l'enzyme endoglucanase favorise la désintégration des fibres de pâte de bois par l'augmentation de leur gonflement dans l'eau. En plus d'être respectueux de l'environnement, un tel prétraitement confère une structure favorable à la MNFC puisqu'il réduit la longueur des fibres et augmente le taux de matière fine. L'hydrolyse enzymatique est moins agressive que l'hydrolyse acide et n'attaque que les zones amorphes [42].

2.1.3.3 Prétraitement oxydant

Saito *et al.* [63] ont proposé d'oxyder la cellulose avant le traitement mécanique. Ils ont traité les fibres par des radicaux de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) avant de les mixer dans un blender. Seuls les groupements hydroxyles du carbone C6 sont convertis en des groupements carboxylates; ce qui n'affecte pas la structure des fibrilles, uniquement la surface étant modifiée [22]. L'oxydation par TEMPO est une méthode modifiant la surface de la cellulose par l'ajout de groupements carboxyles ou aldéhydes [64, 65]. Mishra *et al.* [66] et Rattaz *et al.* [67] ont utilisé un système TEMPO/NaBr/NaClO pour oxyder la cellulose. Ils ont ensuite traité la suspension par ultrasons avant le traitement mécanique. Les deux études ont démontré que le système d'oxydation permet de conserver le degré de polymérisation (DP) initial et une distribution de taille plus uniforme (3-4 nm de diamètre et quelques micromètres de longueur). De plus, le traitement par ultrasons augmente le taux d'oxydation de la cellulose conduisant à une augmentation du rendement du traitement mécanique de 10%.

2.1.3.4 Prétraitement de carboxyméthylation

Un autre prétraitement chimique développé par Aulin *et al.* [68] consiste à introduire des charges anioniques par la formation de groupements carboxyle à la surface de la MNFC. Une comparaison entre une MNFC traitée et une sans traitement montre que la carboxyméthylation augmente la charge des fibrilles et facilite leur libération. Taipale *et al.* [69] ont mesuré l'énergie nette consommée pour un tel prétraitement. Ils ont trouvé qu'après traitement, un passage à travers le microfluidiseur consomme 2.2 MWh.tonne⁻¹ alors que l'énergie était de 5.5 MWh.tonne⁻¹ sans prétraitement.

2.1.3.5 Introduction de pigments

Pour diminuer la consommation d'énergie, Gane *et al.* [70] ont introduit des charges pigmentaires dans le procédé de production de la MNFC. Avant de passer dans le broyeur, la suspension fibreuse est mélangée avec du carbonate de calcium (CaCO₃). La présence du carbonate permet d'avoir un degré de fibrillation important entre les meules avec une réduction du nombre de passages et de la consommation d'énergie.

Dans la littérature, deux autres types de nanocellulose sont obtenues principalement soit par des traitements chimiques pour isoler les cristaux de cellulose, soit par sécrétion bactérienne. Les produits obtenus sont singulièrement différents de la MNFC. Il s'agit de la nanocellulose cristalline (NCC) et de la nanocellulose bactérienne (BC). Étant donné que ces matériaux n'ont pas été utilisés dans cette recherche, seule une brève description des procédés d'obtention de la NCC est présentée ci-après.

2.1.4 Production de la NCC

La NCC est obtenue par l'isolement des nanocristaux de cellulose suite à une hydrolyse acide. Les zones amorphes sont hydrolysées et les zones cristallines, ayant une grande résistance à l'attaque acide, restent intactes [18, 71]. La préservation des zones cristallines est due à la différence de cinétique d'hydrolyse entre les zones amorphes et cristallines. Ainsi, suite à un traitement acide, des nanocristaux de cellulose de rapport d'aspect élevé sont obtenus.

L'hydrolyse est réalisée par un acide fort sous des conditions de température, d'agitation et de temps contrôlés. Les suspensions obtenues sont diluées et lavées plusieurs fois par centrifugation, filtration et dialyse pour éliminer les sous-produits de la réaction [18, 71].

Des protocoles d'hydrolyse et de séparation ont été développés pour plusieurs fibres cellulosiques à savoir le coton, la ramie, le lin, le chanvre, le blé, la paille, les tuniciers et les fibres de pâte Kraft blanchie [18]. Des images de microscopie à transmission de la NCC de différentes sources sont présentées à la Figure 2-8 [18].

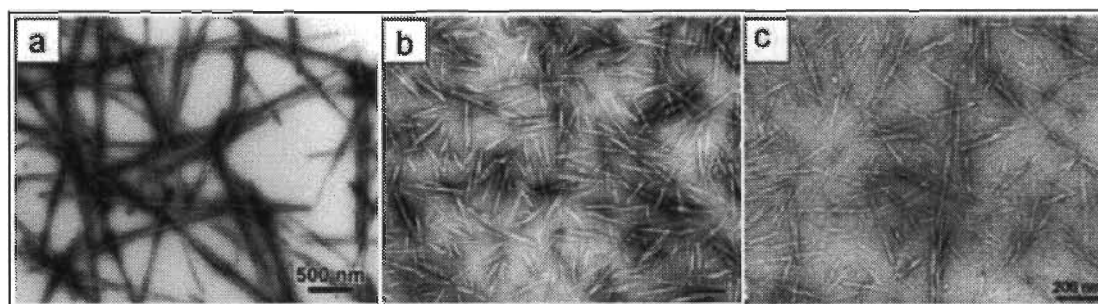


Figure 2-8 Images de microscopie électronique à transmission de la NCC de différentes sources. (a) tuniciers (b) ramie (c) sisal

Araki *et al.* [72] ont rapporté que la NCC préparée par l'hydrolyse dans l'acide chlorhydrique a une stabilité de dispersion limitée et tend à flocculer. D'autre part, quand l'acide sulfurique est utilisé comme agent d'hydrolyse, il réagit avec les groupement hydroxyles de la cellulose. La surface des nanofibres est alors chargée de groupements esters de sulfate chargés négativement ; ce qui favorise la dispersion dans l'eau. Cependant, l'introduction des sulfates compromet la stabilité thermique de la NCC [73].

Le post-traitement par l'acide sulfurique de la NCC produite par l'hydrolyse dans l'acide chlorhydrique a été étudié. La NCC traitée a la même taille que la NCC produite par l'hydrolyse dans l'acide sulfurique avec une densité moins forte de groupements esters. La combinaison des deux acides lors de l'étape d'hydrolyse semble générer une NCC sphérique au lieu d'une NCC sous forme de barreau. La NCC sphérique présente une meilleure stabilité thermique [18, 71].

Dans la littérature, la NCC a une longueur entre 70 et 3000 nm et une largeur entre 3 et 70 nm. La taille de la NCC obtenue dépend de la matière de base et du procédé expérimental utilisés [18].

Chapitre 3 - Propriétés de la MNFC

Après avoir détaillé les méthodes d'obtention de la MNFC, ce chapitre s'intéresse aux propriétés de la MNFC, à la structure de la MNFC en suspension aqueuse et lorsqu'elle est transformée en film. Ensuite une revue de l'application de la MNFC dans le domaine papetier est réalisée.

3.1 Propriétés rhéologiques

Quelle que soit l'origine, dans un milieu aqueux, la MNFC forme un gel, et ce, même à très faible concentration. Le comportement rhéologique spécifique de la suspension peut être qualifié de pseudoplastique ou rhéofluidifiant [39].

Pääkkö *et al.* [39] ont étudié la rhéologie dynamique de la MNFC prétraitée enzymatiquement à différentes concentrations, et 0,125 à 5,9 % en masse (%wt). L'étude montre que le module élastique G' de la MNFC est plus élevé que celui de la NCC. À concentration égale de 3 wt%, le module élastique de la MNFC était environ 10^4 Pa alors que celui de la NCC était de 10^2 Pa. Selon Pääkkö *et al.* [39], le module d'élasticité élevé provient des longues fibrilles qui forment un réseau de structure enchevêtrée. De plus, ils ont observé que, quelle que soit la concentration de la suspension, le module élastique G' (module de conservation de l'énergie) est 10 fois plus élevé que le module de perte G'' (module de dissipation de l'énergie) démontrant ainsi la capacité de la MNFC de former un réseau résistant même à faible concentration.

D'autres études ont confirmé le comportement pseudoplastique de la MNFC [74, 75]. Plusieurs publications rapportent que toutes les suspensions de MNFC montrent une baisse de viscosité quand le taux de cisaillement augmente; ce qui se réfère à un comportement rhéofluidifiant.

Iotti *et al.* [76] ont étudié la rhéologie de la MNFC à différentes concentrations, de 1 à 4%, et à différentes températures, de 25 à 60 °C. Ils ont observé pour la première fois un phénomène d'hystérésis concernant le comportement rhéofluidifiant de la MNFC à des taux de cisaillement élevés, soit de 180000 à 300000 s^{-1} ; ce qui révèle un comportement dilatant des suspensions. Selon leurs résultats, une suspension aqueuse de MNFC à 1% ne peut pas être utilisée dans les applications de couchage à fort

cisaillement (couchage à tige, couchage à lame, couchage à rouleau...). Ces applications demandent une sauce de couchage à comportement rhéoépaississant avec une viscosité inférieure à 100 Pa.s ce qui n'est pas le cas de la suspension de MNFC à 1%. La viscosité des suspensions de MNFC est ainsi un paramètre significatif dans le couchage de la MNFC qui peut nuire à une application à l'échelle industrielle.

Pour étudier l'influence du traitement sur la rhéologie de la MNFC, Aulin *et al.* [77] ont remarqué que la viscosité de la MNFC augmente avec le nombre de passages à travers l'homogénéisateur.

Saito *et al.* [28] ont analysé les propriétés d'écoulement d'une suspension à 0,1% de MNFC prétraitée par le TEMPO en fonction du temps d'agitation. Après 12h d'agitation avec un agitateur magnétique, la solution démontre un comportement pseudoplastique. La viscosité a augmenté de 0,1 à 1 mPa. À ce stade, un gonflement important des fibrilles oxydées par la TEMPO est observé. Après 3 jours d'agitation, la viscosité commence à diminuer. Les chercheurs proposent qu'il soit possible que tous les agrégats de MNFC se soient transformés en fibrilles individuelles après 10 jours d'agitation.

Fujisawa *et al.* [78] ont également étudié l'influence du pH sur la dispersion de la MNFC prétraitée par le TEMPO. À pH basique, la MNFC présente une dispersion transparente et fluide. Quand le pH est ajusté à 2, la MNFC devient un gel non fluide. Après lavage et ultrasons, le pH est augmenté à 4,6 et la dispersion redevient de nouveau transparente et fluide. Ceci s'explique par la répulsion électrostatique qui agit entre les groupements carboxyle chargés négativement à pH 4,6 [78].

3.1.1 Dispersion de la MNFC

Comme indiqué précédemment, la fibrillation augmente le pouvoir de liaison entre les fibrilles et les molécules d'eau; ce qui explique la formation de gel des suspensions aqueuses de MNFC. Cependant, une adhésion cellulose-cellulose se produit et les fibrilles de MNFC ont tendance à flocculer; ce qui réduit leur potentiel d'utilisation dans certaines applications. Une bonne dispersion de la MNFC est donc primordiale pour atteindre les performances souhaitées. Plusieurs travaux ont été menés pour améliorer la dispersion des suspensions de MNFC et réduire leur agrégation et floculation.

Myllytie *et al.* [79] ont étudié l'influence de différents polymères, soit amidon cationique (AC), polyacrylamide (C-PAM), chitosane et carboxyméthylcellulose (CMC), sur la dispersion de la MNFC. Après l'adsorption des polymères sur les fibrilles, les images en microscopie optique confirment la tendance de la MNFC pure à flocculer et montrent des floccs de fibrilles. Cette tendance à flocculer est plus accentuée par l'ajout de l'AC ou notamment du C-PAM alors que le chitosane et surtout la CMC permettent d'avoir une meilleure dispersion des fibrilles dans la suspension aqueuse. Pour les auteurs, l'adsorption de la CMC sur les fibrilles permet de rompre les faibles liaisons entre les agglomérations de fibrilles et introduit une stabilisation électro-stérique dispersant ainsi les suspensions de MNFC. De plus Myllytie *et al.* [79] ont montré que le module élastique spécifique des films de MNFC dépend de l'état de dispersion. En effet, les films qui contiennent du CMC montrent un module plus élevé que les films qui contiennent de l'AC ou du chitosane. À cause de la floculation importante, la formation des films qui contiennent du C-PAM n'était pas uniforme.

Plus récemment, Xu [80] a étudié l'effet de la CMC sur la dispersion des suspensions de MNFC en présence du carbonate de calcium (CaCO_3) (la même MNFC utilisée dans cette étude). Elle a varié la quantité de CMC de 1 à 8% par rapport aux fibrilles de MNFC. La qualité de la dispersion était mesurée par le diamètre moyen des fibrilles. Les résultats montrent que 2% de CMC est l'optimum pour diminuer le diamètre des fibrilles et ainsi augmenter la dispersion de la MNFC dans l'eau. De plus, Xu [80] a étudié le mécanisme d'adsorption du CMC sur la MNFC. Ses résultats montrent que la CMC forme un complexe avec le CaCO_3 et qu'à faible concentration (1-2%) ces complexes s'adsorbent sur la surface des fibrilles; ce qui réduit la floculation. Au-delà de 2%, la taille du complexe devient importante, lui permettant de se détacher de la surface des fibrilles et de se trouver libre dans la suspension. Le rapport de maîtrise de Xu [80] détaille davantage les propriétés rhéologiques des suspensions et le mécanisme d'adsorption proposé.

3.2 Propriétés des films de MNFC

La majorité des études sur la MNFC s'intéressent principalement aux propriétés mécaniques des films de MNFC et récemment à leurs propriétés barrières. Les résultats prometteurs de ces études ont amené les chercheurs à évaluer les potentielles applications de la MNFC. Dans cette section 3.2, seules les propriétés des films 100%

MNFC et les applications papetières sont revues. Plusieurs articles de revue sur l'application de la MNFC ont été publiés dans le domaine des composites [22, 81, 82].

Les gels de MNFC peuvent être transformés en film par dilution et dispersion dans l'eau suivie d'un coulage du solvant [46, 83] ou d'une évaporation de l'eau à température ambiante [77, 84, 85] ou encore d'une filtration sous vide [29, 38, 86-88]. Quand l'eau est enlevée des gels de MNFC, un réseau de nanofibrilles de cellulose est formé par des liaisons hydrogène interfibrilles. Des films rigides et résistants sont ainsi formés.

3.2.1 Propriétés mécaniques des films 100% MNFC

En 1998, Taniguchi et Okamura [89] ont réussi à produire de la MNFC à partir de la pâte de bois, du coton et de la tunicine par traitement mécanique. Les suspensions de MNFC sont ensuite transformées en films homogènes et translucides avec une épaisseur comprise entre 3 et 100 μm par coulée de solvant. La résistance à la traction des films de tunicine et de pâte était presque 2,5 fois plus élevée qu'un papier d'impression et 2,7 fois que le polyéthylène. Par contre, ils n'ont pas précisé de valeur numérique [90]. Depuis plusieurs études se sont intéressées aux propriétés des films de MNFC. Les propriétés mécaniques reportées dans les différentes études sont présentées au Tableau 3-1.

Berglund [91] a rapporté que le module élastique peut approcher 20 GPa et que la résistance peut atteindre 240 MPa. Cependant, la plupart des publications indiquent des valeurs plus basses du module d'élasticité et de la résistance. Zimmerman *et al* [46, 83] ont rapporté que la résistance à la traction des films de MNFC pure atteint presque la résistance du bois (80-100 MPa) alors que le module élastique était d'environ 6 GPa; ce qui est en accord avec les travaux de Leitner *et al.* [92] pour des papiers de MNFC préparée à partir de la pâte de betterave à sucre. Des valeurs de 104 MPa et 9,4 GPa pour la MNFC produite à partir de betterave à sucre ont été mesurées pour la résistance à la traction et le module élastique, respectivement.

Henriksson *et al.* [86] ont rapporté que les performances mécaniques des films de MNFC sont réduites suite à une immersion dans l'eau, mais la plupart de la structure persiste. Les nanofibrilles des films ne se dispersent pas dans l'eau grâce à la forte

interaction entre les fibrilles après séchage dominée par les liaisons hydrogènes. Plus récemment, les mêmes auteurs ont exploré la relation entre la structure et les propriétés mécaniques des films de MNFC préparés avec des nanofibrilles de différentes masses molaires. La porosité a été modifiée par l'ajout d'un autre solvant que l'eau. Les images au MEB révèlent une structure de réseau dense et très fibreux à la surface du film de MNFC. Les dimensions typiques de la largeur des nanofibrilles (10-40 nm), suggèrent qu'il s'agit d'agrégaions de microfibrilles de cellulose plutôt que de petites fibrilles individuelles. Malgré la porosité relativement élevée des films à base d'eau (jusqu'à 28%), les valeurs du module élastique ($13,2 \pm 0,6$ GPa) et de la résistance à la traction (214 ± 7 MPa) sont remarquablement élevées. Ces valeurs diminuent significativement avec l'augmentation de la porosité.

Aulin *et al.* [84] ont rapporté que des films de MNFC prétraitée par carboxyméthylation montrent un module élastique de 14,2 GPa et une résistance à la traction de 246 MPa.

Fukuzumi *et al.* [65] ont étudié l'impact de la longueur des fibrilles sur les propriétés mécaniques des films de MNFC prétraitée par le procédé TEMPO. Les résultats montrent que le module élastique, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des films augmentent avec la longueur des fibrilles.

Qing *et al.* [93] ont étudié l'impact du prétraitement et du procédé de fibrillation sur les propriétés des films de MNFC. Ils ont montré que les films de MNFC produite par oxydation TEMPO et micro-fluidification ont une résistance à la traction plus élevée que celle de films de MNFC produite par traitement enzymatique et broyage (220 MPa contre seulement 120 MPa). La tendance inverse est observée pour le module élastique (12 GPa contre 14 GPa). Les auteurs estiment que le prétraitement enzymatique attaque partiellement les zones amorphes de la cellulose; ce qui donne une MNFC proche de la NCC.

Yousefi *et al.* [94] ont comparé les propriétés des films de MNFC et de nanocellulose bactérienne (BC). Les résultats montrent que la MNFC obtenue par broyage a un module élastique (13,6 GPa) et une résistance à la traction (114 MPa) inférieurs à celle de la BC, soit 17.3 GPa et 185 MPa, respectivement.

Tableau 3-1 Propriétés mécaniques des films de MNFC

Matière première	Procédé de préparation	Contrainte maximale (MPa)	Module élastique (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Réf
Pâte à racine suédoise	Filtration	100	7,0	NI	[95]
Pâte dissolvante de résineux	Filtration sous vide	104	14,0	2,6	[87]
Pâte de betterave à sucre	Coulée de solvant	104	9,3	3,2	[92]
Pâte sulfate de résineux blanchie	Coulée de solvant	180	13,0	2,1	[96]
Pâte dissolvante de résineux; pâte sulfate de résineux blanchie	Filtration sous vide	129-214	10,4-13,7	3,3-10,1	[86]
Poudre de bois; pâte holo-cellulosique	Filtration sous vide	213-240	12,8-15,1	3,2-4,4	[97]
MNFC commerciale (Daicel Chemical Industries)	Filtration sous vide	140-160	8,5-10,5	5-11	[98, 99]
Pâte kraft de résineux et de feuillus jamais séchée	Filtration sous vide	222-233	6,2-6,9	7,0-7.6	[100]
Pâte sulfite d'épinette blanchie	Filtration sous vide	104-154	15,7-17,5	5,3-8,6	[88]
Pâte kraft de feuillus blanchie	Filtration sous vide	222-312	6,2-6,5	7,0-11,5	[101]
Pâte dissolvante	Évaporation	256	14,2	6,6	[84]
Pâte kraft de feuillus et de résineux	Évaporation	81-158	5,5-11,5	2-4,5	[85]

Récemment, Kumar *et al.* [85] ont étudié l'impact de la source et du procédé de fabrication de la MNFC sur les propriétés mécaniques des films 100% MNFC. À partir

de deux pâtes kraft de feuillus et de résineux, plusieurs types de MNFC sont produits par prétraitement oxydant suivi d'une homogénéisation à 1 ou 2 passages ou par simple raffinage d'une pâte kraft de résineux suivi d'un broyage. Leurs résultats ont montré que les films de MNFC produit par homogénéisation ont un module élastique (10,7-11,5 GPa) et une résistance à la traction (136-158 MPa) supérieurs à celle des films de MNFC produite par raffinage (5,5 GPa et 81 MPa) ou par raffinage et broyage (6.5 GPa et 105 MPa). Cependant, l'allongement à la rupture est presque doublé pour ces derniers films, environ 4% contre seulement 2%. De plus, leurs résultats montrent que la source de la pâte, soit feuillue ou résineuse, n'affecte pas les propriétés mécaniques des films.

En supposant que le film de MNFC soit un réseau aléatoire de fibrilles droites et infinies idéales, Syverud et Stenius [88] ont suggéré que le module élastique théorique maximal pourrait être le tiers de celui des fibrilles individuelles, soit 27 GPa. En réalité, comme pour le réseau de MNFC, des valeurs nettement inférieures sont rapportées (Tableau 3-1).

3.2.2 Propriétés barrières des films de 100% MNFC

L'idée d'utiliser la MNFC pour fabriquer du papier emballage vient du fait que plusieurs études ont montré que l'introduction de nanocharges minérales dans un matériau polymère permet d'améliorer les propriétés barrières du matériau [16]. Les charges, imperméables aux molécules diffusantes, allongent le chemin de diffusion et réduisent ainsi le coefficient de diffusion. Du fait de la dimension nanométrique et du fort rapport d'aspect des nanocharges, il est possible d'obtenir de meilleures propriétés barrières même à des taux de charge beaucoup plus faibles que dans le cas des microcharges comme illustré à la Figure 3-1 [16, 102].

Étant donné que la MNFC présente des caractéristiques similaires aux nanocharges minérales, soit des dimensions nanométriques et une imperméabilité aux molécules diffusantes (forte cristallinité), plusieurs études ont été menées pour en évaluer le potentiel afin d'améliorer les propriétés barrières du papier.

Ainsi dans la suite de cette section, les études menées sur des films de MNFC sont revues.

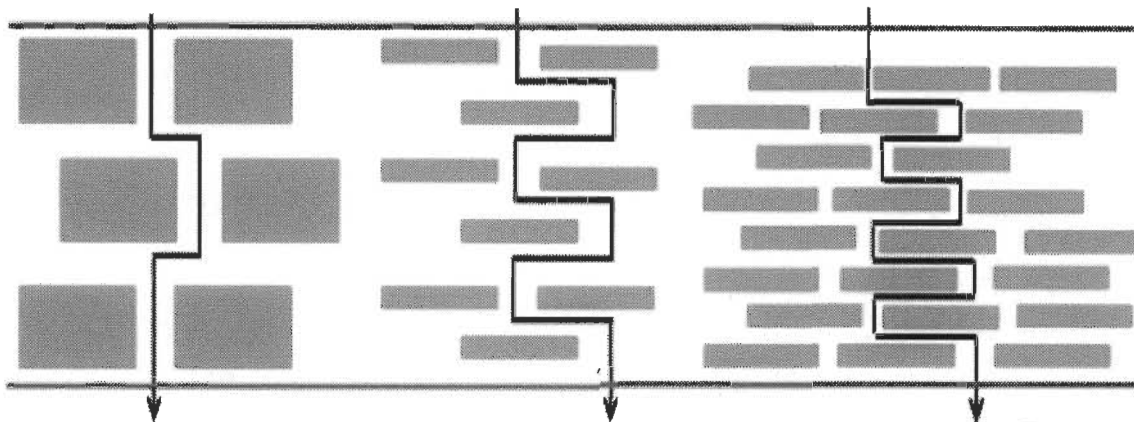


Figure 3-1 Augmentation de la longueur de chemin de diffusion avec l'utilisation de nanocharges

3.2.2.1 Propriété barrière à la vapeur d'eau

Le taux de transmission de la vapeur d'eau (Water Vapor Transmission Rate : WVTR) est le volume de la vapeur d'eau qui traverse un matériau par unité de surface et de temps sous des conditions spécifiques. Le taux et la perméabilité à la vapeur d'eau (Water Vapor permeability, WVP) ont été les premières propriétés barrières à être étudiées en ce qui concerne les films de MNFC. L'objectif était d'utiliser de tels films dans les emballages barrières pour remplacer les matériaux habituellement utilisés dans les emballages à atmosphère modifiée (Modified Atmosphere Packaging : MAP). Les résultats des diverses études réalisés sont fonction de plusieurs paramètres tels que la source de la MNFC, le procédé de production de la MNFC et les traitements chimiques de modification de la MNFC [44].

Spence *et al.* [30] [103] ont étudié l'influence du type et la composition chimique de la source du bois sur le WVTR. Ils ont préparé des films de MNFC obtenue de différentes méthodes et sources de pâte, avec et sans lignine. Les films de MNFC ont des valeurs de WVTR réduites de 20% à 30% par rapport à celles des pâtes initiales. Concernant les différentes sources de bois, la MNFC du feuillu blanchi a montré la propriété barrière à la vapeur d'eau la plus élevée, soit $200 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$. Cependant, tous les WVTR obtenus, de 200 à $500 \text{ g.m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$, sont beaucoup plus élevés que le WVTR d'un film de polypropylène (PP) à faible densité, d'environ $20 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$. Les films contenant de la lignine ont un WVTR plus élevé que les autres films à cause de la présence de larges pores due au manque de liaison hydrogène entre les fibrilles. Même s'il est moins hydrophile, la structure du film est évidemment le critère le plus

important dans la considération des propriétés barrières. La composition chimique de la pâte de bois utilisée pour produire le MNFC joue ainsi un rôle important dans l'étude des propriétés barrières, tandis que le type de bois ne l'affecte pas [30].

De plus, la structure de la MNFC impacte la perméabilité à l'eau des films. Le degré de cristallinité influence fortement les propriétés barrières des matériaux cellulosiques. La MNFC a une cristallinité légèrement plus élevée que celle des fibres, mais comparée à la NCC, elle demeure largement amorphe. Belbekhouche *et al.* [104] ont comparé les propriétés barrières de films de NCC à celles de MNFC. Étonnamment, les films de NCC ont absorbé autant d'eau que les films de MNFC, et ce, d'autant plus que le coefficient de diffusion des films de MNFC était plus élevé que les films de NCC. En raison de leur structure plus ordonnée et fortement cristalline, les films de NCC semblent, a priori, fournir une meilleure barrière à l'eau. D'autres paramètres comme l'enchevêtrement et la nano-porosité pourraient influencer d'avantage la résistance à la vapeur d'eau que la cristallinité.

Minelli *et al.* [105] ont comparé l'influence des prétraitements sur le WVTR des films de MNFC de même source, mais prétraités différemment. Des films de MNFC prétraitée par des enzymes et par carboxyméthylation ont été formés par séchage des gels NFC dans un incubateur à humidité contrôlée. Les films carboxyméthylés montrent une faible perméabilité à la vapeur d'eau, environ 10^{-14} mol.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ à 35°C et 0% HR contre 10^{-13} mol.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ pour les films prétraités enzymatiquement.

D'autres études se sont intéressées au post-traitement de la MNFC pour améliorer la résistance de la MNFC à l'eau et à la vapeur d'eau. Rodionova *et al.* [106] ont étudié l'influence de l'acétylation sur le WVTR. Les valeurs de WVTR sont représentées au Tableau 3-2 [106]. Selon le temps de la réaction, le WVTR présente un minimum au cours d'une réaction de 3 heures. Les valeurs de WVTR pour les films avec 0,5 et 1 heure d'acétylation sont plus faibles que pour des films de MNFC non traitée. Cette baisse de WVTR peut être expliquée par l'augmentation de la fraction des liaisons hydrogène acétylées; ce qui protège graduellement les zones amorphes contre l'eau. Lors d'une acétylation de 3 heures, le degré de substitution continue à augmenter et par conséquent réduit les liaisons hydrogène dans les zones cristallines. Le film présente alors un réseau plus ouvert; ce qui explique une nouvelle augmentation des

valeurs de WVTR [106]. Malgré ce traitement, les valeurs de WVTR sont relativement plus élevées lorsque comparées aux autres films de polymères.

Tableau 3-2 Variation de WVTR en fonction du temps d'acétylation

Durée du traitement (heure)	WVTR ($\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$)	OTR ($\text{mL.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$)
0,0	234	4,20
0,5	167	5,86
1,0	167	7,48
3,0	256	11,11
4,0	265	9,50

Plus récemment, les mêmes auteurs [107] ont étudié l'impact du grammage et la composition du film de MNFC sur le WVTR. Les résultats montrent une corrélation inverse entre le grammage et l'épaisseur des films et les valeurs du WVTR pour les grammages inférieurs à 20 g.m^{-2} avec stabilisation du WVTR à environ $170 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ pour les films de 25 et 30 g.m^{-2} . Ceci suggère qu'en dépit de la grande porosité de la surface [87], les pores internes ne sont pas reliés entre eux à travers l'épaisseur du film; ce manque d'inter-connectivité ralentissant la pénétration des molécules d'eau. De plus, le couchage des films de MNFC produite uniquement par traitement mécanique avec des suspensions de MNFC prétraitée par le procédé TEMPO puis homogénéisée en présence d'un polymère hybride² afin de réduire les valeurs du WVTR montre que seule la MNFC avec le polymère hybride réduit les valeurs du WVTR sans pour autant atteindre les valeurs des films de polyéthylène ($1 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$).

Spence *et al* [108] ont enduit les films de MNFC par l'amidon cuit, par la cire d'abeille ou par la paraffine. Toutes les configurations montrent une réduction des valeurs de WVTR. Les films couchés donnent des valeurs de WVTR inférieur de 50% par rapport aux valeurs de WVTR du polyéthylène à faible densité. Pour une épaisseur équivalente, un film de MNFC montre un WVTR de $220 (\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}).\text{m}^{-1}$, mais après enduction, le WVTR diminue à des valeurs comprises entre 70 et $40 (\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}).\text{m}^{-1}$. Cette diminution peut être expliquée par l'occlusion des pores de surface et le remplissage du réseau poreux [108]. Les mêmes chercheurs ont également introduit des charges minérales dans les films de MNFC et observé que le WVTR des films

² FunzioNano, un polyèdre silsesquioxane oligomérique)

diminue en fonction du taux de charge ajoutée. Cette observation est confirmée par les travaux de Aulin *et al.* [84] qui ont intégré des nanoplaquettes de vermiculite exfoliée à des films de MNFC prétraîtée par carboxyméthylation. Leurs résultats montrent que l'ajout de seulement 5% de nanoplaquettes permet de réduire le WVTR de 70,3 à 25,2 $\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ et à 15,4 $\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ pour 20% d'ajout.

Kumar *et al.* [85] ont montré que les films de MNFC prétraîtée par TEMPO suivi d'un seul passage d'homogénéisation ont un WVTR de 206 - 218 $\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ et qu'un deuxième passage réduit cette valeur à 162 - 181 $\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$. Les films de MNFC moins fibrillée obtenue par raffinage et broyage ont des valeurs de WVTR moins élevées (52 $\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$). Étant donné que la valeur du WVTR est contrôlée par la microstructure et la chimie de la surface des films, les groupements carboxylate présents sur la MNFC prétraîtée semblent favoriser l'adsorption des molécules d'eau sur la surface des films.

3.2.2.2 Propriété barrière à l'oxygène

Comme la perméabilité à l'air, la barrière à l'oxygène joue un rôle clé dans l'emballage alimentaire. Les emballages à atmosphère modifiée (MAP) étaient la première forme d'emballage à apporter une nouvelle sécurité au stockage et à la distribution des aliments, car ils empêchent leurs oxydation en fournissant un taux de transmission d'oxygène (OTR : Oxygen Transmission Rate) compris entre 10 et 20 $\text{ml.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ [44].

Syverud et Stenius [88] ont été les premiers à étudier les propriétés barrières à l'air des films de MNFC. Les mesures de perméabilité à l'air ont montré des faibles taux de transfert d'air à travers les films de MNFC, de 9 à 13 $\text{nm.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette faible perméabilité à l'air a incité à poursuivre les travaux avec des mesures de la perméabilité à l'oxygène. Les films avaient une épaisseur comprise entre 21 et 30 μm , ce qui correspond respectivement à un grammage de 17 et 29 g.m^{-2} . Les mesures d'OTR à 0% HR étaient entre 17 et 18,5 $\text{ml.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$. Bien que ces valeurs soient élevées par rapport aux valeurs obtenues pour des films d'éthylène-vinyle alcool (EVOH) ou des films de polyester couché par le polychlorure de vinylidène (Saran Wrap ou PVDC pour polyvinylidene chloride) qui ont respectivement des

perméabilités de 3-5 $\text{ml.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ et 9-15 $\text{ml.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$, soit des valeurs acceptables pour les MAP.

Aulin *et al* [77, 109] ont montré l'influence positive du prétraitement de carboxyméthylation sur la perméabilité à l'oxygène (PO). À 50 % d'humidité relative (HR), les films carboxyméthylés présentent une valeur de PO de 0,085 $\text{ml.mm.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ nettement inférieure aux valeurs des films non prétraités, soit des valeurs de 0.352 et 0.505 $\text{ml.mm.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ présentées par Syverud et Stenius [88]. Les fibrilles sont fortement chargées et plus facilement libérées. Les films ont ainsi un réseau dense formé de nanofibrilles plus petites et de dimensions uniformes.

De plus Aulin *et al* [77, 109] ont souligné l'impact des différents paramètres lors de la production de la MNFC. Ils ont remarqué que l'augmentation d'humidité relative de 0% à 50% induit une augmentation considérable de la perméabilité à l'oxygène, de 6.10^{-5} à 0,085 $\text{ml.mm.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, respectivement. Les faibles valeurs d'OTR à faible HR sont attribuées à la structure cristalline de la MNFC et à sa capacité de former un réseau dense de liaisons hydrogène inter et intra-fibrillaire. À une HR plus élevée (70%), l'eau limite les liaisons hydrogène, créant ainsi des films moins denses. Cependant, même à HR élevée, les films de MNFC maintiennent des valeurs d'OTR compétitives avec d'autres films de polymères et de bio-polymères [77].

Minelli *et al*. [105] ont étudié l'influence du grammage et de l'épaisseur du film sur l'OTR : si l'épaisseur et le grammage du film augmentent, le chemin que doit traverser l'oxygène devient plus long, entraînant ainsi une diminution de la valeur d'OTR. Les auteurs ont conclu que la plupart des pores sont à la surface des films et ne sont pas interconnectés; ce qui contribue à l'imperméabilité des films quand ils sont préparés à une épaisseur suffisante.

Siró *et al*. [110] ont étudié l'influence du nombre d'homogénéisation de la MNFC sur la perméabilité à l'oxygène. Les résultats montrent que l'augmentation du nombre de passages dans l'homogénéisateur n'entraîne pas une diminution significative des valeurs de la perméabilité à l'oxygène, soit de 0,050 à 0,037 $\text{ml.mm.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ respectivement pour 0 et 2 passages.

Kumar *et al.* [85] ont rapporté des valeurs d'OTR pour des films de MNFC entre 16,1 et 1.4 ml.m⁻².jour⁻¹ en fonction du type de pâte, résineux ou feuillus, et le procédé de fabrication. Ces valeurs sont largement acceptables pour les MAP.

Après acétylation de la MNFC, Rodionova *et al.* [106] ont analysé l'influence de ce post-traitement sur l'OTR. Les résultats montrent que les films acétylés ont un OTR plus élevé, soit de 6 à 11 ml.m⁻².jour⁻¹ selon de temps de la réaction que celui de films de MNFC pur (4,2 ml.m⁻².jour⁻¹). Cependant, les valeurs d'OTR obtenues restent compatibles avec usage dans les MAP.

En conclusion, les propriétés barrières des films de MNFC sont prometteuses pour leur utilisation dans l'emballage alimentaire.

3.3 Application de la MNFC dans le domaine papetier

Même si la cellulose est l'élément essentiel du papier, l'utilisation de MNFC dans le domaine papetier reste relativement récente. En effet, la MNFC a d'abord été utilisée pour les composites [22, 41, 54, 111] et les aérogels [109, 112]. Grâce à des performances remarquables, la MNFC a suscité l'intérêt des papetiers pour remplacer les additifs chimiques afin améliorer notamment les propriétés mécaniques du papier, mais également les propriétés barrières [113]. Ainsi, plusieurs stratégies ont été adoptées pour l'utilisation de la MNFC dans le papier. Ces stratégies peuvent être classées en deux catégories :

- l'addition dans la masse où la MNFC est mélangée directement à la pâte avec ou sans agent de rétention
- l'addition en surface où la MNFC est appliquée par couchage seule ou en présence d'autres produits à la surface du papier.

3.3.1 Addition dans la masse

Les études d'addition de la MNFC dans la masse peuvent être classées en trois approches, tel que schématisées à la Figure 3-2 [114].

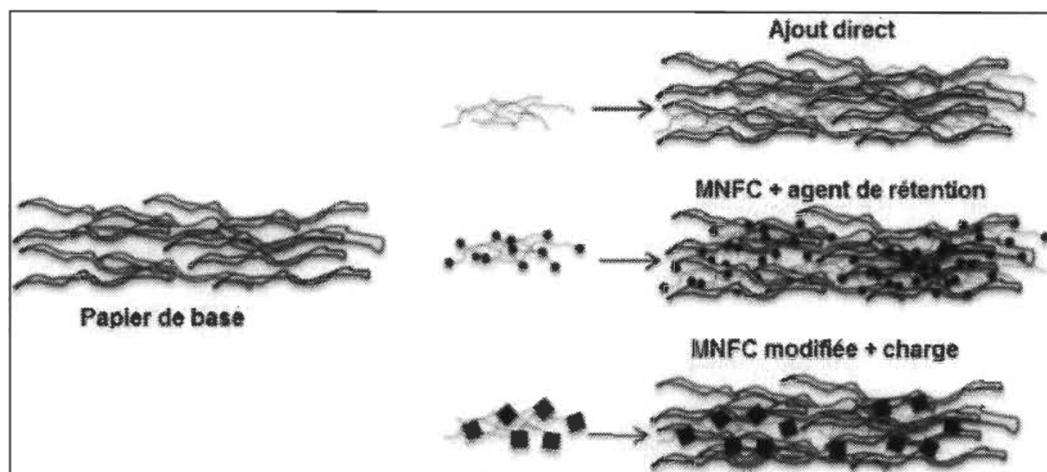


Figure 3-2 Différentes stratégies d'addition de la MNFC dans la masse du papier

3.3.1.1 Addition directe de la MNFC dans la pâte

Les premières études d'application de MNFC dans le papier ont évalué le potentiel d'une utilisation directe. Les résultats initiaux étaient exclusivement liés au renforcement de la résistance mécanique sèche ou humide du papier et à l'amélioration de la rétention des charges dans la partie humide du papier. Il est bien connu que la force d'un réseau fibreux est renforcée par l'augmentation des liaisons hydrogènes entre les fibres [115]. Ainsi, la MNFC de petite taille et de surface spécifique élevée, peut augmenter naturellement la force du réseau, de façon analogue à ce qui peut être obtenu par l'utilisation de fines [116].

Eriksen *et al.* [59] furent les premiers à ajouter de la MNFC directement dans une pâte TMP. Ils ont ajouté 4% de MNFC produite par homogénéisation et par broyage à la pâte pour former un papier de 45 g.m⁻². L'indice de traction des papiers a augmenté de 7 à 21% selon le procédé et le degré de défibrillation. De plus, la résistance à l'air des papiers (Gurley) a augmenté quelle que soit la MNFC utilisée.

Madani *et al.* [117] ont étudié l'influence de la taille de la MNFC sur les propriétés mécaniques d'un papier kraft en ajoutant 10% de MNFC de longueur moyenne de 221 et 100 µm à une pâte kraft blanchie. Les résultats montrent que l'addition de la NFC augmente l'indice de traction (IT) du papier respectivement de 25% et de 35%.

Hassan *et al.* [36] ont étudié l'effet d'ajouter différent taux de MNFC (10-90%) dans une pâte de bagasse sur la résistance à la traction sèche et humide, sur la résistance à

la déchirure, sur la résistance à l'éclatement, sur l'opacité et sur la porosité des feuilles de papier (80 g.m^{-2}). Les résultats montrent que l'addition de la MNFC améliore la résistance à la traction sèche et humide des feuilles. Par contre, la résistance à la déchirure et l'éclatement diminuent en augmentant la quantité de MNFC. Ils ont également comparé l'addition de la MNFC à l'addition des fibres de résineux. La résistance à la traction du papier contenant la MNFC était plus élevée que celle du papier contenant les fibres de résineux. Toutefois, ce dernier a montré une plus grande résistance au déchirement et à l'éclatement.

Plus récemment, les mêmes auteurs ont utilisé le rachis de palme pour produire deux types de MNFC [118] : une MNFC prétraitée par des enzymes et une MNFC prétraitée par TEMPO. Les deux MNFC ont été produites en utilisant un broyeur. Les MNFC ont été ajoutées à une pâte de bagasse et à une pâte de résineux non raffinées avec des taux de 2,5 à 20%. La perméabilité à l'air des papiers résineux est réduite de 98% avec une addition de 20% de n'importe quelle MNFC. Cette réduction a atteint 57% et 45% pour le papier bagasse avec l'addition de 10% de MNFC enzymatique et TEMPO, respectivement. La différence de l'effet de la MNFC sur la perméabilité des papiers est attribuée à la structure moins poreuse du papier bagasse comparé au papier résineux. De plus, l'addition de la MNFC a augmenté la résistance à la traction du papier résineux jusqu'à 284% et 256% avec la MNFC enzymatique et TEMPO, respectivement. Alors que l'addition de la MNFC au papier bagasse a augmenté la résistance à la traction de seulement 65% avec une addition de 10% de MNFC.

Sehaqui *et al.* [119] ont ajoutés différents taux de MNFC (2 à 10%) à une pâte de résineux. Les résultats montrent une augmentation de la densité du papier de 830 à $937\text{--}970 \text{ kg.m}^{-3}$ ainsi qu'une amélioration de la résistance à la traction et du module élastique de $97,5 \text{ MPa}$ et $8,1 \text{ GPa}$ à 160 MPa et $10,1 \text{ GPa}$, respectivement avec 10% de MNFC. La même équipe [120] a également étudié les propriétés mécaniques d'un mélange de MNFC (10%) et de pâte blanchie de résineux (90%) soumis à différents raffinages. Ils ont également étudié l'effet d'ajouter du xyloglucane (hémicellulose) comme agent d'amélioration de l'indice de traction. La MNFC améliore considérablement les résistances à la traction humide et à sec du papier. L'addition de 10% de MNFC à une pâte raffinée à 1000 PFI entraîne un indice de traction comparable à celui d'une pâte obtenue après 4000 PFI. Toutefois, l'indice de traction

de la pâte raffinée à 4000 PFI ne montre aucune amélioration. Les auteurs expliquent qu'avec le raffinage, l'indice de traction atteint un plateau de 100 Nm.g^{-1} à 4000 PFI pour la pâte et que l'addition de 10% de MNFC a permis d'atteindre ce plateau à 2000 et 3000 PFI [120].

Afra *et al.* [121] ont comparé l'effet du raffinage et l'addition de la MNFC sur deux pâtes (bagasse et résineux). Leurs résultats montrent que le raffinage combiné à l'addition de 20% de MNFC au papier (82 g.m^{-2}) permet d'améliorer significativement la résistance à la traction du papier, et ce, quelle que soit la pâte. De plus, l'addition de la MNFC seule permet d'avoir une amélioration de 67% de la résistance à la traction alors que le raffinage n'a pas d'effet significatif sur la résistance à la traction de la pâte de bagasse. En effet, le broyage diminue les points de défaut des fibres cellulosiques. De plus, à mesure que le diamètre des fibres diminue jusqu'à l'échelle nanométrique, la surface spécifique, le nombre de liaison d'hydrogène et l'enchevêtrement des fibres augmentent. Par conséquent, les propriétés mécaniques du papier contenant de la MNFC étaient supérieures à celles du papier préparé avec des fibres raffinées. L'inconvénient majeur de l'addition de la MNFC est l'augmentation des temps du drainage; ce qui peut en limiter l'utilisation dans un cadre industriel.

Plus récemment, les mêmes chercheurs ont comparé l'effet de l'addition de la MNFC et la MCC (cellulose microcristalline) sur les propriétés d'un papier de pâte chimico-mécanique [122]. Les papiers contenant de la MNFC montrent une amélioration de la résistance à la traction et une réduction considérable de la perméabilité à l'air. Alors que les propriétés des papiers contenant de la MCC ont été réduites par rapport au papier de référence (100% pâte chimico-mécanique). Les auteurs expliquent ces résultats par le fait que la MNFC a une surface spécifique plus élevée comparée à celle de la MCC ce qui permet à la MNFC d'avoir plus de surface de liaison et de remplir ainsi les pores à l'intérieur du réseau fibreux.

L'effet du raffinage sur le potentiel de renforcement de la MNFC a été étudié par González *et al.* [123] qui ont préparé des papiers de pâte kraft d'eucalyptus blanchie raffinée et non raffinée mélangées avec différents taux de MNFC. Avec une addition de 3% de MNFC, l'augmentation de l'indice de traction du papier était similaire entre les pâtes raffinées et non raffinées. Cependant, à 6% d'addition, les pâtes non raffinées avaient une meilleure augmentation de l'indice de traction que les pâtes raffinées.

Guimond *et al.* [124] ont noté une tendance similaire en utilisant une pâte de pin blanchie; ce qui suggère que le potentiel d'augmentation des liaisons inter-fibres de la MNFC est limité par l'influence accrue de la fibrillation des fibres lors du raffinage. La présence des fines dans les pâtes raffinées peut également jouer un rôle important dans l'interaction entre la MNFC et les fibres.

González *et al.* [125] ont étudié l'impact de fibrillation sur les propriétés du papier. Ils ont produit une MNFC par oxydation TEMPO et homogénéisation à partir d'une pâte eucalyptus. Ensuite, ils ont mélangé la pâte de départ et la MNFC à différents pourcentages (0 - 100%) pour fabriquer du papier. La résistance à la traction double par l'addition de 25% de MNFC puis continue d'augmenter linéairement en fonction de la quantité de MNFC ajoutée.

Adel *et al.* [126, 127] ont ajouté de la MNFC produite par broyage à partir de la paille de riz, la bagasse et les tiges de coton à du papier de paille de riz et un papier bagasse avec des taux de 5 à 30%. L'effet de l'addition de MNFC sur les propriétés des papiers a été comparé à celui de l'addition de la pâte kraft de résineux. Les résultats montrent une meilleure augmentation de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement des papiers avec la MNFC par rapport à la pâte kraft. De plus, les auteurs soulignent que l'addition de seulement 5% de n'importe quelle MNFC permet d'avoir des propriétés similaires à l'addition de 20% de pâte kraft.

Kumar *et al.* [52] ont comparé l'impact du raffinage à l'addition de la MNFC produite par raffinage sur des pâtes de bagasse, de feuillus et de résineux. Les résultats montrent que le raffinage (SR-32) améliore l'indice de traction des papiers bagasse, feuillus et résineux de 59%, 78% et 61%, respectivement comparé aux pâtes non raffinées (SR-14). De même l'indice d'éclatement est amélioré de 164%, 153% et 120%, respectivement. Cependant, l'addition de 20% de MNFC à la pâte permet d'avoir des indices de raffinage plus élevés (SR-45), mais seulement une amélioration de l'indice de traction de 50% pour toutes les pâtes. L'augmentation de l'indice d'éclatement était de 207% 197% et 121% pour la pâte bagasse, feuillus et résineux, respectivement. Lorsque la MNFC est ajoutée aux pâtes raffinées, l'indice de traction est augmenté de 49%, 35% et 34% respectivement.

3.3.1.2 Utilisation d'un agent de rétention

Comme mentionné précédemment, l'utilisation de la MNFC augmente la surface spécifique totale de la suspension de pâte à papier augmentant ainsi la rétention d'eau dans les interstices capillaires de réseau fibreux [128]. Par conséquent, une deuxième série d'études pour ajouter la MNFC dans la masse s'est concentrée sur l'utilisation de la MNFC en présence d'un agent de rétention, un électrolyte, pour améliorer les propriétés du papier et réduire les temps de drainage. Pendant la formation humide, la surface des fibres et de la MNFC est chargée négativement ce qui crée des forces répulsives entre elles. L'utilisation d'agent de rétention, chargé positivement, permet de créer des liaisons électrostatiques attractives entre les fibres et la MNFC.

Ahola *et al.* [129] ont utilisé la MNFC avec le polyamideamine-épichlorhydrine (PAE), un poly-électrolyte cationique, pour améliorer la résistance du papier kraft à l'état humide et sec. La stratégie d'addition de la MNFC et du PAE n'a pas d'incidence sur la quantité de PAE totale adsorbée mais a un effet important sur la répartition des substances dans la structure de papier. Cette répartition impacte significativement les résistances à sec et mouillé de la pâte. Il a été montré qu'en ajoutant le PAE en premier puis la MNFC, un système bicouche est formé où le PAE est tout d'abord adsorbé sur les fibres suivi par l'adsorption de la MNFC. Ce mécanisme induit des améliorations allant jusqu'à 130% de l'indice de traction d'un papier à 60 g.m⁻². Lorsque la MNFC et le PAE sont mélangés ensemble avant d'être ajoutés à la pâte, l'augmentation de l'indice de traction est moins significative. Cela a été attribué à la formation de nano-agrégats anioniques qui ne sont pas bien adsorbés sur la surface des fibres à cause de l'absence d'attraction électrostatique.

Dans une étude similaire, Taipale *et al.* [69] se sont intéressés à l'effet de différents types de fines et de la MNFC sur le drainage des suspensions de pâte kraft et la résistance du papier. Le polychlorure de diallyldiméthylammonium cationique (Poly-DADMAC), l'amidon cationique et le polyacrylamide (C-PAM) ont été utilisés comme agents de rétention. Les résultats confirment que l'addition de la MNFC réduit le taux de drainage tout en améliorant la résistance du papier. Afin de compenser cette contrainte, une dose optimale d'amidon cationique et de C-PAM ainsi que des conditions opératoires (pH, et addition de sel) ont été trouvées pour en améliorer la résistance mécanique sans augmenter le temps du drainage.

Rezayati Charani *et al.* [130] ont produit de la MNFC à partir de pâte de kénaf (chanvre de Deccan), de pâte de résineux par microfluidification et prétraité par des enzymes. Les MNFC produites ont été ajoutées à une pâte kraft non blanchie de feuillus (2 à 10%) avec du C-PAM pour favoriser leur rétention dans le papier. Les résultats montrent que l'addition des MNFC améliore la résistance à la traction et l'indice d'éclatement du papier de façon similaire. Ces améliorations sont plus prononcées avec l'addition de 10% de MNFC (30% pour la résistance à la traction et 50-60% pour l'indice d'éclatement).

Djafari Petroudy *et al.* [131] ont étudié l'impact de l'addition de la MNFC sur la pâte bagasse en présence de C-PAM. Leurs résultats montrent que l'addition de 1% de MNFC et 0.1% de C-PAM permet d'améliorer l'indice de traction du papier sans augmenter le temps de drainage. Au-delà de tels niveaux d'addition, les propriétés du papier sont améliorées, mais le temps de drainage également. Plus récemment, la même équipe a comparé l'effet de l'addition de la MNFC à celui de pâte kraft de résineux à une pâte bagasse en présence d'un agent de rétention (0.15% de C-PAM) [132]. Les auteurs montrent que l'addition de 5% de MNFC ou de pâte kraft augmente sensiblement le temps de drainage. Cependant, à 10% d'addition, le temps de drainage de la pâte bagasse avec la MNFC était le double du temps de la pâte bagasse avec la pâte kraft. Ce temps a triplé par rapport à la pâte de base. Concernant les propriétés mécaniques, seule l'addition de 10% de la pâte kraft permet d'avoir une augmentation significative de l'indice de traction (22% contre 4% avec l'addition de 5% de pâte kraft), alors que l'addition de 5% et 10% de MNFC permet d'avoir une amélioration de l'indice de traction de 17% et 21%, respectivement [132].

3.3.1.3 Modification de la MNFC et incorporation de charge

Hii *et al.* [133] ont analysé l'effet de la MNFC sur les propriétés des papiers à base de TMP et de carbonate de calcium (CaCO_3) broyé en présence d'agent de rétention cationique (70 g.m^{-2}). Ils ont observé une augmentation du temps du drainage entre 10 et 50% pour un ajout de 2,5% de MNFC. Cependant, l'indice de traction montre une amélioration significative même lorsque la quantité du CaCO_3 est de 30%. Les mêmes auteurs ont également rapporté une amélioration de la résistance à la traction dans le sens z (sens de l'épaisseur) comparé au papier TMP seul. De plus, des valeurs plus élevées de la résistance à l'air ont été observées pour les papiers avec MNFC ; ce qui

montre que la présence de MNFC améliore la densification et les liaisons entre les fibres de TMP.

Missoum *et al.* [134] ont modifié chimiquement la MNFC par une nano-émulsion de dimère alkyl-ketene (AKD) avant de l'ajouter aux fibres (60 g.m^{-2}) dans des pourcentages de 5 à 50%. Ils ont rapporté que le taux de rétention de la MNFC modifiée dans le papier était supérieur à celui de la MNFC non modifiée. Leurs résultats montrent que les propriétés mécaniques de papier contenant de la MNFC sont plus élevées que celles d'un papier sans MNFC. La capacité de la MNFC à améliorer les propriétés mécaniques du papier est réduite après modification. En effet, la modification de la MNFC la rend plus hydrophobe; ce qui en réduit l'interaction avec les fibres hydrophiles. Concernant les propriétés barrières des papiers, les résultats montrent la même réduction significative de la perméabilité à l'air des papiers quelle que soit la MNFC utilisée. Les auteurs expliquent que l'addition de la MNFC accroît la densité du papier; ce qui résulte en un réseau fibreux plus fermé et donc moins perméable. De plus, l'addition de MNFC augmente la surface spécifique interne du papier; ce qui réduit également la perméabilité [134]. Toutefois, les papiers renforcés par la MNFC modifiée montrent des faibles valeurs de Cobb (mesure du mouillage) comparés aux papiers avec MNFC non modifiée. De plus, l'addition de seulement 5% de MNFC modifiée réduit de 81% la quantité d'eau adsorbée au papier grâce au caractère hydrophobe de l'AKD. Cette réduction est maintenue même après un contact de 30 minutes.

Mashkour *et al.* [135] ont modifié par acétylation la MNFC et une pâte d'épinette comme proposé par Rodionova *et al.* [106]. Ensuite, ils ont fabriqué du papier (60 g.m^{-2}) avec la pâte modifiée et non modifiée en ajoutant 10% de MNFC acétylée et non acétylée en présence d'un agent de rétention (C-PAM). Ils ont rapporté que l'addition de MNFC augmente la densité du papier de 8% et 16% avec la MNFC modifiée et non modifiée, respectivement. La densification provient de la capacité de la MNFC à remplir la microstructure du réseau fibreux, augmenter ainsi le nombre des liaisons hydrogènes dans la structure et par conséquent réduire la porosité du papier. De plus, leurs résultats montrent que l'addition de MNFC acétylée et non acétylée augmente l'indice d'éclatement de 20 et 29%, respectivement. L'indice de traction du papier est également amélioré. De plus, l'addition de MNFC acétylée et non acétylée augmente

la résistance à l'air du papier de 531 et 1090%, respectivement. Les auteurs expliquent cette différence par la réduction de la capacité de la MNFC modifiée à former un réseau dense et fermé par rapport à la MNFC non modifiée. En effet, l'acétylation réduit le nombre des groupements hydroxyle de la MNFC; ce qui limite la formation des liaisons hydrogène et augmente la porosité.

3.3.2 Addition de MNFC en surface du papier

Les stratégies d'application de MNFC à la surface du papier sont schématisées dans la Figure 3-3.

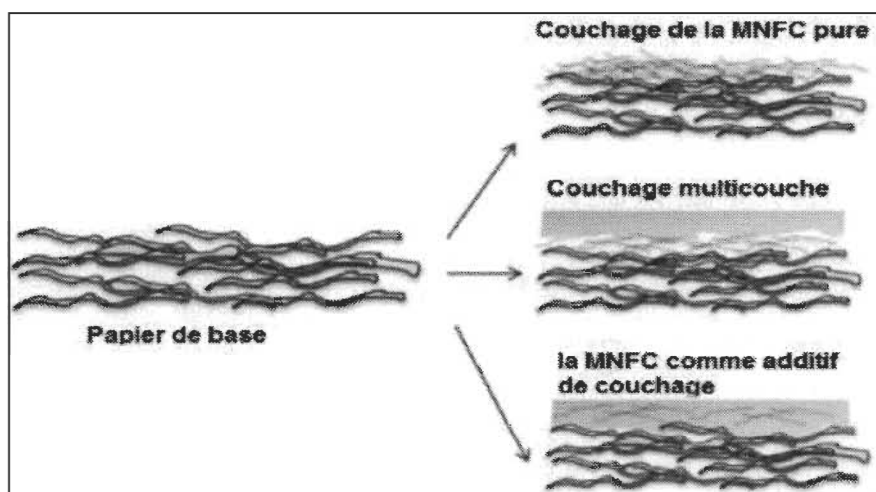


Figure 3-3 Stratégies d'addition de MNFC à la surface du papier

3.3.2.1 Couchage de la MNFC pure

Syverud et Stenius [88] sont les premiers à rapporter l'ajout de la MNFC par couchage, soit par dépôt de MNFC à la surface du papier lors de la formation sur formette dynamique. Le grammage de la couche était de 2 à 8 g.m⁻² pour un grammage total du papier de 90 g.m⁻². Les résultats montrent une diminution drastique de 100 fois de la perméabilité à l'air de 3x10⁴ nm Pa⁻¹ s⁻¹ à 360 nm Pa⁻¹ s⁻¹. L'amélioration des propriétés barrières est corrélée à la réduction de la porosité de surface.

Cette explication a été confirmée par Aulin *et al.* [77], [109] en utilisant le couchage à barre. Les auteurs ont couché du papier kraft et du papier sulfuré avec une suspension de MNFC prétraitée par carboxyméthylation. La perméabilité à l'air a diminué considérablement pour les deux papiers: de 69 000 nm Pa⁻¹ s⁻¹ à moins de 1 nm Pa⁻¹ s⁻¹ pour le papier kraft, et de 660 nm Pa⁻¹ s⁻¹ à 1 nm Pa⁻¹ s⁻¹ pour le papier sulfuré avec

une couche entre 1 et 2 g.m⁻². De plus, les papiers couchés montrent une meilleure résistance à l'huile (kit test). Les auteurs concluent que lorsque la perméabilité à l'air diminue, la résistance à l'huile est améliorée. Nygård [102] a démontré que la MNFC, prétraînée par carboxyméthylation, forme une couche plus dense et une barrière à l'air supérieure que la MNFC prétraînée avec des enzymes. La couche de MNFC ne montrait pas seulement une meilleure barrière à l'air mais également une résistance supérieure à l'huile.

Lavoine *et al.* [136] ont étudié l'effet des deux procédés de couchage de la MNFC, couchage à barre et couchage sous presse (« press coating »), sur les propriétés mécaniques et barrières d'un papier calandré et non blanchi. Des papiers avec un couchage à l'eau ont été utilisés comme références. Leurs résultats montrent qu'après 5 passages au couchage à barre, la surface du papier est complètement couverte par la MNFC alors que même après 10 passages au couchage sous presse, la structure du papier de base est encore visible. Concernant les propriétés mécaniques, les papiers couchés par l'eau seulement montrent une réduction importante du module d'élasticité, soit 36% et 30% pour couchage à barre et le couchage sous presse, respectivement. Cette réduction est due à la pénétration de l'eau dans le papier pendant le procédé de couchage, ce qui substitue les liaisons entre les fibres par des liaisons eau-fibre. Lorsque la MNFC est utilisée, les papiers montrent une amélioration du module d'Young dans le sens machine de 23 et 6% pour le couchage à barre et couchage sous presse, respectivement après 5 passages. L'effet de la MNFC est plus visible en sens travers puisque le couchage à barre montre une amélioration du module d'Young de 41 et 53% pour 5 et 10 passages, respectivement. Malgré ces améliorations, les propriétés mécaniques des papiers couchés restent inférieures à celle du papier de base. Cependant, le couchage avec la MNFC réduit considérablement la perméance à l'air du papier de 90-97% en utilisant le couchage à barre alors que le couchage à presse réduit la perméance à l'air de seulement 30% après 10 passages. De plus, les papiers couchés avec MNFC par couchage à barre montrent une meilleure résistance à l'huile (kit numéro 5) comparé au papier de base (kit numéro 1).

La même équipe a également étudié l'effet du couchage de MNFC sur un carton utilisé pour des applications d'emballage [137]. Les résultats montrent que la perméabilité à l'air du carton (300 g.m⁻²) n'est affectée ni par le procédé de couchage ni par l'ajout

de MNFC. De même la perméabilité à l'oxygène du carton reste inchangée. Il est à noter que ce type de carton a déjà une surface couchée pour l'impression et qu'il présente des faibles perméabilités à l'air ($0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$) et à l'oxygène ($12 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{jour}^{-1}$). Les auteurs expliquent les faibles performances de la MNFC par le fait que la quantité ajoutée par couchage est très faible (5%) par rapport au grammage total du papier. Cependant, l'effet du couchage était visible sur la résistance à la flexion des cartons couchés qui montrent une amélioration de 40-55% par rapport au carton de base.

Beneventi *et al.* [138] ont utilisé le couchage par pulvérisation pour couler de la MNFC sur trois types de papier (abaca, un mélange d'abaca et une pâte de bois, et une pâte kraft). Après couchage au mouillé, les papiers sont placés sur une toile pour filtrer l'excès d'eau avant un séchage à vide. Le grammage de la couche de MNFC est varié de 3 à $14 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Les images de microscopie optique montrent que l'ajout de $4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ à la surface du papier permet d'avoir une couche assez uniforme et qu'à partir de $6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, un film continu est formé à la surface du papier. Ces observations sont en accord avec les mesures de la perméabilité à l'air qui montrent un plateau à partir d'un ajout de $6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. De même, les mesures de la cohésion interne des papiers couchés montrent une réduction de la cohésion de la feuille avec l'apparition d'un plateau à partir d'un ajout de $6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Les auteurs présumant que l'essai Scott mesurait la résistance de l'interaction entre la MNFC et le papier de base. Cependant, le module élastique et la résistance à traction des papiers augmentent en fonction de la quantité de MNFC ajoutée [138].

3.3.2.2 Couchage multicouches

Dans une autre approche, Hult *et al.* [139] ont proposé une méthode pour améliorer les propriétés barrières du papier et du carton en utilisant la MNFC et la gomme-laque (Shellac). La gomme-laque est une résine naturelle biodégradable et hydrophobe connue pour ses propriétés barrières à l'huile et à l'humidité. Dans l'étude, Hult *et al.* [139] ont évalué deux combinaisons de MNFC et de la gomme-laque. Ils ont appliqué une couche d'un mélange de MNFC et de gomme-laque et une première couche de MNFC et par-dessus une deuxième couche de gomme-laque. Le couchage est réalisé par une coucheuse à barre et sur formette dynamique.

L'application de la MNFC et la gomme-laque par la coucheuse à barre, en mélange ou en multicouches, donne une faible perméabilité à l'air par rapport l'application de la gomme-laque seule. C'est donc la MNFC qui réduit la perméabilité à l'air du papier. Selon Hult *et al*, l'application de la MNFC sur la formette dynamique ne couvre pas la totalité du papier. L'application de la deuxième couche de gomme-laque entraîne une réduction supplémentaire de la perméabilité à l'air de 80 à 98% [139].

Concernant la transmission de l'oxygène, la première couche de MNFC réduit les valeurs d'OTR. Ces valeurs sont encore plus réduites par la deuxième couche de gomme-laque. Cependant, les valeurs d'OTR obtenues sont trop élevées (entre 4500 et 5400 $\text{cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) pour pouvoir affirmer que la MNFC et la gomme-laque apportent une propriété barrière à l'oxygène au papier.

La capacité des revêtements d'agir comme barrière à l'humidité a été évaluée par des mesures de WVTR. Les papiers couchés par la MNFC et la gomme-laque montrent un très faible WVTR (7-8 $\text{g}.\text{m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$); ce qui est très proche des valeurs requises pour un matériau à haute propriété barrière à l'humidité : 5 $\text{g}.\text{m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ pour un film d'épaisseur de 25 μm . Comme la MNFC est hydrophile, c'est le revêtement de gomme-laque qui joue un rôle important dans l'amélioration de la propriété barrière à l'humidité.

3.3.2.3 Additif de couchage

Pour développer un carton d'emballage barrière, Guézennec *et al*. [140] ont proposé d'y appliquer une couche de MNFC avec du polyvinyle alcool (PVOH) comme revêtement barrière. Une couche de 10 $\text{g}.\text{m}^{-2}$ contenant 1/20 de MNFC/PVOH a été déposée sur un carton de 182 $\text{g}.\text{m}^{-2}$. Les auteurs indiquent qu'obtenir une couche uniforme de MNFC/PVOH est plus simple que de coucher une couche de PVOH pur. La MNFC facilite le séchage du revêtement et limite les trous dans la couche. En ce qui concerne les propriétés barrières, le carton couché montre des barrières à l'eau et à l'oxygène similaires aux polymères dérivés du pétrole tel que le polyamide (PA) et l'éthylène-vinyle alcool (EVOH).

Liu *et al*. [141] ont mélangé la MNFC avec des plaquettes de nano-argile pour imiter des hybrides de nacre utilisés comme revêtement barrière. En plus de fournir d'excellentes propriétés mécaniques, la sauce de couchage composée de 50% de

MNFC montre une forte barrière à l'oxygène ($0.045 \text{ cm}^3\text{mm m}^{-2} \text{ jour}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ à 50% RH) et une propriété retardant au feu grâce à sa structure multicouches proche de celle du nacre naturel. Ce mélange a été amélioré par l'addition de 10 part par poids de chitosane [142]. Dans ce revêtement, les nano-argiles réduisent fortement la perméabilité à l'oxygène et améliorent la stabilité thermique du matériau. La MNFC augmente les propriétés mécaniques et le chitosane semble diminuer le gonflement à l'humidité.

Pour expliquer les propriétés barrières intéressantes de la MNFC, des études ont ciblé l'analyse de la structure des films ou des papiers pour découvrir et comprendre l'origine de ces propriétés. Dans la section suivante, nous avons réalisé une revue de ces études. Elle comprend une description des techniques d'analyse des structures les plus fréquentes que nous avons utilisées dans nos travaux.

3.4 Analyse de la structure

De nombreuses techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser la structure des films de MNFC. Ces techniques sont principalement des techniques microscopiques comme la microscopie électronique à balayage (MEB) ou des techniques de pénétration de liquide non mouillants, notamment l'intrusion au mercure.

3.4.1 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie AFM a évolué pour devenir un outil de mesure des forces intermoléculaires avec une résolution à l'échelle atomique. Elle peut être employée sur un large éventail d'applications allant des métaux aux polymères et biomatériaux [143]. L'AFM offre des fonctionnalités supplémentaires par rapport aux autres techniques dans les études sur les microstructures en fournissant des mesures fiables à l'échelle nanométriques [144]. La méthode de modulation de la force microscopique (FMM) est une extension de l'AFM utilisée pour la caractérisation des propriétés mécaniques ou pour l'analyse de l'hétérogénéité d'un polymère.

Cette microscopie opère par la mesure des forces attractives et répulsives entre une pointe et l'échantillon. Lors du balayage, les forces entre les atomes de la surface du matériau scanné et la pointe amènent cette dernière à vibrer. L'amplitude de la vibration dépend de la distance qui sépare les atomes de la surface et de la pointe et

des forces atomiques entre eux. Cette déviation est enregistrée à l'aide d'un laser concentré sur la partie supérieure du cantilever et reflété sur un photo-détecteur (Figure 3-4). Les signaux du photo-détecteur sont utilisés pour cartographier les caractéristiques de surface de l'échantillon avec une résolution à l'échelle nanométrique [145].

L'analyse AFM peut être réalisée en trois modes :

- le mode contact,
- le mode contact intermittent ou mode « tapping »,
- le mode non-contact.

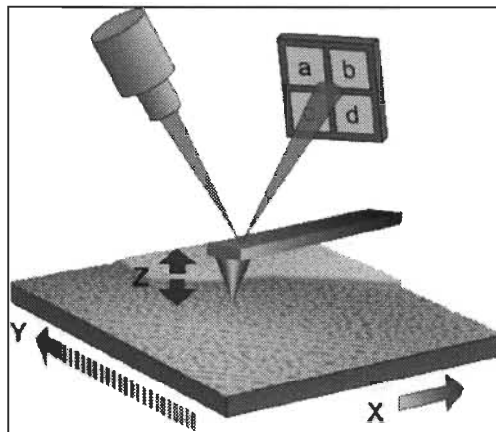


Figure 3-4 Schéma du principe de l'AFM

Dans le mode contact, la pointe balaye l'échantillon en contact direct avec la surface du matériau. La force répulsive sur la pointe est fixée en poussant le cantilever sur la surface de l'échantillon. La déflexion du cantilever est mesurée et les images AFM sont créées [145].

Dans le mode non contact, la pointe est placée à 50-150 Å au-dessus de la surface de l'échantillon. La force attractive agissante entre la pointe et l'échantillon est mesurée et des images de topographie sont construites [145].

Le mode tapping est réalisé à pression ambiante en faisant osciller l'assemblage (pointe et cantilever) à la fréquence de résonance avec une certaine amplitude. La pointe oscillante est alors déplacée vers la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle commence à la tapoter. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît. La réduction de l'amplitude d'oscillation est utilisée pour mesurer les caractéristiques de surface.

Dans plusieurs études, l'AFM est utilisée en mode tapping non seulement pour l'évaluation la morphologie et la structure de la MNFC [68, 69] mais aussi pour étudier la topographie des films de MNFC [129].

Ahola *et al.* [129] ont étudié l'adsorption de la MNFC et le polyamideamine épichlorhydrine (PAE) dans une feuille kraft. Les images AFM ont permis d'avoir une idée de l'aspect de surface des films et de confirmer l'adsorption de la MNFC avec le PAE. Ces images ont permis de comprendre et d'interpréter les propriétés mécaniques obtenues.

Cependant, certaines restrictions existent en ce qui concerne les pointes AFM utilisées pour caractériser la MNFC [44]. En effet, les images obtenues dépendent du rayon de courbure de la pointe et de sa matière. De plus, d'autres techniques microscopiques permettent d'obtenir des images avec une résolution et une précision accrues.

3.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB permet d'observer et de caractériser des matériaux hétérogènes à l'échelle micrométrique et nanométrique. Un faisceau d'électrons ayant une énergie de 0,5 à 40 keV balaye la surface de l'échantillon. Quand les électrons frappent l'échantillon, une série de signaux est générée. C'est la détection des signaux spécifiques qui produit l'image. Les signaux qui donnent une grande quantité d'information sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X [146].

Les électrons secondaires sont les électrons de la couche extérieure des atomes de la surface de l'échantillon. Ces électrons reçoivent suffisamment d'énergie cinétique lors de la diffusion inélastique du faisceau incident et reproduisent une image facilement interprétable de la surface. Le contraste de l'image est déterminé par la morphologie de l'échantillon [146, 147].

La MEB ordinaire permet d'avoir des résolutions à l'échelle micrométrique. Une nouvelle génération de MEB à « émission de champs » (FE-SEM en anglais, pour « field emission ») offre des faisceaux de sondage plus étroits à faible et haute électro-énergie; ce qui entraîne à la fois une résolution spatiale améliorée et réduit les dommages à l'échantillon.

La MEB a été largement utilisée dans la caractérisation de la structure des films de MNFC et du papier couché par la MNFC [44, 88, 106, 108, 126, 132]. Les images des films de NFC montrent des structures denses et lisses (Figure 3-5 [88]). Les images du papier couché montrent une structure plus fermée (Figure 3-6 [88]).

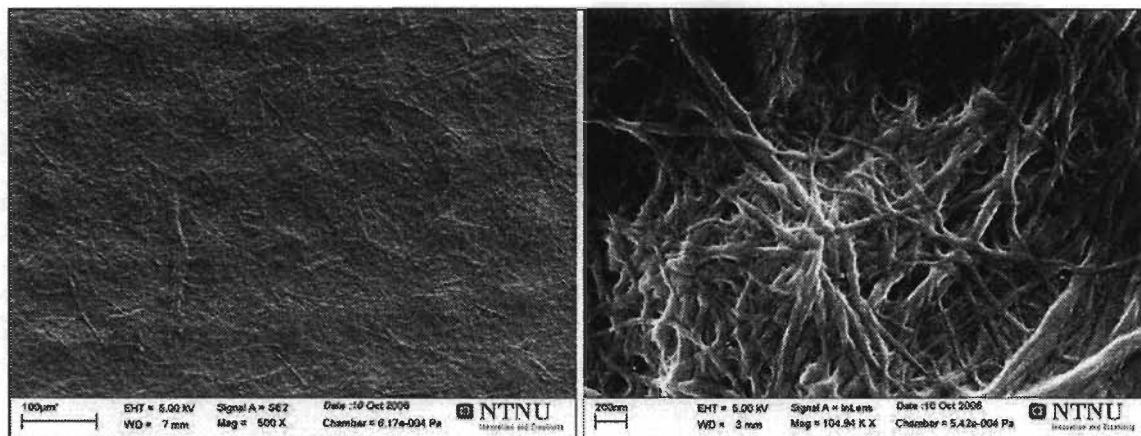


Figure 3-5 Images MEB de films de MNFC à deux grossissements différents (x 500 à gauche, x 10000 à droite)

Chinga-Carrasco et Syverud [147] ont développé une méthode assistée par ordinateur pour quantifier la structure multi-échelle des films de MNFC. Ils ont montré le potentiel de plusieurs techniques d'acquisition d'image pour compléter la caractérisation des films de MNFC [147, 148]. Ils se sont servis d'un simple scanner de bureau pour analyser la structure à l'échelle macroscopique qui a relevé deux composantes : les fibres et les marques de la toile. Puis, à l'aide de la MEB et d'un profilomètre optique, ils ont pu estimer la micro et nanostructure des films [148].

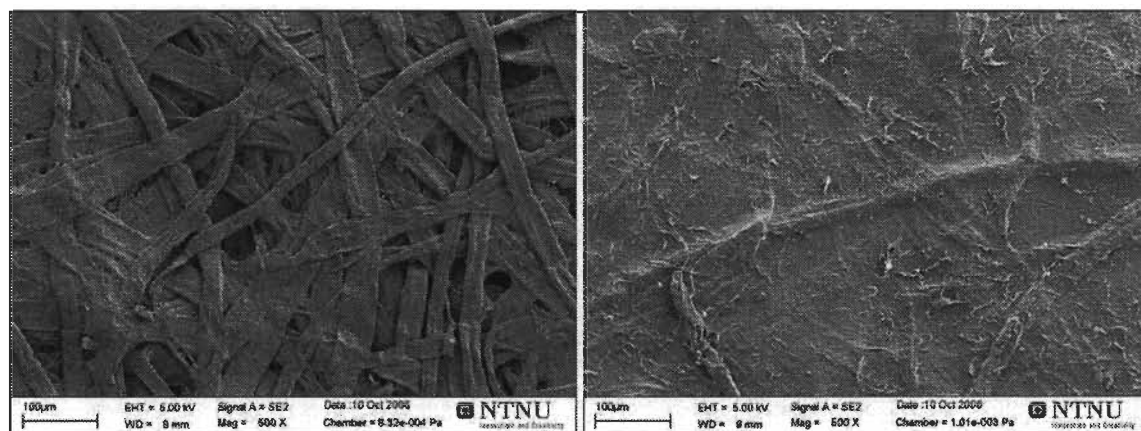


Figure 3-6 Images MEB du papier de base (à gauche) et couché par la MNFC (à droite)

La MEB a été utilisée pour montrer des zones sélectionnées intéressantes ou pour réaliser des évaluations du diamètre des nanofibrilles. Ces évaluations restent locales et limitées, donc d'un intérêt statistique réduit vu l'agrandissement important et la faible surface imagée. Toutefois, à cause du revêtement métallique, certains chercheurs estiment que le diamètre de la NFC est surestimé [100]. Les MEB « classiques » n'ont pas un grossissement suffisant pour observer les objets nanométriques. Seuls les MEB à « émission de champ » peuvent atteindre une telle précision.

3.4.3 Microtomographie aux rayons X

La microtomographie 3D au rayonnement X Synchrotron est une technique qui permet de construire une représentation de la structure interne d'un échantillon à partir de radiographies 2D [149]. Elle repose sur la mesure du coefficient d'atténuation des rayons X à travers l'échantillon. Cette atténuation est ici due principalement à l'absorption.

La Figure 3-7 [150] montre le schéma de l'équipement expérimental. La partie principale consiste en une plateforme à rotation précise, un moteur de translation fine et un équipement d'acquisition. L'échantillon est fixé sur la plateforme et un faisceau de rayons X parallèles et monochromatique irradie l'échantillon. Le faisceau transmis est converti en lumière visible par un scintillateur. Le signal est ensuite enregistré par une caméra CCD (charge couple device). La caméra est placée perpendiculairement aux rayons X pour la protéger et pour éviter les interactions directes qui causent du bruit dans les images enregistrées. La caméra combinée avec des lentilles optiques joue un rôle crucial dans la définition spatiale.

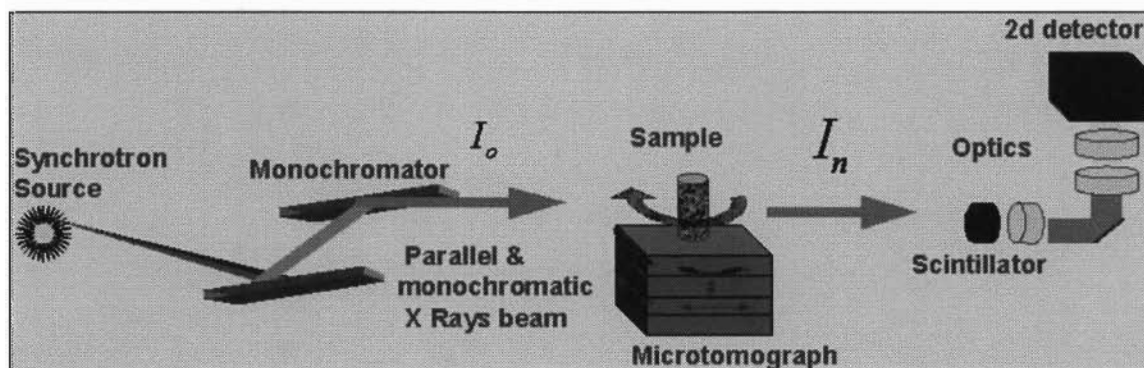


Figure 3-7 Schéma descriptif de l'équipement expérimental

Le faisceau transmis à travers l'échantillon est enregistré pour environ 2600 positions angulaires différentes de plus de 180°. Les photos enregistrées représentent la carte de l'atténuation linéaire de l'échantillon papier, μ , qui est modélisée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_n(x, y) = I_0 e^{-\left(\int \mu(x, y, z) dz\right)} \quad \text{Équation 3-1}$$

où I_0 et $I_n(x, y)$ représentent l'intensité du faisceau des rayons X, respectivement avant et après la transmission à travers l'échantillon; x, y, z sont les coordonnées cartésiennes et μ est le coefficient d'atténuation [149, 150]. L'ensemble des radiographies enregistrées représente la transformée de Radon de l'échantillon. La transformée de Radon inverse est la carte du coefficient d'absorption des rayons X de tout l'échantillon. La Figure 3-8 [149] est un exemple de la visualisation des données au cours des différentes transformations : (a) enregistrement des radiographies à différents positions angulaires, (b) vérification des radiographies par la construction d'une tranche, (c) la construction du volume.

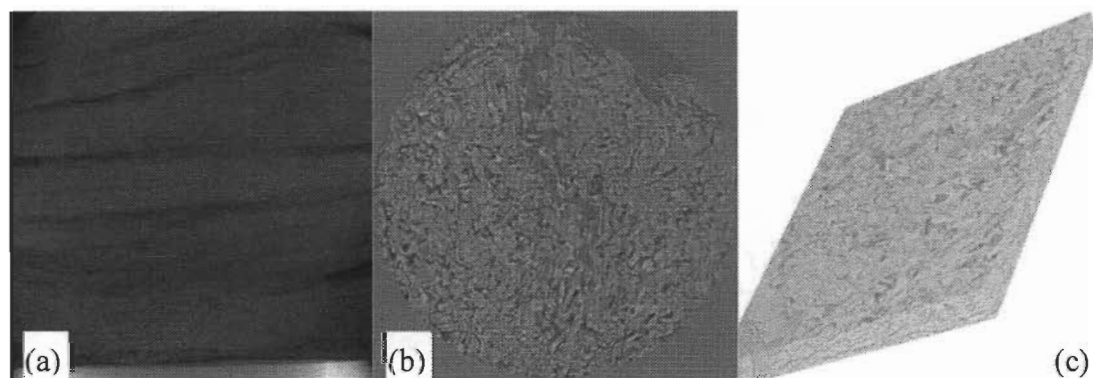


Figure 3-8 Différentes étapes de l'acquisition et de la reconstruction d'images tomographiques

Cette technique fournit des données de meilleure qualité en termes de rapport signal/bruit et une haute résolution spatiale par rapport aux équipements classiques de laboratoire. Cela est dû au fait de la qualité du faisceau de rayonnement Synchrotron convenable en termes d'énergie et de taille et par un flux élevé de photons [149, 150].

La résolution de la microtomographie reste cependant à l'échelle microscopique. La qualité de la reconstruction est influencée par le choix de la taille du pixel (de 0,35 à 6 μm) [151]. Pour analyser un échantillon de papier, la taille du pixel doit être inférieure à 1 micron pour pouvoir distinguer les fibres (diamètre de 30 μm) et les charges (diamètre de 1 μm).

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'avoir accès aux informations tridimensionnelles de la structure sans avoir recours ni à une imprégnation par une résine ou un métal, ni à des coupes de préparation. Cette technique permet aussi de visionner la répartition des charges dans la structure du papier lors de la reconstruction des images 3D [152]. En plus de la visualisation de l'échantillon, cette technique permet, par traitement d'images, de mesurer la porosité, la surface spécifique du papier [153]. Plus encore, cette technique est la seule à pouvoir mesurer la porosité localement dans l'épaisseur du papier (sens z) ce qui permet de tracer des profils de porosité le long de l'épaisseur [153, 154]. Elle donne aussi l'arrangement spatial des éléments de la structure.

3.4.4 Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure est une technique quantitative pour caractériser la porosité et la distribution de la taille des pores, le volume total des pores, la densité et la surface spécifique d'un matériau poreux [155]. Cette technique repose sur l'intrusion du mercure dans une structure poreuse. Le mercure possède une tension de surface élevée ($480 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ à 20°C) et forme ainsi un grand angle de contact avec la majorité des matériaux (130°) [156]. Le mercure ne pénètre pas spontanément les pores par capillarité. Par conséquent, une pression externe doit être appliquée pour forcer la pénétration du mercure dans les pores. Les diamètres des pores par intrusion au mercure peuvent être corrélés avec la pression appliquée par l'équation de Laplace :

$$\Phi = \frac{-4\gamma\cos\theta}{p} \quad \text{Équation 3-2}$$

où Φ est le diamètre des pores, γ est la tension superficielle du mercure, θ est l'angle de contact du mercure avec le solide et p est la pression appliquée [157]. La donnée acquise directement est le volume cumulé de mercure pénétrant le système poreux. La courbe de distribution de la taille des pores est obtenue en rapportant le volume différentiel sur le logarithme du diamètre des pores $dV/d(\log\Phi)$ [158].

Il est reporté dans la littérature que la courbe de la distribution de la taille des pores pour un papier non calandré présente un pic pour des diamètres de pores supérieurs à $1 \mu\text{m}$ [155]. Le couchage du papier permet d'avoir une distribution de $0,02$ à $1 \mu\text{m}$.

Hamada *et al.* [159] ont utilisé la porosimétrie au mercure pour analyser les changements de structure qu'apporte un revêtement de MNFC et d'argile. Dans l'étude, la MNFC a été utilisée comme pigment et comme liant pour le couchage du papier impression. Les spectres de distribution de la taille des pores montrent trois pics (Figure 3-9 [159]). Un pic à environ 100 μm qui est causé par le montage de l'échantillon dans le porosimètre. Un second pic à environ 3 μm qui représente la porosité du papier de base et un pic à environ 50 nm qui représente la porosité du revêtement.

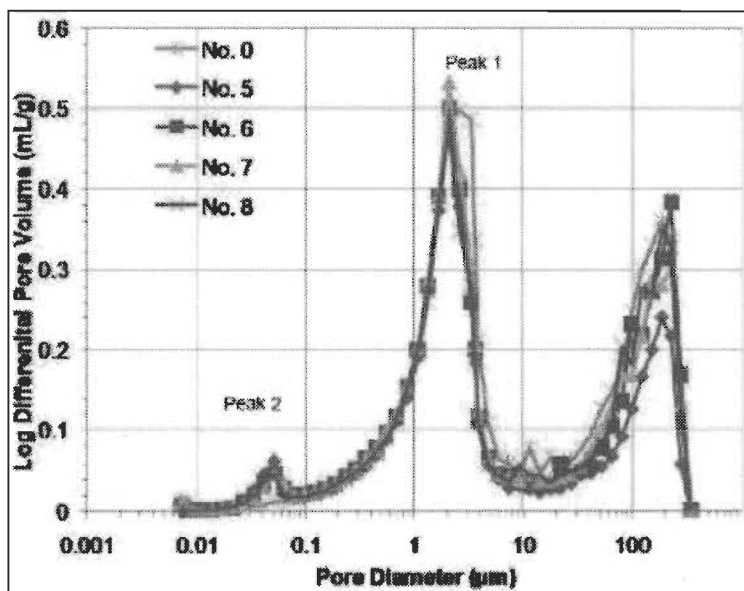


Figure 3-9 La distribution des tailles des pores pour un papier couché par la NFC et l'argile

3.5 Le lien entre la structure et les propriétés

Dans la plus part des études citées, en se basant sur des images microscopiques (AFM, MEB), les chercheurs expliquent les bonnes propriétés barrières des films et des revêtements de MNFC par la capacité de cette dernière de former un réseau très dense de nanofibrilles.

Syverud et Stenius [88] estiment que la faible perméabilité à l'air des films et du papier couché vient de l'absence de pores communicants à travers la section du papier, et que cette faible perméabilité diminue encore avec la cristallinité des fibrilles.

Rodionova *et al.* [106] expliquent que les faibles valeurs de WVTR obtenus pour la MNFC modifiée, ou non, sont dues à la forte densité et la faible porosité des films.

Chinga-Carrasco et Syverud [160] se sont intéressés à établir un lien entre les propriétés barrières et la structure des films de MNFC. Ils ont fabriqué plusieurs films de MNFC à différents degrés de fibrillation dont certains prétraités par TEMPO. Les images MEB montrent des films très denses et à faible porosité. Une délamination en z des films a montré qu'ils sont formés par une série de couches. Les auteurs ont conclu que ces couches limitent la continuité des pores et augmentent la tortuosité des films. Ils ont également montré que plus la rugosité du film augmente plus la valeur de l'OTR augmente.

Les études illustrant le potentiel de la MNFC pour améliorer les propriétés mécaniques et barrières du papier sont nombreuses. Cependant celles qui expliquent l'origine de ces propriétés restent encore limitées. Une analyse minutieuse des structures obtenues lors de l'ajout de MNFC reste nécessaire, voire obligatoire, pour comprendre le lien entre la structure et les propriétés obtenues. D'où l'objectif scientifique de cette thèse qui vise à apporter plus d'informations sur l'influence de la structure des films de MNFC et du papier structuré par la MNFC. La méthodologie et le plan d'expérience de nos travaux sont présentés au chapitre suivant.

Chapitre 4 - Matériels et méthodes

4.1 Plan expérimental

Le plan expérimental adopté pour la présente étude est schématisé à la Figure 4-1. Il se compose de quatre étapes clés :

- La création de différentes structures fibreuses composées de TMP et de MNFC en modifiant le grammage et la position de la couche de MNFC dans la structure ainsi que le degré de fibrillation de la MNFC.
- L'analyse de la structure est réalisée avec plusieurs techniques, telles que porosimétrie au mercure, MEB, et microtomographie 3D aux rayons X du Synchrotron afin d'obtenir l'information la plus complète possible sur les paramètres de la structure tels que la porosité, la surface spécifique, le profil de porosité, l'orientation des fibres...
- L'analyse des propriétés des structures est répartie sur deux axes à savoir les propriétés mécaniques : la résistance à la traction, la cohésion interne... et les propriétés barrières notamment la perméabilité à l'air et aux liquides ainsi que le taux de transmission de la vapeur d'eau.
- L'optimisation des structures est obtenue par l'amélioration de la dispersion des suspensions de MNFC. L'impact de l'ajout d'une quantité de CMC (1 à 8%) sur les structures et leurs propriétés est donc étudié.

Tout au long de cette étude, l'intérêt s'est porté sur la compréhension du lien entre les changements de structure apportés par la MNFC et les propriétés qui en découlent. Les informations sur les quantités de MNFC ajoutées et les positions mesurées sont détaillées dans les articles scientifiques, partie intégrante de notre thèse. Toutefois, certains modes opératoires ainsi que les matériaux utilisés sont présentés dans la suite de ce chapitre.

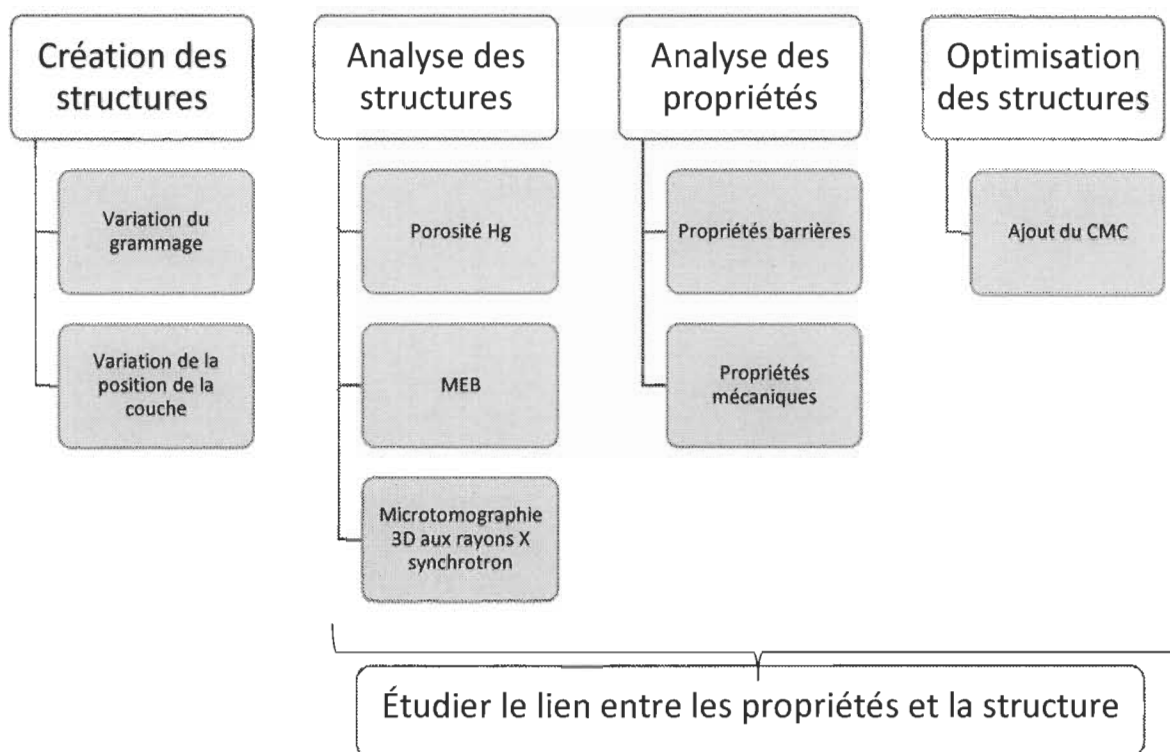


Figure 4-1 Schéma du plan expérimental adopté

4.2 Matériaux utilisés

4.2.1 Pâte TMP

La pâte TMP utilisée dans nos travaux provient de l'usine de « Produits Forestiers Résolu » à Alma (Québec). Elle est livrée sous forme de rouleaux et est un mélange d'une pâte blanchie et non blanchie. Le coefficient original d'égouttage (CSF) de la pâte est 254 ml. Cette pâte présente une longueur moyenne des fibres (FQA) de 1,65 mm. La classification des fibres par Bauer McNett montre la présence de 25% de fines dans la pâte (figure . Pour la fabrication de formettes, le papier a donc été remis en pâte selon les normes usuelles.

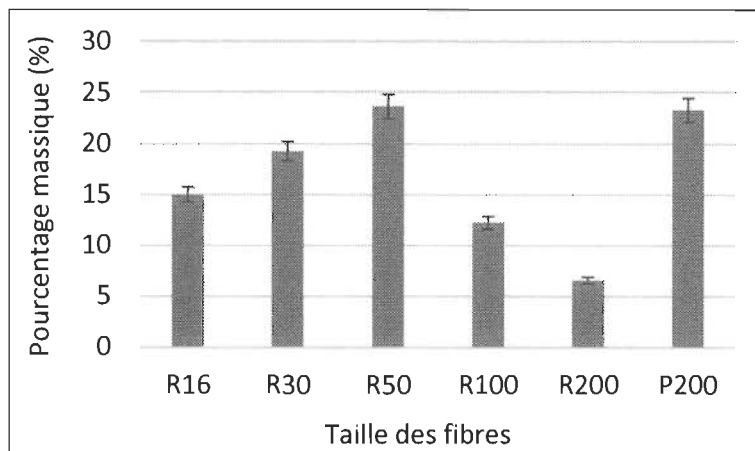


Figure 4-2 Répartition des fibres par Bauer McNett

4.2.2 MNFC

Les deux grades de MNFC utilisées proviennent d'OMYA International AG. Le premier grade de MNFC (VP-21500 NFC 3/8/3) a un faible niveau de fibrillation et est appelé « L-MNFC » dans la suite de ce document. Il a été produit par homogénéisation à partir d'un mélange de 80% de pâte blanchie d'eucalyptus et 20% de carbonate de calcium dispersé (Hydrocarb 50-GU dont 50% en poids a une taille de particule $< 2 \mu\text{m}$) à une consistance de mélange de 2,72%. Le mélange a été chauffé à 96°C avant d'être pompé trois fois à travers un homogénéisateur à l'échelle pilote (LPN GEA Niro 500 de Soavi) avec une chute de pression fixe (600 bars). Les fibrilles L-MNFC présentent un diamètre allant de 20 nm pour la composante dite nano jusqu'à 15 μm pour la composante dite micro. La longueur de fibrille peut atteindre jusqu'à 1 mm.

Le deuxième grade de MNFC (VP-0157 NFC RS1) a un niveau de fibrillation élevé et est désigné « H-MNFC ». Il a été obtenu par broyage d'un mélange de 80% de pâte blanchie d'eucalyptus et de 20% de carbonate de calcium dispersé (Omyacarb ayant une taille moyenne de particule en poids de 5 μm) à une consistance de 3%. La suspension a été passée à travers un broyeur (Supermasscolloider MKCA 6-2, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japon) équipé de deux meules (type E 46#) séparées d'une distance de « -50 μm » (détermination dynamique du point zéro). La séquence de vitesse de rotation utilisée pour la production de H-MNFC est la suivante: 5 passes à une vitesse de rotation de 2 500 min^{-1} (rpm), suivie par 2 passes pour chacun à 2 000, 1 500, 1 000, 750 et 500 min^{-1} , respectivement. Deux passes supplémentaires à 500 min^{-1} ont été faites avec écart de 80 μm . Plus de détails sur la production de la H-MNFC peuvent

être trouvés dans Schenker *et al.* [161]. La H-MNFC obtenue a un diamètre de fibrille allant de 20 à 50 nm et une longueur jusqu'à 7 μm .

4.2.3 Carboxymethylcellulose (CMC)

La carboxymethylcellulose utilisée comme un dispersant est un produit commercial « Finnfix 10 » de CP Kelco. Il présente un degré de pureté de 98% avec une faible quantité de chlorure de sodium et de glycolate de sodium avec un degré de substitution de 0,8 et un poids moléculaire de 60 000 g.mol^{-1} .

4.3 Équipements et méthodes

4.3.1 La formette dynamique

Une formette dynamique versatile de « Canadian Paper Instruments » permet d'avoir une large plage de conditions opératoires. La vitesse de translation de la buse, la vitesse de rotation du tambour de formation et le temps de drainage peuvent être variés et précisément contrôlés. De plus, la formette dynamique est le seul instrument de laboratoire qui permette la fabrication de structures fibreuses multicouches sans post-traitement.

Pour la formation du papier, la pâte est trempée dans l'eau chaude à 100°C pendant 10 minutes puis désintégrée dans un mélangeur dans 5 minutes. Ensuite, la quantité d'eau nécessaire est ajoutée pour obtenir une suspension de concentration massique de 0,2%. La pâte est ensuite introduite dans l'un des réservoirs de la formette. Parallèlement, une suspension de MNFC de concentration massique de 0,1% est préparée par l'ajout de l'eau. La suspension est ensuite introduite dans un autre réservoir de la formette. Pour les échantillons avec CMC, la quantité de CMC nécessaire est ajoutée à la MNFC avant la dilution. Pour s'assurer de l'homogénéité des suspensions, les pompes de recirculations sont activées au moins 5 min avant la formation de la feuille.

Afin d'avoir une répartition homogène des fibres sur toute la surface de la toile, un papier buvard est utilisé comme support de la toile dans le tambour de formation. La formation de la feuille est faite de façon automatique en fonction des paramètres prédéfinis. Ainsi, pour changer le grammage et la position de la couche de MNFC dans l'épaisseur du papier, il suffit de modifier les volumes à injecter et le nombre total des

couches. Deux positions de la couche de MNFC sont testées, à savoir : à la surface du papier de base en TMP appelée « position Top » et au milieu de l'épaisseur du papier appelée « position middle ». Le grammage de la couche varie de 2 à 20 g.m⁻² pour la L-MNFC et de 2 à 6 g.m⁻² pour la H-MNFC. Le grammage total du papier final est gardé constant à 60 g.m⁻². Des mesures de taux des cendres du papier structuré ont prouvé la rétention de la MNFC dans la structure du papier avec les grammages souhaités.

4.3.2 Le MEB

Les images MEB ont été prises sur le MEB du CRML (JEOL-JSM 5500). La tension d'accélération était de 15 kV avec un facteur de grossissement entre 100 et 5000 fois. Dans l'essai, les échantillons sont recouverts d'or en utilisant un pulvérisateur avant les observations au MEB. Le MEB permet également d'effectuer des mesures d'énergie Dispersive de rayons X (EDX); ce qui donne une analyse quantitative de la composition de l'échantillon.

4.3.3 La porosimétrie au mercure

Les mesures de porosimétrie au mercure ont été réalisées au sein de FPInnovations à Pointe Claire (Québec) avec un porosimètre « Micromeritics Autopore IV ». L'instrument permet atteindre une pression maximale de 30 000 psi; ce qui correspond à une taille de pore minimale de 7 nm. L'échantillon est préparé comme décrit par Ridgway et Gane [162] afin de limiter le contact de l'échantillon avec les parois du pénétromètres. Une bande de papier de 2,5 cm de largeur et de 10 cm de longueur est enroulée en spirale sur un fil métallique avant d'être introduite dans le pénétromètre. Le pénétromètre est ensuite scellé par une colle spéciale pour garantir l'étanchéité pendant la mesure (Figure 4-3). Le pénétromètre est par la suite introduit dans le porosimètre. La mesure démarre par une phase de dégazage pour créer un vide de 50 µmHg pendant 5 min avant que le pénétromètre soit rempli de mercure. Après le remplissage, le porosimètre applique une pression pour forcer le mercure à pénétrer dans les pores de l'échantillon. À chaque augmentation de la pression, un temps d'équilibre de 10 secondes est nécessaire avant d'enregistrer le volume du mercure dans la tige du pénétromètre.



Figure 4-3 Photo d'un pénétromètre contenant l'échantillon

Les volumes d'intrusion enregistrés sont corrigés par rapport à la dilatation du pénétromètre comme présenté par Ridgway et Gane [162] et Matte [163] pour s'assurer de la fiabilité et de la répétabilité des essais.

4.3.4 La microtomographie à rayons X Synchrotron

Les mesures de microtomographie aux rayons X sur Synchrotron ont été réalisées sur la ligne 19 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble (France). Le dispositif expérimental et mode opératoire suivis sont détaillés dans les articles scientifiques.

4.3.5 La perméabilité à l'air

La perméabilité à l'air est mesurée par l'appareil LABTECH selon la norme ISO5636-3. Les mesures de perméabilité sont effectuées sur trente endroits différents sur les deux faces et la moyenne est calculée.

4.3.6 La perméabilité à la vapeur d'eau

Les tests de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau sont réalisés selon la norme Tappi T 448 om-04. Le WVTR est déterminé par gravimétrie à 23°C et 50% HR. Un échantillon est placé sur un cristalliseur qui contient du dessiccatif. Les embouts sont scellés par des joints en caoutchouc et des vis de pression pour assurer une bonne étanchéité. L'ensemble est pesé à intervalles réguliers de temps. L'essai s'arrête quand le gain en masse devient constant à 5% près entre deux mesures successives.

Le test permet d'évaluer les propriétés barrières à la vapeur d'eau des films de MNFC et le papier TMP avant et après structuration. Pour chaque papier, trois échantillons sont mesurés et la moyenne est calculée.

4.3.7 La perméabilité aux liquides

Un dispositif spécifique de mesure de la perméabilité aux liquides a été développé par le partenaire industriel OMYA International AG [164]. Une pile de cent carreaux de papier de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ est placée dans un moule. Une pression est exercée sur la pile pour assurer que les feuilles soient plates et une résine est coulée autour comme illustré à la Figure 4-4. Pendant la réticulation, la viscosité de la résine augmente rapidement; ce qui a pour effet de limiter la pénétration de la résine entre les feuilles à 1 mm des bords.

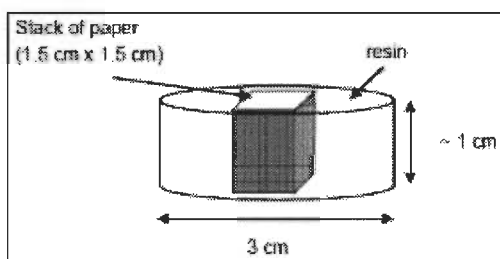


Figure 4-4 Préparation de la pile de papier pour la mesure de la perméabilité

L'échantillon est ensuite placé dans la cellule de pression (Figure 4-5) [165]. La résine permet la fixation rigide et étanche de l'échantillon. La cellule est remplie d'hexadécane de densité 773 kgm^{-3} et de viscosité de $0,00034 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$. L'hexadécane est choisi parce qu'il n'interagit pas avec les fibres cellulosiques. Du gaz sous pression contrôlée est introduit dans la cellule qui est placée au-dessus d'une microbalance connectée à un ordinateur.

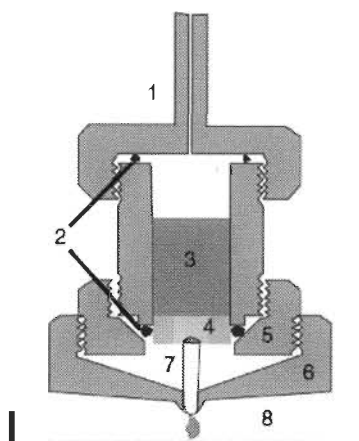


Figure 4-5 Dispositif expérimental de la mesure de la perméabilité aux liquides

1) couvercle avec prise de pression, 2) joints d'étanchéité, 3) cellule du liquide, 4) échantillons poreux intégrés dans le disque de résine, 5) bague de fixation comprimant le joint torique qui fixe le disque de résine, 6) collecteur de gouttes, 7) guide de gouttes, 8) plat sur microbalance.

La constante de la perméabilité k (m^2) est déterminée à partir de l'équation de Darcy :

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{-kA\delta P}{\eta l} \quad \text{Équation 4-1}$$

où $\frac{dV(t)}{dt}$ est le flux volumique, A est la surface de la section, δP est la pression exercée, η est la viscosité de l'hexadécane et l est l'épaisseur de la pile de papier.

Cette méthode permet d'éviter les erreurs liées aux défauts de structures puisque le dispositif mesure une centaine d'échantillon à la fois. L'équipement est disponible chez le partenaire OMYA International AG à Öftrigen (Suisse) pour évaluer la perméabilité des films et du papier. Pour chaque papier, trois échantillons (trois piles) sont préparés et mesurés, et la moyenne est calculée.

4.3.8 La force de cohésion interne

La force de cohésion interne est mesurée selon la norme Tappi T569 om-09. L'échantillon est collé entre deux rubans d'adhésif Scotch double face et pressé entre une plaque métallique plate et une plaque en forme de L comme illustré à la Figure 4-6. Un pendule impacte le haut de la plaque en L et provoque une rotation qui délamine ainsi l'échantillon dans la direction z (épaisseur). La force nécessaire et l'énergie

absorbée dans la délamination sont mesurées. Cinq mesures sont effectuées dans chaque direction du papier et la moyenne est reportée.

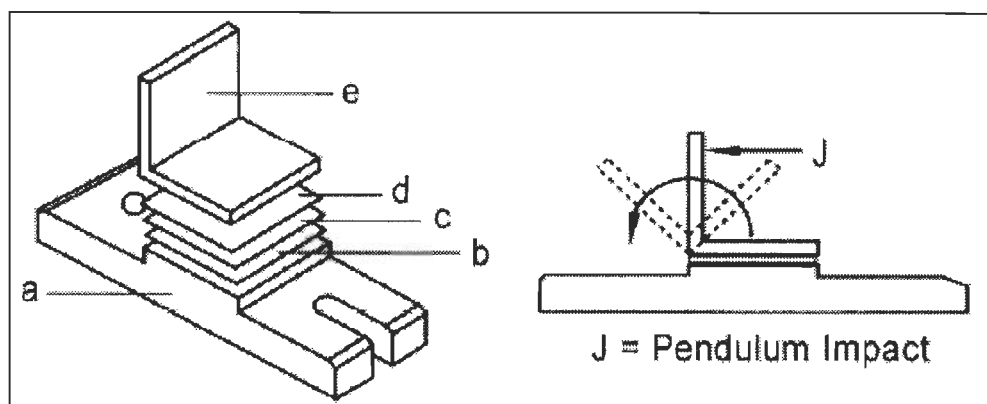


Figure 4-6 Mesure de la force interne de cohésion

a) plaque plate b, d) ruban adhésif Scotch double face c) échantillon e) plaque en L

4.3.9 La résistance à la traction

La résistance à la traction est mesurée selon la norme Tappi T494 om-06. Dans l'essai, un échantillon de largeur 15 mm et de longueur 150 mm est fixé entre les pinces d'une machine de traction INSTRON 4201. L'écartement entre les pinces est fixé à 10 cm. La vitesse de traction est réglée pour avoir une rupture dans un intervalle de temps entre 15 et 30 secondes. Dix essais sont réalisés dans les deux sens du papier (MD et CD) et la moyenne est calculée.

4.3.10 La résistance au déchirement

La résistance au déchirement est déterminée par la machine Technydine ProTear selon la norme Tappi T200 CPPA D-9. Dans l'essai, deux échantillons de largeur de 6,3 cm et de longueur 30 cm chacun sont mesurés simultanément. L'indice de déchirure (I_D) est déterminé en utilisant l'Équation 4-2.

$$I_D = \frac{\text{Résultat} \times 9.8067}{\text{grammage}} \quad (\text{mN.m}^2.\text{g}^{-1}) \quad \text{Équation 4-2}$$

Les résultats qui découlent du plan expérimental sont présentés dans les chapitres suivants sous forme d'articles publiés ou en cours de publication puis sous formes de résultats non publiés.

Chapitre 5 - Article scientifique 1

5.1 Avant propos

Le titre de cet article scientifique est « Mercury intrusion porosimetry and X-ray microtomography to characterize the structure of z-structured paper: complementarity between the techniques ». Il a été soumis à la revue scientifique BioResources.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Mohamed Ali Charfeddine,

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : mohamed.ali.charfeddine@uqtr.ca

Jean-Francis Bloch,

Co-directeur de thèse

Grenoble Institute of Technology - Pagora, 461 rue de la Papeterie - CS 10065 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

Courriel : jean-francis.bloch@pagora-inp.fr

Patrice Mangin,

Directeur de thèse

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : patrice.mangin@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Mohamed Ali Charfeddine est l'auteur principal de cet article. Il a effectué toutes les expériences scientifiques et l'analyse des données associée. M. Jean-Francis Bloch a contribué à l'élaboration du plan de l'article en plus d'être le co-directeur de cette recherche. M. Patrice Mangin est le directeur de recherche. Le directeur et le co-directeur ont participé à la révision et la correction du manuscrit.

5.2 Résumé

La porosimétrie au mercure (MIP) est une technique peu coûteuse et courante pour caractériser les structures poreuses comme le papier. L'un des inconvénients de la

méthode est le manque d'informations sur l'agencement de pores dans la structure, en particulier pour des structures multicouches telles que du papier structuré en z. Dans cet article, les résultats de la microtomographie aux rayons X synchrotron sont combinés à des données d'intrusion au mercure pour obtenir une information améliorée sur les structures en utilisant des données MIP seulement.

5.3 Abstract

Mercury intrusion porosimetry (MIP) is an inexpensive and common technique to characterize porous structures like paper. One major limitation of MIP is the lack of information about the pore arrangement in the structure, information which is particularly relevant for multilayer structures such as z-structured paper. In this article, results from synchrotron X-ray 3D microtomography are combined with MIP data to provide in-depth and improved information about the structures compared with the use of MIP data only.

Key words: Mercury intrusion porosimetry, Synchrotron X-ray 3D microtomography, Porosity profile, Bulk porosity, Surface porosity

5.4 Introduction

Mercury intrusion porosimetry (MIP) is a common technique for the analysis of the structure of porous materials (Johnson et al. 1999), which allows the characterization of a wide range of pore sizes from the microscale (500 μm) down to the nanoscale (3 nm). The technique provides structural parameters such as porosity, pore volume, pore size distribution, density, and specific surface (Giesche 2006). Moura et al. (2005) showed that MIP is suitable for detecting structural differences in paper structures. Bloch and Kedadi (2001) established that the MIP technique was also efficient for characterizing the structure of a porous medium displaying porosity gradients, such as a paper. MIP has been widely used to characterize the structure of paper coated with micro nanofibrillated cellulose (MNFC) (Hamada et al. 2010; Ridgway and Gane 2013; Dimic-Misic et al. 2014). However, MIP cannot provide an estimation of the pore shape or information about the spatial pore distribution in the paper structure. To overcome these shortcomings, MIP measurements are usually coupled with scanning electron images (SEM) to link observed variations in the MIP curves to the SEM

pictures of pore shape and diameter in the paper structure (Yamauchi 2007; Zauer et al. 2014).

High-resolution synchrotron X-ray 3D microtomography (S μ T) has shown its capacity to analyze the structure of paper (Rolland du Roscoat et al. 2005; Holmstad et al. 2006). In addition to the visualization of the internal structure of the paper, various structural parameters, such as porosity, specific surface area, and anisotropy, are obtained by further image treatment. In addition, S μ T can provide the spatial pore and filler distribution in the paper structure (Rolland du Roscoat et al. 2012). Paper-based composites have also been studied successfully (Considine et al. 2010). Recently, S μ T was used to characterize z-structured paper formed by the layered addition of MNFC (Charfeddine et al. 2016). The technique proved to be efficient, constituting a well-performing tool to identify the location of MNFC in the paper structure. Furthermore, 3D tomography porosity profiles of the paper thickness confirmed the retention of MNFC in the paper structure and the creation of targeted layered structures. Nevertheless, access to S μ T measurements is limited because of the high cost and up-to-date technology required. Thus, the aim of the present article is to pair results from S μ T with results from MIP to improve overall MIP data analysis, and also to improve the structural characterization of such paper structures.

5.5 Materials and Methods

5.5.1 Paper samples

The paper samples used include a (reference) 100% thermo-mechanical pulp (TMP) sheet with a basis weight of 60 g.m⁻² and a 100% MNFC film with a 40 g.m⁻² basis weight. The third sample is a z-structured paper obtained by the addition of an MNFC film in the middle of the TMP sheet to constitute a layered structure. A MNFC layer of 6 g.m⁻² was added in the middle thickness of the paper during sheet formation. The final basis weight of the z-structured paper was kept constant at 60 g.m⁻². All paper samples were made at laboratory scale using a dynamic sheet former (DSF). Further details about the raw materials and the papermaking conditions can be found in Charfeddine et al. (2016).

5.5.2 Mercury Intrusion Porosimetry

Mercury is a non-wetting liquid. In this method, pressure is applied to force mercury to penetrate into a porous material. By increasing the pressure, the mercury fills smaller pores according to the following Laplace relation:

$$\Phi = -(4 \gamma \cos \theta) / P \quad (1)$$

where γ is the surface tension and θ is the contact angle of mercury with the material to be tested. Φ is the mean equivalent pore diameter, and P is the applied pressure.

MIP measurements were performed using an Autopore IV mercury porosimeter (Micromeritics, USA) that allows a maximum applied pressure of 207 MPa (30,000 psi) corresponding to pore diameters of approximately 7 nm. To avoid air pocket formation, samples with dimensions of $2 \times 10 \text{ cm}^2$ were prepared according to the method described by Ridgway and Gane (2003) before being installed in the penetrometer (sample holder). All MIP data were corrected to the expansion of the penetrometer. The specific surface area S_v was then calculated from the pore volume curves using the equation developed by Bloch:

$$S_v = 4 \sum (d\varepsilon / \Phi)_i \quad (2)$$

where ε is the porosity and Φ is the pore diameter.

5.5.3 X-ray Synchrotron microtomography

The 3D images were obtained in the ID19 beamline of the European Synchrotron Radiation Facilities (ESRF) located in Grenoble (France). A pixel size of $0.65 \mu\text{m}$ was selected to lead to a field of view of $1.4 \times 1.4 \times \text{paper thickness (e)} \text{ mm}^3$. The sample, fixed on a rotating stage, was irradiated by the X-ray beam. The transmitted beam was recorded using a high-resolution camera. A detailed description of the experimental set-up can be found in Rolland du Roscoat et al. (2005) and Charfeddine et al. (2016).

From the X-ray images, the paper porosity and the specific surface were calculated using Avizo 3D software (FEI corporate software, USA). In 3D images, the porosity is defined as the ratio of the number of voxels in the porous region by the total voxel number of the image. The specific surface is then calculated by dividing the fiber

surface by the fiber volume. The mean pore diameter of the paper was calculated using the Tomkiewitz relation reported by Bloch and Rolland du Roscoat (2009):

$$\langle \Phi \rangle = 4\varepsilon/S_v \quad (3)$$

where Φ is the mean pore diameter of the paper, S_v is the specific surface area of the paper, and ε is the global paper porosity.

5.6 Results and discussion

5.6.1 Mercury porosimetry

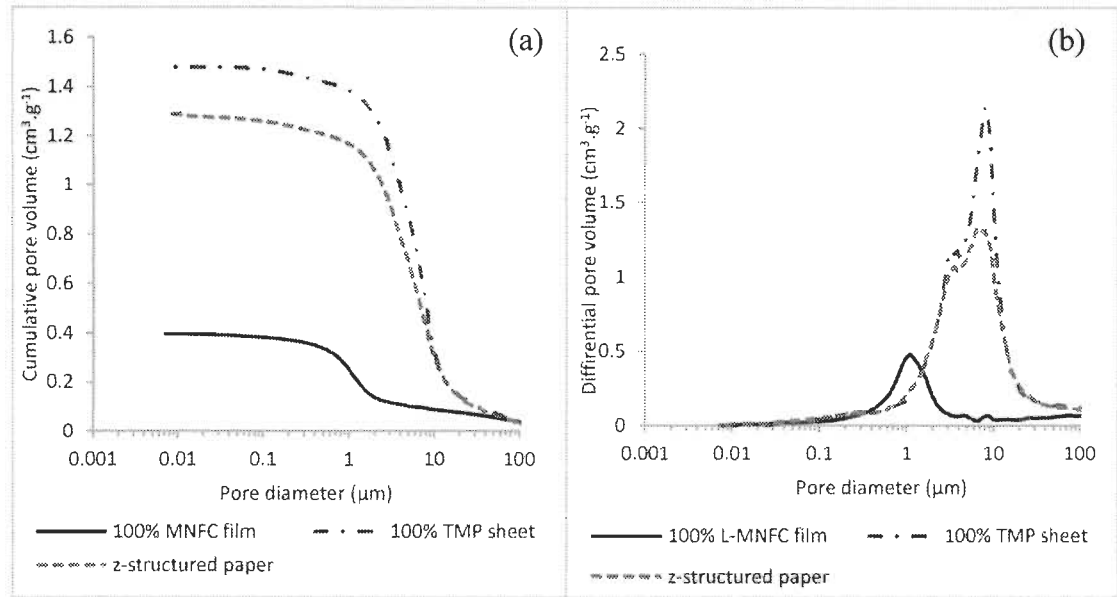


Figure 5-1 Cumulative (a) and differential (b) pore volume of the paper samples

Figure 5-1 shows typical pore volume curves obtained from MIP. The difference between the curves of the 100% TMP sheet and the 100% MNFC film reflects the difference in the sample structure. The MNFC film has a low cumulative pore volume of 0.4 cm³.g⁻¹ when compared with the reference TMP sheet, at 1.5 cm³.g⁻¹. Such a low pore volume is expected because many studies have reported the capacity of MNFC to form a dense structure with low porosity (Brodin et al. 2014). Furthermore, the difference in the structures of the TMP sheet and the MNFC film can be easily appreciated in the differential pore volume curves. We consider that a single peak at 1 μm in the MNFC curve represents the average porosity between the MNFC fibrils. However, the TMP curve presents two peaks: a peak at 8 μm and a second one at 3 μm. According to Zauer et al. (2014), pores with sizes ranging from 10 nm to 5 μm

are considered microvoids in the paper structure. They include the pointed end of lumens, pit apertures, and membrane voids. Thus, the peak at 8~9 μm represents the voids between the TMP fibers and the peak at 3 μm is related to the lumen fiber volume accessible from the fiber wall pits, as explained by Moura and Figueiredo (2002). The addition of the MNFC layer to the TMP sheet reduced the total pore volume of the z-structured paper down to $1.29 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. We note that the MNFC addition does not impact the pores with diameters greater than 10 μm , as shown in Fig. 1(a). The differential pore curve of the z-structured paper demonstrates a great decrease in the volume of pores with diameters of 8 μm , from $2.1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ in the TMP sheet down to $1.3 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ in the z-layered structure. However, the pore volume of the pores with diameters of approximately 1 μm does not show any difference when compared with the TMP sheet.

The values of porosity, specific surface area, and mean pore diameter obtained from the MIP curves are presented in Table 5-1. As expected, the TMP sheet presents the highest porosity (76.3%), while the MNFC film presents the lowest porosity (55.3%). This last porosity value is higher than the one measured by González et al. (2014) because of the presence of a calcium carbonate filler in the MNFC suspension. As expected, the z-structured paper has a slightly lower porosity than the TMP sheet (74.5%). The specific surface values reveal the capacity of the MNFC film to develop a high specific surface ($4.68 \mu\text{m}^{-1}$) with a low mean pore diameter (0.47 μm). The addition of an MNFC layer of 6 g.m^{-2} considerably increases the paper specific surface area, from $1.08 \mu\text{m}^{-1}$ for the TMP sheet to $3.01 \mu\text{m}^{-1}$ for the z-structured paper. The reduction of the porosity and the increase in the specific surface of the z-structured paper led to a major decrease in the mean pore diameter of the paper: 0.99 μm , compared with 2.83 μm for the TMP sheet.

The MIP curves clearly demonstrate the change in the z-structured paper structure from the TMP sheet to the z-layered sheet, which confirms the retention of the MNFC layer in the TMP sheet. However, these results do not provide any information about the MNFC layer position in the paper thickness. Furthermore, MIP results give only global information about the structure, i.e., they do not allow the characterization of the spatial structural difference between the surface structure and the paper bulk structure.

Table 5-1 Porosity, specific surface, and mean pore diameter calculated from MIP curves

Sample	Porosity ε (%)	Specific surface S_v (μm^{-1})	Mean pore diameter Φ (μm)
100% MNFC film	55.3	4.68	0.47
100% TMP sheet	76.3	1.08	2.83
Z-structured paper	74.5	3.01	0.99

5.6.2 3D X-ray Synchrotron microtomography

The $S_{\mu}T$ enables the characterization of the internal 3D paper structure. The 3D sample views presented in Figure 5-2 show the differences between the TMP sheet and the MNFC film structure. In fact, the TMP sheet (Figure 5-2 (a)) displays oriented thick fibers interwoven with fines. These fibers are oriented in the machine direction. The MNFC film (Figure 5-2 (b)) presents a denser structure with fewer small pores compared with the TMP sheet. MNFC fibrils appear to be randomly oriented in the film structure. Obviously, the z-structured paper shows a similar TMP sheet surface structure because the MNFC layer is added between two TMP layers (Figure 5-2 (c)). The paper cross-section illustrates that the expected three-layer paper structure is indeed obtained: a shiny thin MNFC layer is sandwiched between two TMP layers (Figure 5-2 (d)).

From the 3D images, the calculated porosity and specific surface are presented in Table 5-2. As for the MIP results, the TMP sheet shows the highest porosity (71%) while the MNFC film presents the lowest porosity (40%). The addition of the MNFC layer reduces the z-structured paper porosity to 63%. The porosity values are lower than those obtained from MIP results. The difference can be explained as follows: (i) some mercury occlusion effect can be formed at the sample surface at low pressure, as explained by Ridgway and Gane (2003). When the pressure is increased, the occlusion is filled with mercury and is considered as paper porosity; (ii) some Post-it® used to fix the sample during the tomography measurement remains stuck to the sample and is considered as part of the sample structure in the 3D images. Considering the low Post-it® porosity, a lower overall porosity is obtained.

In addition to previous general information about the difference in porosity between the samples, 3D images offer the possibility to obtain additional information about the local variation of the porosity in the thickness of a given sample. The 100% TMP sheet and the 100% MNFC film porosity profiles along the paper thickness, presented in Figure 5-3, show the expected typical profile shape of a monolayer paper structure (Rolland du Roscoat et al. 2008). The porosity decreases from the top surface to a constant plateau value of porosity and increases again when reaching the bottom surface. Indeed, the plateau corresponds to the sheet bulk, whereas the varying parts are related to the top and bottom surface porosity, which we call '3D roughness'. The porosity profile of the z-structured paper is quite different. It presents a non-constant porosity region in the middle of the bulk zone (at the same location of the former plateau) corresponding to the location of the MNFC layer in the paper thickness. The porosity profile of the z-structured paper, with a lower porosity toward the middle of the sheet, confirms the retention of the MNFC layer at the targeted middle position of the paper thickness.

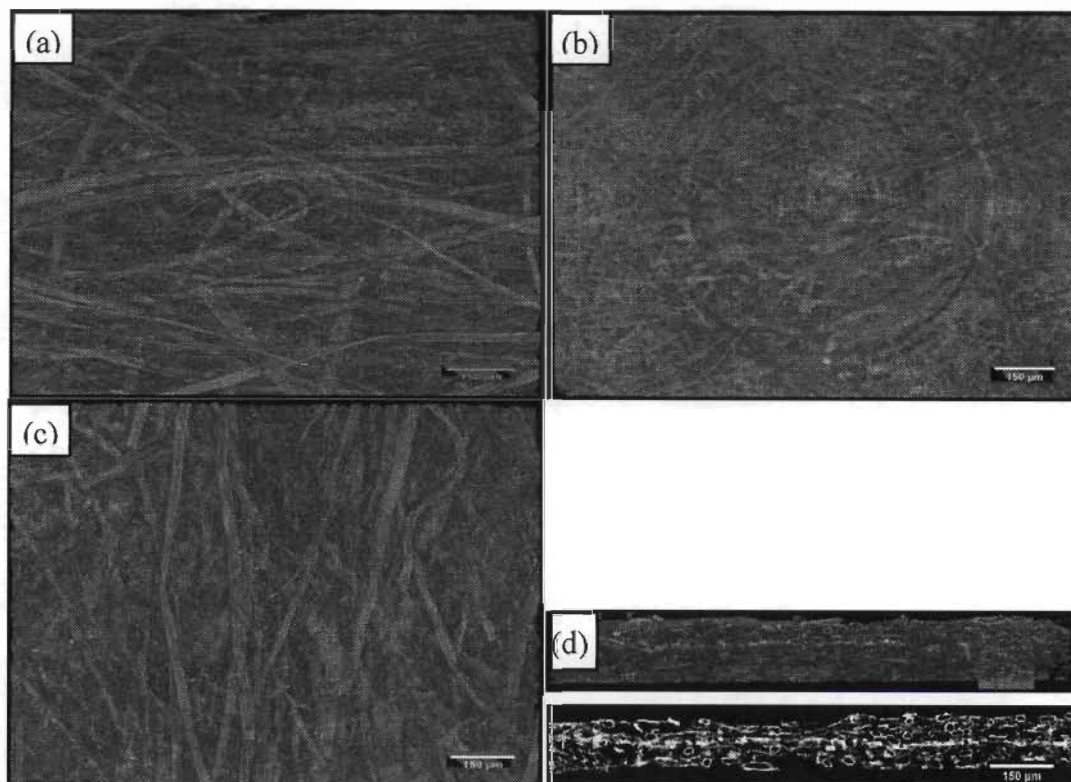


Figure 5-2 3D visualization of the studied samples: (a) 100% TMP sheet, (b) 100% MNFC film, (c) Z-structured paper surface and (d) z-structured paper thickness section

Table 5-2 Porosity, specific surface, and mean pore diameter calculated from the 3D images

Sample	Porosity ε (%)	Specific surface S_v (μm^{-1})	Mean pore diameter Φ (μm)
100% MNFC film	40	2.6	0.6
100% TMP sheet	71	1.8	1.6
z-structured paper	63	2.4	1.0

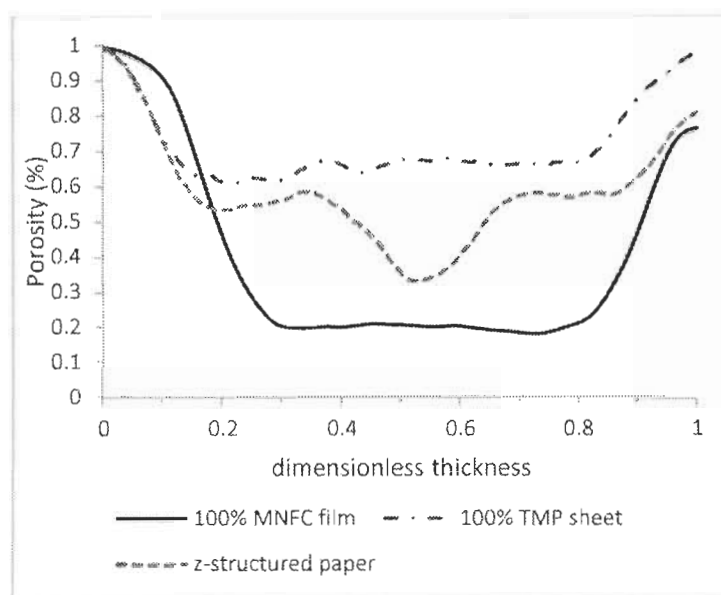


Figure 5-3 Porosity profile among the normalized thickness of the papers

The porosity profiles in the thickness of the paper indicate that the global paper porosity is made up of two porosity regions: (i) the bulk porosity, which is almost constant, and (ii) the surface porosity, which increases at the surfaces of papers.

Considering such additional information, MIP results analysis can be improved to detect both the bulk and surface porosity.

5.6.3 Improved MIP analysis

To separate the surface and the bulk structures, the pore diameters of 10 and 3 μm were chosen as references for samples containing TMP fibers and only MNFC fibrils, respectively. The structural parameters were then recalculated from the MIP curves for the surface and the bulk structures. The results presented in Table 3 indicate, as

expected, that most of the paper porosity originates from the bulk porosity. The surface porosity appears to be constant for the two papers. However, the bulk has a highly developed specific surface when compared with the paper surface, leading to a reduced mean pore diameter in the bulk.

To validate the mathematical differentiation between the bulk and the surface structures, the bulk structure parameters were measured from the 3D tomography images. Results show that the bulk porosity values are very similar, almost the same, as the ones calculated by the improved MIP data analysis (Table 5-3).

Table 5-3 Surface and bulk porosity, specific surface, and mean pore diameter calculated from MIP curves

Sample	MIP						S _μ T		
	Surface			Bulk			Bulk		
	ε (%)	S _v (μm ⁻¹)	Φ (μm)	ε (%)	S _v (μm ⁻¹)	Φ (μm)	ε (%)	S _v (μm ⁻¹)	Φ (μm)
100% MNFC film	18	0.1	5.4	25	8.0	0.1	21	2.7	0.3
100% TMP sheet	18	0.1	5.1	64	1.4	1.9	65	2.0	1.3
z-structured paper	17	0.2	3.4	57	4.8	0.4	51	2.5	0.8

ε: Porosity, S_v: Specific surface, Φ: Mean pore diameter

5.7 Conclusion

1. MIP is frequently used to characterize paper structure, but it only provides structural information, such as porosity or specific surface area, of the whole sheet, without the capability to differentiate between surface and bulk parameters.
2. MIP does not provide any information about pore distribution in the paper structure. To overcome such limitations, 3D synchrotron X-ray microtomography images were used to characterize both surface and bulk structures.
3. 3D tomography images show the presence of three zones in the porosity profile along the paper thickness. The zone of almost constant porosity positioned in the middle of the thickness represents the bulk porosity of the paper, and there are two

zones of higher porosity. These last two regions correspond to boundary layers (roughness) positioned at each surface of the sheet.

4. Results of the 3D tomography, MIP data were then divided in two parts using either 3 or 10 μm as the limiting pore diameter values (depending on the sample composition) between the bulk and the surface.

5. Pore diameters greater than 3, or 10 μm , are considered to characterize the surface structure, in contrast with the bulk structure. The bulk porosity, calculated from MIP data, was found to be very similar to the bulk porosity measured from the 3D X-ray images, confirming the validity of our approach.

References cited

Bloch, J. F., and Kedadi, R. (2001). "Mercury intrusion technique: Structure analysis of porous media with porosity gradient," *Filtr. Separat.* 38(5), 36-39. DOI: 10.1016/S0015-1882(01)80336-0

Bloch, J. F., and Rolland du Roscoat, S. (2009). "Three-dimensional structural analysis," in: 14th Fundamental Research Symposium, Oxford, UK, pp. 599-664. September 13-18, 2009

Brodin, F. W., Gregersen, O. W., and Syverud, K. (2014). "Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material - A review," *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 29(1), 156-166. DOI: 10.3183/NPPRJ-2014-29-01-p156-166

Charfeddine, M. A., Bloch, J.-F., Boller, E., and Mangin, P. (2016). "3D synchrotron X-ray microtomography for paper structure characterization of z-structured paper by introducing micro nanofibrillated cellulose," *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 31(2), 218-223. DOI: 10.3183/NPPRJ-2016-31-02-p219-224

Considine, J. M., Vahey, D. W., Gleisner, R., Rudie, A., Du Roscoat, S. R., and Bloch, J. F. (2010). "Z-direction fiber orientation in paperboard," *TAPPI J.* 9(10), 25-32

Dimic-Misic, K., Ridgway, C., Maloney, T., Paltakari, J., and Gane, P. (2014). "Influence on pore structure of micro/nanofibrillar cellulose in pigmented coating

formulations," *Transport Porous Med.* 103(2), 155-179. DOI: 10.1007/s11242-014-0293-8

Giesche, H. (2006). "Mercury porosimetry: A general (practical) overview," *Particle and Particle Systems Characterization* 23(1), 9-19. DOI: 10.1002/ppsc.200601009

González, I., Alcalà, M., Chinga-Carrasco, G., Vilaseca, F., Boufi, S., and Mutjé, P. (2014). "From paper to nanopaper: Evolution of mechanical and physical properties," *Cellulose* 21(4), 2599-2609. DOI: 10.1007/s10570-014-0341-0

Hamada, H., Beckvermit, J., and Bousfield, D. W. (2010). "Nanofibrillated cellulose with fine clay as a coating agent to improve print quality," in: *TAPPI PaperCon Conference*, Atlanta, GA. May 2 -5 2010

Holmstad, R., Goel, A., Ramaswamy, S., and Gregersen, O. W. (2006). "Visualization and characterization of high resolution 3D images of paper samples," *Appita J.* 59(5), 370.

Johnson, R. W., Abrams, L., Maynard, R. B., and Amick, T. J. (1999). "Use of mercury porosimetry to characterize pore structure and model end-use properties of coated papers-Part I: Optical and strength properties," *TAPPI J.* 82(1), 239-251.

Moura, M., and Figueiredo, M. (2002). "Characterization of eucalypt wood by mercury porosimetry-Data interpretation," *Bull. Mocrom. Industr. Corp* 13(5), 8-9.

Moura, M. J., Ferreira, P. J., and Figueiredo, M. M. (2005). "Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology," *Powder Technology* 160(2), 61-66. DOI: 10.1016/j.powtec.2005.08.033

Ridgway, C. J., and Gane, P. A. (2003). "Bulk density measurement and coating porosity calculation for coated paper samples," *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 18(1), 24-31. DOI: 10.3183/NPPRJ-2003-18-01-p024-031

Ridgway, C. J., and Gane, P. A. (2013). "Size-selective absorption and adsorption in anionic pigmented porous coating structures: Case study cationic starch polymer versus nanofibrillated cellulose," *Cellulose* 20(2), 933-951. DOI: 10.1007/s10570-013-9878-6

Rolland du Roscoat, S., Bloch, J. F., and Thibault, X. (2005). "Synchrotron radiation microtomography applied to investigation of paper," *J. Phys. D Appl. Phys.* 38(10A), A78-A84. DOI: 10.1088/0022-3727/38/10A/015

Rolland du Roscoat, S., Decain, M., Geindreau, C., Thibault, X., and Bloch, J. F. (2008). "Microstructural analysis of paper using synchrotron X-ray microtomography: Numerical estimation of the permeability and effective thermal conductivity," *Appita Journal* 61(4), 286.

Rolland du Roscoat, S., Bloch, J. F., and Caulet, P. (2012). "A method to quantify the 3D microstructure of fibrous materials containing mineral fillers using X-ray microtomography: Application to paper materials," *J. Mater. Sci.* 47(18), 6517-6521. DOI: 10.1007/s10853-012-6575-z

Yamauchi, T. (2007). "A method to determine lumen volume and collapse degree of pulp fibers by using bottleneck effect of mercury porosimetry," *J. Wood Sci.* 53(6), 516-519. DOI: 10.1007/s10086-007-0895-7

Zauer, M., Hempel, S., Pfriem, A., Mechtcherine, V., and Wagenführ, A. (2014). "Investigations of the pore-size distribution of wood in the dry and wet state by means of mercury intrusion porosimetry," *Wood Sci. Technol.* 48(6), 1229-1240. DOI: 10.1007/s00226-014-0671-y

Chapitre 6 - Article scientifique 2

6.1 Avant-propos

Le second article scientifique a fait l'objet d'une communication à la conférence internationale de la physique du papier (octobre 2015). Il a été publié dans la revue scientifique « Nordic Pulp and Paper Research Journal » sous :

“3D synchrotron X-ray microtomography for paper structure characterization of z-structured paper by introducing micronanofibrillated cellulose”, Charfeddine Mohamed Ali, Bloch Jean-Francis, Boller Elodie, and Mangin Patrice, Special Issue: 9th INTERNATIONAL PAPER AND COATING CHEMISTRY SYMPOSIUM / INTERNATIONAL PAPER PHYSICS CONFERENCE, Nordic Pulp & Paper Research Journal Vol 31 no (2) 2016, 2018-223.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Mohamed Ali Charfeddine,

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : mohamed.ali.charfeddine@uqtr.ca

Jean-Francis Bloch,

Co-directeur de thèse

Grenoble Institute of Technology - Pagora, 461 rue de la Papeterie - CS 10065 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

Courriel : jean-francis.bloch@pagora.grenoble-inp.fr

Elodie Boller,

Chercheuse à l'Installation Européenne du Rayonnement Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

Courriel : oller@ersf.fr

Patrice Mangin,

Directeur de thèse

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : patrice.mangin@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Mohamed Ali Charfeddine est l'auteur principal de cet article. Il a effectué toutes les expériences scientifiques et les traitements de données associés. Elodie Boller a contribué à l'acquisition et la reconstruction des images 3D. M. Bloch est le co-directeur de recherche en plus d'être un coauteur. M. Mangin est le directeur de cette recherche. Le directeur et le co-directeur ont participé à la révision et la correction du manuscrit.

6.2 Résumé

Une couche de Micro Nanocellulose Fibrillée (MNFC) est ajoutée pendant la formation du papier pour créer un papier structuré en z. La couche est ajoutée à la surface et au milieu de l'épaisseur d'un papier TMP en utilisant la formette dynamique. Le grammage de la couche de MNFC varie entre 2 et 20 g.m⁻² pour un grammage final du papier de 60 g.m⁻². Des images 3D de la structure interne du papier, obtenues par microtomographie aux rayons X Synchrotron, montrent des fibrilles de MNFC retenues dans la structure du papier. Les petites dimensions des fibrilles, notamment en largeur, et la présence du carbonate de calcium dans la couche de MNFC permettent de différencier clairement les fibres de TMP des fibrilles de MNFC. Les profils de porosité d'une feuille 100% TMP et d'un film 100% MNFC présentent une porosité interne (dite de « bulk ») constante à 75% et 38%, respectivement. Les profils de porosité des papiers structurés montrent la présence de 2 ou 3 zones de porosité dans la région interne du bulk. Ces résultats confirment la possibilité de concevoir des papiers avec des gradients de porosité dans le sens z sans la nécessité de post traitement.

6.3 Abstract

A layer of Micro Nanofibrillated Cellulose (MNFC) was added during the formation of TMP paper to create a z-structured paper. A MNFC layer was added either on the top or in the middle of the thickness of a TMP sheet using a Dynamic Sheet Former. The MNFC layer basis weight was varied from 2 to 20 g.m⁻² for a final paper basis weight of 60 g.m⁻². 3D images of the paper structure were obtained by Synchrotron X-ray microtomography, showing that localized MNFC fibrils were retained in the paper structure. The small dimensions of NFC, particularly in width, and the presence of the calcium carbonate in the MNFC layer permit to clearly differentiate the TMP fibers

from the MNFC fibrils. The porosity profiles for 100% TMP sheet and 100% MNFC film present a constant internal *bulk* porosity at about 75% and 38%, respectively. Porosity profiles of the z-structured paper display the presence of 2 or 3 different porosity zones in the internal *bulk* region. These results confirm the possibility to design papers with targeted porosity gradients in the z-direction without paper post treatment.

KEYWORDS: Micro NanoFibrillated Cellulose, 3D Synchrotron X-ray microtomography, Paper structure, Porosity

6.4 Introduction

Over the last years, Micro Nanofibrillated Cellulose (MNFC), a cellulose filament with micro dimension in length and nano dimension fibrils in width, has become relatively straightforward to produce both in the laboratory and pilot scale. Accordingly, studies of the benefits of its addition in composites have known a considerable growth (Lavoine *et al.*, 2012). Most of the studies are focused on the mechanical performance of MNFC films and composites (Siró, Plackett, 2010). Nowadays, the use of MNFC in papermaking processes is becoming a renewed research topic (Brodin *et al.*, 2014).

MNFC is essentially added by two methods. The first method consists in mixing MNFC to the pulp before paper formation (Eriksen *et al.*, 2008; González *et al.*, 2012), which results in a significant increase in the mechanical properties of the sheet (up to 21% in the tensile index for an MNFC amount of 4%). In the second method, MNFC is coated on the surface of a wet paper sheet (Syverud, Stenius, 2008) which results in developing barrier properties as indicated by paper air permeability drastically dropping (from $6.5 \times 10^4 \text{ nm Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ to $360 \text{ nm Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ with a 8 g.m^{-2} MNFC coating). To understand such air permeability reduction, the paper structure was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) (Syverud, Stenius, 2008; Aulin *et al.*, 2010). The authors claim that SEM images revealed the capacity of the MNFC to form a dense and closed network that reduced the paper surface porosity. However, these images did not show how the MNFC coating layer interacted with the base paper. Neither of these two addition methods alone is able to improve both mechanical and barrier properties significantly at the same time (Brodin *et al.*, 2014).

The interaction between different paper components (base paper and coat layer) can be analyzed by internal paper structure assessment by three-dimensional (3D) technics. Synchrotron X-ray microtomography (S μ T) has been used to obtain 3D structural information of many porous materials (Thibault *et al.*, 2002; Moore *et al.*, 2004; Pyun *et al.*, 2007). It offers the advantage of showing the internal material structure in a non-destructive, non-disturbing way. Recently, the technique was applied to characterize fibrous material such as paper (Samuelsen *et al.*, 1999; Rolland du Roscoat *et al.*, 2005; Rolland du Roscoat *et al.*, 2012). High-resolution images were used to identify the distribution of various inorganic fillers in the paper structure (Rolland du Roscoat *et al.*, 2012).

Z-structuring is proposed here as a new method to add MNFC into paper and board to improve both its barrier and mechanical properties. The possibility of creating a z-structured paper, *i.e.* a paper with a controlled continuous layer structure of different density in the thickness of the sheet was tested in laboratory scale. The principle of z-structuring is to add MNFC during the paper formation, here on a Dynamic Sheet Former (DSF), which would result in a dense MNFC layer in chosen positions of the sheet thickness. The basic hypothesis is that the addition of an MNFC layer during papermaking on the top of a TMP layer, so-called *top position*, would lead to a reduction of the surface porosity. The main difference between our proposed z-structuring in the top position and the more common coating technique lies in the assumed presence of a penetration gradient of MNFC in the TMP layer structure. Binding between the MNFC layer and the TMP layer should be stronger than in surface coating only. Furthermore, with a z-structuring approach, the MNFC layer may be added in the middle of the sheet thickness, so-called *middle position*, to reduce the paper porosity locally while enhancing significantly the essential barrier and, to a lesser extent, the mechanical properties of the paper or board.

Questions remained to be answered about the real structure creation of z-structured paper as to whether the MNFC actually forms a layer at the targeted position or if it penetrates the TMP layer. To answer these questions, a 3D structure characterization was required.

To verify our assumption, the paper structure was analyzed by S μ T with different amounts of MNFC addition in different positions. A visual analysis of the 3D images

conveys a qualitative description of the paper structure, but the 3D images may also be analyzed to provide further paper structure information such as paper porosity profile and/or pore size distribution. This article aims to prove the possibility to elaborate z-structured paper with targeted structure and characterize them. Physical properties resulted from these structures are not on the scope of this publication.

6.5 Materials and Methods

6.5.1 Thermo-mechanical pulp

The thermo-mechanical pulp (TMP) was provided by Resolute Forest Products (Abibow Book Cream 51.8 g.m⁻²). It was a mix of bleached and unbleached dried TMP. The pulp Canadian Standard Freeness (CSF) was 254 ml. For paper making, the pulp was dispersed in hot water (90°C) for 5 min in a laboratory blender at a consistency of 0.2 wt%.

6.5.2 Micro Nanofibrillated Cellulose

The MNFC was supplied by Omya International AG. It was obtained from a mix of bleached Eucalyptus pulp with ground calcium carbonate (Hydrocarb 50 – GU, Omya) in the ratio of 80% cellulose and 20% filler, which are combined during the manufacture of the MNFC. The mixture at a consistency of 2.72% was heated to 96°C before being pumped, for a total of three passes, through a pilot scale homogenizer (LPN 500 from GEA Niro Soavi). The pressure drop was fixed at 600 bars. The obtained MNFC has a diameter ranging from 20 nm (nano-part) to 15 µm (micro-part) and a length of up to 1 mm. For papermaking, the MNFC suspension was diluted to a concentration of 0.1 wt% fibrils.

6.5.3 Papermaking

The z-structuring approach was proposed as a strategy to engineer, *i.e.* custom-tailor, paper properties. It has been verified on the laboratory scale with model structures manufactured on a DSF. Two positions in depth, namely *top* and *middle* of the sheet, were targeted in order to understand both the effects of the MNFC layer inclusion, and the effects of the boundary layers, *i.e.* how the MNFC layer interacts and binds itself to the TMP fiber network. The basis weight of the MNFC layers was varied from 2 to

20 g.m⁻². The total basis weight of the z-structured sheets for all sheets was 60 g.m⁻² indicating no measurable loss of MNFC. A 100% TMP sheet, also at 60 g.m⁻², and a 100% MNFC sheet at 40 g.m⁻² served as references. After wet formation, the sheets were pressed at 2, 3, and 4 bars between two blotting papers before drying at 105°C for 10 min.

6.5.4 X-ray synchrotron microtomography

X-ray synchrotron microtomography measurements were made in the ID19 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The sample was fixed on the top of a piece of Post-it® (3M, St. Paul MN, USA). The Post-it® was glued on the top of a glass capillary. This set-up was then positioned on a rotating stage and irradiated by the X-ray beam. The transmitted beam was recorded using a high-resolution camera. A detailed description of the experimental set-up can be found in Rolland du Roscoat *et al.* (2005). The transmitted beam was measured for 2 000 different angular positions over 360°. The pixel size was chosen at 0.65 µm. The sample size was 1.4 × 1.4 × paper thickness mm³. This size is representative of the paper structure as shown by Rolland du Roscoat *et al.* (2007).

The sample reconstruction from the radiographs was made using algorithms based on the Lambert-Beer law:

$$I_n(x, y) = I_0 \times \exp\left(-\int \mu(x, y, z) dz\right) \quad \text{Équation 6-1}$$

where I_0 and $I_n(x, y)$ represent the intensity of the beam before and after the transmission through the sample, $[x, y, z]$ are the set of sample Cartesian coordinates, and μ is the attenuation coefficient.

6.6 Results and discussion

6.6.1 3D images

Examples of SµT results are presented in the following images. In Figure 6-1, presenting the 100% TMP paper structure, large fibers with a diameter of about 57 µm can be seen to be interwoven with fines. Preferential fiber orientation is easily observed from Figure 6-1b. The fibers are oriented preferentially in the simulated machine direction (DSF rotation direction). The MNFC film structure is presented in Figure 6-2.

The images show a dense structure with apparent very low porosity – as indicated by the reduced black areas in the cross section – when compared with the 100% TMP sheet. As expected, it can also be seen that MNFC fibrils have a smaller diameter than the TMP fibers. In addition, contrary to TMP, the MNFC fibrils seem to be randomly oriented in the film structure. Figure 6-1 and Figure 6-2 are used as references to identify TMP and MNFC layers in the z-structured papers.

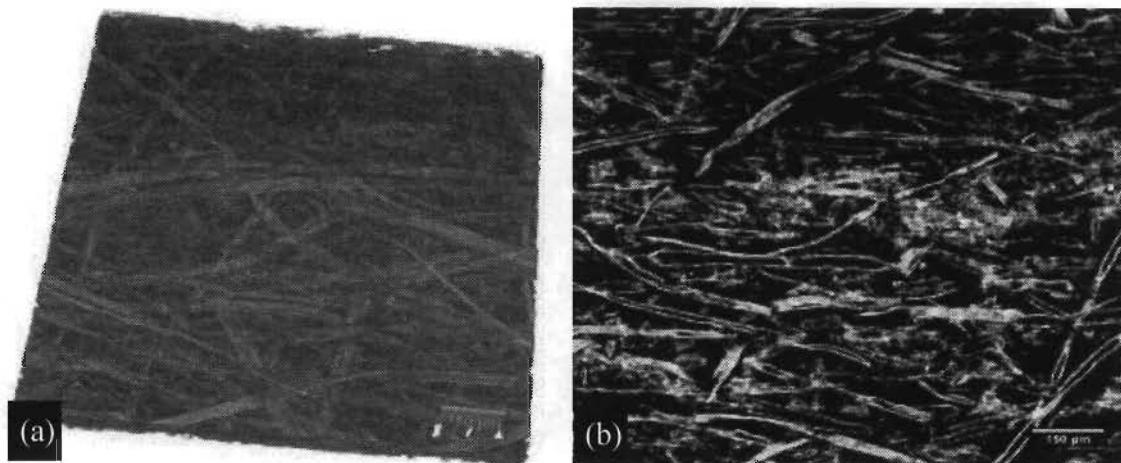


Figure 6-1 100% TMP sheet images: (a) 3D view (sample in the image size: $1\,158 \times 1\,197\ \mu\text{m}^2$), (b) internal paper structure (slice in the middle of the paper thickness).

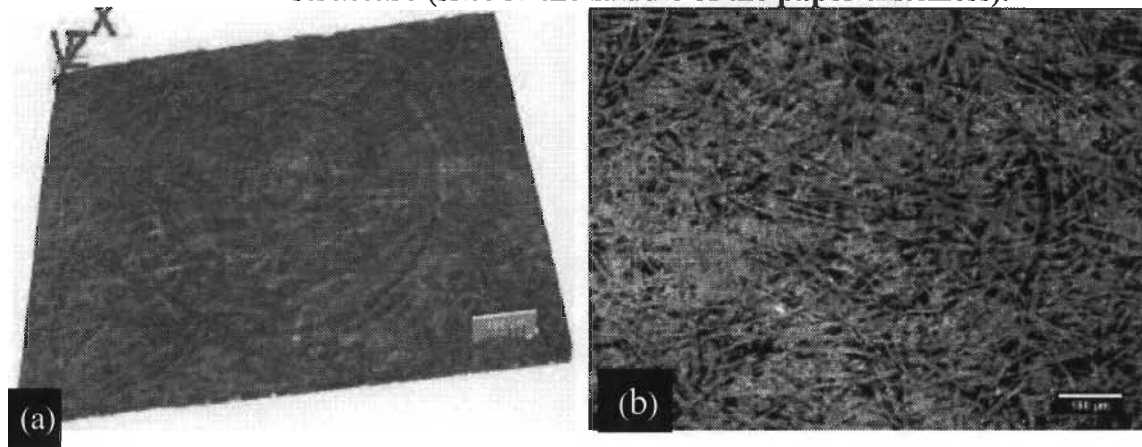


Figure 6-2 100% MNFC film images: (a) 3D view (sample in the image size: $1\,310 \times 1\,002\ \mu\text{m}^2$), (b) internal film structure (slice in the middle of the film thickness). The rings in the image are image capture artefacts.

When the MNFC is added in the top position, the top side of the paper presents a dense structure (Figure 6-3b), quite similar to the 100% MNFC films. The 3D view (Figure 6-3a) reveals the bilayer paper structure, *i.e.* a thin, apparently dense, shiny layer of MNFC on the top of a thick TMP fiber layer. For the inclusion of MNFC at the middle position, the paper surface (Figure 6-4b) resembles the 100% TMP sheet

as it is composed of pure TMP fibers, notwithstanding potential variation due to drainage differences. The tri-layer paper structure can be observed from the 3D view (Figure 6-4a), *i.e.* a thin shiny layer of MNFC is sandwiched between the two TMP layers. The MNFC layer is clearly visible in the z-structured paper structure due to the presence of the calcium carbonate in the initial MNFC suspensions. Indeed, calcium carbonate has a different attenuation coefficient from the cellulosic fibers (Rolland du Roscoat *et al.*, 2012). Furthermore, the difference in dimension between the MNFC fibrils and the TMP fibers facilitates their distinction in the paper structure.

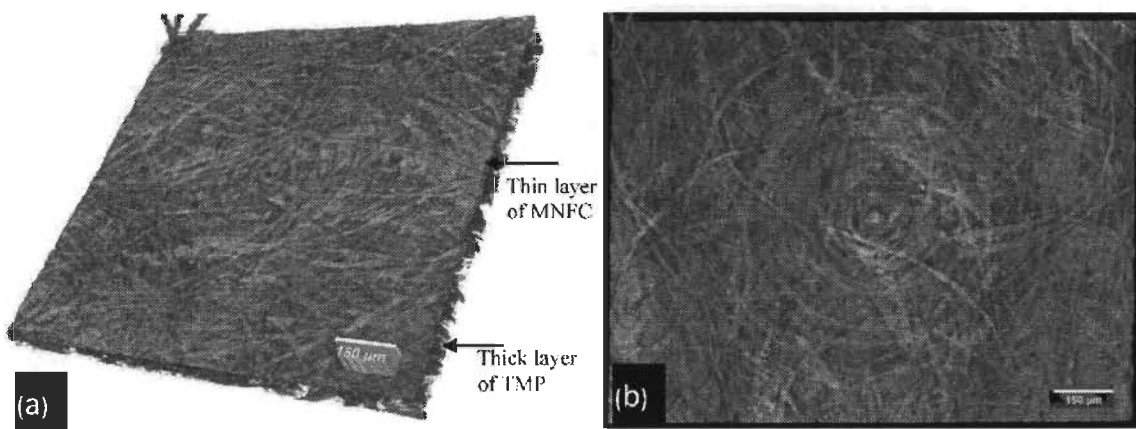


Figure 6-3 3D images of z-structured paper, 20 g.m-2 MNFC layer in the top position (a) 3D view (sample in the image size: $1\,306 \times 1\,025 \mu\text{m}^2$), (b) top side view of the z-structured paper.

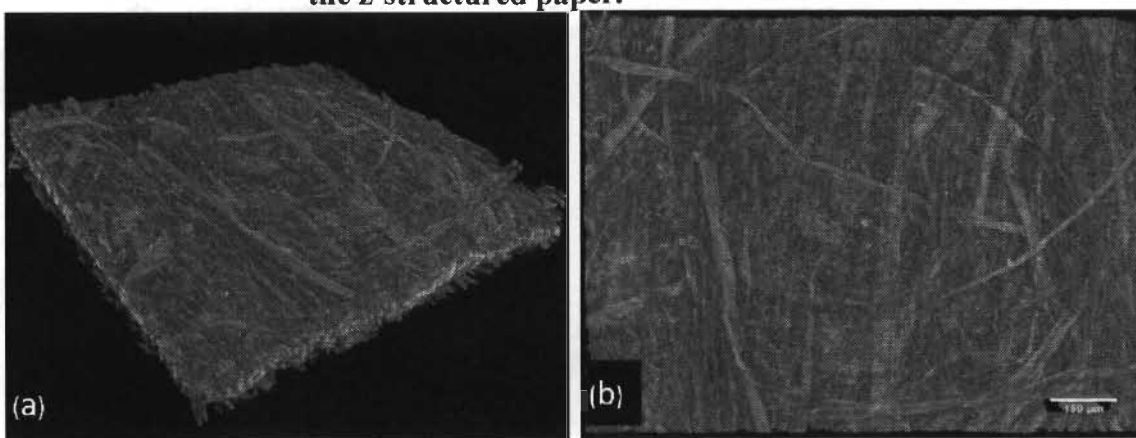


Figure 6-4 3D images of z-structured paper, 20 g.m-2 MNFC layer in the middle position ($1\,255 \times 1\,072 \mu\text{m}^2$) (a) sample 3D view (scale: 150 μm), (b) top side view of the z-structured paper

The paper cross section (Figure 6-5) indicates that MNFC fibers (fibrils cannot be identified here) do not penetrate the TMP bottom layer in both middle and top

positions. However, it clearly forms a layer in the paper thickness. This image confirms qualitatively the creation of z-structured paper.

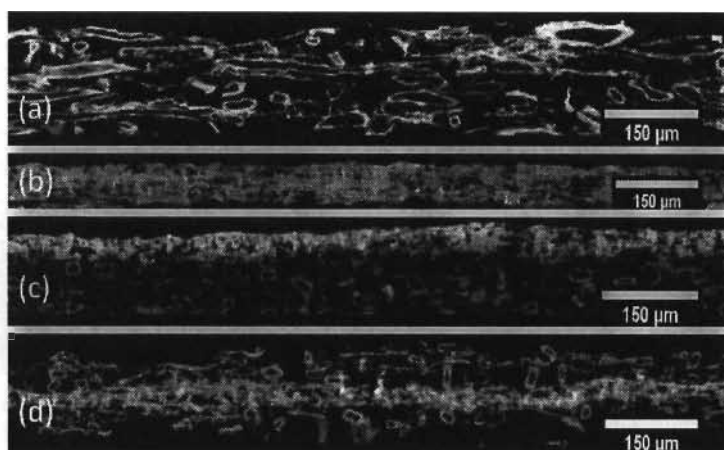


Figure 6-5 Images of the paper section, (a) 100 % TMP sheet, (b) 100% MNFC film, (c) 20 g.m⁻² MNFC layer in the top position, (d) 20 g.m⁻² MNFC layer in the middle position.

6.6.2 Porosity profile within the sheet thickness

From binary images, porosity was calculated as the ratio of the number of voxels in the pore phase compared to the voxel number in the total sample volume. Furthermore, porosity was calculated slice per slice, with a slice thickness of 0.65 μm , in the paper z-dimension, which allowed a plot to be made of the porosity profile in the direction of the paper thickness. A typical porosity profile for a fibrous monolayer paper reveals the presence of three porosity regions (Rolland du Roscoat *et al.*, 2007). Two regions with a high porosity gradient represent the boundary top and bottom paper layers. The third region has almost a constant porosity, designated here as *bulk* porosity.

We normalized the values of each profile by the paper thickness, in order to obtain a common range of [0, 1]. For the next porosity profiles shown in Figure 6-6 to Figure 6-8, the 0 value in the x-axis refers to the paper top side and the value of 1 refers to the bottom (or wire) side.

In Figure 6-6, a difference of 38% in the *bulk* porosity is observed between the 100% TMP sheet and the 100% MNFC film. TMP sheets have a measured *bulk* porosity around 76% and the MNFC film a mean *bulk* porosity around 38%. The paper porosity is increased due to the high porosity of the boundary layers. This difference confirms

the capacity of MNFC to form a dense fibrillar network as proposed by Rodionova *et al.* (2012), when compared with TMP fibers.

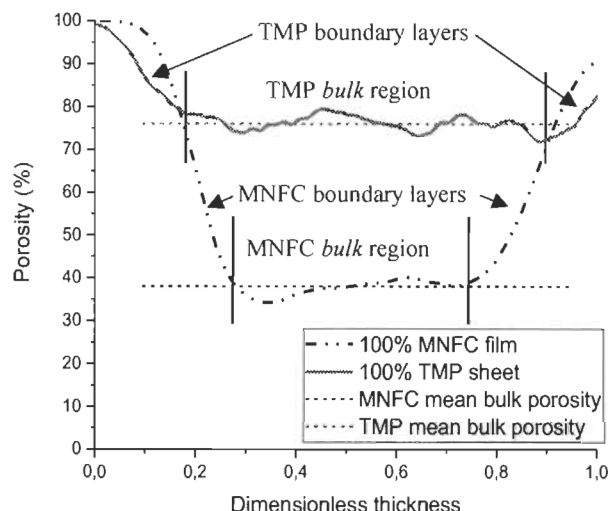


Figure 6-6 Porosity profiles among the normalized thickness of the TMP and MNFC references.

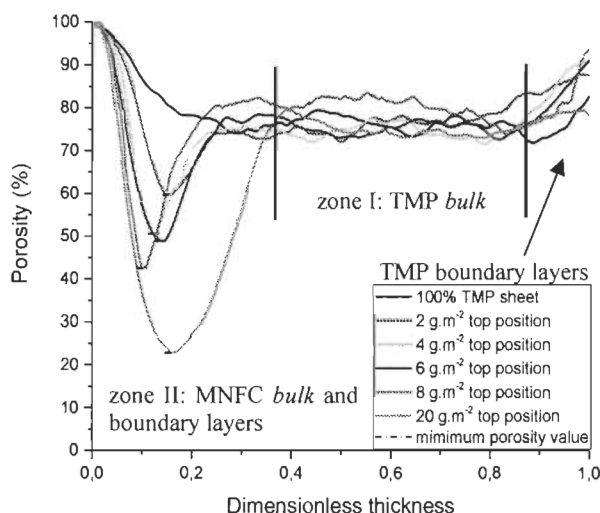


Figure 6-7 Porosity profiles among the normalized thickness of the z-structured paper top position.

When the MNFC layer is added on the top of the TMP layer, the porosity profile (Figure 6-7) shows the *bulk* porosity region to be composed of two zones. A zone I, with a porosity of about 75% that corresponds to the TMP layer and a second zone II, on the top, with low porosity that corresponds to the MNFC layer. Although the minimum porosity ranges from about 60% (2 g.m^{-2}) to 43% (8 g.m^{-2}). The value corresponding to an addition of 20 g.m^{-2} (24%) is lower than the value for the pure MNFC film at 40 g.m^{-2} (38%). We surmise that there exists some level of imbrication

or meshing between the TMP fines and the MNFC fibrous elements that leads to this lower porosity value.

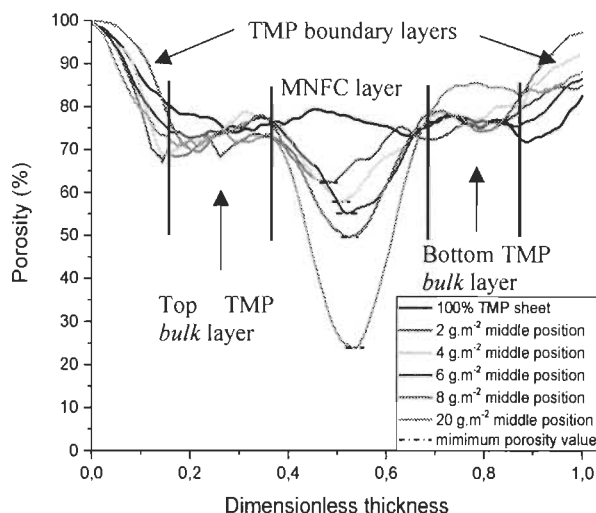


Figure 6-8 Porosity profiles among the normalized thickness of the z-structured paper middle position.

For the addition of MNFC in the middle position (Figure 6-8), the porosity profile shows the presence of three zones in the *bulk* region that correspond to the three layers of the paper. Furthermore, the TMP layers exhibit different porosities, 73% and 78% for the top and bottom layers respectively, due to an important retention of the TMP fines in the top TMP layer compared to the bottom TMP layer. The MNFC layer acts as an additional drainage element retaining fines during the paper forming.

The porosity profiles indicate that the MNFC layer is formed at the targeted position. Furthermore, it does not seem to truly penetrate the TMP layer, although there is some level of interactions related to the fines in the TMP pulp. It should be recalled that the DSF just creates a wall of the fiber-water blend on a rotating cylinder, layer-by-layer, and subsequently the whole water-fiber slurry composite layer is drained through the wire in a single operation. The structure existing in the so-called *water-fiber slurry* wall is essentially retained in the dry sheet. These results confirm the feasibility of the z-structuring approach at the laboratory scale.

The MNFC layer thickness increases with its basis weight. This effect leads to a further decrease in the MNFC layer minimum porosity value (Figure 6-9) and to the increasing thickness of the MNFC region in the porosity profile. As seen for the top addition, the

minimum value of porosity for the 20 g.m⁻² addition of MNFC is lower than that of the pure MNFC sheet at 40 g.m⁻².

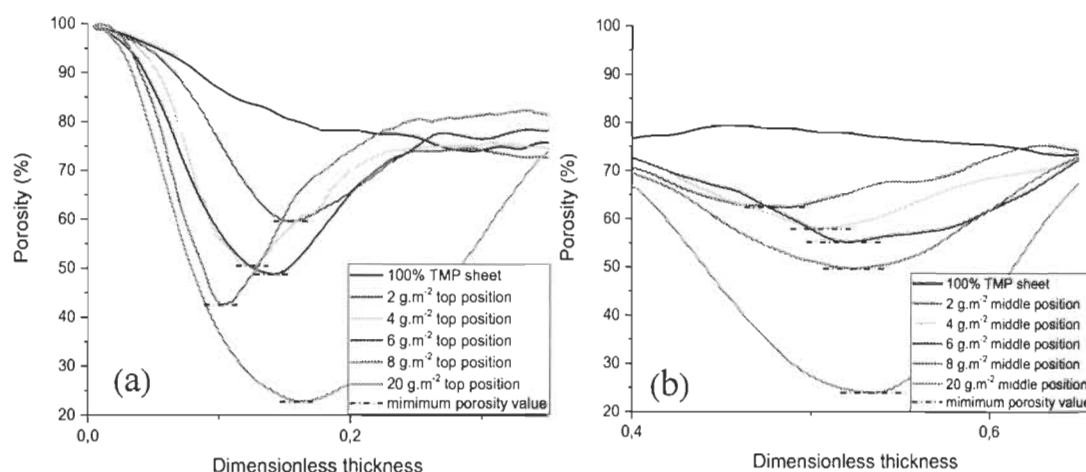


Figure 6-9 MNFC layer porosity profile (MNFC zone) – top MNFC addition on left (a) and middle MNFC addition on right (b)

Accordingly, the minimum porosity values for both the top and middle addition positions were analyzed as a function of the MNFC layer basis weight addition. In Figure 6-10, the minimum porosity value is found to be inversely proportional to the MNFC basis weight. The inverse linear relationship from 2 to 20 g.m⁻² addition, decreasing to 24%, is surprising, as one would have expected an asymptotic decrease towards the minimum porosity value of 38% obtained for the 40 g.m⁻² pure MNFC film. Some interactions, imbrication or meshing between the MNFC fibrous material and the TMP may explain such an effect. The slight difference in lower porosity values between top and middle position may be explained by a better water evacuation from the MNFC layer structure during pressing. In fact, water extraction from the MNFC layer is easier when it is on the top position than in the middle position. The direct contact between the MNFC layer and the absorbent blotting paper used in pressing the DSF sheets obviously facilitates water extraction from the MNFC layer structure. In the middle position, the MNFC layer is somehow protected by the two TMP layers, and water must go through the TMP structures, clearly not as efficient as blotting paper, before being evacuated from the paper structure.

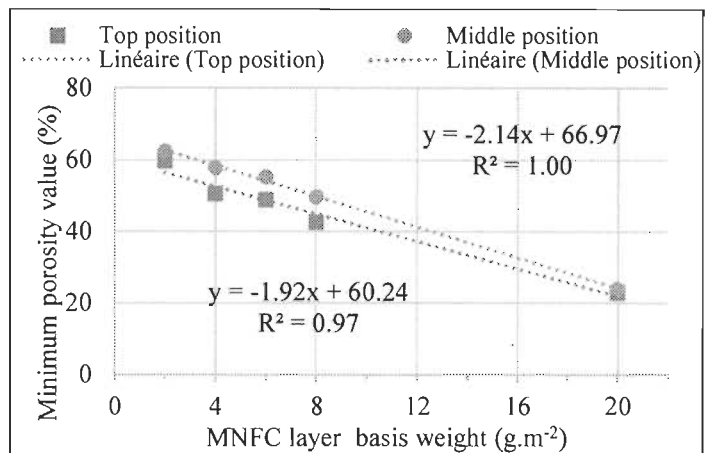


Figure 6-10 MNFC layer minimum porosity variation as a function of the MNFC layer basis weight

6.7 Conclusions

The *z-structuring* hypothesis was tested using MNFC as a papermaking additive to create layered composite paper structures by design. MNFC was added as a layer ranging from 2 to 20 g.m⁻² in two positions, namely on the top and in the middle of the thickness of the sheet, during the paper formation, to create a *z*-structured paper of a constant basis weight. Paper structures were then analyzed by synchrotron X-ray microtomography. Experimental results proved that; (i) the S_μT technique is an efficient and well performing tool to identify the MNFC in the paper structure; (ii) the retention of the MNFC in the paper structure occurs within the targeted layer position. Porosity profiles through the paper thickness for a monolayer fibrous structure exhibited the presence of three porosity zones. Two zones with a high porosity gradient that represent the boundary sheet layers (top and bottom) and a third zone, that we called *bulk* porosity, with a relative constant porosity. When MNFC is added to the TMP pulp, *bulk* porosity is mainly affected. In contrast, in the case of layered composite forming addition, depending on the MNFC layer position, the *bulk* porosity is then composed of two or three different porosity zones that represent TMP and MNFC layers in the *z*-structured paper porosity profile.

Future work will focus on the macroscopic paper properties, *i.e.* mechanical and barrier properties, of the obtained structures, and how to elaborate such *z*-structured papers on a paper machine equipped with a curtain coating equipment.

6.8 Acknowledgements

The authors are grateful to Omya International A.G for financial support, especially Mr. Michel Schenker (Omya International AG) for providing the MNFC used in this study, and Prof. Patrick A.C. Gane (Aalto University and Omya International AG) and Dr. Cathy Ridgway (Omya International AG) for useful discussions during the course of the present work.

6.9 Literature

Aulin, C., Gällstedt, M. and Lindström, T. (2010): Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings, *Cellulose*, 17(3), 559-574.

Brodin, F. W., Gregersen, O. W. and Syverud, K. (2014): Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material—A review, *Nord Pulp Pap Res J*, 29(1), 156-166.

Eriksen, Ø., Syverud, K. and Gregersen, Ø. (2008): The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23(3), 299-304.

González, I., Boufi, S., Pèlach, M. A., Alcalà, M., Vilaseca, F. and Mutjé, P. (2012): Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps, *BioResources*, 7(4), 5167-5180.

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. and Bras, J. (2012): Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review, *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735-764.

Moore, M. J., Jabbari, E., Ritman, E. L., Lu, L., Currier, B. L., Windebank, A. J. and Yaszemski, M. J. (2004): Quantitative analysis of interconnectivity of porous biodegradable scaffolds with micro-computed tomography, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 71A(2), 258-267.

Pyun, A., Bell, J. R., Won, K. H., Weon, B. M., Seol, S. K., Je, J. H. and Macosko, C. W. (2007): Synchrotron X-ray microtomography for 3D imaging of polymer blends, *Macromolecules*, 40(6), 2029-2035.

Rodionova, G., Eriksen, Ø. and Gregersen, Ø. (2012): TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films: effect of surface morphology on water resistance, *Cellulose*, 19(4), 1115-1123.

Rolland du Roscoat, S., Bloch, J. F. and Caulet, P. (2012): A method to quantify the 3D microstructure of fibrous materials containing mineral fillers using X-ray microtomography: application to paper materials, *Journal of Materials Science*, 47(18), 6517-6521.

Rolland du Roscoat, S., Bloch, J. F. and Thibault, X. (2005): Synchrotron radiation microtomography applied to investigation of paper, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(10A), A78-A84.

Rolland du Roscoat, S., Decain, M., Thibault, X., Geindreau, C. and Bloch, J. F. (2007): Estimation of microstructural properties from synchrotron X-ray microtomography and determination of the REV in paper materials, *Acta Materialia*, 55(8), 2841-2850.

Samuelsen, E. J., Helle, T., Houen, P. J., Gregersen, O. W. and Raven, C. (1999): Three-dimensional imaging of paper by use of Synchrotron X-ray Microtomography, *Three-dimensional imaging of paper by use of Synchrotron X-ray Microtomography*, pp. 307-312.

Siró, I. and Plackett, D. (2010): Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, *Cellulose*, 17(3), 459-494.

Syverud, K. and Stenius, P. (2008): Strength and barrier properties of MFC films, *Cellulose*, 16(1), 75-85.

Thibault, X., Bloch, J.-F. and Boller, E. (2002): Felt structure characterised by synchrotron microtomography, *Appita journal*, 55(2), 145-148.

Chapitre 7 - Article scientifique 3

7.1 Avant propos

Le titre du troisième article scientifique est « Structural Analysis and Paper Properties of Layered z-structured TMP Paper obtained by Addition of Micro Nanofibrillated Cellulose (MNFC) ». Il a été soumis à la revue scientifique Carbohydrate Polymers.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Mohamed Ali Charfeddine,

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : mohamed.ali.charfeddine@uqtr.ca

Jean-Francis Bloch,

Co-directeur de thèse

Grenoble Institute of Technology - Pagora, 461 rue de la Papeterie - CS 10065 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

Courriel : jean-francis.bloch@pagora.grenoble-inp.fr

Fabrice Roussière,

Post-doctorant

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: fabrice.roussiere@uqtr.ca

Cathy Ridgway,

Scientifique principale

Omya International AG, Baslerstrasse 42 CH-4665 Oftringen, Switzerland

Courriel: cathy.ridgway@omya.com

Patrick A.C. Gane,

Vice-Président; Projets spéciaux, R&D chez Omya International AG et Professeur à l'université d'Aalto

Omya International AG, Baslerstrasse 42 CH-4665 Oftringen, Switzerland

Courriel: patrick.gane@omya.com

Patrice J. Mangin,

Directeur de thèse

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : patrice.mangin@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Mohamed Ali Charfeddine est l'auteur principal de cet article. Il a effectué toutes les expériences scientifiques et les analyses associés. Cathy Ridgway a effectué les mesures de la perméabilité aux liquides. Fabrice Roussière a contribué à la caractérisation des propriétés des échantillons. M. Gane a contribué à la révision et la correction du manuscrit. M Mangin est le directeur de recherche en plus d'être un coauteur. M. Bloch a contribué à l'analyse et le traitement des images 3D en plus d'être le co-directeur de cette recherche. Le directeur et le co-directeur ont participé à la révision et la correction du manuscrit.

7.2 Résumé

Les propriétés du papier peuvent être améliorées par la création de structures en couches basée sur la structuration dans l'épaisseur ou direction z du papier avec l'ajout d'une couche de Micro Nanocellulose Fibrillée (MNFC). L'influence d'une telle addition sur la structure et les propriétés du papier est analysée. Deux qualités de MNFC, définies comme hautement (H-MNFC) et faiblement (L-MNFC) fibrillées, ont été ajoutées sous forme d'une couche de 2 à 6 g.m^{-2} à la surface ou au milieu de l'épaisseur du papier. La structure du papier est ensuite analysée par microtomographie 3D aux rayons X d'un Synchrotron. Les paramètres structuraux du papier tels que la porosité, la surface spécifique, le diamètre moyen des pores et l'orientation des fibres sont calculés à partir des images 3D obtenues. Les propriétés barrières et mécaniques sont évaluées par des tests standards tels que la cohésion interne, la résistance à la traction, la perméabilité à l'air et la perméabilité aux liquides. Il a été constaté que l'addition par structuration en z de MNFC réduit la valeur du diamètre moyen des pores, de 1,6 μm à environ 1 μm , avec une addition de 6 g.m^{-2} de MNFC hautement fibrillée (H-MNFC) en position « middle ». La perméabilité à l'air diminue toujours significativement, et ce, même avec une faible addition de 2 g.m^{-2} de la MNFC à bas degré de fibrillation (L-MNFC). Quand la couche de MNFC est positionnée au milieu de la structure du papier, une réduction significative de 78% et 98% de la perméabilité à l'air avec une addition de 6 g.m^{-2} de L-MNFC et H-MNFC, respectivement est

obtenue. Les propriétés mécaniques sont améliorées jusqu'à 54%, principalement dans le sens travers (CD). Nous proposons que ce phénomène résulte de l'orientation des fibrilles de MNFC dans la structure du papier et de la capacité des fibrilles de se lier aux fibres de TMP.

7.3 Abstract

Paper properties may be improved by creating layered structures obtained by the addition of thin Micro Nanofibrillated Cellulose (MNFC) layers either at the surface or in the middle of the paper sheet. In present study, two qualities of MNFC of high (H-MNFC) and low (L-MNFC) fibrillation level, were added in the form of a 2 to 6 g.m^{-2} layer, positioned either on the top or in the middle of the paper thickness, i.e. in the z-direction. The impact of the addition of such MNFC layers is investigated as to their effect on the paper structure and properties. The paper structure is evaluated by means of 3D Synchrotron X-ray microtomography. Paper structural parameters, such as porosity, specific surface, mean pore diameter, and fibre orientation, are calculated from the obtained 3D tomography images. Barrier and mechanical properties are evaluated by standard tests, such as internal bond strength, tensile stiffness, air permeability, and liquid permeability. It is found that the z-structured MNFC addition reduces the mean pore diameter value from 1.6 μm down to about 1 μm with the highest level of addition, i.e. 6 g.m^{-2} , of the highly fibrillated H-MNFC and positioned in the middle of the paper. The paper air permeability is always significantly decreased, even at the lowest addition level of 2 g.m^{-2} of the low fibrillated L-MNFC. When the MNFC layer is located in the middle of the paper structure, a significant permeability reduction is achieved: 78% and 98% at 6 g.m^{-2} with addition of L-MNFC and H-MNFC, respectively. The mechanical properties are mainly improved in the cross direction (CD), up to 54%. We surmise that such result may be related to the MNFC fibril orientation in the paper structure and the ability of the fibrils to conform to TMP fibres.

Keywords: Z-structured paper, Micro Nanofibrillated Cellulose, 3D X-ray microtomography, Mechanical properties, Barrier properties

7.4 Introduction

Thermomechanical pulp (TMP) is a relatively inexpensive raw material which is mainly used to produce newsprint paper. Its use in papermaking results in bulky paper structures with low mechanical properties when compared to chemical pulp, such as Kraft pulp. However, in the last years, decrease in the global newsprint demand, presently exacerbated by the on-going decrease in publication grades, has drastically reduced TMP demand. The resulting decrease in TMP demand further led the closing-down of many TMP mills with a negative impact on regional communities whose economy depended mainly on such paper mills. The impact was particularly drastic in Québec, a major TMP producer (Bergeron, 2009; KSH, 2015). Hence, in order to maintain TMP production capacities, new applications and novel uses of TMP in paper products have to be developed.

To overcome the well-known weak TMP mechanical properties, many additives, such as cationic starch or carboxymethyl cellulose (Taggart, Schuster & Schellhamer, 1991), may be added to the pulp. In the last ten years, Micro Nanofibrillated Cellulose (MNFC) has been proposed as an attractive alternative papermaking additive due to its high mechanical properties (Ahola, Österberg & Laine, 2008; González, Boufi, Pèlach, Alcalà, Vilaseca & Mutjé, 2012; Iwamoto, Nakagaito & Yano, 2007). MNFC was first introduced as a bulk addition at different amounts directly into the pulp before the paper sheet formation. Cationic polymers needed nonetheless to be used both as an MNFC retention aid and to further improve tensile strength (Ahola, Österberg & Laine, 2008). Moreover, as MNFC films bring about excellent barrier properties to oil and gas, they may be used as a novel renewable and biodegradable alternative for fossil-derived chemicals in packaging paper (Aulin, Gällstedt & Lindström, 2010; Hult, Iotti & Lenes, 2010; Lavoine, Bras & Desloges, 2014; Rodionova et al., 2012; Syverud & Stenius, 2008). Syverud and Stenius (2008) found that MNFC films have a low oxygen transmission rate (OTR) $\sim 17\text{-}18 \text{ ml m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ for films with basis weight ranging from 17 to 29 g.m⁻². These values are in the range of the required OTR values in the context of modified atmosphere packaging. Aulin, Gällstedt and Lindström (2010) showed that MNFC decreased the air permeability of a coated paper. However, the final barrier properties for the same coating layer basis weight depended on the base paper properties.

Recently, we proposed z-structuration as a new approach, compared to either bulk addition or surface coating, to incorporate MNFC in a TMP-based paper sheet. The z-structuring approach means both the addition and positioning in-depth, *i.e.* in the thickness of the sheet – in the z-direction, in relation to the *xy*-paper plane direction – of a thin layer of MNFC. From 3D Synchrotron X-ray microtomography images, the feasibility of creating a z-structured paper by the addition of MNFC at the laboratory scale was already demonstrated (Charfeddine, Bloch, Boller & Mangin, 2016). In present paper, the impact of the z-layer addition strategy on the paper structure, and the barrier and mechanical properties, is analysed. The main objective is to develop an improved understanding of the link between the paper microstructure and the measured mechanical and barrier properties. Z-structured papers were prepared using two qualities of MNFC, *i.e.* with low (L) and high (H) fibrillation levels. The paper structure was analysed using 3D microtomography. Mechanical and barrier properties were measured to analyse the effect of z-structuring by the layered MNFC addition (i) in two positions in depth, either top or middle, and (ii) at different contents.

7.5 Experimental

7.5.1 Thermomechanical pulp

Thermomechanical pulp (Abibow Book Cream 51.8 g.m⁻² from Forest Products Resolute Alma mill) was obtained as dried pulp rolls. The TMP was a blend of bleached and unbleached pulp, with a 254 ml Canadian Standard Freeness (CSF); *i.e.* highly refined and consequently highly fibrillated. The pulp was then dispersed in hot water (90°C) at a consistency of 0.2%wt for 5 minutes in a laboratory mixer to obtain the pulp suspension. The pulp suspension was then further mixed in the Dynamic Sheet Former (DSF) tank for an additional 10 minutes before actual production of the paper samples on the DSF.

7.5.2 Micro NanoFibrillated Cellulose

Two grades of MNFC were supplied by OMYA International AG. The first MNFC grade (VP-21500 NFC 3/8/3) has a low fibrillation level and is labeled “L-MNFC”. It was produced by homogenization from a combined blend of 80% bleached eucalyptus pulp and 20% wet ground polyacrylate dispersed calcium carbonate (Hydrocarb 50-

GU specified at a particle size of 50wt% < 2 μm) at a mix consistency of 2.72%. The mix was heated at 96°C before being pumped three times through a pilot scale homogenizer (LPN 500 from GEA Niro Soavi) with a fixed pressure drop of 600 bar. The L-MNFC fibrils have a diameter ranging from 20 nm – the nano-part - to 15 μm – the micro-part. The chosen denomination for such a product is therefore Micro Nanofibrillated Cellulose or MNFC, which by definition of the name includes the nano and micro parts together with nanofibrillation on microfibrils. The measured fibril length ranges up to 1 mm.

The second MNFC grade (VP-0157 NFC RS1) has a high fibrillation level and is termed “H-MNFC”. It was obtained by grinding a mix of 80% bleached eucalyptus pulp and 20% dry ground undispersed calcium carbonate (Omyacarb, with a weighted median particle size of 5 μm) at a combined consistency of 3%. The suspension was then run through an ultrafine friction Supermasscolloider MKCA 6-2 grinder equipped with type E 46# grinding stones (Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan) at a contact/gap setting of “-50 μm ” (dynamic zero point determination) in single passes. The following rotational speed sequence was used for the H-MNFC production: 5 passes at a rotation rate of 2 500 min^{-1} (rpm), followed by 2 passes for each at 2 000, 1 500, 1 000, 750, and 500 min^{-1} , respectively. Two additional passes at 500 min^{-1} were made with a contact/gap setting of 80 μm . More details about the H-MNFC production can be found in Schenker, Shoelkopf, Mangin and Gane (2015). The obtained H-MNFC has a fibril diameter ranging from 20 to 50 nm and a length up to 7 μm .

7.5.3 Papermaking

The z-structured papers were manufactured at the laboratory scale using a Dynamic Sheet Former (DSF). During papermaking, the MNFC was added as a layer in different positions in the paper thickness. Two positions were tested: on the top of a TMP layer named “Top position” and in the middle of the paper thickness or “Middle position”. The basis weight of the carbonate co-processed MNFC layer ranged from 2 to 6 g.m^{-2} . The final paper basis weight was kept constant at 60 g.m^{-2} . To analyse the effect of the MNFC layer addition on paper properties, a 100% TMP sheet at 60 g.m^{-2} was used as a reference. A pure L-MNFC sheet, also containing the co-processed carbonate, was produced at 40 g.m^{-2} to be used as a reference for an evaluation of pure MNFC sheet layer properties. However, due to the small dimensions of the fibrils passing through

the DSF forming fabric, it was not possible to produce an H-MNFC reference sheet, and that, at any grammage. After wet formation, sheets were pressed and dried at 105°C for 10 minutes. The paper was then stored in a standard conditioned laboratory (23°C temperature and 50% relative humidity) for 24 hours before measuring the sheet properties.

7.5.4 Structure characterization

To analyse the internal paper structure in a non-destructive way, 3D X-ray Synchrotron microtomography was used. The data were collected on the ID19 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) located in Grenoble, France. A pixel size of 0.65 μm was chosen leading to a field of view of $1.4 \times 1.4 \times$ paper thickness (e) mm^3 . The sample, fixed on a rotating stage, was irradiated by the X-ray beam. The transmitted beam was recorded using a high-resolution camera. A detailed description of the experimental set-up can be found in Rolland du Roscoat, Bloch and Thibault (2005) and Charfeddine, Bloch, Boller and Mangin (2016).

From the X-ray images, the paper porosity and the specific surface have been calculated using Avizo 3D software (Westenberger, 2008). In 3D images, porosity is described as the ratio of the number of voxels in the porous region by the total voxel number. The specific surface is then calculated by dividing the fibre content surface area by the corresponding total fibre volume. Fibre orientation and anisotropy are evaluated through the paper thickness using a plug-in software called “*OrientationJ*” in ImageJ software. (Fonck et al., 2009) The mean pore diameter of the paper is calculated using the Tomkiewff relation reported by Bloch and Rolland du Roscoat (2009):

$$\langle \Phi \rangle = \frac{4\varepsilon}{S_v} \quad \text{Équation 7-1}$$

where $\langle \Phi \rangle$ is the mean pore diameter of the paper, S_v is the specific surface of the paper and ε is the global paper porosity.

7.5.5 Properties characterization

Paper grammage was measured using TAPPI T401 om-13, thickness, and paper bulk using TAPPI T411 om-10. Paper air permeability was measured following ISO 5636-

3 standard using a Labtech Parker Print Surf (PPS) Analyser at a clamping pressure of 1 960 kPa.

The water vapour transmission rate (WVTR) was measured according to TAPPI T448 om-04 at room temperature of 23 °C and 50% relative humidity. A circular sample of a 65 mm diameter was held on the top of a cup containing anhydrous calcium chloride as desiccant. On top of the cup, caps were closed with a set of finger screws and a rubber gasket. The cup was then weighed every hour until its weight becomes constant indicating the saturation of the desiccant by water vapour. Three replicates of each paper were tested.

Paper liquid permeability was measured according to the method described by Ridgway and Gane (2003). A stack of 100 sheets of 1.5×1.5 cm² is placed into a cylindrical mold under a slight pressure to ensure that sheets remain flat and resin was poured around the sheet stack. The resin viscosity rises quickly during curing, leading to a small penetration of resin into the paper. The remaining free area of the sample, the area without resin penetration, *i.e.* the area available for flow, is measured from a scanned image of the sheets stack surface. The embedded sample is then placed in a measuring cell filled with hexadecane. The measured flow rate of hexadecane through the sample is used to calculate the Darcy permeability constant k . Three replicates for every paper were tested.

The internal bond strength was measured according to TAPPI T569 om-09. Fives samples for each paper were tested in both machine direction (MD) and cross direction (CD). The tensile tests were performed on an INSTRON 4201 tensile machine on ten samples for each direction (MD and CD). The distance between the clamps was adjusted to 10 cm and the elongation rate to 10 mm.min⁻¹. The elastic modulus was directly provided by the machine. The tensile index was calculated from the measured breaking force.

7.6 Results and discussion

7.6.1 Paper structure - Overall paper structure evaluation

The paper porosity and the specific surface calculated from the 3D images are presented in Table 7-1 and The porosity of the *z-structured* paper with L-MNFC was

estimated from mixture law principles. The obtained values are compared to the measured values in Table 7-3. Details about the used models can be found in Guzmán de Villoria and Miravete (2007). We found that the measured porosity values are lower than the predicted values. The difference can be explained by some level of interpenetration between the TMP and the MNFC layers. In fact, the models usually used to calculate the properties of the laminated structures do not take in account the interaction between layers, as seen in the modelled “real” structures presented in Figure 7-2. The *parallel model* estimates the lowest porosity values of the *z-structured* paper composed of two homogeneous materials (TMP and L-MNFC). The low measured porosity values in the middle position compared to the *parallel model* confirms the retention of the TMP fines in the upper TMP layer. In other words, a lower measured value results from the presence of another material in the paper structure that further reduces the paper porosity.

Table 7-2. As seen in Figure 7-1(a), the mere addition of 6 g.m^{-2} of MNFC significantly reduces the measured global paper porosity from 71% for the 100% TMP sheet, down to 63-64% for an addition. The porosity decreases as a function of the MNFC addition, whether it is added in the middle or at the top position. In the case of the H-MNFC grade, an apparent plateau occurs at $4\text{-}6 \text{ g.m}^{-2}$ addition. On the one hand, and as expected, the 18% minimum paper porosity of the bulk region measured from the porosity profiles (Rolland du Roscoat, Decain, Thibault, Geindreau & Bloch, 2007), is obtained for the 40 g.m^{-2} L-MNFC film which is the minimum porosity value that could be obtained in the *z-structure* sheets. On the other hand, the minimum porosity value for the *z-structured* papers should somehow correspond to the bulk region of the MNFC layer, whether it is located in the middle or at the top of the *z-structure* sheet. The value should ideally be close to the value for the pure MNFC film. However, the minimum porosity values obtained for the higher addition level of 6 g.m^{-2} of MNFC, *i.e.* 25% for the top position and 33% for the middle position, indicate that either the layer grammage is not sufficient and/or that some interaction with the TMP fibres occurs. Both phenomena should exist as the top addition has a single interaction layer leading to a lower value (25%) than the middle addition with two interaction layers and, thus, a higher value (33%).

As seen in Figure 7-1 (a), the MNFC layer positioning in depth (top or middle) impacts significantly the global z-structured paper porosity. The middle position always shows a lower paper porosity than the top position value due to a higher retention of the TMP fines above the MNFC layer when the MNFC layer is positioned in the middle of the sheet. We propose that the MNFC layer in the middle of the paper thickness is acting like a filter retaining TMP fines from the top TMP layer during the drainage step of the sheet formation. It is indeed coherent with the effect found in previous work (Charfeddine, Bloch, Boller and Mangin, 2016) where we also showed that the effect was accentuated with higher L-MNFC layer grammage, up to $8\text{-}20\text{ g.m}^{-2}$. Furthermore, the impact of fines seems even more pronounced with the H-MNFC layer in the middle position as it decreases even more the global porosity.

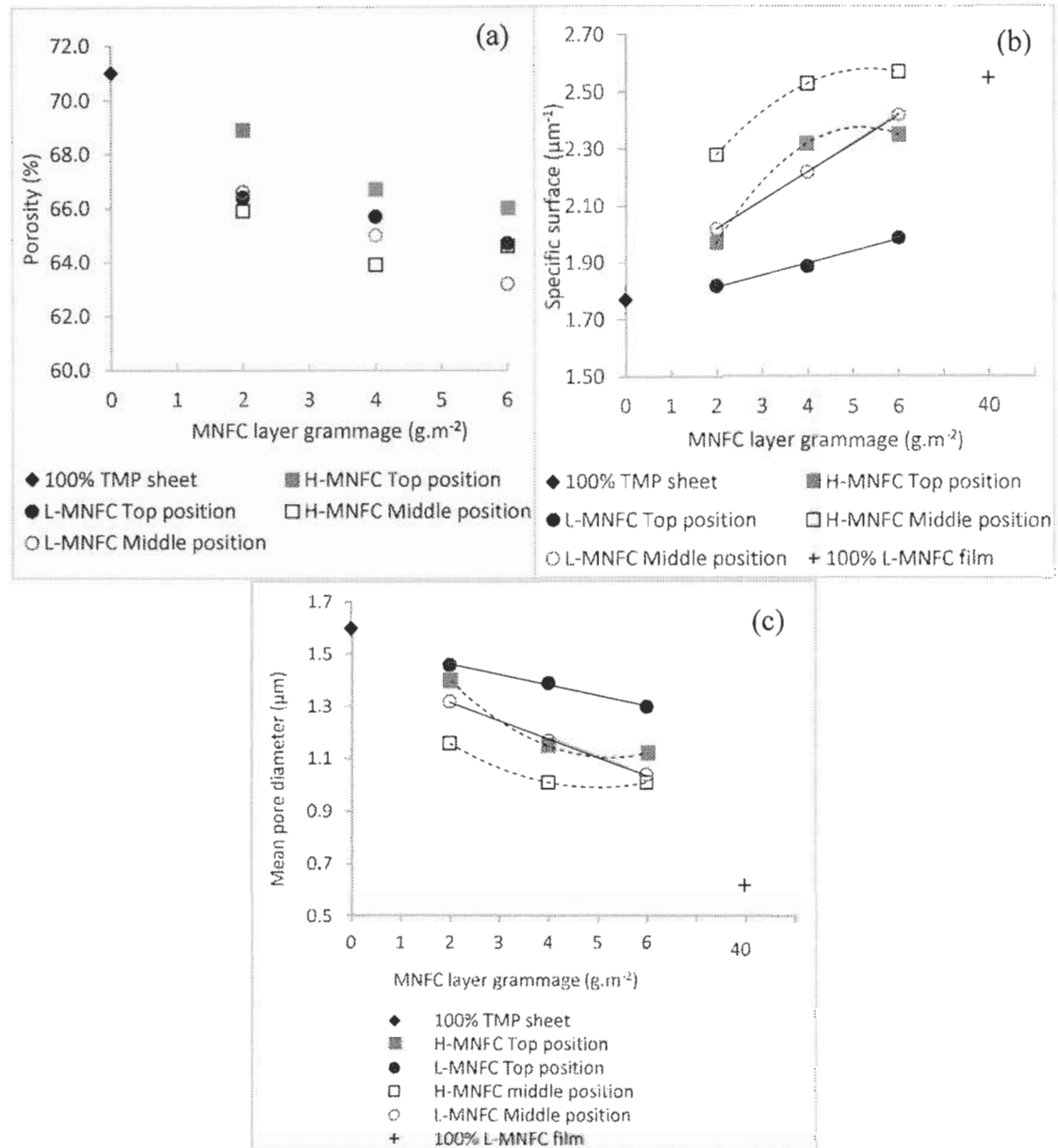


Figure 7-1: Global paper porosity (a), paper specific surface (b) and mean pore diameter (c) against MNFC layer grammage

The variation of the specific surface of the z-structured papers, considered as a whole, is presented in Figure 7-1(b). It should be reminded that the addition of the MNFC layer corresponds to only 3.3% (2 g.m⁻²) and 10% (6 g.m⁻²) of fibrous material addition of MNFC versus 60 g.m⁻² for the whole sheet.

An increase in the specific surface of the z-structured paper is observed by the addition of MNFC. These results are in agreement with with Afra, Yousefi, Hadilam and Nishino (2013) showing the effect of fibrillation on specific surface independently of the fibrillation mechanism. However, the trends are quite different when the low

fibrillated (L-MNFC) and high fibrillated (H-MNFC) samples are compared. The specific surface increase as a function of the layer grammage is linear for the L-MNFC while it reaches a plateau for the H-MNFC.

The mean pore diameters, mathematically calculated from specific surface and porosity data (Équation 7-1, Figure 7-1(c)), present similar tendencies. The mean pore diameter of the paper decreases from 1.6 μm for the 100% TMP sheet to 1.3 μm and 1.2 μm with 2 g.m^{-2} of L-MNFC and H-MNFC addition, respectively. Increasing the MNFC layer grammage to 6 g.m^{-2} leads to either a further drop, or a plateau, in the mean pore diameter in the case of both L-MNFC or H-MNFC.

Table 7-1 Porosity, specific surface and mean pore diameter of the z-structured paper, MNFC layer on top position

Carbonate co-processed MNFC fibrillation level	Carbonate co-processed MNFC-layer basis weight (g.m^{-2})	Global porosity (%)	Minimum porosity value in the z-direction (%)	Specific surface (μm^{-1})	Mean pore diameter (μm)
	0 (pure TMP)	71	61	1.8	1.6
	40 (pure L-MNFC)	40	18	2.6	0.6
Low fibrillation L-MNFC grade	2	66	45	1.8	1.5
	4	66	46	1.9	1.4
	6	65	25	2.0	1.3
High fibrillation H-MNFC grade	2	69	50	2.0	1.4
	4	67	49	2.3	1.2
	6	66	33	2.4	1.1

The porosity of the z-structured paper with L-MNFC was estimated from mixture law principles. The obtained values are compared to the measured values in Table 7-3. Details about the used models can be found in Guzmán de Villoria and Miravete (2007). We found that the measured porosity values are lower than the predicted values. The difference can be explained by some level of interpenetration between the TMP and the MNFC layers. In fact, the models usually used to calculate the properties of the laminated structures do not take in account the interaction between layers, as seen in the modelled “real” structures presented in Figure 7-2. The *parallel model* estimates the lowest porosity values of the z-structured paper composed of two homogeneous materials (TMP and L-MNFC). The low measured porosity values in

the middle position compared to the *parallel model* confirms the retention of the TMP fines in the upper TMP layer. In other words, a lower measured value results from the presence of another material in the paper structure that further reduces the paper porosity.

Table 7-2 Porosity, specific surface and mean pore diameter of the z-structured paper, MNFC layer in middle position

Carbonate co-processed MNFC fibrillation level	Carbonate co-processed MNFC layer basis weight (g.m ⁻²)	Porosity (%)	Minimum porosity value in the z-direction (%)	Specific surface (μm ⁻¹)	Mean pore diameter (μm)
	0	71	61	1.8	1.6
	40 (pure L-MNFC)	40	18	2.6	0.6
Low fibrillation L-MNFC grade	2	67	45	2.0	1.3
	4	65	44	2.2	1.2
	6	63	33	2.4	1.0
High fibrillation H-MNFC grade	2	66	44	2.3	1.2
	4	64	31	2.5	1.0
	6	65	15	2.6	1.0

Table 7-3 Measured and calculated global paper porosity using the law of mixtures

L-MNFC layer grammage (g.m ⁻²)	Measured porosity (%)		Calculated porosity (%)	
	Top position	Middle position	<i>Series model</i>	<i>Parallel model</i>
2	66	67	70	69
4	66	65	69	68
6	65	63	68	66

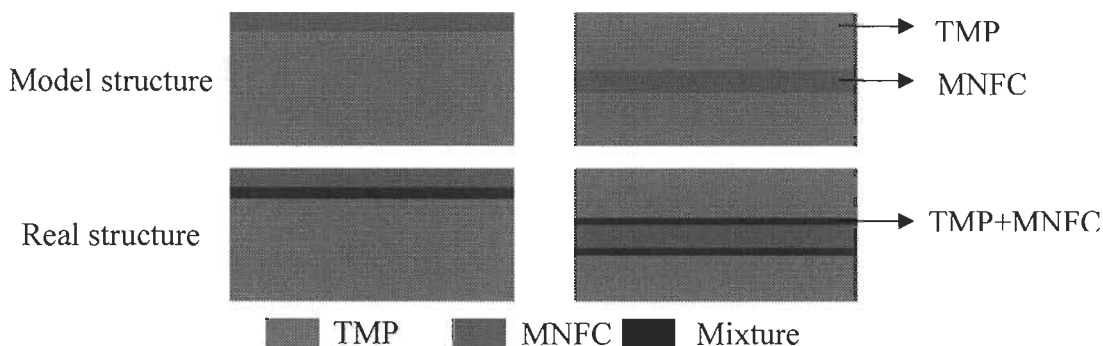


Figure 7-2 Schematic presentation of the z-structured paper structure

7.6.2 Paper structure - Layers structure evaluation

For a further understanding of the contribution of the MNFC layer to the paper structure, the structural parameters of each layer, identified visually in the z-structured paper, was assessed separately. The value of the mean pore diameter of the MNFC layer (0.6 to 1.2 μm) is significantly lower than the TMP layer value (1.4 μm) (Table 7-4 and Table 7-5). The increase of MNFC layer grammage, from 2 to 4 g.m^{-2} , does not reduce the layer porosity (62% and 71% for the L-MNFC and H-MNFC in top position, respectively) but improves the layer specific surface from 2.2 to 2.3 μm^{-1} and 2.4 to 2.5 μm^{-1} for the L-MNFC and H-MNFC, respectively. However, the increase of the MNFC layer for 6 g.m^{-2} decreases significantly the porosity of MNFC layer (56% and 61% for the L-MNFC and H-MNFC, respectively) without significantly increasing the specific surface values. This effect leads to the reduction of the mean pore diameter value. The phenomenon is more pronounced when the MNFC layer is added in the middle position.

Table 7-4 Porosity and specific surface of EACH LAYER in the z-structured paper, MNFC layer in top position

Carbonate co-processed MNFC fibrillation level	Composition	Basis weight (g.m^{-2})	Porosity (%)	Specific surface (μm^{-1})	Mean pore diameter (μm)
Low fibrillation L-MNFC grade	L-MNFC	2	62	2.2	1.1
	TMP	58	69	1.9	1.5
	L-MNFC	4	61	2.3	1.0
	TMP	56	69	1.9	1.4
	L-MNFC	6	56	2.4	0.9
	TMP	54	68	1.9	1.4
High fibrillation H-MNFC grade	H-MNFC	2	71	2.4	1.2
	TMP	58	67	2.0	1.4
	H-MNFC	4	72	2.5	1.1
	TMP	56	68	2.3	1.2
	H-MNFC	6	61	2.6	0.9
	TMP	54	67	2.4	1.1

Table 7-5 Porosity and specific surface of EACH LAYER in the z-structured paper, MNFC layer in middle position

Carbonate co-processed MNFC fibrillation level	Composition	Basis weight (g.m ⁻²)	Porosity (%)	Specific surface (μm ⁻¹)	Mean pore diameter (μm)
Low fibrillation L-MNFC grade	TMP	29	71	2.2	1.3
	L-MNFC	2	55	2.3	1.0
	TMP	29	70*	2.1	1.3
	TMP	28	71	2.0	1.4
	L-MNFC	4	50	2.4	0.8
	TMP	28	77	2.0	1.5
	TMP	27	70	2.1	1.4
	L-MNFC	6	43	2.4	0.7
	TMP	27	76	2.0	1.4
High fibrillation H-MNFC grade	TMP	29	72	2.0	1.4
	H-MNFC	2	53	2.3	0.9
	TMP	29	70**	2.0	1.4
	TMP	28	78	2.2	1.2
	H-MNFC	4	48	2.4	0.8
	TMP	28	83	2.1	1.4
	TMP	27	75	2.2	1.4
	H-MNFC	6	38	2.4	0.6
	TMP	27	79	2.2	1.5

*and** values are lower than the other bottom TMP layer due to the presence of the Post-It® glue as an artefact in the image.

The mean pore diameter value of the TMP layer in the z-structured paper is constant ~1.4 μm. The value is lower than the value (1.6 μm) for the 100% TMP sheet due to the interaction of the TMP and MNFC layers in the paper structure. This effect is more pronounced with the H-MNFC layer in the top position.

The analysis of the fibre orientation in the plane direction layer by layer of the z-structured paper shows that TMP fibres are highly oriented. The isotropy factor can be defined as the ratio of the number of fibres oriented in a given direction to the number in the perpendicular direction. This ratio is near to 0 for a highly anisotropic material,

and 1 for an isotropic material. The anisotropy of the fibre orientation is also characterised by ellipticity (Bloch & Rolland du Roscoat, 2009). The TMP fibres are indeed oriented preferentially in the machine direction (DSF rotation direction). However, the MNFC fibrils are randomly oriented in the MNFC layer. The anisotropy ellipse is illustrated at different layers in the z-structured paper. Results reveal that TMP layers are highly anisotropic (Figure 7-3(c) and (d)). However, the MNFC layer is more isotropic whatever the fibrillation level (Figure 7-3 (a) and (b)).

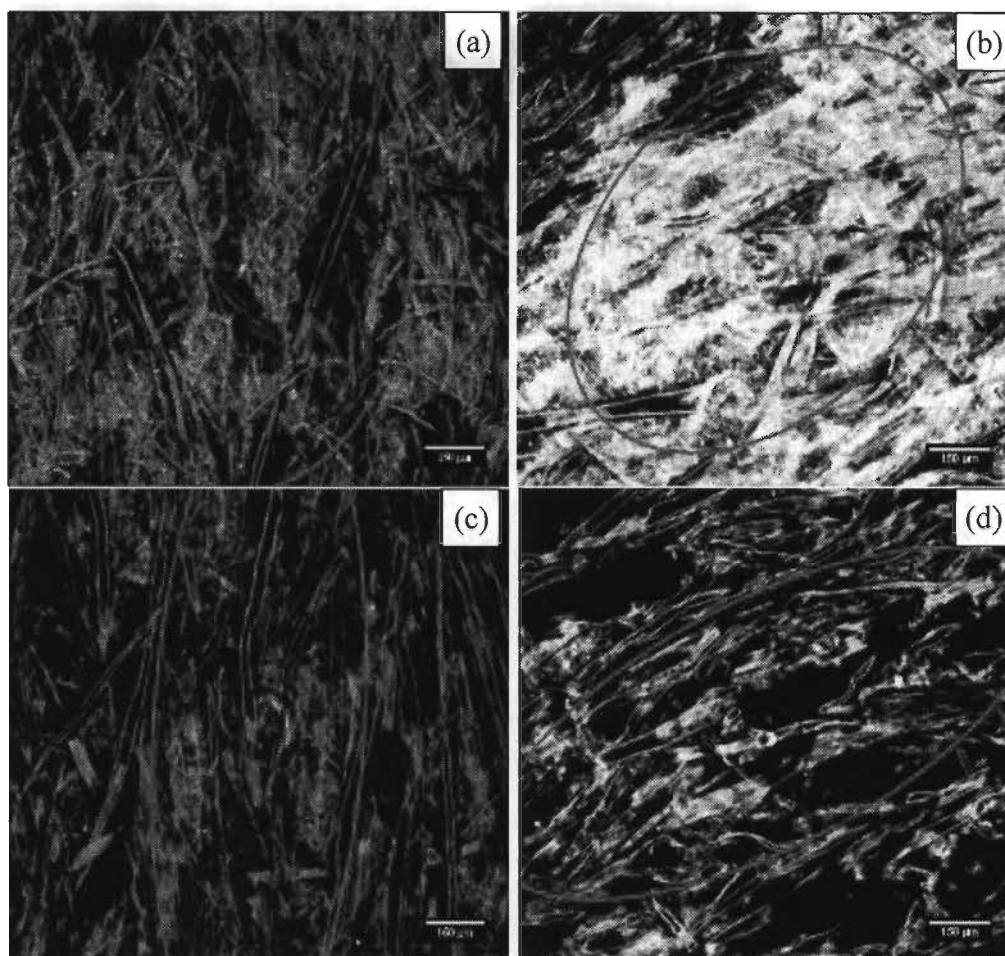


Figure 7-3 Paper anisotropy measurement at different positions in the z-structured paper thickness MNFC layer in the middle position: (a) L-MNFC layer, (b) H-MNFC layer, (c) and (d) TMP layer

The isotropy factor along the paper thickness is illustrated in Figure 7-4. From these profiles, the position of the MNFC layer can be identified in the paper thickness since it presents the highest isotropy factor value corresponding to a peak of random orientation. The MNFC fibrillation level does not influence the isotropy factor.

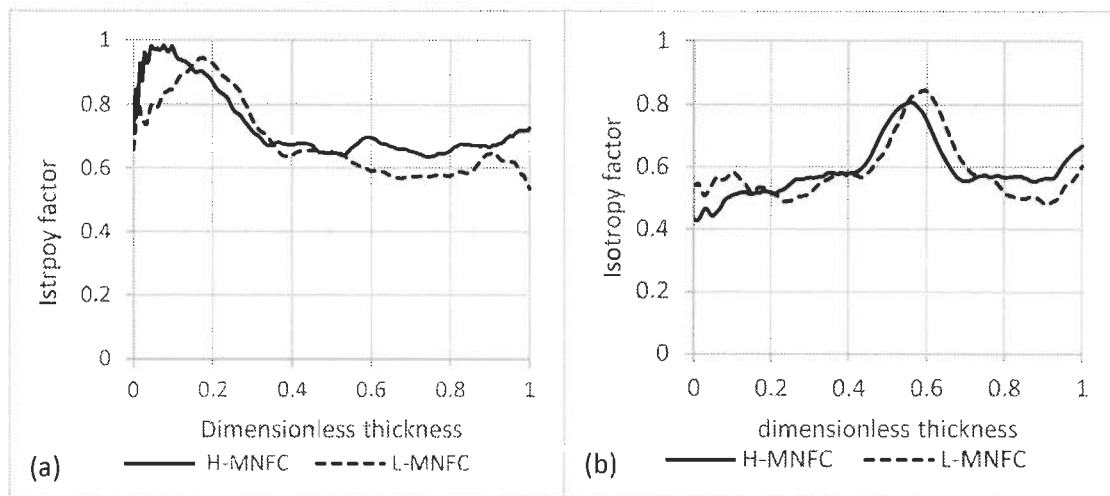


Figure 7-4 Isotropy factor variation through the *z*-structured paper thickness, 6 g.m⁻² MNFC:(a) layer on the top position (b) layer in the middle position

7.6.3 Paper properties

7.6.3.1 Barrier Properties

The addition of MNFC as a layer reduces significantly the air permeability of the *z*-structured paper (Figure 7-5 a). A layer of only 2 g.m⁻² reduces the air permeance as much as 39% and 84% for L-MNFC and H-MNFC, respectively. The reduction reaches 76% (L) and 98% (H) when the MNFC layer grammage is increased to 6 g.m⁻². We may conclude that the MNFC fibrillation level has therefore a significant impact on reducing the air permeance values. For the same basis weight and layer position, the H-MNFC grade gives lower air permeability values, reduced by as much as 92%, than the L-MNFC. This effect is in accord with the results of Eriksen, Syverud and Gregersen (2008) who found that the increase in the degree of fibrillation reduces the air permeability of the paper (Brodin, Gregersen & Syverud, 2014). The difference in the air permeability values can be explained by (i) the higher specific surface of the H-MNFC fibrils compared to the L-MNFC, and (ii) the fact that H-MNFC forms a layer with a lower porosity than L-MNFC as can be seen in Table 7-1 and The porosity of the *z*-structured paper with L-MNFC was estimated from mixture law principles. The obtained values are compared to the measured values in Table 7-3. Details about the used models can be found in Guzmán de Villoria and Miravete (2007). We found that the measured porosity values are lower than the predicted values. The difference can be explained by some level of interpenetration between the TMP and the MNFC layers. In fact, the models usually used to calculate the properties of the laminated structures

do not take in account the interaction between layers, as seen in the modelled “real” structures presented in Figure 7-2. The *parallel model* estimates the lowest porosity values of the *z-structured* paper composed of two homogeneous materials (TMP and L-MNFC). The low measured porosity values in the middle position compared to the *parallel model* confirms the retention of the TMP fines in the upper TMP layer. In other words, a lower measured value results from the presence of another material in the paper structure that further reduces the paper porosity.

Table 7-2.

Furthermore, the MNFC layer position in the thickness of the paper has a significant impact on the air permeability values. Indeed, adding the MNFC layer in the middle of the sheet thickness diminishes more the *z-structured* paper air permeability than in the top position. The effect is more pronounced when the L-MNFC layer grammage is increased. However, the position effect tends to disappear with the H-MNFC, suggesting a fines retention action by the MNFC when the layer is placed in the middle. The air permeability values show a linear correlation with the mean pore diameter ($R^2 \sim 0.94$) (Figure 7-6).

The liquid permeability variation as a function of the MNFC layer basis weight (Figure 7-5b) has the same shape as the air permeability constant. The difference in the values between the air and liquid permeabilities can be attributed to the free sample area measurement of the resin-embedded samples, measured on the last sheet of the stack. The resin penetration in the paper may be different along the stack leading to a variation in the section that was not taken into account.

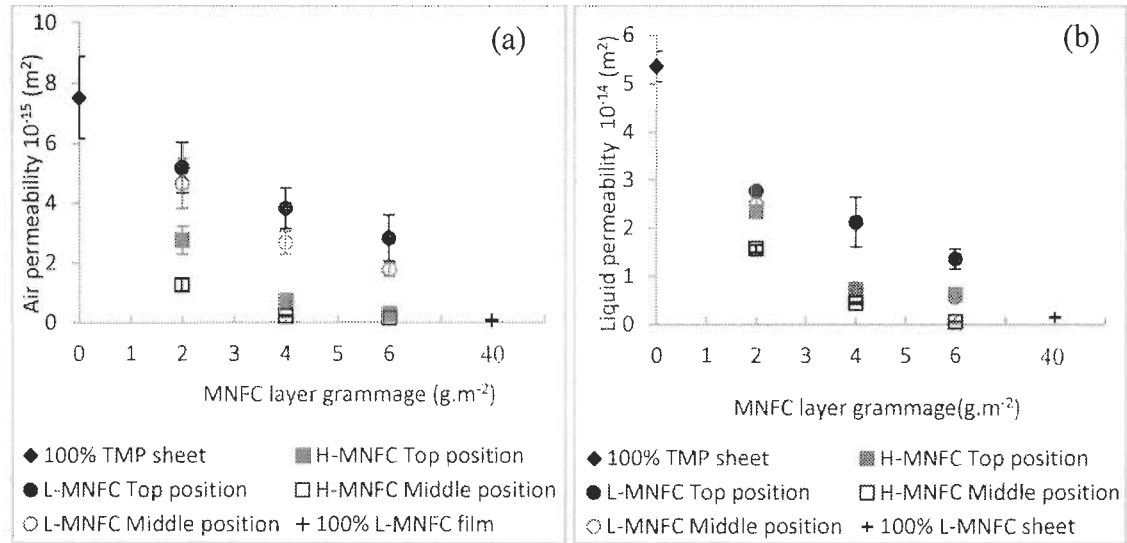


Figure 7-5 (a) Air permeability against the MNFC layer weight, (b) Liquid permeability against the MNFC layer weight

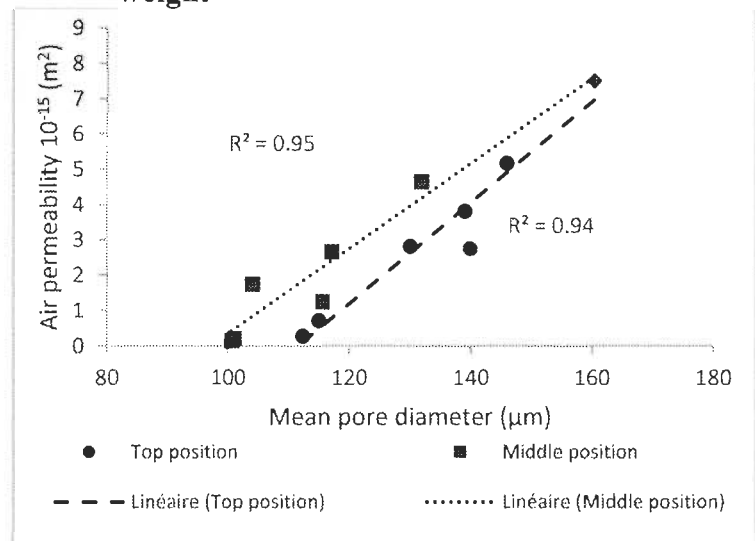


Figure 7-6 Air permeability against the mean pore diameter

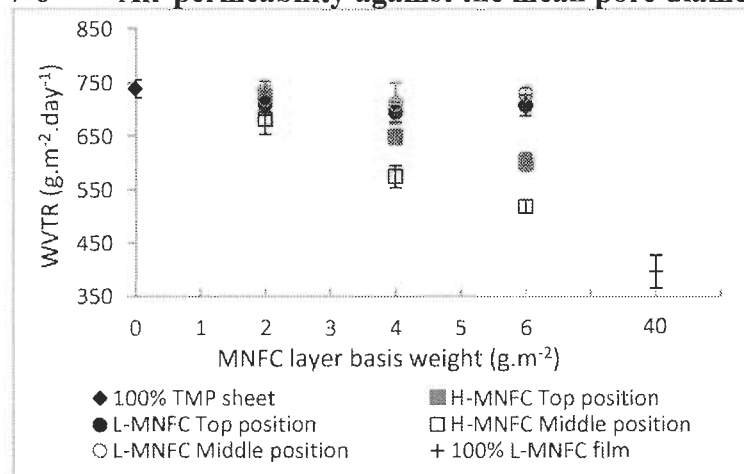


Figure 7-7 Water Vapour Transmission Rate (WVTR) against the MNFC layer weight

The water vapour transmission rate (WVTR) of the z-structured paper is presented in Figure 7-7. The 100% TMP sheet shows the highest WVTR value $\sim 750 \text{ g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$. The high value may be explained by the open structure of the TMP sheet and the high lignin content in the TMP fibres (Spence, Venditti, Rojas, Habibi & Pawlak, 2010). The addition of the L-MNFC does not affect the WVTR values even in the middle position. The H-MNFC addition reduces significantly the z-structured paper WVTR values. These values remain, however, high in respect to barrier values, as is to be expected for a hydrophilic material. The reduced fluid transmittance effects result from two parameters:

- (i) The reduction of the paper porosity, or more specifically pore size and connectivity, especially with the H-MNFC grade. The WVTR of the paper is governed by gas diffusion through the pore network as proposed by Nilsson, Wilhelmsson and Stenstrom (1993). Hu, Topolkaraev, Hiltner and Baer (2001) proposed that water molecules can pass through the large, non-adsorbing pores. Thus, by reducing the paper pore size with the closed MNFC layer structure, the WVTR values are reduced. It is important to recall that diffusion is a different mechanism than pressure permeation, since the diffusing molecule follows a random walk path until striking a surface at which the motion is momentarily arrested. Thus, the greater the number of interfaces between vapour and solid, the slower the vapour transmission will be, largely irrespective of structure. Thus, reduced pore size in this case relates to an increased boundary effect during diffusion. Therefore, the pore network structure has a significant effect on the WVTR values (Spence, Venditti, Rojas, Pawlak & Hubbe, 2011). Spence, Venditti, Rojas, Pawlak and Hubbe (2011) observed that the addition of starch to MNFC films increases the WVTR values. This could be assumed as reducing the surface area of the boundary due to the film formation of starch over the fibrillated fibre surface. However, mineral fillers, like calcium carbonate and clay, reduce the WVTR. This could be considered as the action of material placed between fibres and/or on their surfaces, thus increasing boundary proportion in the structure. Based on these results, the calcium carbonate present in the initial MNFC suspensions seems to assist MNFC layer to reduce the z-structured paper WVTR values.

- (ii) The hydrophilic behaviour of the cellulose molecules facilitates the diffusion of the water vapour through the paper. Hydrophilicity, or more correctly in this context the hygroscopy of MNFC, results in adsorption of moisture on the MNFC surface and between the fibrils. This can lead to faster moisture layer transport along the fibril surfaces rather than the random walk diffusive nature of the true vapour gas phase.

7.6.3.2 Mechanical properties

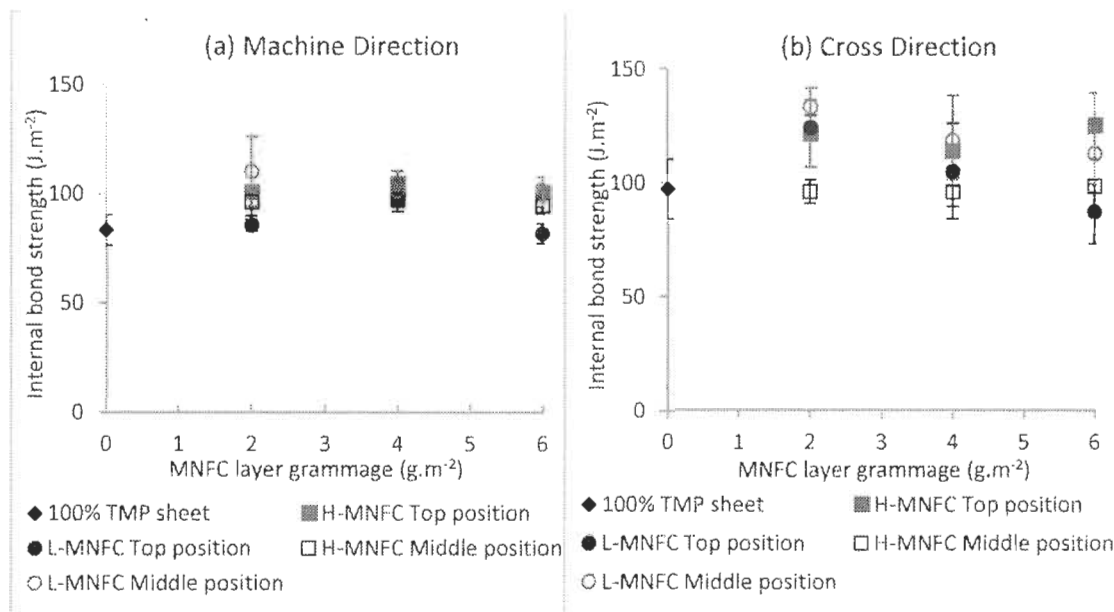


Figure 7-8 The internal bond strength of the z-structured paper as a function of the MNFC layer basis weight (a): machine direction, (b): cross direction

The internal bond strength of the z-structured paper variation is plotted as a function of the MNFC content in Figure 7-8. Results show that the initial TMP sheet cohesion is maintained in the z-structured paper in both machine direction (MD) and cross-machine direction (CD). The preservation of the sheet cohesion can be explained by the MNFC capacity to bend with TMP fibres. With low layer grammage (2 g.m⁻²), MNFC forms a layer but is also closing pores and forms bridges between the fibres, which explains the slight increase in the internal cohesion (Brodin, Gregersen & Syverud, 2014). When the grammage is increased, the MNFC forms a dense layer with a high cohesion. Therefore, during the test, the sheet delamination occurs in the TMP layer.

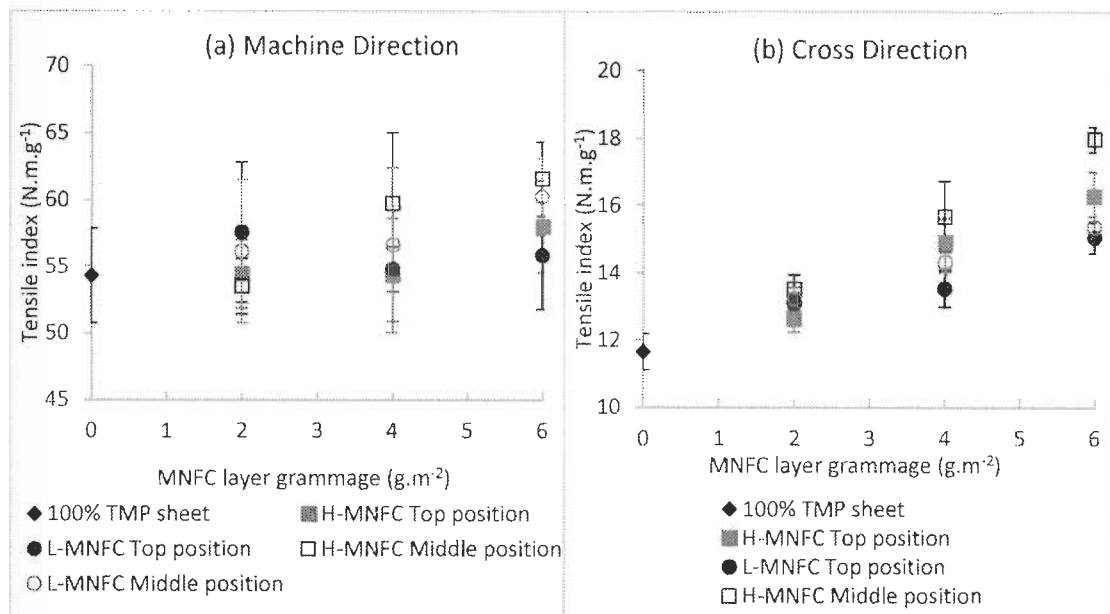


Figure 7-9 Tensile index of the z-structured paper against the MNFC layer basis weight (a): machine direction, (b): cross direction

Figure 7-9 shows that the MNFC addition has limited effect on the tensile index of the z-structured paper in the MD. Only for the case of 6 g.m⁻² layer in the middle position, a significant increase of 10% for L-MNFC and 13% for H-MNFC, is measured. However, the addition of the MNFC enhances the z-structured paper tensile index in the CD even with a 2 g.m⁻² (12%) layer grammage. The same observation was found by Syverud and Stenius (2008). The increase in the MNFC layer basis weight up to 6 g.m⁻² improves the tensile index in the CD up to 39% and 54% for L-MNFC and H-MNFC, respectively. The layer position has no significant effect on the tensile index with the L-MNFC. However, the middle position has 10% higher values than the top position with H-MNFC. The limited effect of the MNFC in the MD is due to the fibre orientation and MNFC intrinsic strength. Indeed, from the anisotropy profile, it can be seen that MNFC fibrils are oriented preferentially in the CD. Thus, the traction effort in the MD is mainly supported by the TMP fibrous network. As suggested by Syverud and Stenius (2008), the TMP network breaks before the MNFC network, since they are less extensible (1.4%) than the MNFC fibrils (3.2%), leading to constant mechanical properties of the z-structured paper in MD. Nevertheless, the MNFC network is contributing primarily in the CD. This explanation is supported by Sampson (2009) claiming that “the in-plane distribution of tensile properties typically exhibits the same characteristic shape as the fibre orientation distribution”.

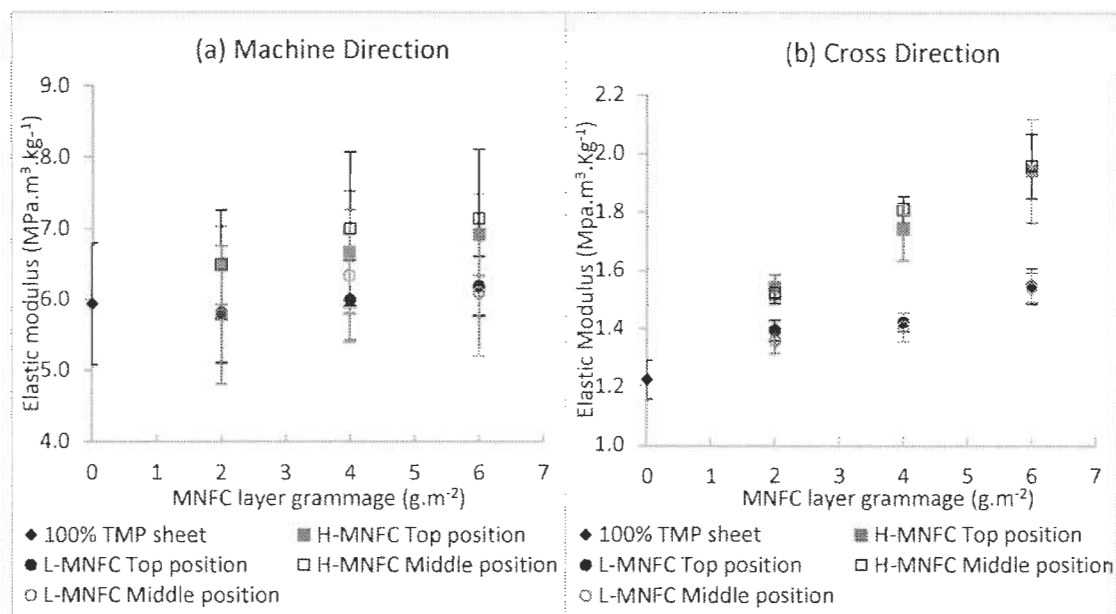


Figure 7-10 Elastic modulus of z-structured paper against the MNFC layer basis weight (a): machine direction, (b): cross direction

The addition of the MNFC to the TMP sheet increases the E-modulus in both the MD and the CD (Figure 7-10). Both the MNFC grammage and the nature of the MNFC influence the elastic modulus irrespective of their position in the thickness of the sheet. The H-MNFC improves the stiffness of the z-structured paper up to 14% and 25% in the MD and CD, respectively, compared to the L-MNFC. This increase was expected since values as high as ~7 GPa for E-modulus were reported for MNFC films (Syverud & Stenius, 2008).

7.7 Conclusion

A new z-structuring strategy to use MNFC, co-processed with calcium carbonate, as a papermaking additive in order to improve the mechanical and barrier properties of TMP paper was evaluated. Thin layers of low and high fibrillation level of MNFC ranging from 2 to 6 g.m⁻² were added in top and middle positions in the thickness of the paper during sheet formation. 3D X-ray Synchrotron microtomography was used to characterise the different paper structures.

The paper structure analysis showed a reduction in the mean porosity and increase in the specific surface with the addition of MNFC. The middle position showed a lower mean pore diameter compared to the top position due to the lower global porosity values. The low porosity is related to the TMP fines retention in the top TMP layer

structure. The analysis of each layered structure displays the low MNFC layer porosity and its high specific surface. The increase of the MNFC layer grammage increases the layer specific surface and reduces the layer porosity decreasing the mean pore diameter of the MNFC layer. The fibre orientation analysis shows that TMP layers are highly anisotropic due to the paper formation on the DSF. However, for both fibrillation levels, the MNFC layer is isotropic in the paper structure.

The addition of MNFC to the paper significantly reduces the paper air permeability, up to 98% with a 6 g.m⁻² layer of H-MNFC positioned in the middle of the sheet thickness. The reduction of the air permeability has been related to the mean pore diameter decrease with the addition of MNFC. A linear relation between structural parameters such as porosity and specific surface was found. The tensile index is increased essentially in the CD while the elastic modulus was enhanced in both MD and CD. The inclusion of calcium carbonate in the MNFC production process (used primarily to enhance fibrillation per unit energy input) acts to increase material density of the MNFC layer and thus reduces water vapour transmission rate.

Z-structuring by layered addition of MNFC is therefore a promising technique to improve both barrier and mechanical paper properties. The challenge of this approach is to create the same structures in the context of industrial paper machines.

7.8 References

- Afra, E., Yousefi, H., Hadilam, M. M., & Nishino, T. (2013). Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps. *Carbohydrate Polymers*, 97(2), 725-730.
- Ahola, S., Österberg, M., & Laine, J. (2008). Cellulose nanofibrils - Adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose*, 15(2), 303-314.
- Aulin, C., Gällstedt, M., & Lindström, T. (2010). Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17(3), 559-574.
- Bergeron, M. (2009). Pâtes et papiers: le pire reste à venir. <http://affaires.lapresse.ca/economie/fabrication/200907/31/01-888920-pates-et-papiers-le-pire-reste-a-venir.php>, (20/02/2013)
- Bloch, J.-F., & Rolland du Roscoat, S. (2009). Three-dimensional structural analysis. *14th fundamental research symposium, Oxford* (pp. 599-664).

Brodin, F. W., Gregersen, O. W., & Syverud, K. (2014). Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material—A review. *Nord Pulp Pap Res J*, 29(1), 156-166.

Charfeddine, M. A., Bloch, J.-F., Boller, E., & Mangin, P. (2016). 3D Synchrotron X-ray microtomography for paper structure characterization of z-structured paper by introducing micro nanofibrillated cellulose. *Nord Pulp Pap Res J*, 31(2), 218-223.

Eriksen, Ø., Syverud, K., & Gregersen, Ø. (2008). The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23(3), 299-304.

Fonck, E., Feigl, G. G., Fasel, J., Sage, D., Unser, M., Rüfenacht, D. A., & Stergiopulos, N. (2009). Effect of aging on elastin functionality in human cerebral arteries. *Stroke*, 40(7), 2552-2556.

González, I., Boufi, S., Pélach, M. A., Alcalà, M., Vilaseca, F., & Mutjé, P. (2012). Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources*, 7(4), 5167-5180.

Guzmán de Villoria, R., & Miravete, A. (2007). Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites. *Acta Materialia*, 55(9), 3025-3031.

Hu, Y., Topolkaraev, V., Hiltner, A., & Baer, E. (2001). Measurement of water vapor transmission rate in highly permeable films. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(7), 1624-1633.

Hult, E.-L., Iotti, M., & Lenes, M. (2010). Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. *Cellulose*, 17(3), 575-586.

Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2007). Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 89(2), 461-466.

KSH, C. (2015). Quebec Newsprint Exports. <http://www.ksh.ca/2015PDF/05112015eng.pdf>, (2015-10-20)

Lavoine, N., Bras, J., & Desloges, I. (2014). Mechanical and barrier properties of cardboard and 3D packaging coated with microfibrillated cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(8).

Nilsson, L., Wilhelmsson, B., & Stenstrom, S. (1993). The diffusion of water vapour through pulp and paper. *Drying Technology*, 11(6), 1205-1225.

Ridgway, C. J., & Gane, P. A. (2003). A new method for measuring the liquid permeability of coated and uncoated papers and boards. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 18(4), 377-381.

Rodionova, G., Saito, T., Lenes, M., Eriksen, Ø., Gregersen, Ø., Fukuzumi, H., & Isogai, A. (2012). Mechanical and oxygen barrier properties of films prepared from fibrillated dispersions of TEMPO-oxidized Norway spruce and Eucalyptus pulps. *Cellulose*, 19(3), 705-711.

- Rolland du Roscoat, S., Bloch, J. F., & Thibault, X. (2005). Synchrotron radiation microtomography applied to investigation of paper. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(10A), A78-A84.
- Rolland du Roscoat, S., Decain, M., Thibault, X., Geindreau, C., & Bloch, J. F. (2007). Estimation of microstructural properties from synchrotron X-ray microtomography and determination of the REV in paper materials. *Acta Materialia*, 55(8), 2841-2850.
- Sampson, W. (2009). Materials properties of paper as influenced by its fibrous architecture. *International Materials Reviews*, 54(3), 134-156.
- Schenker, M., Shoelkopf, J., Mangin, P. J., & Gane, P. (2015). Pigmented Micro-Nanofibrillated Cellulose (MNFC) as packaging composite material : a first assessment. *PaperCon 2015*. Atlanta, USA: Tappi.
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., & Pawlak, J. J. (2010). The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose*, 17(4), 835-848.
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Pawlak, J. J., & Hubbe, M. A. (2011). Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films. *BioResources*, 6(4), 4370-4388.
- Syverud, K., & Stenius, P. (2008). Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose*, 16(1), 75-85.
- Taggart, T. E., Schuster, M. A., & Schellhamer, A. J. (1991). Papermaking using cationic starch and carboxymethyl cellulose or its additionally substituted derivatives. Google Patents.
- Westenberger, P. (2008). Avizo-3D visualization framework. *Geoinformatics Conference* (pp. 1-11).

7.9 Appendix

Table 7-6 Mechanical and barrier properties of the z-structured paper, MNFC layer on TOP position

Carbonate co-processed MNFC fibrillation level	MNFC layer basis weight (g.m ⁻²)	Basis weight (g.m ⁻²)	Thickness (μm)	Apparent density (Kg.m ⁻³)	Tensile index (Nm.g ⁻¹)		Elastic modulus (MPa.m ³ .Kg ⁻¹)			Elongation (%)		Air permeability 10 ⁻¹⁵ (m ²)	Liquid permeability 10 ⁻¹⁴ (m ²)	WVTR* (g.m ⁻² .day ⁻¹)
					MD	CD	MD	CD	MD/CD	MD	CD			
	0	60±2	161±4	374±21	54±4	12±1	5.9±0.9	1.2±0.1	4.9	1.4±0.2	1.6±0.2	7.52±1.36	5.35±0.31	740±17
	40	54±1	71±4	755±55	66±6	37±1	6.2±1.3	3.0±0.4	2.0	3.2±0.3	7.5±0.7	0.07±0.03	0.15±0.01	397±31
Low fibrillation L-MNFC grade	2	61±1	161±4	381±18	58±5	13±0	5.8±0.7	1.4±0.0	4.2	1.6±0.2	1.7±0.1	5.18±0.85	2.78±0.03	712±21
	4	62±2	157±5	396±23	55±2	14±1	6.0±0.6	1.4±0.0	3.9	1.7±0.1	1.9±0.2	3.82±0.68	2.13±0.52	696±18
	6	63±1	160±6	391±22	56±4	15±0	6.2±0.4	1.5±0.1	4.0	1.6±0.2	2.1±0.1	2.83±0.77	1.36±0.2	709±19
High fibrillation H-MNFC grade	2	59±1	165±5	360±15	54±3	13±0	6.5±0.6	1.5±0.0	4.2	1.6±0.1	1.4±0.1	2.76±0.46	2.35±0.12	727±27
	4	60±1	154±7	387±23	54±4	15±1	6.7±0.9	1.7±0.1	3.8	1.4±0.2	1.3±0.1	0.73±0.16	0.72±0.04	650±14
	6	61±2	150±8	404±34	58±3	16±1	6.9±0.6	1.9±0.2	3.6	1.6±0.2	1.3±0.3	0.29±0.05	0.62±0.03	603±17

*WVTR: Water Vapour Transmission Rate

Table 7-7 Mechanical and barrier properties of the z-structured paper, MNFC layer in MIDDLE position

Carbonate co-processed MNFC fibrillation level	MNFC layer basis weight (g.m ⁻²)	Basis weight (g.m ⁻²)	Thickness (μm)	Apparent density (Kg.m ⁻³)	Tensile index (Nm.g ⁻¹)		Elastic modulus (MPa.m ³ .Kg ⁻¹)			Elongation (%)		Air permeability 10 ⁻¹⁵ (m ²)	Liquid permeability 10 ⁻¹⁴ (m ²)	WVTR* (g.m ⁻² day ⁻¹)
					MD	CD	MD	CD	MD/CD	MD	CD			
	0	60±2	161±4	374±21	54±4	12±1	5.9±0.9	1.2±0.1	4.9	1.4±0.2	1.6±0.2	7.52±1.36	5.35±0.31	740±17
	40	54±1	71±4	755±55	66±6	37±1	6.2±1.3	3.0±0.4	2.0	3.2±0.3	7.5±0.7	0.07±0.03	0.15±0.01	397±31
Low fibrillation L-MNFC grade	2	63±1	165±6	385±22	56±5	13±0	5.8±1.0	1.4±0.0	4.3	1.6±0.3	1.8±0.1	4.66±0.83	2.5±0.26	721±21
	4	65±1	162±5	400±15	57±5	14±0	6.3±0.9	1.4±0.1	4.5	1.5±0.2	2.0±0.2	2.67±0.39	0.74±0.07	712±38
	6	63±1	154±5	409±20	60±3	15±0	6.1±0.9	1.5±0.0	4.0	1.6±0.1	2.1±0.2	1.76±0.23	0.57±0.09	731±10
High fibrillation H-MNFC grade	2	60±1	164±7	366±24	53±2	14±0	6.5±0.8	1.5±0.0	4.3	1.5±0.2	1.5±0.1	1.26±0.20	1.57±0.08	683±28
	4	61±1	162±7	374±21	60±5	16±1	7.0±1.1	1.8±0.0	3.9	1.6±0.3	1.4±0.2	0.22±0.03	0.44±0.02	576±21
	6	64±2	159±5	400±25	62±3	18±0	7.1±1.0	2.0±0.1	3.6	1.7±0.2	1.6±0.1	0.15±0.02	0.06±0.003	520±10

*WVTR: Water Vapour Transmission Rate

Chapitre 8 - Travaux non publiés

8.1 Caractérisation de la structure par porosimétrie au mercure et MEB

8.1.1 Analyse de structure par porosimétrie au mercure

Comme nous l'avons montré au chapitre 5, il existe une certaine corrélation ou tout du moins une complémentarité d'information qu'il est possible de déduire entre les techniques de caractérisation de la structure, à savoir la microtomographie aux rayons X Synchrotron et la porosimétrie au mercure. Étant donné l'accès limité à la microtomographie, principalement pour des raisons de coût et de disponibilité (localisation), la structure des papiers est principalement analysée par porosimétrie au mercure et par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de cette caractérisation sont présentés ci-après.

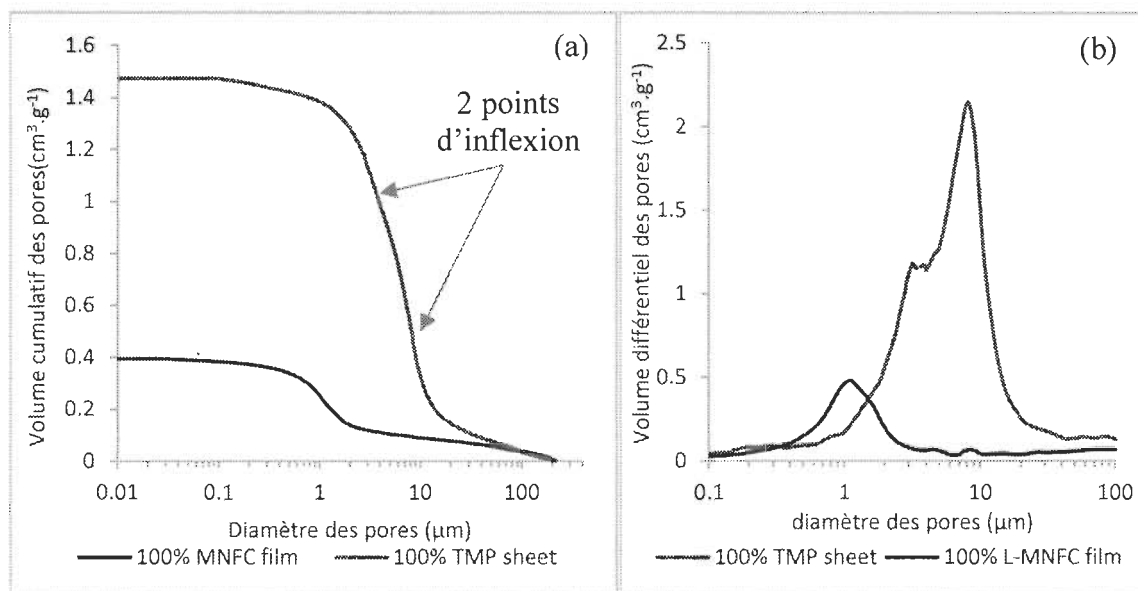


Figure 8-1 Volume cumulatif (a) et volume différentiel (b) des pores pour les références 100% TMP et 100% L-MNFC

Les résultats de la porosimétrie au mercure sont présentés aux Figure 8-1 à Figure 8-7. La courbe du volume cumulatif des pores du papier 100% TMP montre deux points d'inflexion (Figure 8-1(a)). Un premier point d'inflexion à environ 8 μm qui peut être attribué à la structure interne du papier et/ou les pores inter-fibres; et un deuxième point à 3 μm qui peut être attribué à la porosité du lumen à l'intérieur des fibres de TMP,

accessible via les ponctuations. Ces deux dimensions de pores sont aisément identifiables sur la courbe différentielle du volume des pores à la Figure 8-1 (b) où un pic important est présent à un diamètre de pore de 8 μm et un deuxième moins important est présent à 3 μm de diamètre. La structure du film 100% L-MNFC montre une distribution monomodale avec un pic à 1 μm puisque la courbe cumulative du volume des pores présente un seul point d'inflexion (Figure 8-1). Il est à noter que le volume total des pores du film 100% L-MNFC est très faible ($0,39 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) comparé au volume total des pores du papier 100% TMP ($1,47 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Ce faible volume des pores peut être expliqué par la capacité des fibrilles de MNFC à former un réseau fibreux dense et compact [160].

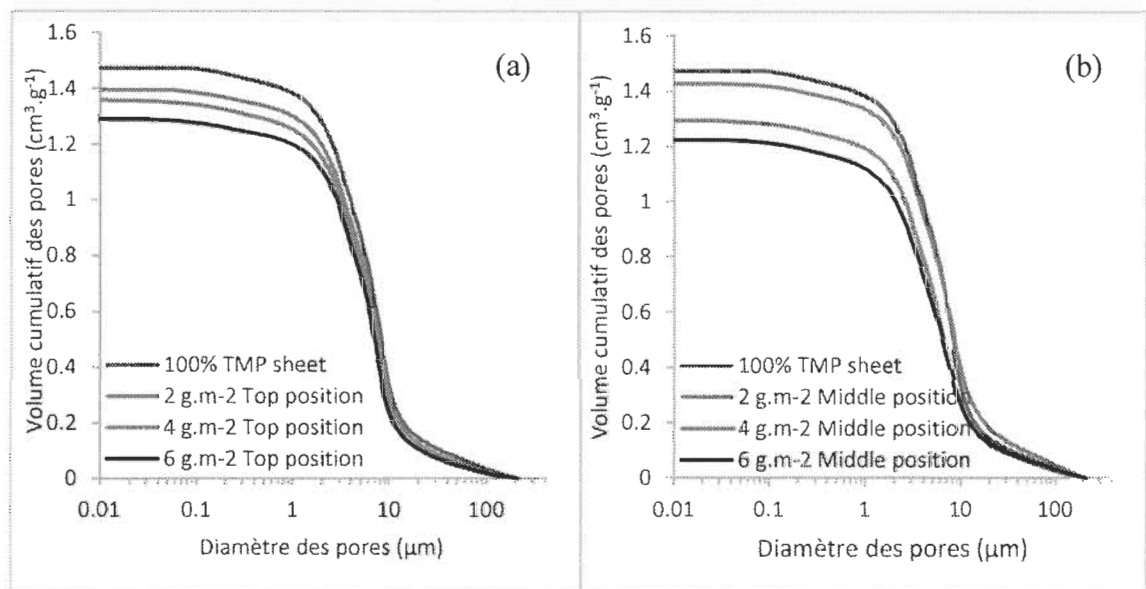


Figure 8-2 Volume cumulatif des pores des papiers structures par L-MNFC, (a) la couche de L-MNFC on position top (b) la couche de L-MNFC en position middle

Les courbes du volume cumulatif du papier structuré par la L-MNFC montrent une réduction du volume total des pores (Figure 8-2). Cette réduction est proportionnelle à la quantité de L-MNFC ajoutée dans le papier. Toutes les courbes montrent deux points d'inflexion relatifs à la présence de la TMP dans la structure du papier. Cependant, les courbes ne montrent pas de troisième point d'inflexion relatif à la L-MNFC. Ceci peut être expliqué par la faible quantité de L-MNFC ajoutée dans la structure, soit seulement 10% pour l'addition maximale de 6 g.m^{-2} . Beneventi *et al.* [138] ont montré qu'en dessous de 6 g.m^{-2} la MNFC ne forme pas une couche mais qu'elle pénètre dans les pores de la structure pour réduire leurs volumes. Ainsi, l'absence d'un point d'inflexion à 1 μm

pourrait s'expliquer par l'absence d'une couche de L-MNFC proprement dite pour les additions de 2 et 4 g.m⁻² alors que le volume des pores d'une couche de 6 g.m⁻² de MNFC serait trop faible pour avoir un impact significatif sur la courbe.

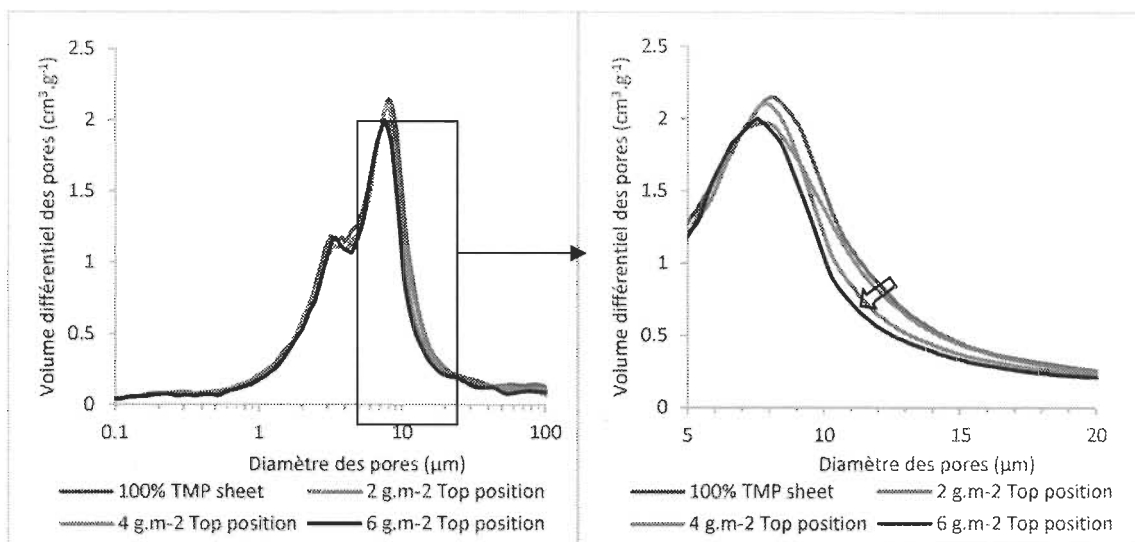


Figure 8-3 Volume différentiel des pores pour les papiers structurés par la L-MNFC en position Top

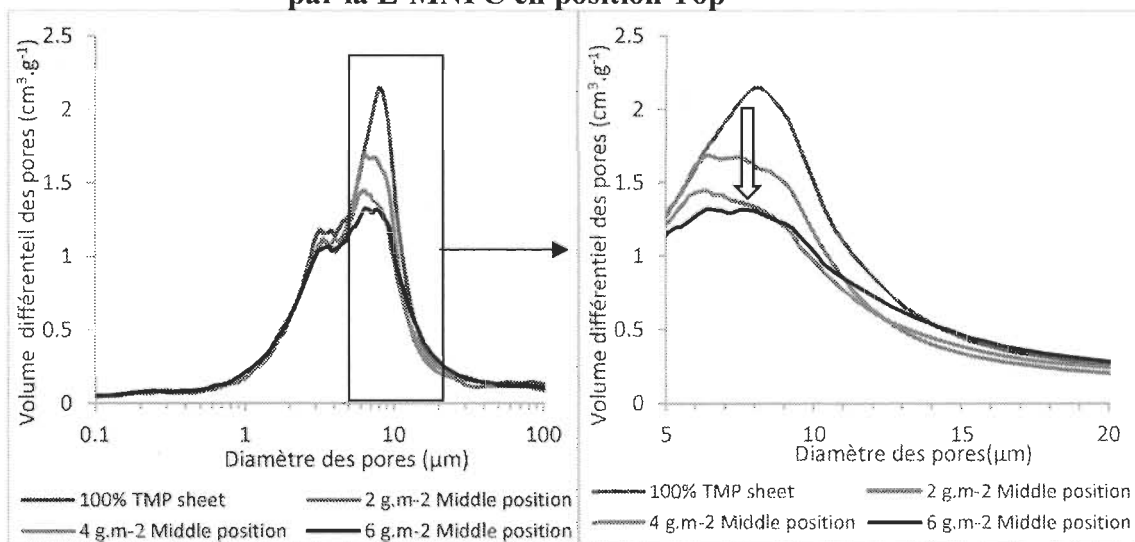


Figure 8-4 Volume différentiel des pores pour les papiers structure par la L-MNFC en position middle

Il semble que la position de la couche de L-MNFC ait un impact sur le volume total des pores. En effet, une couche de 6 g.m⁻² de L-MNFC donne un volume total des pores légèrement inférieur lorsqu'ajoutée au milieu de l'épaisseur (1,22 cm³.g⁻¹) par rapport à une addition en surface (1,29 cm³.g⁻¹) (Figure 8-2). De plus, l'effet de la L-MNFC sur la structure du papier structuré varie en fonction de la position de la couche comme montré

aux Figure 8-3 et Figure 8-4. Effectivement, l'addition de la L-MNFC à la surface réduit principalement la porosité de surface, c'est-à-dire que la position Top réduit le volume des pores entre 10 et 20 μm alors que la porosité interne du papier et/ou le volume des pores inférieurs à 10 μm restent quasiment inchangés (Figure 8-3). À l'opposé, l'addition de la L-MNFC à la position Middle réduit considérablement la porosité interne du papier (Figure 8-4). La porosité de surface reste quant à elle inchangée vu que la surface du papier est composée des fibres TMP. L'effet de réduction de la porosité interne du papier par la couche de L-MNFC en position Middle est accentué par la rétention des fines de TMP dans la structure interne de la couche supérieure de TMP comme révélé par les profils de porosité dans les articles scientifiques 1 et 2.

Tableau 8-1 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores pour les papiers structurés par la L-MNFC

Position de la couche	Grammage de la couche (g.m^{-2})	Porosité (%)	Surface spécifique (μm^{-1})	Diamètre moyen des pores (μm)
Références	0 (100% TMP)	76,3	1,08	2,83
	40 (100% L-MNFC)	55,3	4,68	0,47
Top position	2	76,0	1,99	1,53
	4	75,2	2,48	1,21
	6	75,6	2,55	1,19
Middle position	2	75,8	2,02	1,50
	4	74,9	2,64	1,14
	6	74,5	3,01	0,99

Pour mieux comprendre l'effet de la structuration en z par la L-MNFC, la porosité, la surface spécifique et le diamètre moyen des pores sont calculés à partir des données des courbes du volume cumulatif des pores. Les valeurs, présentées au Tableau 8-1, montrent que le papier 100% TMP possède la porosité la plus élevée (76,3%) et la surface spécifique la plus faible ($1,08 \mu\text{m}^{-1}$); ce qui résulte en un diamètre moyen des pores de 2,83 μm . Le film 100% L-MNFC présente une faible porosité (55,3%) et une surface spécifique bien développée ($4,64 \mu\text{m}^{-1}$); ce qui résulte en un faible diamètre de pore moyen (0,47 μm). Ainsi l'addition de L-MNFC au papier TMP permet de réduire la porosité du papier

structuré. Effectivement, l'addition de 6 g.m^{-2} de L-MNFC réduit la porosité du papier à 75,6 et 74,5% pour la position Top et Middle, respectivement. Même si l'effet de la structuration en z sur la réduction de la porosité reste limité, les valeurs de la surface spécifique sont nettement augmentées même à faible quantité de L-MNFC puisqu'elles passent de $1,08 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$ pour le papier 100% TMP à 1,99 et $2,02 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$, et ce, avec seulement 2 g.m^{-2} de L-MNFC en position Top et Middle, respectivement. Ces valeurs passent à 2,55 (Top) et $3,01 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$ (Middle) avec une couche de 6 g.m^{-2} .

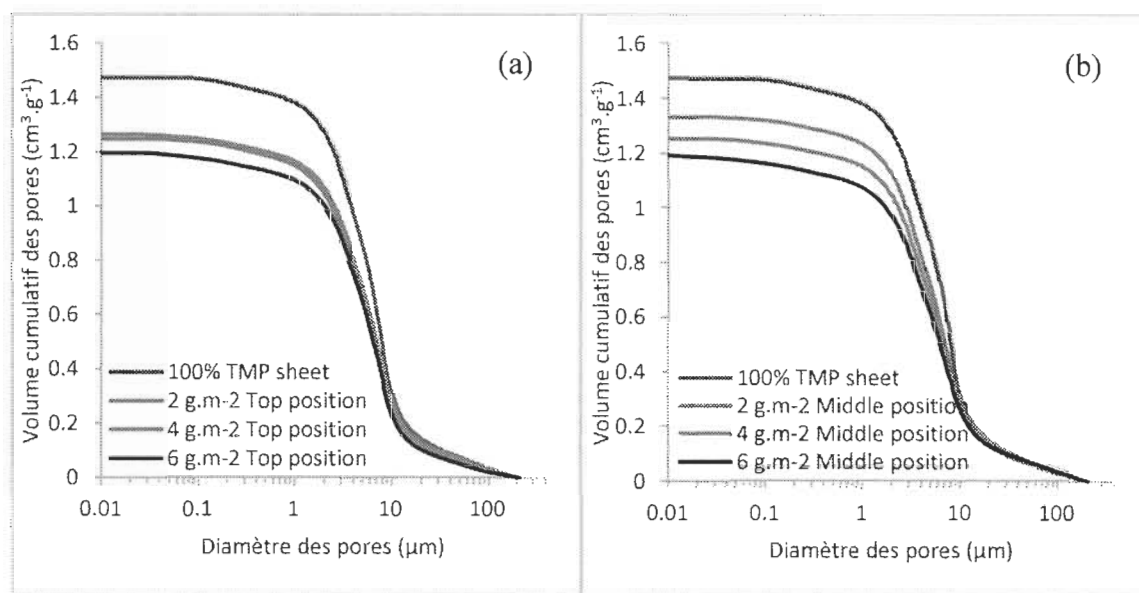


Figure 8-5 Volume cumulatif des pores des papiers structures par H-MNFC, (a) la couche de H-MNFC on position top (b) la couche de H-MNFC en position middle

L'addition de H-MNFC au papier réduit significativement le volume total des pores (Figure 8-5). Cette réduction est proportionnelle à la quantité de H-MNFC ajoutée. En effet, le volume total des pores passe de $1,47 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ à 1,20 (Top) et $1,19 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ (Middle) pour l'addition d'une couche de 6 g.m^{-2} de H-MNFC. Il est à noter l'absence d'un point d'inflexion sur les courbes du volume cumulatif des pores des papiers structurés en dehors des points d'inflexions relatifs à le TMP. Contrairement à l'addition de la L-MNFC, la position de la couche de H-MNFC semble avoir peu d'impact sur le volume total des pores. Ainsi pour mieux examiner l'effet de la position et la H-MNFC sur la structure du papier, les courbes du volume différentiel des pores sont présentées aux Figure 8-6 et Figure 8-7. L'addition de H-MNFC en position Top réduit à la fois la porosité de surface et la porosité interne du papier (Figure 8-6). Ceci peut s'expliquer par les petites

dimensions de H-MNFC comparée à la L-MNFC. Effectivement, les dimensions nanométriques de H-MNFC lui permettent de pénétrer la structure fibreuse de TMP qui présente un diamètre moyen de l'ordre de $2,83 \mu\text{m}$. De plus, la pénétration de H-MNFC dans la couche de TMP est favorisée par le drainage du mur d'eau (existant dans l'opération de la formette dynamique) à la fin de la formation de la feuille. L'addition de H-MNFC en position middle diminue considérablement la porosité interne du papier (Figure 8-7). La couche de H-MNFC forme une barrière physique avec une très faible porosité ; ce qui aide encore plus la rétention des fines dans la couche supérieure.

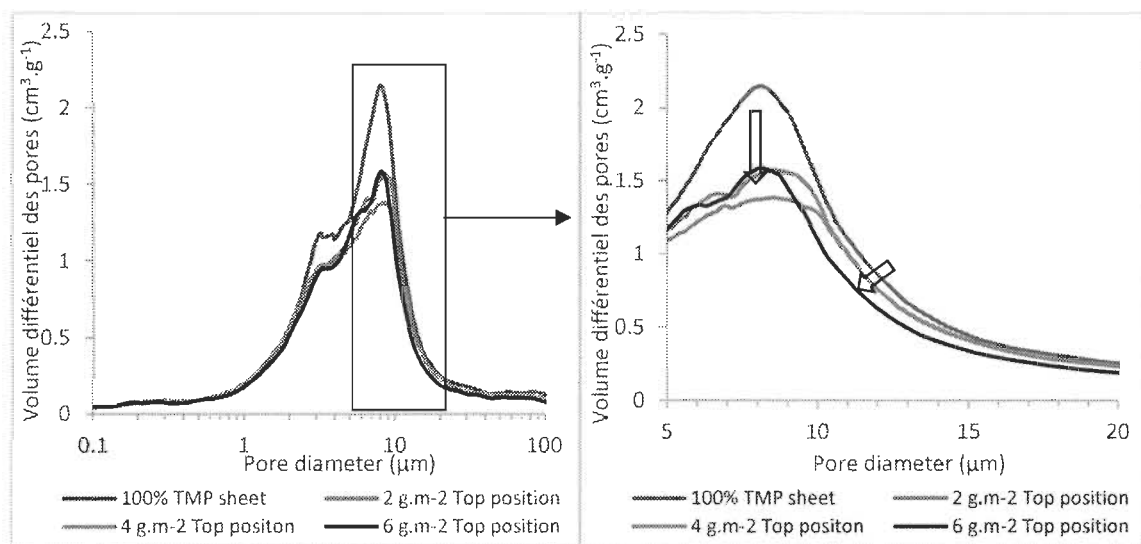


Figure 8-6 Volume différentiel des pores pour les papiers structurés par la H-MNFC en position Top

L'analyse de la porosité et de la surface spécifique montre que l'ajout de la H-MNFC réduit la porosité du papier de 76,3% à 74,8% (position Top) et 74,9% (position Middle) pour une couche de 6 g.m^{-2} de H-MNFC. Cette faible réduction de la porosité totale du papier est due à la présence des charges de carbonate de calcium dans la couche de H-MNFC. Il est reconnu que l'utilisation des charges dans le papier augmente la porosité de ce dernier puisque les charges limitent les liaisons entre les fibres, d'où l'augmentation de la porosité [108].

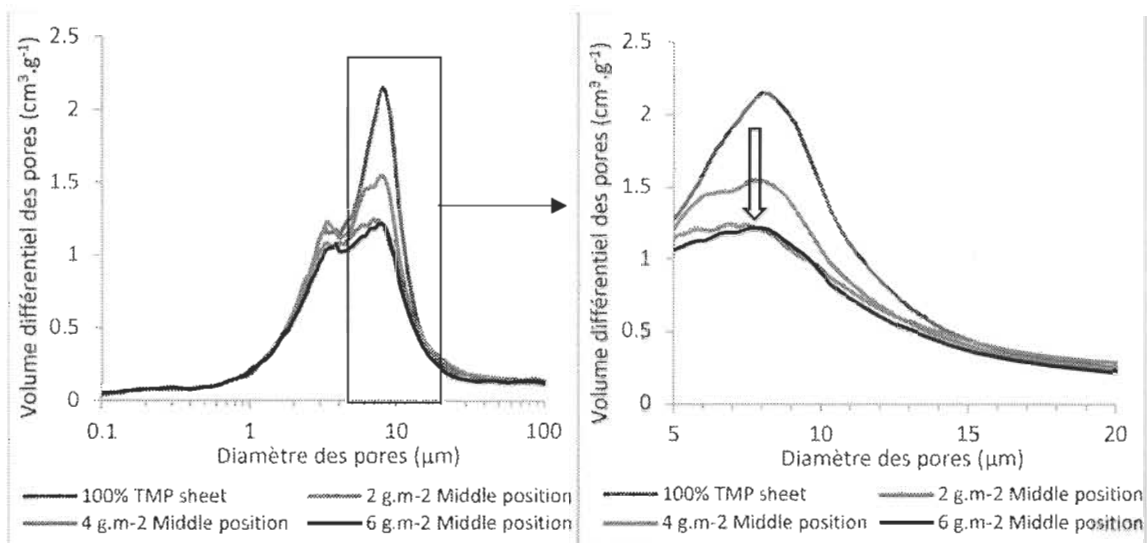


Figure 8-7 Volume différentiel des pores pour les papiers structure par la H-MNFC en position middle

Tableau 8-2 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores pour les papiers structurés par la H-MNFC

Position de la couche	Grammage de la couche (g.m ⁻²)	Porosité (%)	Surface spécifique (μm ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (μm)
Référence	0 (100% TMP)	76,3	1,08	2,83
Top position	2	77,4	2,30	1,35
	4	76,0	2,57	1,18
	6	74,8	2,91	1,03
Middle position	2	76,9	2,39	1,29
	4	76,5	2,73	1,12
	6	74,9	3,09	0,97

Malgré la faible réduction de porosité totale, L'addition de H-MNFC accroît la surface spécifique du papier. En effet, l'addition de H-MNFC augmente la surface spécifique du papier de 1,08 μm⁻¹ à 2,91 μm⁻¹ (position Top) et 3,09 μm⁻¹ (position Middle) pour une couche de 6 g.m⁻². La diminution de la porosité et le développement de la surface spécifique résulte en une diminution considérable du diamètre moyen des pores qui passe de 2,83 μm pour le papier 100% TMP à 1,03 μm (position Top) et 0,97 μm (position Middle) pour une couche de 6 g.m⁻².

8.1.2 Analyse MEB de la structure

Afin de mieux comprendre l'interaction entre les fibrilles de MNFC et les fibres de TMP, une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée. Les images d'un papier 100% TMP confirment le fort degré de fibrillation de la pâte TMP utilisée. En effet, les images montrent un réseau fibreux assez fermé à la face supérieure du papier (Figure 8-8 (a)) grâce à la forte présence des fines dans la pâte (23%). Le réseau fibreux reste malgré tout relativement poreux comme le montre la face toile du papier (Figure 8-8 (b)). Des fibres de diamètre d'environ $25\text{ }\mu\text{m}$ sont observées sur les deux faces du papier. Des ponctuations aréolaires de diamètre entre 3 et $4\text{ }\mu\text{m}$ sont également visibles sur les parois des fibres.

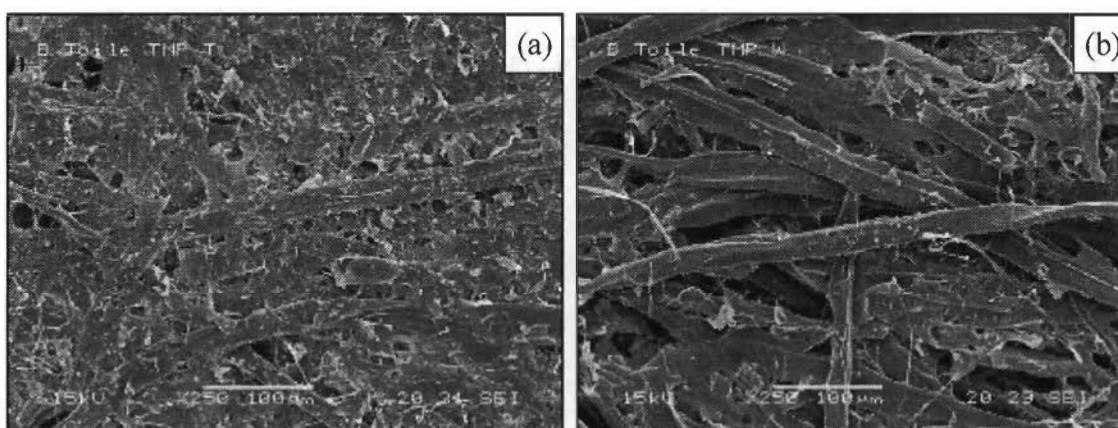


Figure 8-8 Images MEB d'un papier 100% TMP agrandissement x250, (a) face supérieure, (b) face toile

Les images MEB du film 100% L-MNFC présentent des fibrilles de diamètre de $7\text{ }\mu\text{m}$ entremêlées avec des micro-nanofibrilles qui forment des surfaces peu poreuses (Figure 8-9). Il est à noter la forte présence des charges de carbonate de calcium sous forme de points blancs sur les images. L'image de la section du film montre une structure très fine et beaucoup plus dense que celle du papier 100% TMP (Figure 8-10). Des petits pores de faible connectivité sont également présents. La section du papier TMP montre deux types de pore dans la structure du papier (Figure 8-10 (a)). Des pores plutôt larges entre les fibres et des pores plus petits à l'intérieur des fibres qui correspondent au premier et second pic des courbes de porosimétrie au mercure.

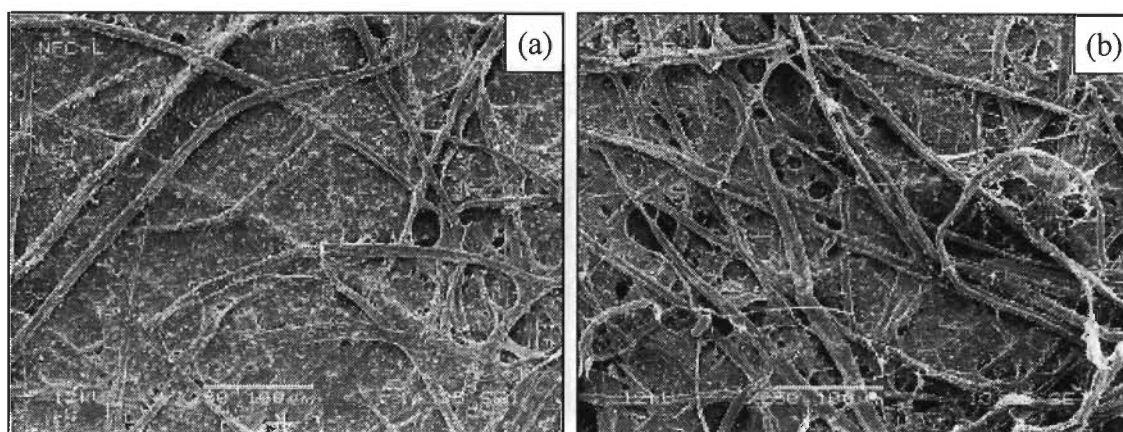


Figure 8-9 Images MEB d'un film 100% L-MNFC agrandissement x250, (a) face supérieure, (b) face toile

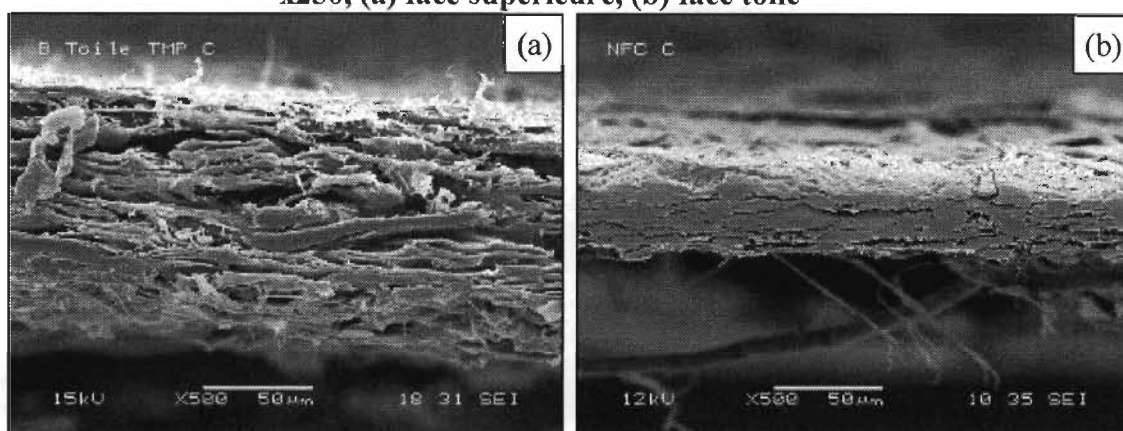


Figure 8-10 Images MEB de la section (a) d'un papier 100% TMP, (b) d'un film 100% L-MNFC

En fonction de la position de la couche de MNFC, la face supérieure du papier structuré ne présente pas le même aspect. Les papiers structurés en position Top montrent une surface plus lisse et plus fermée que le papier 100% TMP (Figure 8-11 (a), Figure 8-12 (a)). La surface des papiers structurés par la L-MNFC laisse paraître quelques pores par rapport au grade hautement fibrillé H-MNFC où la surface est complètement fermée. Ceci peut s'expliquer par la différence de dimension entre les deux grades de MNFC. En effet, les dimensions plus petites de la H-MNFC lui permettent de remplir tous les pores de surface de la TMP tandis que les longues fibrilles de la L-MNFC vont bloquer l'accès de cette dernière à certains pores plus petits. Les deux types de papier présentent les mêmes charges de CaCO_3 présents à la surface des films de L-MNFC. Les papiers structurés en position Middle montrent une surface supérieure similaire à celle du papier 100% TMP puis qu'elle est composée des mêmes fibres (Figure 8-11 (b), Figure 8-12 (b)).

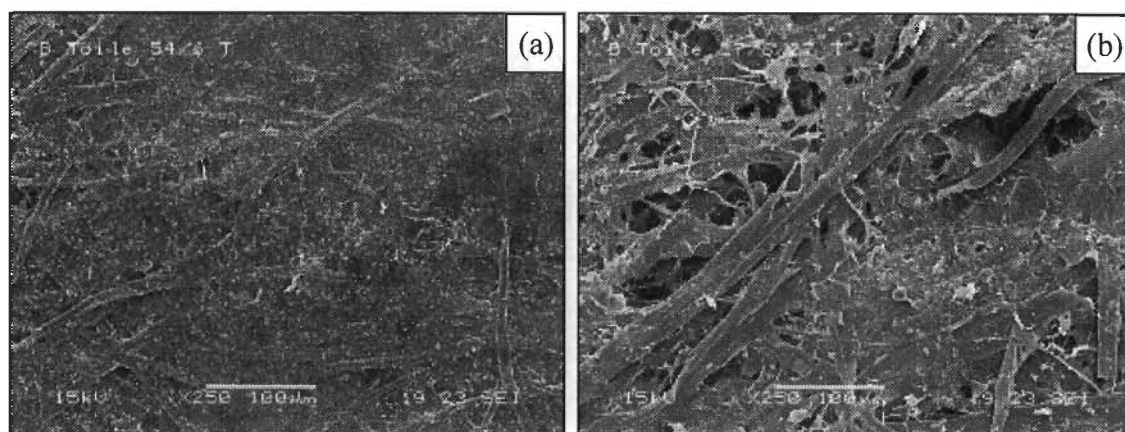


Figure 8-11 Images MEB de la face supérieure d'un papier structuré par addition de 6 g.m^{-2} de L-MNFC (a) position Top, (b) position Middle

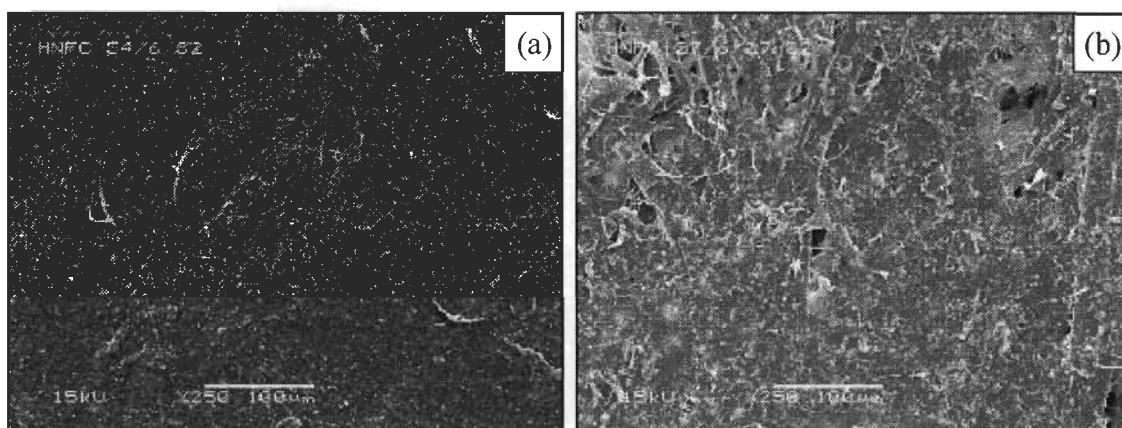


Figure 8-12 Images MEB de la face supérieure d'un papier structuré par addition de 6 g.m^{-2} de H-MNFC, (a) position Top, (b) position Middle

Pour détecter l'effet de la structuration en position Middle, l'analyse de la section du papier s'avère essentielle. Les images MEB de la section du papier structuré sont présentées aux Figure 8-13 à Figure 8-16. L'ajout de la MNFC en position Middle semble réduire la porosité interne du papier. En effet, les pores inter-fibres apparaissent plus petits au milieu de l'épaisseur du papier par rapport au papier 100% TMP (

Figure 8-14 (a), Figure 8-16 (a)). Pour confirmer ces observations, l'analyse MEB est également couplée d'une analyse EDX (microanalyse X) afin de détecter les atomes de calcium présents dans la structure du papier. Étant donné que la TMP ne contient pas des charges de calcium, la

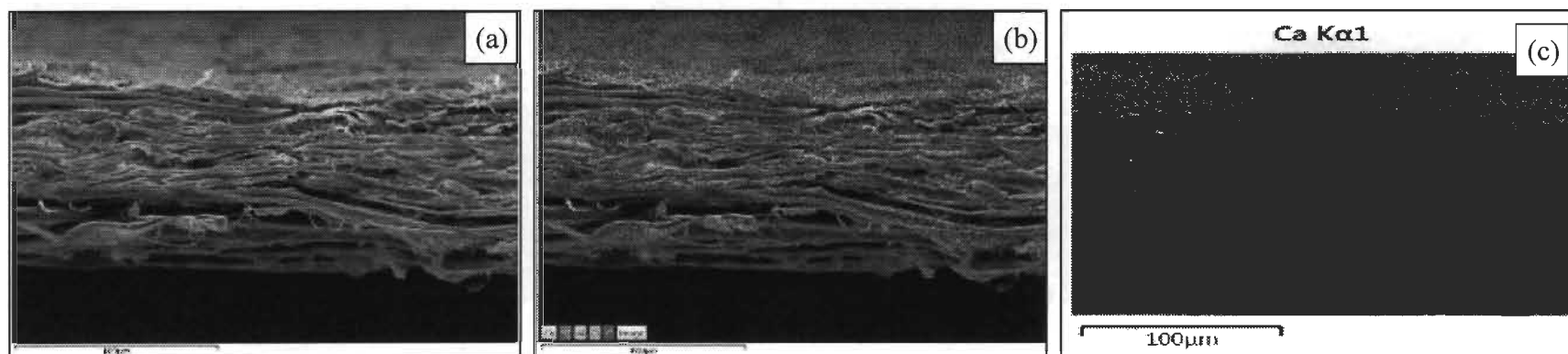


Figure 8-13 Image MEB (a) et Analyse EDX (b, c) de la section d'un papier structuré par addition de 6 g.m^{-2} de L-MNFC en position Top

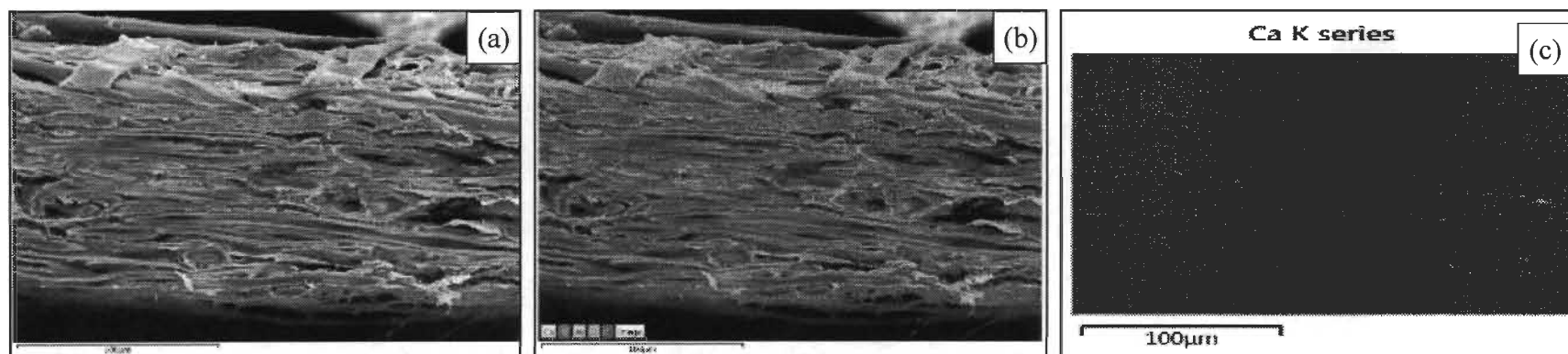


Figure 8-14 Image MEB (a) et Analyse EDX (b, c) de la section d'un papier structuré par addition de 6 g.m^{-2} de L-MNFC en position Middle

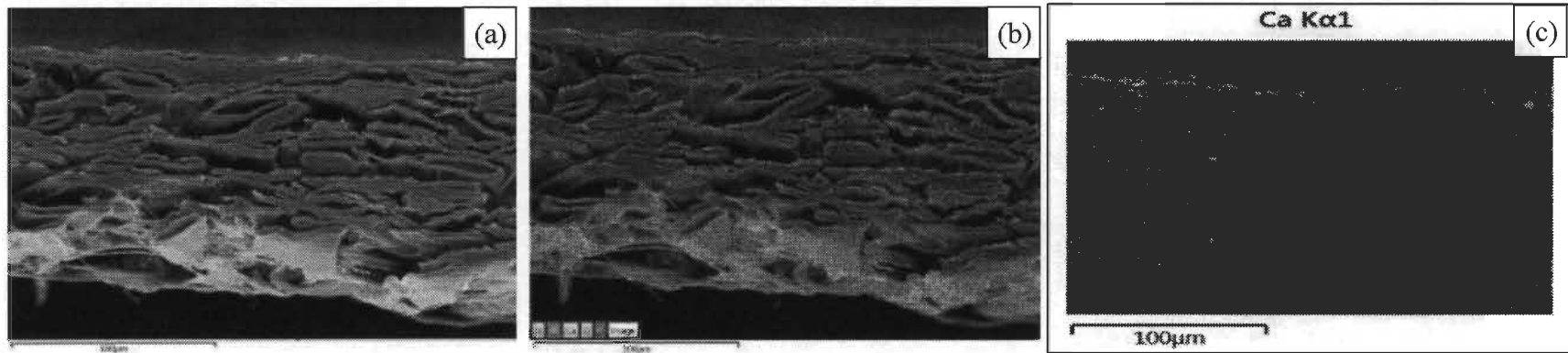


Figure 8-15 Image MEB (a) et Analyse EDX (b, c) de la section d'un papier structuré par addition de 6 g.m^{-2} de H-MNFC en position Top

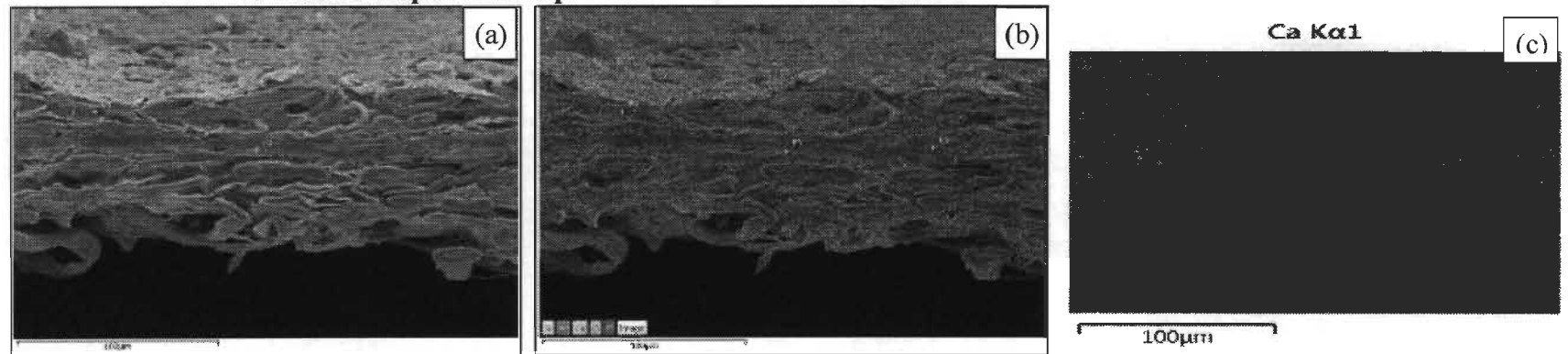


Figure 8-16 Image MEB (a) et Analyse EDX (b, c) de la section d'un papier structuré par addition de 6 g.m^{-2} de H-MNFC en position Middle

présence de cet élément est indicative de la présence de la MNFC. Ainsi, l'analyse montre une forte présence de calcium à la partie supérieure de la section du papier lorsque la couche de MNFC est ajoutée en surface alors que cette même forte présence de calcium est située au milieu de l'épaisseur du papier lorsque la MNFC est ajoutée en position middle. Cette analyse des images MEB montre que la MNFC a été retenue dans la structure du papier TMP dans la position souhaitée. Toutes ces observations ont été confirmées par la caractérisation microtomographie aux rayons X du Synchrotron, tel que publié dans les articles scientifiques 2 et 3.

8.2 Comparaison entre l'ajout dans la masse et la structuration en z

Comme nous l'avons vu dans la revue bibliographique, plusieurs études traitent de l'addition de MNFC directement dans la pâte avant la formation du papier, en utilisant ou non d'un agent de rétention. Ainsi pour juger de l'efficacité de la structuration en z, une comparaison des structures et des propriétés des papiers créés par addition dans la masse par rapport à une addition dans l'épaisseur est nécessaire.

Pour cette étude, ciblée exclusivement sur le grade L-MNFC, le pourcentage de MNFC ajoutée varie entre 5 et 10%. Lorsque la MNFC est ajoutée dans la masse, la quantité nécessaire pour avoir un pourcentage de 5; 7,5 et 10% est alors directement incorporée à la pâte de papier avant de la diluer à la consistance d'utilisation, soit 0,2%. Pour les papiers structurés, une couche de grammage de 3, 4,5 et 6 g.m⁻², correspondant respectivement à 5%, 7,5% et 10% du grammage final du papier, est ajoutée pendant la formation au milieu de l'épaisseur et à la surface du papier comme décrit dans le chapitre matériaux et méthode. Les papiers sont ainsi nommés 5%, 7,5% et 10% pour indiquer une addition dans la masse ; LT 5%, LT 7,5% et LT 10% pour indiquer une addition en surface (L pour Layer et T pour Top); LM 5%, LM 7,5% et LM 10% pour indiquer un ajout au milieu de l'épaisseur (M pour Middle).

La structure des papiers est caractérisée par la porosimétrie au mercure pour analyser les différences entre les structures. Les propriétés du papier sont ensuite mesurées pour déterminer l'impact de chaque méthode d'ajout.

8.2.1 Analyse de la structure

Les courbes d'intrusion au mercure sont présentées de la Figure 8-17 à la Figure 8-20. Quelle que soit la méthode, l'ajout de la L-MNFC réduit le volume total des pores. De plus, comme il était prévisible, l'augmentation du pourcentage de MNFC réduit davantage le volume total des pores. L'analyse des courbes différentielles montrent qu'en fonction de la méthode d'ajout, la MNFC a un impact différent sur la structure du papier. En effet, comme montré précédemment, l'ajout de la MNFC à la surface du papier réduit principalement la porosité de la surface. C'est principalement le volume des pores entre 10 et 30 μm qui est réduit par l'ajout de la MNFC alors que le volume des pores ayant un diamètre inférieur à 10 μm reste sensiblement le même (Figure 8-17).

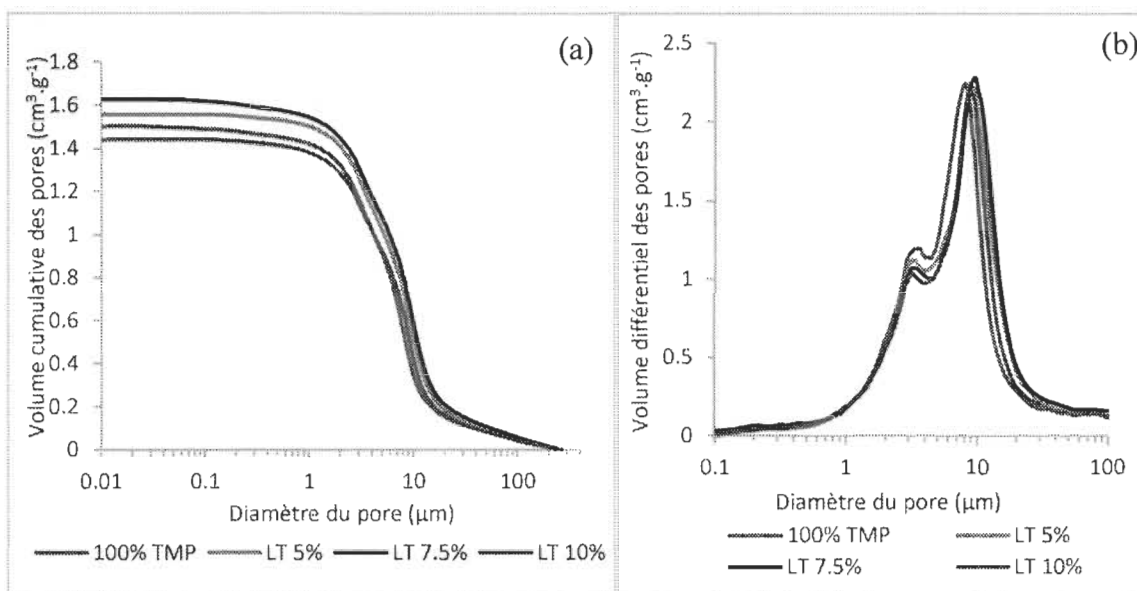


Figure 8-17 Volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores en fonction du diamètre pour l'addition en surface

Lorsque la MNFC est ajoutée au milieu de l'épaisseur du papier, la porosité de la surface reste inchangée puisque la surface est composée de fibres TMP comme le papier de référence. C'est la porosité interne du papier qui est réduite puisque le volume des pores entre 4 et 10 μm de diamètre diminue en fonction du pourcentage de MNFC ajouté (Figure 8-18). L'addition de L-MNFC dans la masse réduit à la fois la porosité interne du papier et celle de la surface comme illustré à la Figure 8-19. Ceci s'explique par la capacité de la MNFC à créer des liaisons avec les fibres TMP et réduire ainsi les pores entre les fibrilles [130, 134]. De plus, au-delà de 7.5%, l'effet de la MNFC sur la structure du papier

semble être limité. En effet, les courbes des papiers 7,5% et 10% montrent peu de différences; ce qui nous permet de supposer qu'une partie de la MNFC ajoutée n'a pas été retenue dans la structure du papier.

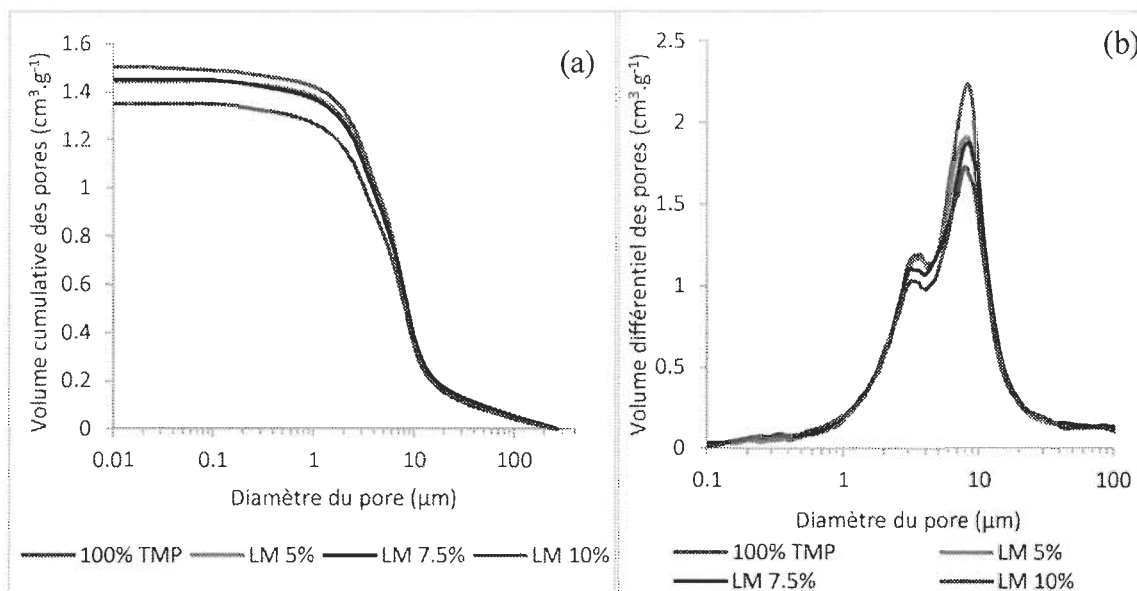


Figure 8-18 Volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores en fonction du diamètre pour l'addition au milieu de l'épaisseur

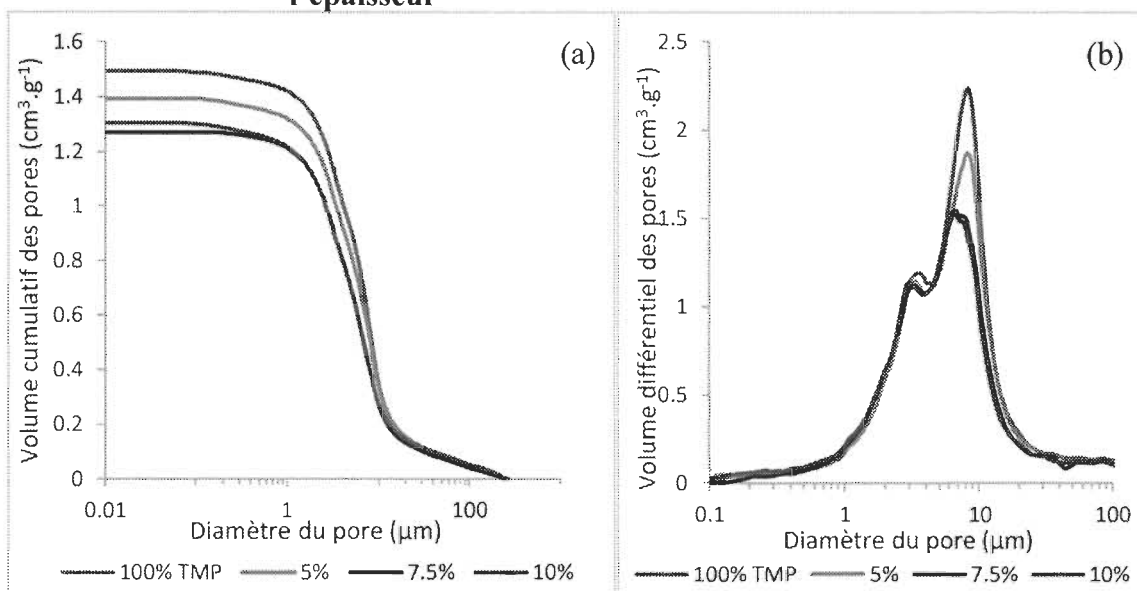


Figure 8-19 Volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores en fonction du diamètre pour l'addition dans la masse

La Figure 8-20 montre les volumes des pores d'un papier 100% TMP ainsi que trois papiers contenant 10% de MNFC ajoutée par les différentes méthodes. Il est évident que

l'ajout de MNFC à la surface du papier impacte peu la structure interne du papier puisqu'il est composé principalement de fibres TMP. Seule une faible réduction du volume total des pores peut être observée. L'ajout de MNFC dans la masse ou sous forme d'une couche au milieu de l'épaisseur du papier réduit significativement le volume total des pores; l'effet étant plus prononcé avec addition dans la masse. Cet effet s'explique par la présence homogène de MNFC dans la structure du papier lorsqu'elle est mélangée à la pâte; ce qui lui permet de favoriser les liaisons entre les fibres et réduire les pores. A contrario, l'addition d'une couche de MNFC au milieu n'affecte pas les pores qui se sont formés dans la première couche de TMP et seuls les pores de la couche supérieure sont réduits, notamment par la rétention des fines.

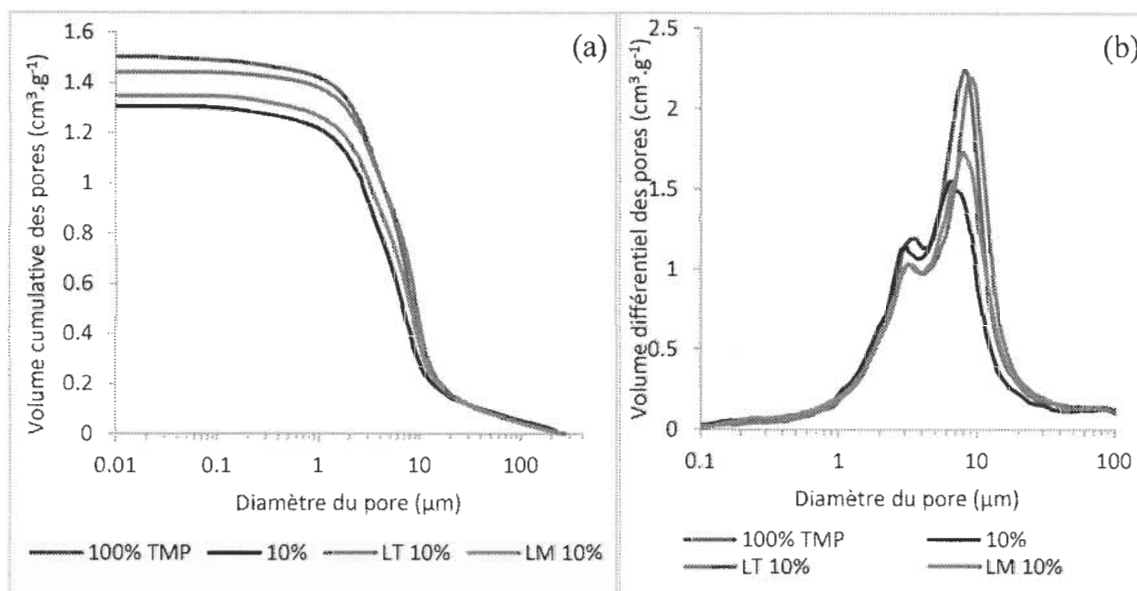


Figure 8-20 Comparaison du volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores en fonction de la méthode d'addition

La porosité, la surface spécifique et le diamètre moyen des pores calculé à partir des données des courbes d'intrusion au mercure sont présentés au Tableau 8-3. Les résultats montrent que l'ajout de la MNFC n'a pas d'effet significatif sur la réduction de porosité. L'addition de 10% de MNFC réduit la porosité du papier de seulement 1%. Par contre, il augmente considérablement la surface spécifique du papier. En effet, la surface spécifique augmente de $1,10 \mu\text{m}^{-1}$ pour le papier 100% TMP à $1,56$; $1,30$ et $1,95 \mu\text{m}^{-1}$ pour 10% de MNFC ajoutée dans la masse, à la surface et au milieu, respectivement. La valeur élevée pour l'addition au milieu peut s'expliquer par la surface spécifique élevée de la MNFC et

également parce que des fines sont retenues dans la structure de la couche supérieure de TMP. Ainsi, l'addition de MNFC réduit significativement le diamètre moyen des pores quelle que soit la quantité ou la méthode d'addition.

Tableau 8-3 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores en fonction de la méthode d'ajout

Méthode d'ajout	Pourcentage de MNFC (%)	Porosité (%)	Surface spécifique (μm^{-1})	Diamètre moyen des pores (μm)
Référence	0	76,8	1,10	2,79
Ajout dans la masse	5	76,0	1,31	2,32
	7,5	76,1	1,50	2,03
	10	75,6	1,56	1,94
Ajout à la surface	5	76,2	1,13	2,70
	7,5	77,2	1,26	2,45
	10	76,7	1,38	2,22
Ajout au milieu	5	75,6	1,30	2,33
	7,5	76,2	1,56	1,95
	10	75,9	1,95	1,66

8.2.2 Analyse des propriétés du papier

Après avoir identifié les différences de structure introduites par l'addition de MNFC en fonction la méthode d'application, il est important d'analyser l'impact de ces structures sur les propriétés du papier.

La variation de la densité du papier est présentée à la Figure 8-21. La structuration par addition en surface ne semble pas modifier la densité moyenne du papier. Cependant, l'addition de 10% de MNFC dans la masse ou au milieu de l'épaisseur augmente la densité du papier de 6%. Cette faible augmentation de la densité peut s'expliquer par la faible réduction de porosité observée lors de l'analyse de la structure.

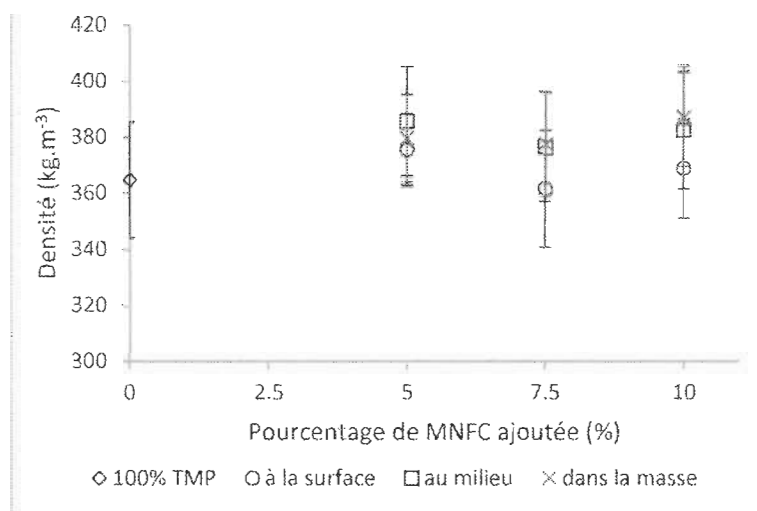


Figure 8-21 Variation de la densité du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté

L'addition de MNFC réduit significativement la perméabilité à l'air du papier quel que soit le pourcentage ajouté ou la méthode d'addition (Figure 8-22). En effet, l'addition de seulement 5% de MNFC au milieu de l'épaisseur réduit la perméabilité du papier jusqu'à 54%. Cette valeur n'atteint que 22% et 36% lorsque la MNFC est ajoutée à la surface ou dans la masse, respectivement. Cette diminution de la perméabilité atteint un niveau de 78% pour l'addition au milieu et 48% pour l'addition dans la masse ou en surface de 10% de MNFC.

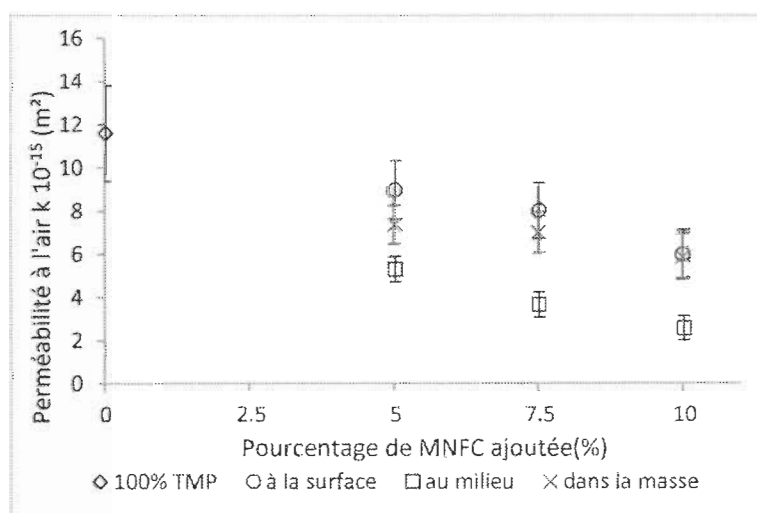


Figure 8-22 Variation de la perméabilité à l'air du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté

La réduction de la perméabilité à l'air peut s'expliquer par la diminution du volume des pores dans la structure du papier comme présenté lors de l'analyse des courbes d'intrusion au mercure. De plus, la différence d'effet de la MNFC, en fonction de la méthode d'addition, sur la perméabilité à l'air peut être attribuée à la différence de surface spécifique entre les méthodes d'addition constatée lors de l'analyse des structures. En effet, la structuration en position « middle » confère au papier une surface spécifique bien développée due au petit diamètre des fibrilles de MNFC, mais également à la rétention des fines qui possèdent aussi une surface spécifique plus développée que les fibres. L'effet global est de réduire considérablement le diamètre moyen des pores d'où une meilleure résistance au passage à l'air entre les faces du papier. Dans le cas de l'addition en surface, la formation d'une couche dense et fermée de MNFC à la surface du papier joue le rôle d'une barrière physique au passage de l'air.

L'analyse de la perméabilité à l'air indique que la structuration en z du papier TMP par la MNFC en position Middle est la méthode la plus prometteuse pour créer des papiers ayant de bonnes propriétés barrières.

La même question se pose en ce qui concerne les propriétés mécaniques.

La variation de l'indice de traction (IT) en fonction du pourcentage de MNFC ajouté est présentée à la Figure 8-23. L'ajout de MNFC améliore l'IT du papier dans les deux sens (sens machine et sens travers), et ce, même avec un faible niveau d'addition (5%). Cependant, en fonction de la méthode d'addition, l'effet observé diffère. En effet, l'addition de 5% de MNFC dans la masse augmente l'IT de 24% et 12% dans les sens machine et travers, respectivement. Augmenter le pourcentage de MNFC à 10% semble n'induire aucun bénéfice additionnel dans le sens machine alors qu'il l'améliore l'IT de 25% dans le sens travers. L'amélioration de l'IT s'explique par l'augmentation de la surface relative des liaisons et la connectivité entre les fibres [52, 132].

L'addition de 5% de MNFC par structuration à la surface permet d'améliorer l'IT de 8 et 15% dans les sens machine et le sens travers, respectivement. Alors que l'ajout de 10% l'augmente de 13 et 29% dans le sens machine et travers, respectivement. Ce faible effet de la MNFC en sens machine s'explique par deux effets. Premièrement, à faible

grammage, soit 3 g.m^{-2} , la MNFC ne forme pas une couche proprement dite et ne fait que consolider les liaisons entre les fibres comme montré par Beneventi *et al.* [138]. La deuxième cause potentielle est l'orientation des fibrilles de MNFC dans le sens travers comme indiqué par les profils d'isotropie dans l'article scientifique 3. D'où l'effet plus prononcé sur l'IT dans le sens travers. À 10% d'addition, une couche de MNFC est proprement formée et identifiable dans la structure du papier. La couche de MNFC plus dense que la TMP, contribue au support de la charge de traction améliorant ainsi l'IT du papier dans les deux sens.

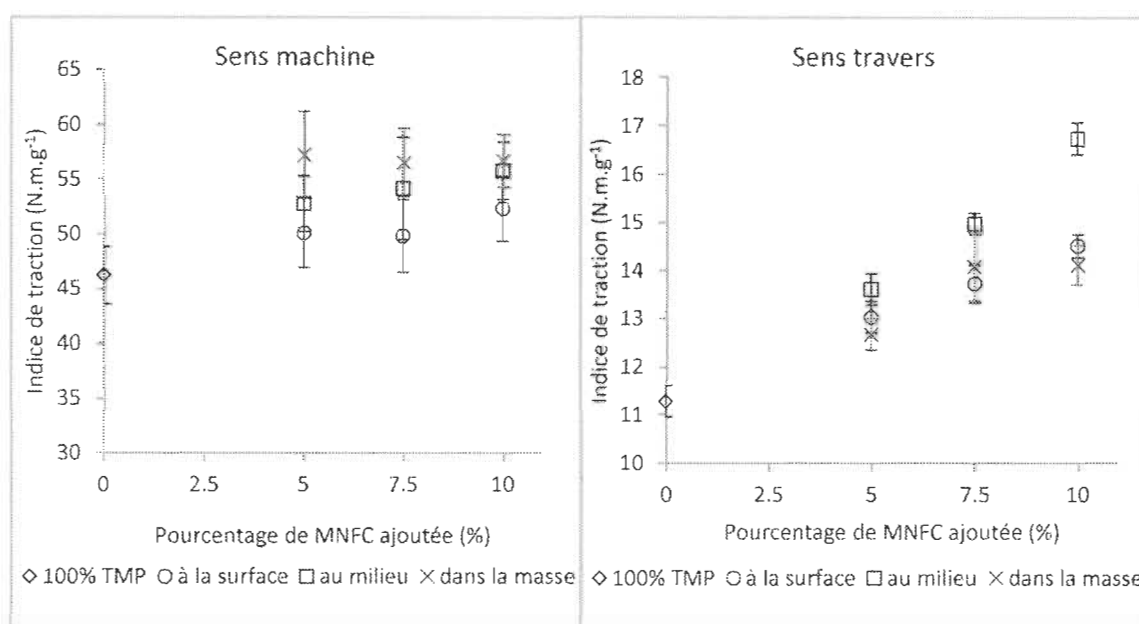


Figure 8-23 Variation de l'indice de traction du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté

La structuration par addition de 5% de MNFC en position milieu augmente l'indice de traction de 14 et 21% en sens machine et sens travers, respectivement. Augmenter le pourcentage de la MNFC à 10% se traduit par une amélioration de l'IT de 21 (MD) et 48% (CD). Les améliorations significatives de l'indice de traction notamment en sens travers s'expliquent par l'augmentation des liaisons entre les fibres et l'orientation des fibrilles de MNFC dans la structure du papier. En effet, la rétention des fines dans la structure du papier favorise la création et la consolidation des liaisons entre les fibres [59].

L'effet de l'addition de MNFC sur le module d'élasticité spécifique du papier est présenté à la Figure 8-24. Le module d'élasticité spécifique du papier n'est pas affecté par l'addition de MNFC dans le sens machine. Une légère augmentation peut être observée, mais elle n'est pas significative. Cependant, l'addition de MNFC améliore significativement le module d'élasticité spécifique du papier dans le sens travers. De plus, la structuration en position « Middle » donne les valeurs les plus élevées.

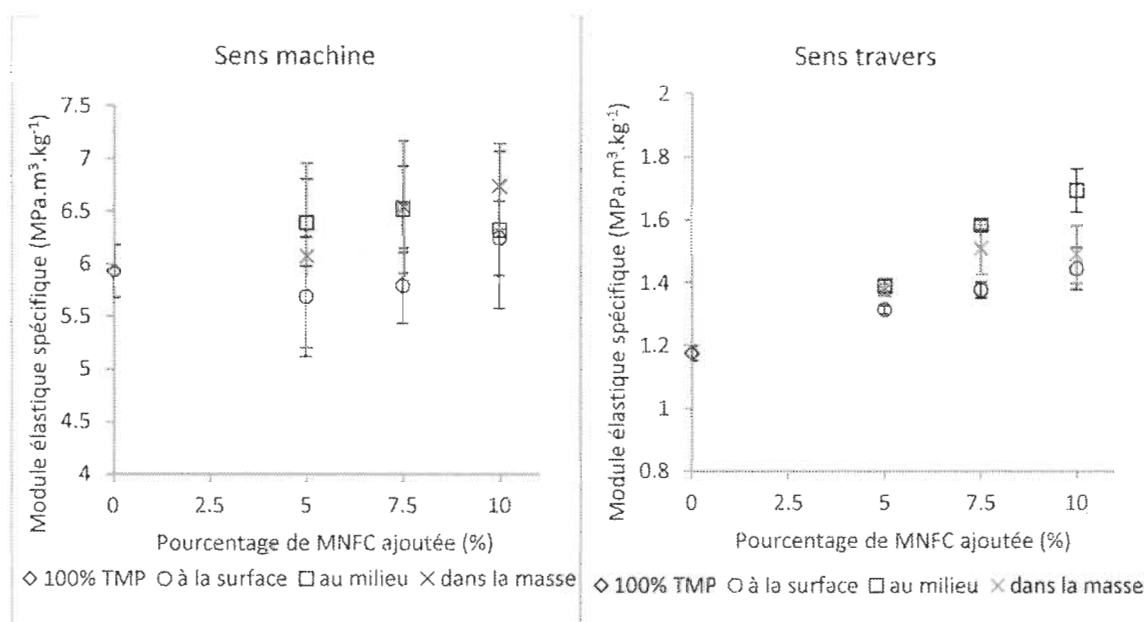


Figure 8-24 Variation du module élastique spécifique du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté

Les valeurs de l'indice de déchirure montrent que l'ajout de la MNFC n'a pas d'effet significatif. Cela peut s'expliquer par la faible quantité de MNFC ajoutée. Hassan *et al.* [118] ont ajouté de la MNFC à une pâte kraft et leurs résultats montrent que l'addition jusqu'à 10% de MNFC augmente les valeurs de l'indice de déchirure. Au-delà de 10%, la résistance à la déchirure est réduite. La résistance à la déchirure est tributaire du nombre total des fibres participant à la déchirure de la feuille, la longueur des fibres et le nombre et la force des liaisons entre les fibres.

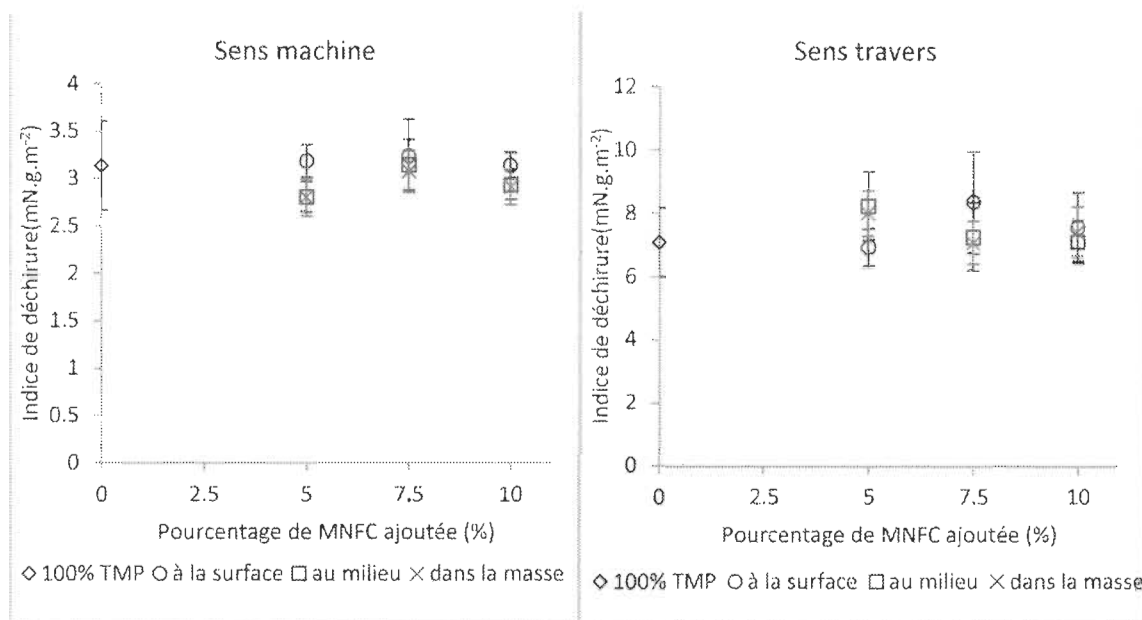


Figure 8-25 Variation de l'indice de déchirure du papier en fonction du pourcentage de MNFC ajouté

En conclusion, l'analyse des propriétés barrières et mécaniques des papiers contenant de la MNFC, l'addition par structuration en z au milieu de l'épaisseur du papier apparaît comme la méthode la plus prometteuse pour créer des papiers d'emballage à partir de la pâte TMP.

8.3 Effet de la CMC sur la structure et les propriétés du papier

Alors que la structuration en z a été démontrée comme étant la meilleure méthode d'addition de MNFC à un papier à base de TMP, afin de créer de nouveaux papiers d'emballage, il est apparu possible d'optimiser les structures créées notamment par l'amélioration de la dispersion des suspensions de MNFC. Le pouvoir de la carboxyméthyle cellulose (CMC) à améliorer la dispersion des solutions de MNFC a été démontré par Xu [80]. Dans cette étude, la CMC est ajoutée aux suspensions de MNFC à différents pourcentages massiques par rapport à la masse des fibrilles avant la formation du papier. Le pourcentage de CMC varie entre 1 et 8% (en masse par rapport aux fibrilles de MNFC) afin de détecter la quantité optimale à ajouter aux suspensions. Une fois les papiers formés, leurs structures sont analysées par porosimétrie au mercure afin de

comprendre les changements structurels. Ensuite, les propriétés mécaniques et barrières du papier sont examinées pour déterminer l'impact des changements de structure.

8.3.1 Analyse de la structure

8.3.1.1 Film 100% MNFC

Les courbes du volume cumulatif des pores des films 100% L-MNFC contenant différents pourcentages de CMC sont présentées à la Figure 8-26(a). L'addition du CMC augmente le volume total des pores de $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à $0,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ même pour une faible quantité de CMC de 1%. Le volume total des pores atteint $0,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'addition de 6% de CMC. L'augmentation du volume total des pores peut s'expliquer par l'amélioration de la dispersion de la L-MNFC suite à l'adsorption du CMC sur les fibrilles. En effet, les charges négatives du CMC créent des forces de répulsion entre les fibrilles de L-MNFC; ce qui a pour effet de limiter le contact entre les fibrilles, d'où la création de nouveaux pores. Ainsi, comme présenté à la Figure 8-26(b), le volume différentiel des pores présente des différences dans la distribution des pores en fonction du pourcentage de CMC. Effectivement, l'addition de 1% de CMC réduit significativement le volume des pores de diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$ et augmente le volume des pores de diamètre plus petit. Augmenter le pourcentage de CMC à 2% semble agrandir le diamètre des pores de 1 à $2 \mu\text{m}$. Ajouter de 4 à 8% de CMC semble augmenter légèrement le volume des pores à $1 \mu\text{m}$ et créer de nouveaux pores à un diamètre de $4 \mu\text{m}$. Cette nouvelle valeur peut être attribuée aux complexes de CMC et de carbonate de calcium (Ca CO_3) qui se créent à partir de 4% de CMC, comme révélé par Xu [80]. Xu [80] explique aussi que, lorsque ces complexes deviennent suffisamment gros, ils se détachent de la surface des fibrilles pour se retrouver libres dans la suspension. Ces complexes sont cependant retenus dans la structure des films lors de la formation de la feuille.

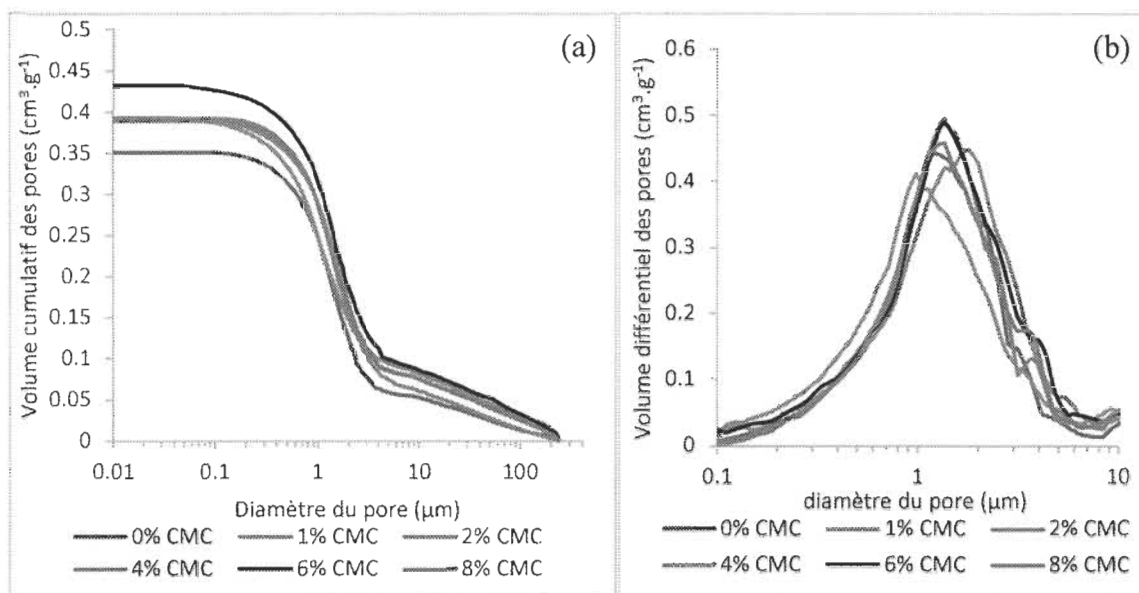


Figure 8-26 Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores d'un film 100% L-MNFC

Tableau 8-4 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des films 100% L-MNFC pour différents pourcentages de CMC

Pourcentage de CMC ajoutée (%)	Porosité (%)	Surface spécifique (μm^{-1})	Diamètre moyen des pores (μm)
0	56,8	4,03	0,56
1	58,2	5,51	0,42
2	58,7	4,11	0,52
4	60,3	3,56	0,69
6	57,6	3,74	0,61
8	58,5	3,56	0,66

Une conséquence directe de l'augmentation du volume total des pores est la hausse de la porosité (Tableau 8-4). En effet, tous les films contenant de la CMC présentent une porosité supérieure à celles des films sans CMC. Toutefois, l'effet de la CMC sur la surface spécifique ne semble pas constant. En effet, à faible quantité (1-2%), la CMC augmente la surface spécifique des films de 4,03 à 5,51 et 4,11 μm^{-1} pour 1% et 2% de CMC, respectivement; ce qui réduit significativement le diamètre moyens des pores. Au-

delà de 2%, la CMC réduit considérablement la surface spécifique des films et, par conséquent, l'augmentation du volume moyen des pores. Ceci peut s'expliquer par une re-floculation des fibrilles après le détachement des complexes CMC+CaCO₃.

8.3.1.2 Papier structuré par la MNFC

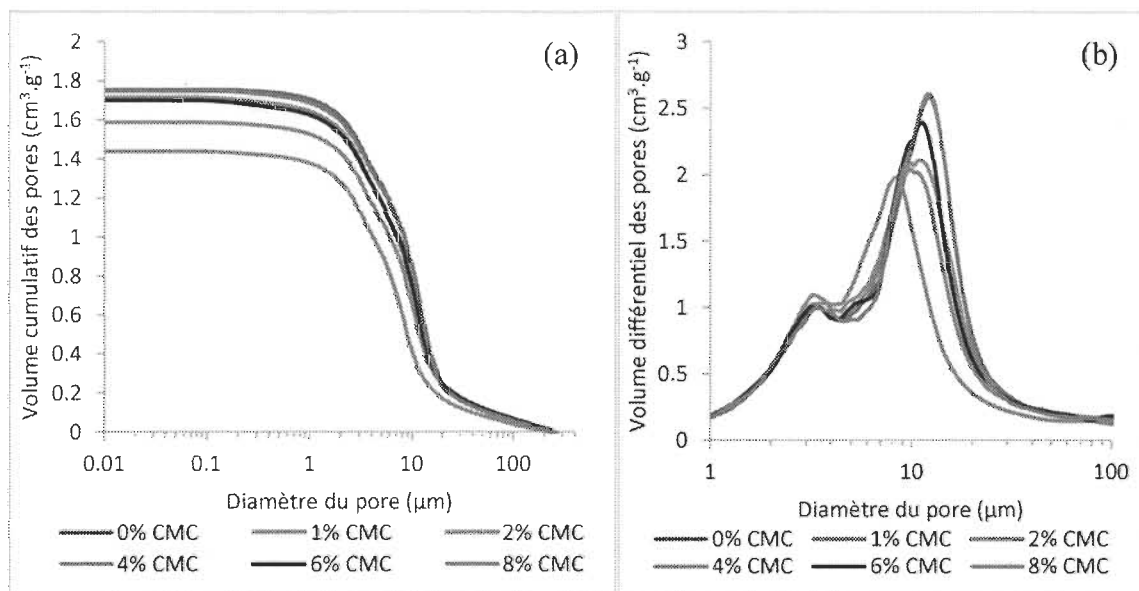


Figure 8-27 Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulé (a) et différentiel (b) des pores d'un papier structuré par la L-MNFC en position Top

La structure du papier structuré par la L-MNFC en position Top est affectée par la présence du CMC dans les suspensions (Figure 8-27). En effet, l'ajout d'un faible pourcentage de CMC, soit 2%, réduit le volume total des pores de 1,75 cm³.g⁻¹ à 1,44 cm³.g⁻¹. Au-delà de 2% d'addition, le volume total des pores augmente et revient à sa valeur initiale avec addition de 8% de CMC. Les courbes du volume différentiel montrent que la position du pic correspondant à la structure du papier (pic à environ 12 μm) varie en fonction du pourcentage de CMC (Figure 8-28(b)). En effet, l'addition de 1% de CMC réduit considérablement le volume des pores à 12 μm. Augmenter le pourcentage de CMC de 1% à 2% réduit encore plus le volume et le diamètre des pores. Dépassant 2% de CMC, le volume et le diamètre des pores augmentent à nouveau pour donner une structure similaire à celle du papier structuré avec 0% de CMC. Cette tendance s'explique par l'état de dispersion des suspensions de L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté. À 1-2%, l'adsorption du CMC sur les fibrilles de L-MNFC favorise la séparation des micro

nanofibrilles, d'où la réduction du diamètre moyen de la L-MNFC [80]; ce qui facilite la pénétration de la L-MNFC dans les pores de la structure de TMP et réduit leur volume et leur diamètre. À pourcentage élevé (4-8%) de CMC, la dispersion des suspensions est réduite et le diamètre moyen des fibrilles augmente limitant ainsi la pénétration de la L-MNFC dans les pores du réseau de fibres TMP.

Tableau 8-5 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des papiers structurés par la L-MNFC en position Top pour différents pourcentages de CMC

Pourcentage de CMC ajoutée (%)	Porosité (%)	Surface spécifique (μm^{-1})	Diamètre moyen des pores (μm)
0	76,8	0,89	3,45
1	77,1	1,24	2,49
2	76,8	1,25	2,46
4	77,0	1,21	2,54
6	76,7	1,10	2,79
8	76,8	1,01	3,04

L'addition de CMC n'affecte la porosité du papier structuré par la L-MNFC en position Top (Tableau 8-5). Cependant, la surface spécifique est significativement modifiée. En effet, la porosité du papier est pratiquement la même quel que soit le pourcentage de CMC ajoutée. Alors que les valeurs de la surface spécifique augmentent avec l'addition d'un faible pourcentage de CMC pour atteindre $1,25 \mu\text{m}^{-1}$ à 2% d'addition alors qu'elle est de $0,89 \mu\text{m}^{-1}$ sans l'utilisation de CMC. Au-delà de 2% d'addition de CMC, la surface spécifique décroît de nouveau pour atteindre $1,01 \mu\text{m}^{-1}$ avec l'addition de 8%. Cette variation de la surface spécifique a un effet inhérent sur le diamètre moyen des pores qui suit la même tendance.

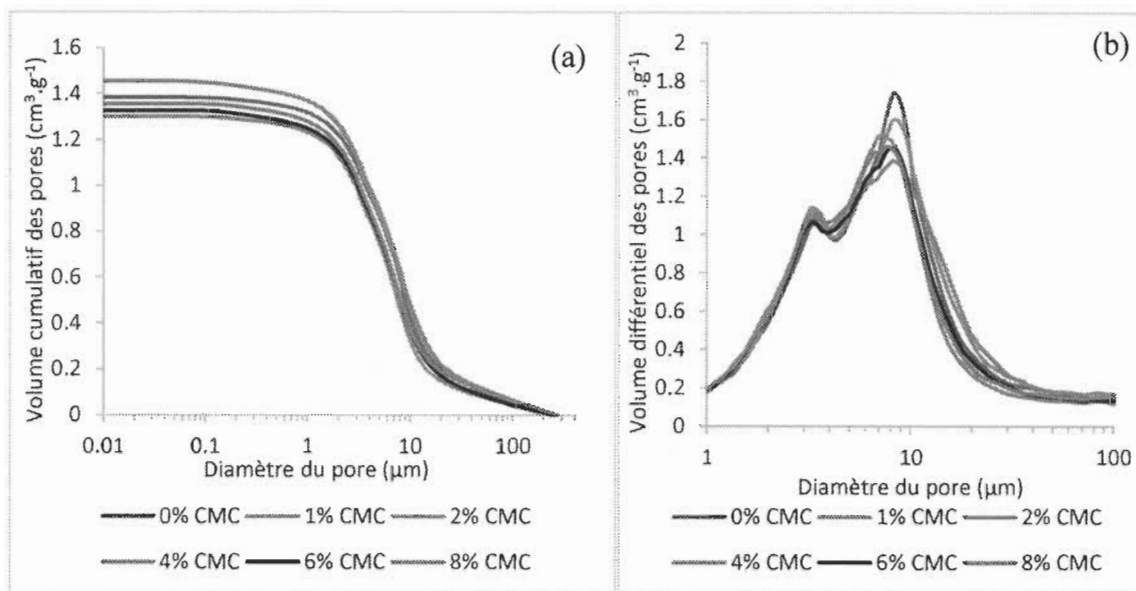


Figure 8-28 Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores d'un papier structuré par la L-MNFC en position Middle

La structure du papier structuré par la L-MNFC en position Middle semble moins affectée par l'ajout de CMC (Figure 8-28). En effet, le volume total des pores des papiers contenant de la CMC est légèrement inférieur à celui qui n'en contient pas. Il se peut que l'effet de la CMC soit masqué par les fines. Quelques différences sont cependant notables sur les courbes du volume différentiel des pores. En effet, l'addition de CMC jusqu'à 4% semble réduire le volume des pores. Au-delà de 4% d'addition de CMC, le volume des pores augmente à nouveau.

De point de vue de la porosité, l'addition de CMC semble réduire légèrement la porosité du papier (Tableau 8-6). La variation du pourcentage de CMC n'affecte pas la porosité qui demeure constante. Cependant, l'addition de CMC affecte la surface spécifique du papier. Effectivement, la valeur de la surface spécifique augmente à $1,78 \mu\text{m}^{-1}$ suite à l'addition de 1% puis baisse à $1,46 \mu\text{m}^{-1}$ avec une addition de 2% avant de se stabiliser à $1,55 \mu\text{m}^{-1}$ pour des additions de 4 à 8% de CMC. Cette même tendance est observée sur le diamètre moyen des pores qui passe de $1,69 \mu\text{m}$ pour 1% de CMC à $2,07 \mu\text{m}$ à 2% avant de se stabiliser à $1,95 \mu\text{m}$.

Tableau 8-6 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des papiers structurés par la L-MNFC en position Middle pour différents pourcentages de CMC

Pourcentage de CMC ajoutée (%)	Porosité (%)	Surface spécifique (μm^{-1})	Diamètre moyen des pores (μm)
0	76,1	1,37	2,22
1	75,4	1,78	1,69
2	75,6	1,46	2,07
4	75,4	1,56	1,93
6	75,5	1,55	1,95
8	75,6	1,55	1,95

L'addition de CMC aux suspensions de H-MNFC ne semble pas affecter le volume total des pores du papier structuré en position Top (Figure 8-29(a)). En effet, l'addition de 1% de CMC réduit le volume total des pores de $1,30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à seulement $1,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; ce qui n'est pas significatif. Augmenter le pourcentage de CMC à 8% rétablit par ailleurs le volume total des pores à $1,30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Les courbes du volume différentiel des pores montrent que l'addition de CMC réduit le volume des pores de diamètre $\sim 9 \mu\text{m}$ (Figure 8-29(b)). En effet, l'addition de 1% de CMC réduit significativement le volume des pores attribués à la structure du papier. Au-delà de 1%, le volume des pores augmente à nouveau sans pourtant revenir au volume initial des pores. Concernant la porosité, l'addition de CMC n'affecte pas la porosité totale du papier puisque la valeur demeure constante à 75% (Tableau 8-7). Ceci s'explique par l'augmentation du volume des pores à $3 \mu\text{m}$; ce qui contrebalance l'effet de réduction des pores à $9 \mu\text{m}$ (Figure 8-29 (b)).

L'effet de l'addition de CMC est plus évident en ce qui concerne la surface spécifique du papier. En effet, ajouter de 1 à 2% de CMC accroît la valeur de la surface spécifique du papier de $1,45$ à $2,13 \mu\text{m}^{-1}$. Au-delà de 2%, la valeur de la surface spécifique rechute à $1,50 \mu\text{m}^{-1}$. La tendance est aussi observée sur le diamètre moyen des pores.

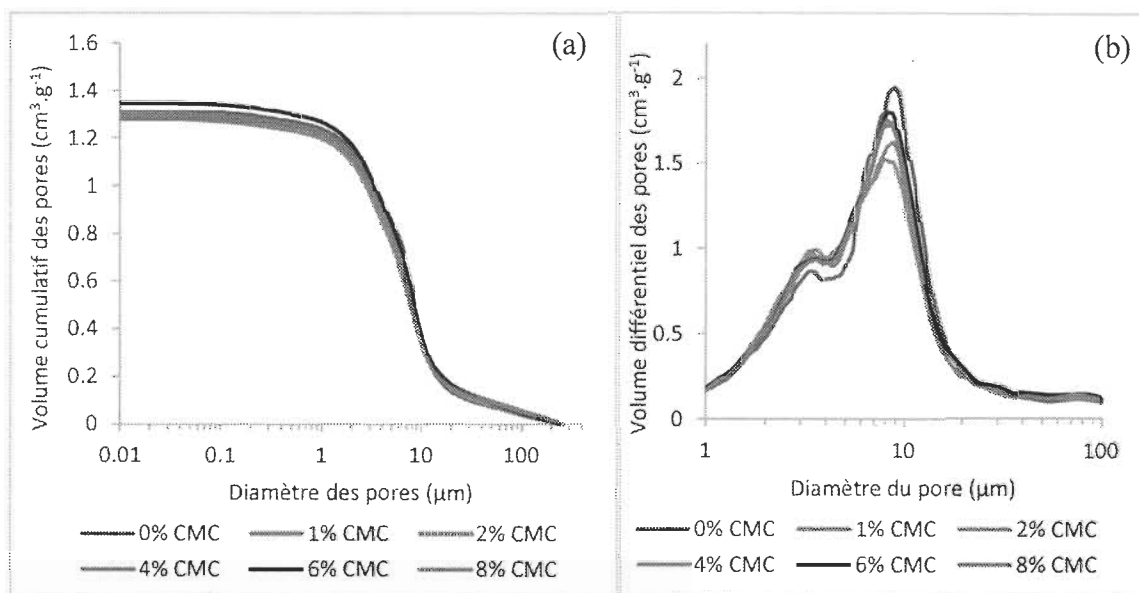


Figure 8-29 Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores d'un papier structuré par la H-MNFC en position Top

Tableau 8-7 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des papiers structurés par la H-MNFC en position Top pour différents pourcentages de CMC

Pourcentage de CMC ajoutée (%)	Porosité (%)	Surface spécifique (μm^{-1})	Diamètre moyen des pores (μm)
0	75,4	1,45	2,08
1	75,0	2,06	1,46
2	75,1	2,13	1,41
4	75,1	1,69	1,78
6	75,2	1,67	1,80
8	74,9	1,50	2,00

L'addition de CMC dans les suspensions de H-MNFC réduit légèrement le volume total des pores du papier structuré en position Middle (Figure 8-30(a)). En effet, le volume total des pores diminue de $1,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à $1,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ avec l'addition de 2% de CMC pour augmenter à nouveau et atteindre $1,30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ avec l'addition de 8% de CMC.

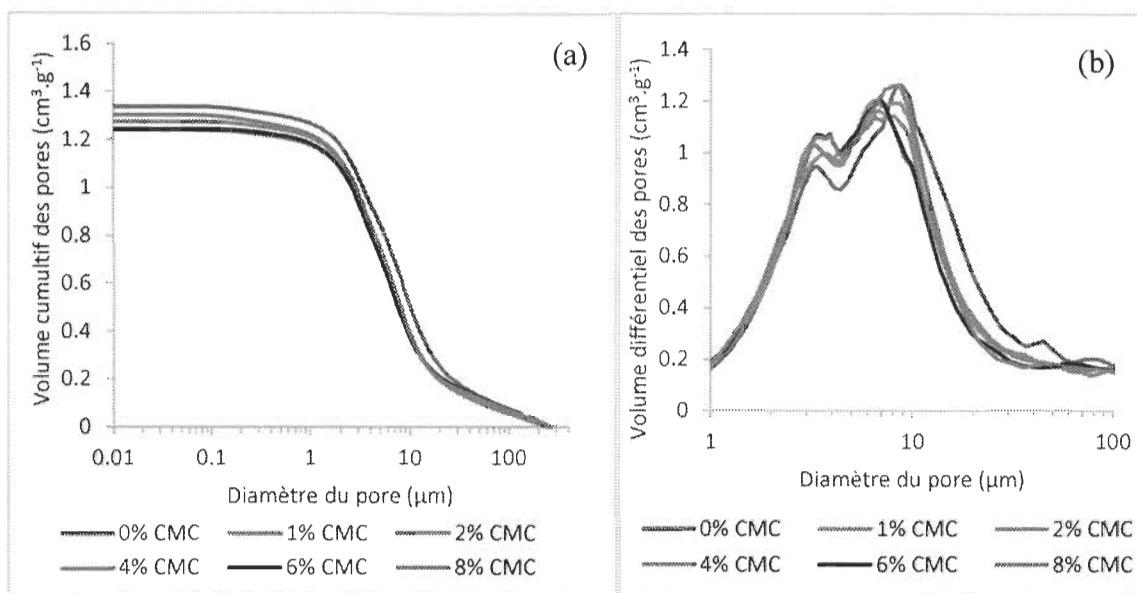


Figure 8-30 Effet du pourcentage de CMC sur le volume cumulatif (a) et différentiel (b) des pores d'un papier structuré par la H-MNFC en position Middle

Tableau 8-8 Porosité, surface spécifique et diamètre moyen des pores des papiers structurés par la H-MNFC en position Middle pour différents pourcentages de CMC

Pourcentage de CMC ajouté (%)	Porosité (%)	Surface spécifique (μm^{-1})	Diamètre moyen des pores (μm)
0	76,9	1,43	2,15
1	76,1	1.42	2,14
2	75,4	1.44	2,10
4	75,2	1,46	2,06
6	75,6	1,29	2,35
8	74,9	1.28	2,34

La variation du volume total se reflète dans les courbes du volume différentiel des pores où l'addition de CMC réduit le volume des pores de surface et le volume des pores à 8~9 μm (Figure 8-30(b)). Effectivement, l'addition jusqu'à 4% de CMC réduit significativement non seulement le volume des pores internes du papier, mais également

le volume des pores de surface. Au-delà de 4% d'addition de CMC, le volume des pores à 8~9 accroît de nouveau.

La porosité du papier décroît sensiblement avec l'addition de CMC (Tableau 8-8). En effet, la porosité du papier décroît de 76,9% pour le papier sans CMC à 74,9% pour une addition de 8% de CMC. Concernant la surface spécifique, il est surprenant de constater que l'addition de CMC jusqu'à 4% n'affecte pas les valeurs de la surface spécifique du papier. En effet, la valeur de la surface spécifique est constante à $1,4 \mu\text{m}^{-1}$ même avec l'ajout de 4% de CMC. Au-delà de 4% la valeur de la surface spécifique décroît significativement à $1,2 \mu\text{m}^{-1}$. Cette même tendance est observée pour le diamètre moyen des pores qui reste constant à environ $2,10 \mu\text{m}$ jusqu'à 4% puis croît à $2,35 \mu\text{m}$ pour l'addition de 6 et 8% de CMC.

L'addition de CMC dans les suspensions de L-MNFC a peu d'effet sur la porosité du papier structuré. Ajouter de 1 à 2% de CMC aux suspensions de L-MNFC semble être optimal pour augmenter la surface spécifique des films 100% L-MNFC et des papiers structurés. Au-delà de 2%, la CMC semble perdre d'efficacité comme agent de dispersion; ce qui réduit la surface spécifique et augmente par voie de conséquence le diamètre moyen des pores. L'addition de CMC à la H-MNFC réduit sensiblement la porosité du papier structuré. L'effet sur la surface spécifique du papier varie en fonction de la position de la couche de H-MNFC. En position Top, 1 à 2% de CMC favorise le développement de la surface spécifique alors que l'addition à 4% de CMC n'affecte pas la surface spécifique en position Middle. Augmenter le pourcentage de CMC au-delà de ces valeurs réduit alors significativement la surface spécifique du papier et par conséquent accroît le diamètre moyen des pores.

L'analyse de la structure montre que l'état de dispersion des suspensions de MNFC a un impact non négligeable à la fois sur la structure des films de MNFC et sur celle des papiers structurés, et ce, bien que la quantité de MNFC ajoutée ne dépasse pas 10% du grammage total du papier. L'effet de ces changements de structure sur les propriétés mécaniques et barrières du papier est étudié dans la suite de ce chapitre.

8.3.2 Analyse des propriétés

8.3.2.1 Film 100% L-MNFC

L'effet de la CMC sur la perméabilité à l'air des films 100% L-MNFC est présenté à la Figure 8-31. Les valeurs indiquent que l'addition de CMC jusqu'à 8% n'a pas d'effet significatif sur la perméabilité à l'air des films. Toutefois, une légère tendance à la hausse des valeurs est observée. En effet, l'ajout de 1 à 2% de CMC maintient la valeur de la perméabilité constante. A partir de 4% de CMC, les valeurs de la perméabilité à l'air augmentent; ce qui réduit les propriétés barrières de la L-MNFC. Cette tendance s'explique par la variation de la surface spécifique des films en fonction du pourcentage d'addition de CMC. L'analyse structurale a montré que l'addition de CMC à fort taux (4 à 8%) réduit significativement les valeurs de la surface spécifique et augmente les valeurs du diamètre moyen des pores ; ce qui facilite le passage de l'air à travers les pores.

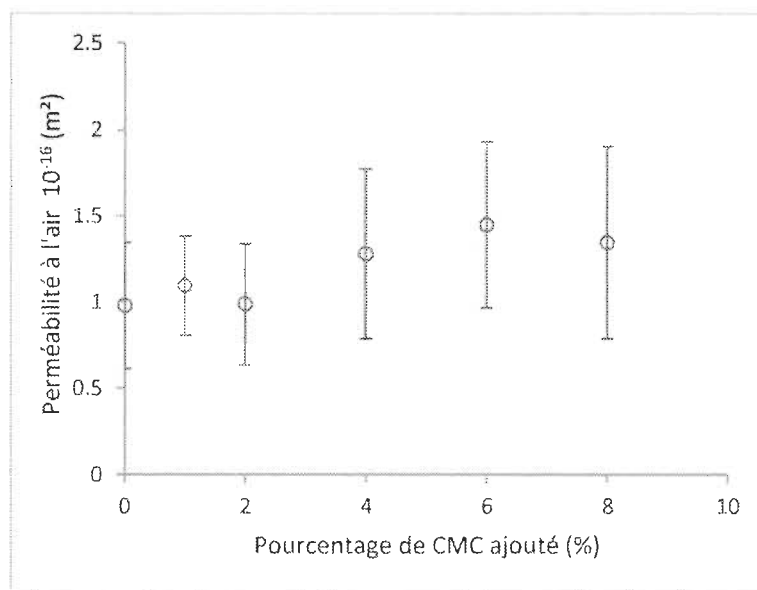


Figure 8-31 Variation de la perméabilité à l'air d'un film 100% L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

L'addition de CMC n'a pas d'effet significatif sur les valeurs de la cohésion interne des films (Figure 8-32). L'addition de 1% de CMC semble augmenter la valeur de la cohésion interne dans le sens machine et la réduire dans le sens travers. Au-delà de 1%, la cohésion interne des films montre des valeurs similaires à celles du film sans CMC.

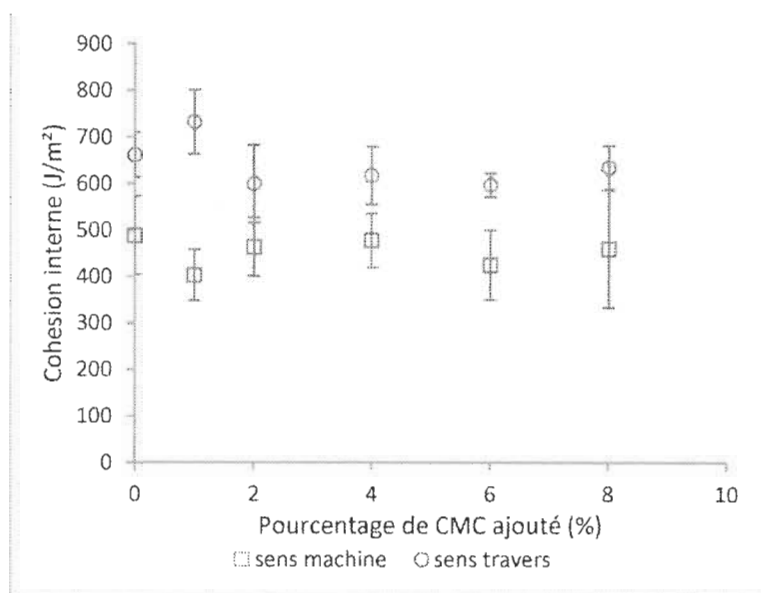


Figure 8-32 Variation de la cohésion interne d'un film 100% L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

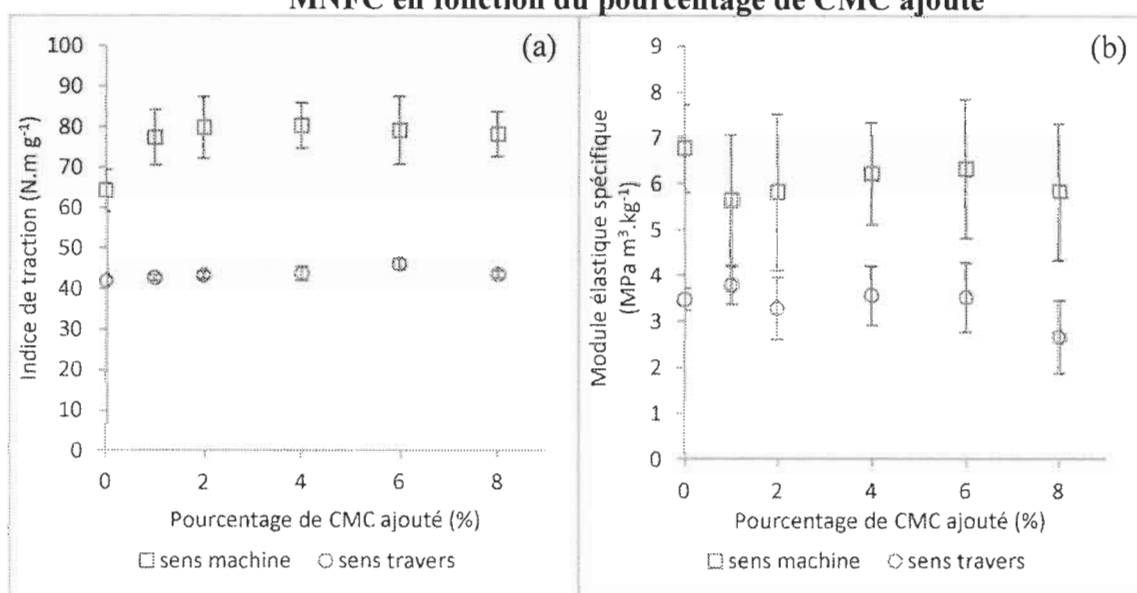


Figure 8-33 Variation de l'indice de traction (a) et du module élastique spécifique (b) d'un film 100% L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

L'effet du CMC sur l'indice de traction (IT) des films de L-MNFC est principalement notable en sens machine (Figure 8-36(a)). En effet, l'addition de 1% de CMC augmente la valeur de l'IT du film en sens machine de 20%. Augmenter le pourcentage de CMC jusqu'à 8% n'apporte aucune amélioration de l'IT. Cependant, l'ajout de CMC n'a pas d'effet significatif sur l'IT en sens travers. L'augmentation de l'IT en sens machine

s'explique par l'amélioration de la dispersion des suspensions; ce qui augmente la surface libre de liaison entre les fibrilles. L'ajout de CMC n'a pas d'effet significatif sur le module élastique des films. Augmenter le pourcentage de CMC semble réduire les valeurs du module d'élasticité dans les deux sens.

8.3.2.2 Papier structuré par la L-MNFC

L'addition de CMC aux suspensions de L-MNFC a un effet significatif sur les propriétés barrières du papier, et ce, même à très faible quantité. En effet, l'addition de 1% de CMC réduit significativement la perméabilité à l'air des papiers (Figure 8-34). Au-delà de 1%, la perméabilité à l'air des papiers augmente à nouveau; ce qui réduit les propriétés barrières des papiers. Ce comportement s'explique par la variation de la surface spécifique du papier qui augmente par l'addition de 1 à 2% de CMC et qui décroît pour des pourcentages de CMC plus élevés.

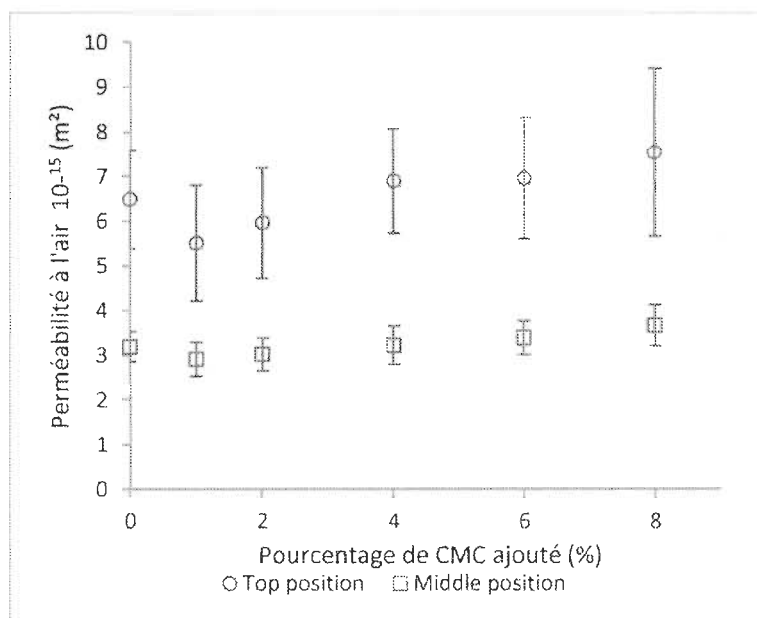


Figure 8-34 Variation de la perméabilité à l'air des papiers structurés par la L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

L'effet du CMC sur les propriétés mécaniques des papiers structurés par la L-MNFC reste cependant faible. En effet, l'addition de CMC n'a pas d'impact significatif sur la cohésion interne des papiers structurés en position Middle (Figure 8-35). Effectivement, l'effet du CMC est masqué par celui de la rétention des fines qui favorise les liaisons entre les fibres

alors que la cohésion interne des papiers structurés en position Top est affectée. De plus, l'ajout de CMC à faible pourcentage (1-2%) n'a pas d'effet sur la cohésion des papiers alors qu'à pourcentage élevé (4-8%), la cohésion est significativement réduite. Ceci s'explique naturellement par la perte de dispersion des fibrilles à pourcentage élevé de CMC.

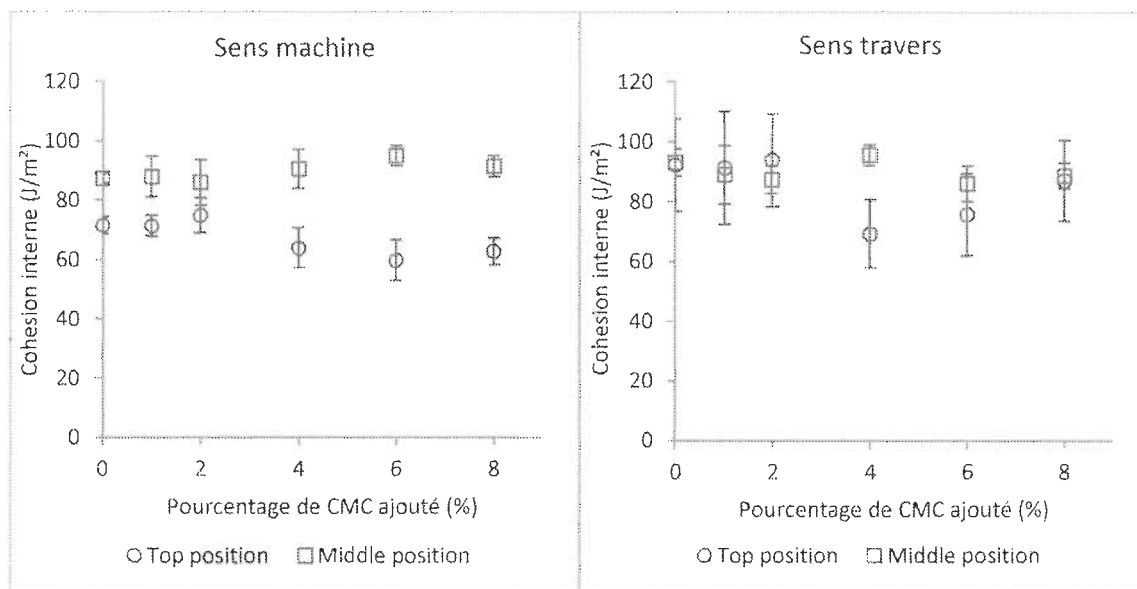


Figure 8-35 Variation de la cohésion interne des papiers structurés par la L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

L'addition de CMC n'a pas d'effet significatif sur l'IT en sens machine des papiers structurés par la L-MNFC en position Middle (Figure 8-36). L'effet est observé en sens travers puisque l'addition de CMC améliore significativement les valeurs d'IT. L'augmentation du pourcentage de CMC au-delà de 1% n'apporte pas d'amélioration supplémentaire. La variation du pourcentage de CMC a un effet sur l'IT du papier structuré par la L-MNFC en position Top. L'ajout jusqu'à 4% de CMC n'affecte pas l'IT du papier en sens machine. Une légère augmentation est observée pour les hauts pourcentages de CMC (6-8%). Cependant, le sens travers montre une amélioration significative de l'IT pour l'ajout de 2% de CMC. Au-delà de 2% d'addition, la CMC n'améliore plus la résistance à la traction du papier.

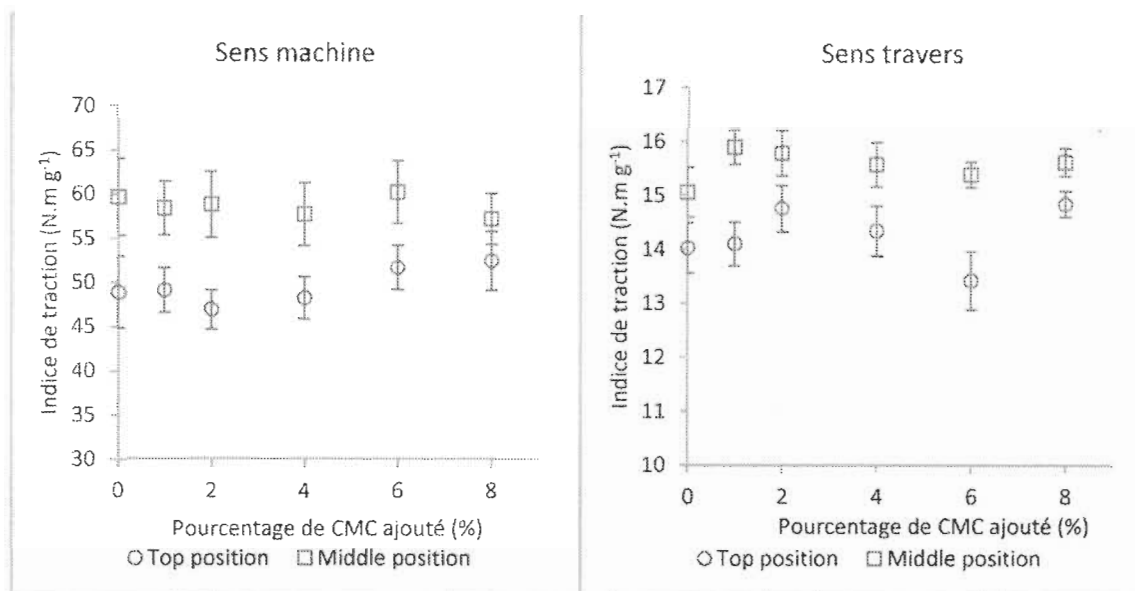


Figure 8-36 Variation de l'indice de traction des papiers structurés par la L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

L'amélioration de l'IT aux faibles pourcentages de CMC (1-2%) peut être attribuée à la meilleure dispersion de la L-MNFC et sa capacité à former de fortes liaisons avec les fibres de TMP alors que l'amélioration de l'IT à des fortes concentrations (4-8%) peut être attribuée au CMC lui-même qui est utilisé par ailleurs comme additif pour augmenter l'IT du papier [166, 167].

L'addition de CMC n'a pas d'effet significatif sur le module d'élasticité spécifique du papier structuré par la L-MNFC en sens machine (Figure 8-37). Une légère augmentation du module peut tout de même être observée. Le même effet est aussi observé pour les papiers structurés en position Top alors que les papiers structurés en position Middle montrent une augmentation du module élastique avec l'ajout de seulement 1% de CMC; l'augmentation du pourcentage de CMC n'apportant pas d'amélioration supplémentaire.

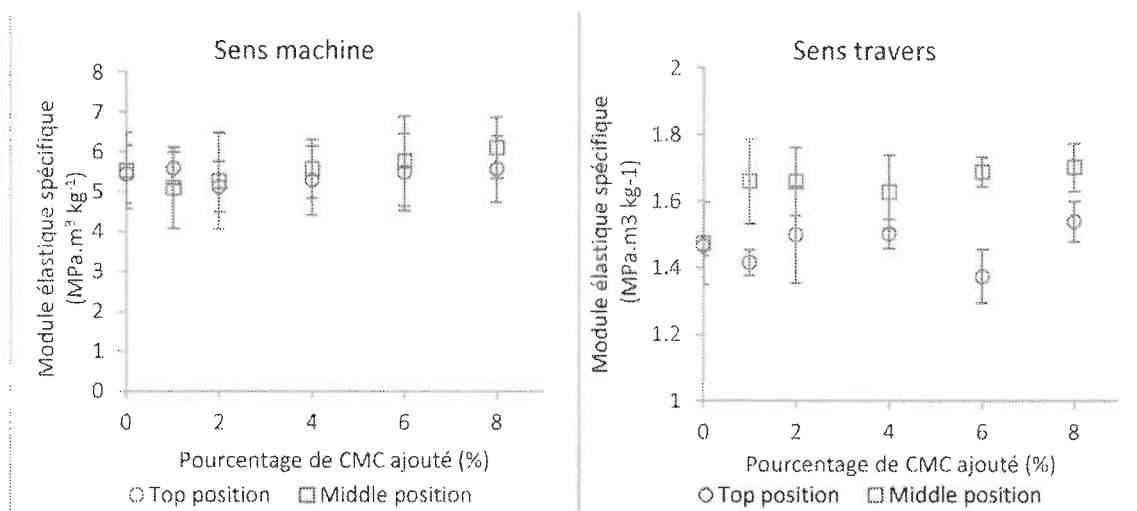


Figure 8-37 Variation du module élastique des papiers structurés par la L-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

8.3.2.3 Papier structuré par la H-MNFC

L'addition de CMC à la H-MNFC a peu d'effet sur la perméabilité à l'air des papiers structurés (Figure 8-38). L'ajout de 1 à 2% de CMC n'affecte pas la perméabilité des papiers structurés en position Top. Augmenter le pourcentage du CMC à 8% augmente également la perméabilité à l'air. En position Middle, l'ajout de 1 à 2% de CMC réduit significativement la perméabilité à l'air. Au-delà de 2%, l'ajout du CMC n'apporte pas de réduction supplémentaire. Cette variation est similaire à celle observée pour la surface spécifique du papier.

L'addition de CMC à la H-MNFC n'affecte pas les propriétés mécaniques du papier structuré quel que soit le pourcentage ajouté. Les valeurs de la cohésion interne (Figure 8-39), de l'indice de traction (Figure 8-40) et du module élastique (Figure 8-41) restent quasiment constants quel que soit le pourcentage de CMC ajouté et la position de la couche.

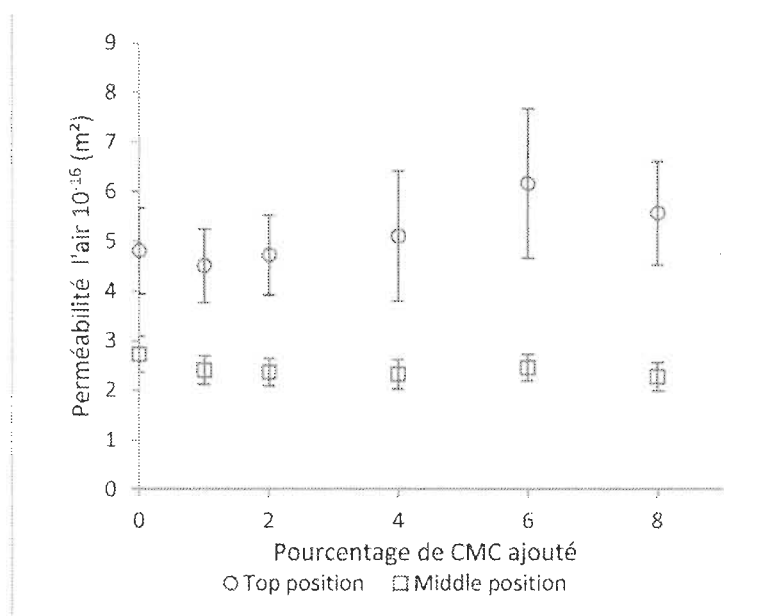


Figure 8-38 Variation de la perméabilité à l'air des papiers structurés par la H-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

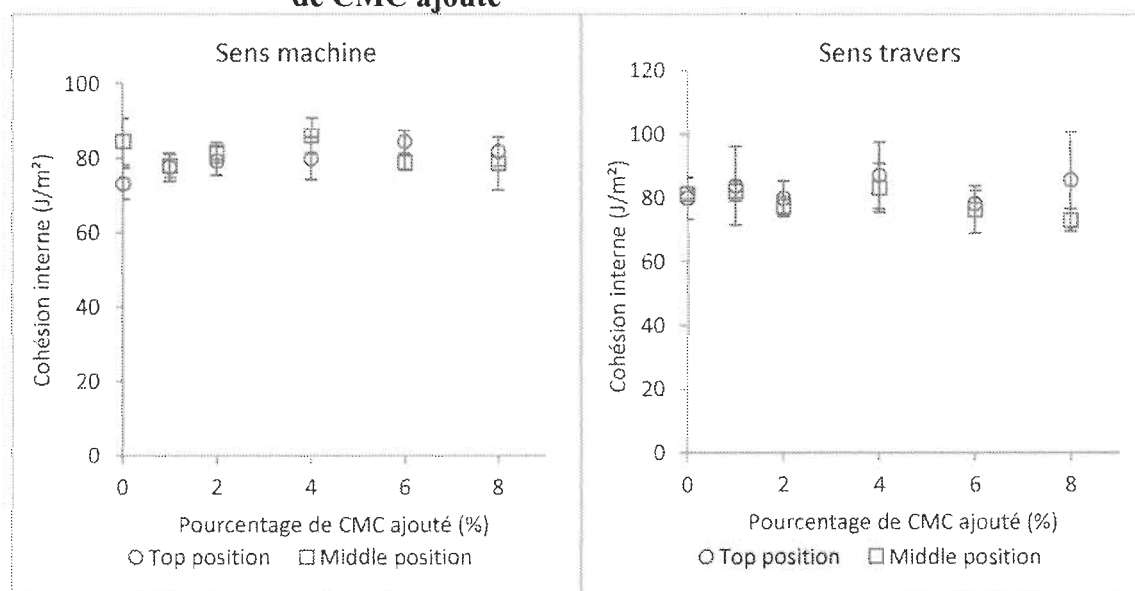


Figure 8-39 Variation de la cohésion interne des papiers structurés par la H-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

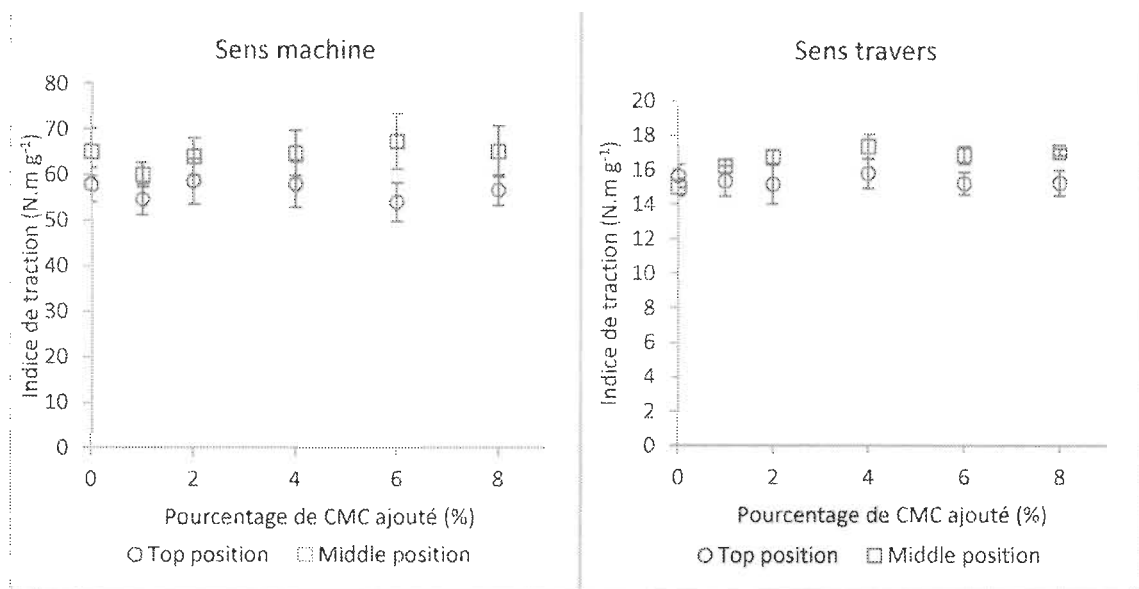


Figure 8-40 Variation de l'indice de traction des papiers structurés par la H-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

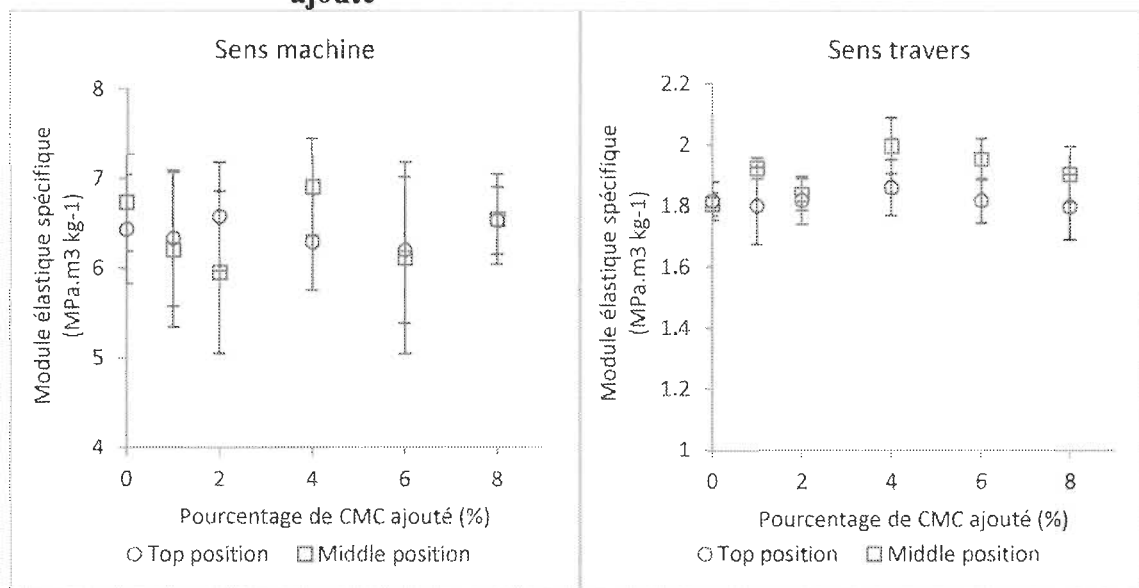


Figure 8-41 Variation du module élastique des papiers structurés par la H-MNFC en fonction du pourcentage de CMC ajouté

L'addition de CMC à la MNFC affecte principalement les propriétés barrières des papiers structurés. L'addition de 1 à 2% de CMC semble réduire la perméabilité à l'air du papier quel que soit le niveau de fibrillation de la MNFC. Cette réduction de la perméabilité est due à l'amélioration de la dispersion de la MNFC en présence de faible pourcentage de CMC comme démontré par Xu [80]. L'amélioration de la dispersion se traduit par une

augmentation de la surface spécifique des suspensions de MNFC et par conséquent de celle du papier. Au-delà de 2%, la perméabilité à l'air des papiers augmente de nouveau réduisant ainsi les propriétés barrières du papier. L'effet de la CMC sur les propriétés mécaniques du papier reste cependant limité. Seuls les papiers structurés par la L-MNFC montrent une légère augmentation de l'indice de traction.

Chapitre 9 - Conclusions

Nos travaux s'inscrivent dans une approche de valorisation des produits forestiers canadiens dans le domaine des pâtes et papiers. Ils visent à trouver de nouvelles utilisations de la pâte TMP, aujourd'hui en déclin par la réduction de la demande de papier journal, dans la fabrication du papier emballage alimentaire dont le marché est en pleine croissance.

Dans ce projet, le réseau fibreux de TMP est modifié et complété par des couches de micro-nano cellulose fibrillée ou MNFC, un nanomatériau biodégradable et renouvelable obtenu à partir de fibres lignocellulosiques. Grâce à d'importantes propriétés barrières obtenues lorsqu'elle est sous forme de film ou de couche mince, la MNFC possède le potentiel d'améliorer les propriétés des structures composites stratifiées MNFC-TMP. Ces nouvelles structures pourront servir de base à plusieurs types de papiers d'emballage, tout comme certains papiers servent de papier de base aux papiers couchés. Dans le cas présent, la couche, composée de fibrilles de MNFC, de charges de carbonate de calcium, voire de carboxyméthylecellulose (CMC) est appliquée soit en surface (position Top), soit au milieu même de la structure fibreuse de base (position Middle).

La production de MNFC est industriellement maîtrisée et plusieurs usines (par exemple de la firme Fiberlean) proposent éventuellement divers grades de nanocellulose fibrillée sur le marché des pâtes et papiers. Certains grades de micro-nano-cellulose fibrillée sont encore fabriquées à l'échelle pilote, notamment par notre partenaire industriel Omya International AG qui a fourni les matériaux de notre étude. En conséquence, si les applications de la MNFC dans de nouveaux produits restent encore à l'échelle pilote, les applications commerciales ne sauraient tarder. La situation actuelle de transition est due à la fois au manque d'information sur les interactions et les arrangements structuraux de la MNFC à l'intérieur de la structure globale du produit pour donner les propriétés recherchées, et au peu de capacités industrielles dépendant des résultats du premier.

Quelques études ont montré le potentiel de la MNFC pour être utilisée dans le domaine d'emballage alimentaire mais elles n'apportaient que peu d'informations fondamentales sur la structure obtenue, *e.g.* la taille de pores, la distribution des pores et l'arrangement

des pores qui permettraient de développer leur usage à plusieurs nouveaux grades de papier.

Ainsi notre thèse a eu pour objectif de développer les connaissances manquantes sur les changements structuraux apportés par la MNFC à la pâte TMP. Pour cela, des suspensions de MNFC à différents taux de fibrillation ont été transformées en films de 40 g.m^{-2} ou en couches de grammage entre 2 et 20 g.m^{-2} incluses dans un papier TMP pour créer des papiers structurés dans l'épaisseur, soit en direction z .

L'analyse de la structure par intrusion au mercure révèle la présence de deux types de pores dans la structure du papier 100% TMP : des pores à $8\sim 9 \mu\text{m}$ de diamètre attribuables aux pores inter-fibres de TMP, et des pores de $3 \mu\text{m}$ de diamètre, de volume moins important, attribuables à la porosité du lumen accessible via les ponctuations aréolaires. L'attribution des pores est basée sur des observations MEB de la section du papier. Par contre, les films de L-MNFC ne présentent qu'un seul type de pore ayant un diamètre de $1 \mu\text{m}$.

L'effet de l'addition d'une couche de MNFC dans la structure du papier dépend de deux paramètres à savoir la position de la couche dans la structure (position Top ou Middle) et le degré de fibrillation de la MNFC (L-MNFC et H-MNFC). Ainsi, l'addition d'une couche de L-MNFC à la surface réduit principalement la porosité du surface sans vraiment influencer la structure interne du papier alors que l'addition d'une couche de L-MNFC en position milieu réduit considérablement la porosité interne du papier sans changer la porosité de surface. Il faut noter cependant que l'addition d'une couche de H-MNFC à la surface réduit non seulement la porosité de surface mais également la porosité interne du papier. Parallèlement, une couche de H-MNFC en position milieu réduit considérablement la porosité interne mais peu la porosité externe du papier.

En plus de réduire la porosité totale du papier, la structuration en z par la MNFC augmente considérablement la surface spécifique du papier. En effet, l'addition d'une couche de 2 g.m^{-2} de MNFC en position milieu augmente la surface spécifique de papier de $1,08$ à $2,02$ et $2,39 \mu\text{m}^{-1}$ pour la L-MNFC et la H-MNFC, respectivement. Augmenter le grammage de la couche à 6 g.m^{-2} accroît davantage la surface spécifique à $3 \mu\text{m}^{-1}$. Il en résulte une

décroissance importante du diamètre moyen des pores qui passe de 2,83 μm à seulement 0,97 μm pour la H-MNFC. Il est à noter que la position Top donne des valeurs de surface spécifique légèrement inférieures à celles de la position Middle.

Malgré les changements de structure détectés par l'intrusion au mercure et les images MEB couplé par l'EDX, des questions sur la rétention de la MNFC à l'endroit souhaité dans la structure du papier, notamment en position Middle, nécessitaient des méthodes d'analyse plus poussées. Pour obtenir plus d'informations structurales, la structure des papiers a été analysée par microtomographie aux rayons X d'un Synchrotron. Cette technique non destructive permet d'avoir une présentation 3D de la structure interne du papier.

Les images 3D montrent que la MNFC a été bien retenue aux endroits ciblés dans la structure, à savoir à la surface du papier pour la position Top et au milieu de l'épaisseur pour la position Middle. De plus, les profils de porosité, obtenus par traitement d'image, révèlent la présence de trois zones dans la structure du papier 100% TMP : une zone à porosité constante qui correspond à la porosité interne du papier (dite « bulk ») et deux zones à gradient important de porosité qui présentent les couches superficielles du papier. Lorsque la MNFC est ajoutée au papier, une nouvelle zone apparaît sur le profil de porosité, de porosité inférieure à celle de la TMP pure. En fonction de la position de la couche de MNFC, cette zone à porosité réduite apparaît, soit au début du bulk pour la position Top, soit au milieu du bulk pour la position Middle. Ces résultats confirment la création des structures souhaitées. Plus encore, les profils de porosité révèlent que la porosité interne des couches supérieures de TMP est inférieure à celle des couches inférieures lorsque la MNFC est ajoutée en position Middle. Cette différence de porosité provient de la rétention importante des fines de TMP dans la structure des couches supérieures.

Comme montré par l'intrusion au mercure, les valeurs de la surface spécifique, calculées à partir des images 3D, augmentent avec l'addition de MNFC. L'analyse de l'isotropie couche par couche dans le sens de l'épaisseur, montre que les couches de TMP sont très anisotropes alors que les couches de MNFC tendent à être isotropes.

L'étude de l'impact de tous ces changements de structure sur les propriétés barrières du papier révèle que l'ajout de 2 g.m^{-2} MNFC réduit la perméabilité à l'air de 39 et 84% pour la L-MNFC et la H-MNFC, respectivement. Cette réduction atteint 76% et 98% lorsque le grammage de la couche est augmenté à 6 g.m^{-2} . La même tendance est observée sur les valeurs de la perméabilité aux liquides. La différence de réduction entre la L-MNFC et la H-MNFC provient de la plus grande surface spécifique de la H-MNFC et d'une capacité à former un réseau moins poreux comparé à la L-MNFC. À cause d'un caractère hydrophile, la MNFC a peu d'effet sur les valeurs du taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR). En effet, les papiers structurés par la L-MNFC montrent des valeurs similaires au papier 100% TMP. Seuls les papiers structurés par la H-MNFC présentent une réduction du WVTR sans atteindre des valeurs qui puissent être considérées comme barrières.

D'un point de vue des propriétés mécaniques, la structuration en z par la MNFC a peu d'effet sur l'indice de traction en sens machine. Seuls les papiers structurés par 6 g.m^{-2} en position Middle montre une amélioration de 10 et 13% pour la L-MNFC et la H-MNFC, respectivement. Cependant, l'addition de 2 g.m^{-2} de MNFC en position middle augmente significativement l'indice de traction en sens travers, soit de 39 et 54% avec l'ajout de 6 g.m^{-2} de L-MNFC et H-MNFC, respectivement. La même tendance est observée sur les valeurs du module d'élasticité.

L'étude de la comparaison des structures et des propriétés des papiers contenant de la L-MNFC par l'ajout en masse et par structuration montre que la meilleure réduction du volume des pores est obtenue par addition dans la masse alors que la meilleure surface spécifique est obtenue par la structuration en z en position Middle. À pourcentage égal de L-MNFC, la structuration en position Middle donne des papiers avec la plus faible perméabilité à l'air ($2,56 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$). L'indice de traction en sens machine des papiers structurés en position Middle est similaire à celui des papiers obtenus par l'ajout dans la masse alors que l'indice de traction en sens travers des papiers structurés en position Middle est nettement supérieur de celui des papiers obtenus par l'ajout dans la masse.

L'étude de l'optimisation de la structure et des propriétés des papiers structurés par la MNFC révèle que 1 à 2% de CMC est suffisant pour accroître la surface spécifique du

papier; ce qui en améliore les propriétés barrières. L'effet de la CMC sur les propriétés mécaniques des papiers structurés reste tout de même limité. Seuls les papiers structurés par la L-MNFC montrent une faible amélioration de l'indice de traction et du module d'élasticité.

En conclusion, il est intéressant de noter que les résultats de nos travaux ont été confirmés à l'échelle pilote en utilisant l'HydraSizer™ sur la machine à papier pilote d'Innofibre. Ces résultats ne font cependant pas partie de nos travaux. Des pourcentages d'amélioration des propriétés barrières et mécaniques similaires à ceux trouvés dans cette étude ont été relevés sur les papiers structurés à l'échelle pilote. Nos travaux ont par ailleurs permis d'explicitier ces résultats en vue d'une amélioration pour une future production commerciale.

Il serait utile de poursuivre notre étude par une étude de la physico-chimie du papier, notamment après des traitements chimiques tels que la Chromatogénie qui est une technique qui vise à greffer des chaînes d'acide gras sur les groupements hydroxyle de la cellulose. Le papier ainsi traité deviendrait totalement hydrophobe et aurait alors aussi d'excellentes propriétés barrière à l'eau : ce que ne permet pas l'utilisation de la MNFC.

Dans la perspective d'obtenir des emballages bio-sourcés qui permettent la conservation des aliments de toute contamination bactérienne, il serait utile d'explorer une éventuelle incorporation des agents actifs (phage ou autre...) dans la structure de la couche de MNFC.

Bibliographie

1. Ministère des forêts de la faune et des parcs du Québec. *Chiffres-clés du Québec forestier*. 2015 [cited 2016 2016-05-10]; Available from: <http://mffp.gouv.qc.ca/les-forets/statistiques/>.
2. Ressources naturelles Canada. *Aperçu de l'industrie forestière du Canada*. 2016 2016-01-19 [cited 2016 2016-05-07]; Available from: <http://www.rncan.gc.ca/forets/industrie/aperçu/13312>.
3. Ressources naturelles Canada. *Demande en Produits forestiers* 2016 2016-07-22 [cited 2016 2016-08-08]; Available from: <http://www.rncan.gc.ca/forets/industrie/demandes/13318>.
4. Conseil de l'industrie forestière du Québec. *Statistiques*. 2012 [cited 2016; Available from: www.cifq.com/documents/file/Statistiques/16660-depliant-statistiques-fr-f-hr.pdf.
5. Ressources naturelles Canada. *Indicateur : production*. 2016 2016-09-26 [cited 2016; Available from: <http://www.rncan.gc.ca/forets/rapport/economie/16411>.
6. Ministère des forêts de la faune et des parcs du Québec. *Ressources et industries forestières portrait statistique*. 2015; Edition 2015:[Available from: <http://mffp.gouv.qc.ca/les-forets/statistiques/>.
7. Ministère des Finances. *Pâtes et papiers : Pour une industrie moderne et compétitive*. 2000 [cited 2013; Available from: http://www.finances.gouv.qc.ca/documents/Autres/fr/pates_papiers.pdf.
8. Maxime Bergeron. *Pâtes et papiers: le pire reste à venir*. 2009 01/08/2009 [cited 2013 20/02/2013]; Available from: <http://affaires.lapresse.ca/economie/fabrication/200907/31/01-888920-pates-et-papiers-le-pire-reste-a-venir.php>.
9. Québec Info. *L'industrie forestière, les pâtes et papiers, et les scieries*. 2009 2009-10-22 [cited 2012; Available from: <http://www.ameriquebec.net/actualites/2009/10/22-lindustrie-forestiere-les-pates-et-papiers-et-les-scieries.qc>.
10. ArboNano. *Welcome to ArboNano*. 2010; Available from: <http://www.arboranano.ca/>.
11. Consulting KSH. *Quebec Newsprint Exports*. 2015 [cited 2015 2015-10-20]; Available from: <http://www.ksh.ca/2015PDF/05112015eng.pdf>.
12. KSH consulting. *évaluation de la demande de papier journal dans le monde*. 2012 2012-02-07 [cited 2012 2012-11-12]; Available from: <http://www.ksh.ca/fr/news>.

13. Transparency Market Research. *Global Paper Packaging Materials Market: Ban on Lightweight Plastic Bags to Propel Market at 4.4% CAGR 2013-2019*. 2016 2016-03-03 [cited 2016 2016-12-18]; Available from: <http://www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/paper-packaging-material.htm>.
14. KSH Consulting, *L'industrie forestière dans le monde, en Amérique du Nord et au Québec: Incidences et opportunités*, in *Symposium forestier*. 2011: La tuque.
15. Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation, *Guide de l'emballage alimentaire*.
16. Cros Stéphane, *Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2007. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3160).
17. Alfred D. French, Noëlie R. Bertoniere, R. Malcolm Brown, Henri Chanzy, Derek Gray, Kazuyuki Hattori, and Wolfgang Glasser, *Cellulose*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, I. John Wiley & Sons, Editor. 2004, John Wiley & Sons, Inc.
18. Youssef Habibi, Lucian A Lucia, and Orlando J Rojas, *Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications*. Chemical reviews, 2010. **110**(6): p. 3479-3500.
19. H. P. S. Abdul Khalil, Y. Davoudpour, M. N. Islam, A. Mustapha, K. Sudesh, R. Dungani, and M. Jawaid, *Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review*. Carbohydrate Polymers, 2014. **99**: p. 649-665.
20. Irene Nehls, Wolfgang Wagenknecht, Burkart Philipp, and Dorothea Stscherbina, *Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by high resolution¹³ C-NMR spectroscopy*. Progress in polymer science, 1994. **19**(1): p. 29-78.
21. Laghi. I. *cellulose strand*. 2007; Available from: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose_strand.jpg.
22. I. Siró and D. Plackett, *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review*. Cellulose, 2010. **17**(3): p. 459-494.
23. Taiz L and Zeiger E., *Plant physiology*, in *5th ed. Sinauer Associates, Sunderland, MA*. 2010.
24. BG Ranby and Ed Ribb, *The microstructure of cellulose*. Experientia, 1950. **6**(1): p. 12.

25. ALBIN F Turbak, FRED W Snyder, and KAREN R Sandberg. *Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential*. in *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*; (United States). 1983. ITT Rayonier Inc., Shelton, WA.
26. Sebastian Anthony. *Nanocellulose: A cheap, conductive, stronger-than-Kevlar wonder material made from wood pulp*. 2012 23-08-2012 [cited 2012; Available from: <http://www.extremetech.com/extreme/134910-nanocellulose-a-cheap-conductive-stronger-than-kevlar-wonder-material-made-from-wood-pulp>.
27. Tsuguyuki Saito, Masahiro Yanagisawa, and Akira Isogai, *TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: SEC-MALLS analysis of water-soluble and-insoluble fractions in the oxidized products*. Cellulose, 2005. **12**(3): p. 305-315.
28. Tsuguyuki Saito, Satoshi Kimura, Yoshiharu Nishiyama, and Akira Isogai, *Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose*. Biomacromolecules, 2007. **8**(8): p. 2485-2491.
29. S Iwamoto, AN Nakagaito, H Yano, and M Nogi, *Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers*. Applied Physics A, 2005. **81**(6): p. 1109-1112.
30. K. L. Spence, R. A. Venditti, Y. Habibi, O. J. Rojas, and J. J. Pawlak, *The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties*. Bioresource Technology, 2010. **101**(15): p. 5961-5968.
31. Sabrine Alila, Iskander Besbes, Manuel Rei Vilar, Pere Mutjé, and Sami Boufi, *Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study*. Industrial Crops and Products, 2013. **41**: p. 250-259.
32. Ayse Alemdar and Mohini Sain, *Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls*. Bioresource technology, 2008. **99**(6): p. 1664-1671.
33. Alain Dufresne, Jean-Yves Cavaille, and Michel R Vignon, *Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils*. Journal of applied polymer science, 1997. **64**(6): p. 1185-1194.
34. Alain Dufresne, Danièle Dupeyre, and Michel R Vignon, *Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **76**(14): p. 2080-2092.
35. Deepanjan Bhattacharya, Louis T Germinario, and William T Winter, *Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibers obtained from bagasse*. Carbohydrate Polymers, 2008. **73**(3): p. 371-377.

36. E. A. Hassan, M. L. Hassan, and K. Oksman, *Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse*. Wood and Fiber Science, 2011. **43**(1): p. 76-82.
37. Juan I Morán, Vera A Alvarez, Viviana P Cyras, and Analía Vázquez, *Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers*. Cellulose, 2008. **15**(1): p. 149-159.
38. A. N. Nakagaito and H. Yano, *Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure*. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2005. **80**(1): p. 155-159.
39. M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala, and T. Lindström, *Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels*. Biomacromolecules, 2007. **8**(6): p. 1934-1941.
40. P. Stenstad, M. Andresen, B. S. Tanem, and P. Stenius, *Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose*. Cellulose, 2008. **15**(1): p. 35-45.
41. A. N. Nakagaito and H. Yano, *The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2004. **78**(4): p. 547-552.
42. M. Henriksson, G. Henriksson, L. A. Berglund, and T. Lindström, *An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers*. European Polymer Journal, 2007. **43**(8): p. 3434-3441.
43. R ABOUTAYEB. *Technologie des laits de consommation : lait pasteurisé, stérilisé et U.H.T.* Science et techniques des aliments 2011 [cited 2013 04/03]; Available from: <http://www.azaquar.com/doc/technologie-des-laits-de-consommation-lait-pasteurise%C3%A9-st%C3%A9rilis%C3%A9-et-uhf>.
44. N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, *Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*. Carbohydrate Polymers, 2012. **90**(2): p. 735-764.
45. Gilberto Siqueira, Julien Bras, and Alain Dufresne, *Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications*. Polymers, 2010. **2**(4): p. 728-765.
46. Tanja Zimmermann, Evelyn Pöhler, and Thomas Geiger, *Cellulose fibrils for polymer reinforcement*. Advanced engineering materials, 2004. **6**(9): p. 754-761.

47. Mohamed E Malainine, Mostafa Mahrouz, and Alain Dufresne, *Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from Opuntia ficus-indica parenchyma cell*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(10): p. 1520-1526.
48. S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, and H. Yano, *Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2007. **89**(2): p. 461-466.
49. Kojiro Uetani and Hiroyuki Yano, *Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender*. Biomacromolecules, 2010. **12**(2): p. 348-353.
50. Sinke H. Osong, Sven Norgren, and Per Engstrand, *Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review*. Cellulose, 2015. **23**(1): p. 93-123.
51. VS Karande, AK Bharimalla, GB Hadge, ST Mhaske, and N Vigneshwaran, *Nanofibrillation of cotton fibers by disc refiner and its characterization*. Fibers and Polymers, 2011. **12**(3): p. 399-404.
52. Arvind Kumar, S. P. Singh, and A. K. Singh, *Comparative study of cellulose nanofiber blending effect on properties of paper made from bleached bagasse, hardwood and softwood pulps*. Cellulose, 2016. **23**(4): p. 2663-2675.
53. A. Alemdar and M. Sain, *Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls*. Bioresour Technol, 2008. **99**(6): p. 1664-71.
54. A Bhatnagar and M Sain, *Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2005. **24**(12): p. 1259-1268.
55. Bei Wang and Mohini Sain, *Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(11): p. 2521-2527.
56. Qingzheng Cheng, Siqun Wang, and Timothy G Rials, *Poly (vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(2): p. 218-224.
57. Peng Chen, Haipeng Yu, Yixing Liu, Wenshuai Chen, Xiaoqing Wang, and Mi Ouyang, *Concentration effects on the isolation and dynamic rheological behavior of cellulose nanofibers via ultrasonic processing*. Cellulose, 2013. **20**(1): p. 149-157.

58. Siqun Wang and Qingzheng Cheng, *A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization*. Journal of applied polymer science, 2009. **113**(2): p. 1270-1275.
59. Ø Eriksen, K. Syverud, and Ø Gregersen, *The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2008. **23**(3): p. 299-304.
60. Mikael Ankerfors and Tom Lindström. *On the manufacture and use of nanocellulose*. in *9th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites*. 2007.
61. Bei Wang, Mohini Sain, and Kristiina Oksman, *Study of Structural Morphology of Hemp Fiber from the Micro to the Nanoscale*. Applied Composite Materials, 2007. **14**(2): p. 89-103.
62. Kentaro Abe, *Nanofibrillation of dried pulp in NaOH solutions using bead milling*. Cellulose, 2016. **23**(2): p. 1257-1261.
63. Tsuguyuki Saito, Yoshiharu Nishiyama, Jean-Luc Putaux, Michel Vignon, and Akira Isogai, *Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose*. Biomacromolecules, 2006. **7**(6): p. 1687-1691.
64. Tsuguyuki Saito and Akira Isogai, *Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **289**(1): p. 219-225.
65. Hayaka Fukuzumi, Tsuguyuki Saito, and Akira Isogai, *Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties*. Carbohydrate Polymers, 2013. **93**(1): p. 172-177.
66. Shree Prakash Mishra, Anne-Sophie Manent, Bruno Chabot, and Claude Daneault, *Production of nanocellulose from native cellulose - various options utilizing ultrasound*. BioResources, 2011. **7**(1): p. 0422-0436.
67. Aurélie Rattaz, Shree Prakash Mishra, Bruno Chabot, and Claude Daneault, *Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation*. Cellulose, 2011. **18**(3): p. 585-593.
68. C. Aulin, S. Ahok, P. Josefsson, T. Nishino, Y. Hirose, M. Österberg, and L. Wågberg, *Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures - Their surface properties and interaction with water*. Langmuir, 2009. **25**(13): p. 7675-7685.
69. T. Taipale, M. Österberg, A. Nykänen, J. Ruokolainen, and J. Laine, *Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength*. Cellulose, 2010. **17**(5): p. 1005-1020.

70. Patrick AC Gane, Joachim Schoelkopf, Daniel Gantenbein, and Michel Schenker, *Process for the production of nano-fibrillar cellulose gels*. 2010, Google Patents.
71. My Ahmed Said Azizi Samir, Fannie Alloin, and Alain Dufresne, *Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field*. *Biomacromolecules*, 2005. **6**(2): p. 612-626.
72. Jun Araki, Masahisa Wada, Shigenori Kuga, and Takeshi Okano, *Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998. **142**(1): p. 75-82.
73. Maren Roman and William T. Winter, *Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose*. *Biomacromolecules*, 2004. **5**(5): p. 1671-1677.
74. F.W. Herrick, R.L. Casebier, J.K. Hamilton, and K.R. Sandberg, *Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility*. 1983. Medium: X; Size: Pages: 797-813.
75. Gilberto Siqueira, Julien Bras, and Alain Dufresne, *Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites*. *Biomacromolecules*, 2008. **10**(2): p. 425-432.
76. Marco Iotti, Øyvind Weiby Gregersen, Størker Moe, and Marianne Lenes, *Rheological studies of microfibrillar cellulose water dispersions*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011. **19**(1): p. 137-145.
77. Christian Aulin, Mikael Gällstedt, and Tom Lindström, *Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings*. *Cellulose*, 2010. **17**(3): p. 559-574.
78. Shuji Fujisawa, Yusuke Okita, Hayaka Fukuzumi, Tsuguyuki Saito, and Akira Isogai, *Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups*. *Carbohydrate Polymers*, 2011. **84**(1): p. 579-583.
79. Petri Myllytie, Susanna Holappa, Jouni Paltakari, and Janne Laine, *Effect of polymers on aggregation of cellulose fibrils and its implication on strength development in wet paper web*. *Nord Pulp Pap Res J*, 2009. **24**(2): p. 125-134.
80. Xiaoman Xu, *Study of the relationship between the dispersion of micro-nano-fibrillated cellulose (MNFC) and their ability in curtain coating*. 2014, université du Québec à trois rivières.
81. S. J. Eichhorn, A. Dufresne, M. Aranguren, N. E. Marcovich, J. R. Capadona, S. J. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman, S. Renneckar, W. Gindl, S. Veigel, J. Keckes, H. Yano, K. Abe, M. Nogi, A. N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A. S. Benight, A. Bismarck, L. A. Berglund, and T. Peijs, *Review:*

current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. Journal of Materials Science, 2009. **45**(1): p. 1-33.

82. S. Kamel, *Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review.* Express Polymer Letters, 2007. **1**(9): p. 546-575.
83. Tanja Zimmermann, Evelyn Pöhler, and Patrick Schwaller, *Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites.* Advanced engineering materials, 2005. **7**(12): p. 1156-1161.
84. Christian Aulin, German Salazar-Alvarez, and Tom Lindström, *High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose–nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability.* Nanoscale, 2012. **4**(20): p. 6622-6628.
85. V. Kumar, R. Bollström, A. Yang, Q. Chen, G. Chen, P. Salminen, D. Bousfield, and M. Toivakka, *Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films.* Cellulose, 2014.
86. Marielle Henriksson, Lars A Berglund, Per Isaksson, Tom Lindström, and Takashi Nishino, *Cellulose nanopaper structures of high toughness.* Biomacromolecules, 2008. **9**(6): p. 1579-1585.
87. M. Henriksson and L. A. Berglund, *Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde.* Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(4): p. 2817-2824.
88. Kristin Syverud and Per Stenius, *Strength and barrier properties of MFC films.* Cellulose, 2008. **16**(1): p. 75-85.
89. Takashi Taniguchi and Keizo Okamura, *New films produced from microfibrillated natural fibres.* Polymer International, 1998. **47**(3): p. 291-294.
90. Dieter Klemm, Friederike Kramer, Sebastian Moritz, Tom Lindström, Mikael Ankerfors, Derek Gray, and Annie Dorris, *Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials.* Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(24): p. 5438-5466.
91. L Berglund. *New concepts in natural fiber composites.* in *Proceedings of the 27th Risø International Symposium on Materials Science: Polymer Composite Materials for Wind Power Turbines.* 2006.
92. Johannes Leitner, Barbara Hinterstoisser, Marnik Wastyn, Jozef Keckes, and Wolfgang Gindl, *Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites.* Cellulose, 2007. **14**(5): p. 419-425.

93. Yan Qing, Ronald Sabo, J. Y. Zhu, Umesh Agarwal, Zhiyong Cai, and Yiqiang Wu, *A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches*. Carbohydrate Polymers, 2013. **97**(1): p. 226-234.
94. Hossein Yousefi, Mehdi Faezipour, Sahab Hedjazi, Mohammad Mazhari Mousavi, Yoshio Azusa, and Amir Hossein Heidari, *Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw*. Industrial Crops and Products, 2013. **43**: p. 732-737.
95. DM Bruce, RN Hobson, JW Farrent, and DG Hepworth, *High-performance composites from low-cost plant primary cell walls*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(11): p. 1486-1493.
96. A. J. Svagan, M. A. S. Azizi Samir, and L. A. Berglund, *Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness*. Biomacromolecules, 2007. **8**(8): p. 2556-2563.
97. Shinichiro Iwamoto, Kentaro Abe, and Hiroyuki Yano, *The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics*. Biomacromolecules, 2008. **9**(3): p. 1022-1026.
98. A. N. Nakagaito and H. Yano, *The effect of fiber content on the mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on microfibrillated cellulose*. Cellulose, 2008. **15**(4): p. 555-559.
99. Antonio Norio Nakagaito and Hiroyuki Yano, *Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers*. Cellulose, 2008. **15**(2): p. 323-331.
100. Hayaka Fukuzumi, Tsuguyuki Saito, Tadahisa Iwata, Yoshiaki Kumamoto, and Akira Isogai, *Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation*. Biomacromolecules, 2008. **10**(1): p. 162-165.
101. Tsuguyuki Saito, Masayuki Hirota, Naoyuki Tamura, Satoshi Kimura, Hayaka Fukuzumi, Laurent Heux, and Akira Isogai, *Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions*. Biomacromolecules, 2009. **10**(7): p. 1992-1996.
102. Sofie Nygård, *Nanocellulose in pigment coatings: Aspects of barrier properties and printability in offset*. 2011, Linköping University.
103. Kelley L Spence, Richard A Venditti, Orlando J Rojas, Youssef Habibi, and Joel J Pawlak, *The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications*. Cellulose, 2010. **17**(4): p. 835-848.

104. Sabrina Belbekhouche, Julien Bras, Gilberto Siqueira, Corinne Chappey, Laurent Lebrun, Bertine Khelifi, Stéphane Marais, and Alain Dufresne, *Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films*. Carbohydrate Polymers, 2011. **83**(4): p. 1740-1748.
105. M. Minelli, M. G. Baschetti, F. Doghieri, M. Ankerfors, T. Lindström, I. Siró, and D. Plackett, *Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films*. Journal of Membrane Science, 2010. **358**(1-2): p. 67-75.
106. G. Rodionova, M. Lenes, Ø Eriksen, and Ø Gregersen, *Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: Improvement of barrier properties for packaging applications*. Cellulose, 2011. **18**(1): p. 127-134.
107. G. Rodionova, S. Roudot, Ø Eriksen, F. Männle, and Ø Gregersen, *The formation and characterization of sustainable layered films incorporating microfibrillated cellulose (mfc)*. BioResources, 2012. **7**(3): p. 3690-3700.
108. Kelley L Spence, Richard A Venditti, Orlando J Rojas, Joel J Pawlak, and Martin A Hubbe, *Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films*. BioResources, 2011. **6**(4): p. 4370-4388.
109. Christian Aulin, Julia Netrval, Lars Wågberg, and Tom Lindström, *Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity*. Soft Matter, 2010. **6**(14): p. 3298-3305.
110. I. Siró, D. Plackett, M. Hedenqvist, M. Ankerfors, and T. Lindström, *Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: The effect of multiple homogenization steps on key properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**(5): p. 2652-2660.
111. MASA Samir, Fannie Alloin, Michel Paillet, and Alain Dufresne, *Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites*. Macromolecules, 2004. **37**(11): p. 4313-4316.
112. H. Sehaqui, M. Salajkova, Q. Zhou, and L. A. Berglund. *Biomimetic aerogels from microfibrillated cellulose and xyloglucan*. 2009.
113. Vipul S Chauhan and Swapan K Chakrabarti, *Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products*. Cellulose Chemistry and Technology, 2012. **46**(5): p. 389.
114. Raphael Bardet and Julien Bras, *Cellulose nanofibers and their use in paper industry*, in *HANDBOOK OF GREEN MATERIALS: 1 Bionanomaterials: separation processes, characterization and properties*. 2014. p. 207-232.
115. Elias Retulainen, Kaarina Nieminen, and Ilkka Nurminen, *Enhancing strength properties of kraft and CTMP fibre networks*. Appita, 1993. **46**(1): p. 33-38.

116. Tero Taipale, *Interactions of microfibrillated cellulose and cellulosic fines with cationic polyelectrolytes*. 2010, AALTO UNIVERSITY.
117. Ario Madani, Harri Kiiskinen, James A Olson, and D Mark Martinez, *Fractionation of microfibrillated cellulose and its effects on tensile index and elongation of paper*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2011. **26**(3): p. 306.
118. Mohammad L. Hassan, Julien Bras, Evelyne Mauret, Shaimaa M. Fadel, Enas A. Hassan, and Nahla A. El-Wakil, *Palm rachis microfibrillated cellulose and oxidized-microfibrillated cellulose for improving paper sheets properties of unbeaten softwood and bagasse pulps*. Industrial Crops and Products, 2015. **64**: p. 9-15.
119. Houssine Sehaqui, Maël Allais, Qi Zhou, and Lars A. Berglund, *Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(3): p. 382-387.
120. Houssine Sehaqui, Qi Zhou, and Lars A Berglund, *Nanofibrillated cellulose for enhancement of strength in high-density paper structures*. Nord Pulp Pap Res J, 2013. **28**(2): p. 182.
121. E. Afra, H. Yousefi, M. M. Hadilam, and T. Nishino, *Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps*. Carbohydrate Polymers, 2013. **97**(2): p. 725-730.
122. Elyas Afra, Hossein Yousefi, and Sahba Aliniya Lakani, *Properties of Chemi-Mechanical Pulp Filled with Nanofibrillated and Microcrystalline Cellulose*. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2014. **8**(5): p. 489-494.
123. I. González, S. Boufi, M. A. Pèlach, M. Alcalà, F. Vilaseca, and P. Mutjé, *Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps*. BioResources, 2012. **7**(4): p. 5167-5180.
124. R Guimond, B Chabot, KN Law, and C Daneault, *The use of cellulose nanofibres in papermaking*. Journal of Pulp and Paper Science, 2010. **36**(1-2): p. 55-61.
125. I. González, M. Alcalà, G. Chinga-Carrasco, F. Vilaseca, S. Boufi, and P. Mutjé, *From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties*. Cellulose, 2014. **21**(4): p. 2599-2609.
126. Abeer M. Adel, Ahmed A. El-Gendy, Mohamed A. Diab, Ragab E. Abou-Zeid, Waleed K. El-Zawawy, and Alain Dufresne, *Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application*. Industrial Crops and Products, 2016.
127. Abeer M. Adel, Essam O. Ahmed, Maha M. Ibrahim, Waleed K. El-Zawawy, and Alain Dufresne, *Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part II:*

Strategic evaluation and market analysis for MFCE30. Industrial Crops and Products, 2016.

128. Martin A Hubbe and John A Heitmann, *Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture*. BioResources, 2007. **2**(3): p. 500-533.
129. S. Ahola, M. Österberg, and J. Laine, *Cellulose nanofibrils - Adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive*. Cellulose, 2008. **15**(2): p. 303-314.
130. P. Rezayati Charani, M. Dehghani-Firouzabadi, E. Afra, Å. Blademo, A. Naderi, and T. Lindström, *Production of microfibrillated cellulose from unbleached kraft pulp of Kenaf and Scotch Pine and its effect on the properties of hardwood kraft: microfibrillated cellulose paper*. Cellulose, 2013. **20**(5): p. 2559-2567.
131. Seyed Rahman Djafari Petroudy, Kristin Syverud, Gary Chinga-Carrasco, Ali Ghasemian, and Hossein Resalati, *Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper*. Carbohydrate Polymers, 2014. **99**: p. 311-318.
132. Seyed Rahman Djafari Petroudy, Parizad Sheikhi, and Peyman Ghobadifar, *Sugarcane Bagasse Paper Reinforced by Cellulose Nanofiber (CNF) and Bleached Softwood Kraft (BSWK) Pulp*. Journal of Polymers and the Environment, 2016: p. 1-11.
133. C. Hii, Ø W. Gregersen, G. Chinga-Carrasco, and Ø Eriksen, *The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2012. **27**(2): p. 388-396.
134. Karim Missoum, Florian Martoia, Mohamed Naceur Belgacem, and Julien Bras, *Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials*. Industrial Crops and Products, 2013. **48**: p. 98-105.
135. Mozhddeh Mashkour, Elyas Afra, Hossein Resalati, and Mahdi Mashkour, *Moderate surface acetylation of nanofibrillated cellulose for the improvement of paper strength and barrier properties*. RSC Advances, 2015. **5**(74): p. 60179-60187.
136. Nathalie Lavoine, Isabelle Desloges, Bertine Khelifi, and Julien Bras, *Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper*. Journal of Materials Science, 2014: p. 1-15.
137. Nathalie Lavoine, Julien Bras, and Isabelle Desloges, *Mechanical and barrier properties of cardboard and 3D packaging coated with microfibrillated cellulose*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(8).

138. Davide Beneventi, Didier Chaussy, Denis Curtil, Lorenzo Zolin, Claudio Gerbaldi, and Nerino Penazzi, *Highly Porous Paper Loading with Microfibrillated Cellulose by Spray Coating on Wet Substrates*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(27): p. 10982-10989.
139. Eva-Lena Hult, Marco Iotti, and Marianne Lenes, *Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac*. Cellulose, 2010. **17**(3): p. 575-586.
140. Céline Guézennec, Florence Girard, and Alain Dufresne. *Coating of PVOH/NFC blend to develop a barrier packaging board: from lab to pilot scale*. in *SUNPAP Final Conference, Milan, Italia*. 2012.
141. Andong Liu, Andreas Walther, Olli Ikkala, Lyuba Belova, and Lars A Berglund, *Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions*. Biomacromolecules, 2011. **12**(3): p. 633-641.
142. Andong Liu and Lars A Berglund, *Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers—improvements due to chitosan addition*. Carbohydrate polymers, 2012. **87**(1): p. 53-60.
143. Nader Jalili and Karthik Laxminarayana, *A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences*. Mechatronics, 2004. **14**(8): p. 907-945.
144. Atsushi Yamamoto, Atsushi Watanabe, Harushige Tsubakino, and Shinji Fukumoto. *AFM observations of microstructures of deposited magnesium on magnesium alloys*. in *Materials Science Forum*. 2000. Trans Tech Publ.
145. QF Wei and XQ Wang, *AFM characterisation of technical fibres*. Journal of industrial textiles, 2004. **34**(1): p. 51-60.
146. Elson Montibon, *Modification of Paper into Conductive Substrate for Electronic Functions: Deposition, Characterization and Demonstration*. 2011.
147. Gary Chinga-Carrasco and Kristin Syverud, *Computer-assisted quantification of the multi-scale structure of films made of nanofibrillated cellulose*. Journal of Nanoparticle Research, 2009. **12**(3): p. 841-851.
148. K. Syverud, K. Xhanari, G. Chinga-Carrasco, Y. Yu, and P. Stenius, *Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy*. Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(2): p. 773-782.
149. S. Rolland du Roscoat, J. F. Bloch, and X. Thibault, *Synchrotron radiation microtomography applied to investigation of paper*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(10A): p. A78-A84.

150. Xavier Thibault, Jean-Francis Bloch, and Elodie Boller, *Felt structure characterised by synchrotron microtomography*. Appita journal, 2002. **55**(2): p. 145-148.
151. Jean-Francis Bloch and S Rolland du Roscoat. *Three-dimensional structural analysis*. in *14th fundamental research symposium, Oxford*. 2009.
152. S. Rolland du Roscoat, J. F. Bloch, and P. Caulet, *A method to quantify the 3D microstructure of fibrous materials containing mineral fillers using X-ray microtomography: application to paper materials*. Journal of Materials Science, 2012. **47**(18): p. 6517-6521.
153. S. Rolland du Roscoat, M. Decain, X. Thibault, C. Geindreau, and J. F. Bloch, *Estimation of microstructural properties from synchrotron X-ray microtomography and determination of the REV in paper materials*. Acta Materialia, 2007. **55**(8): p. 2841-2850.
154. Sabine Rolland du Roscoat, Maxime Decain, Christian Geindreau, Xavier Thibault, and Jean-Francis Bloch, *Microstructural analysis of paper using synchrotron X-ray microtomography: numerical estimation of the permeability and effective thermal conductivity*. Appita Journal, 2008. **61**(4): p. 286.
155. Robert W Johnson, Lloyd Abrams, Richard B Maynard, and Trude J Amick, *Use of mercury porosimetry to characterize pore structure and model end-use properties of coated papers-Part I: Optical and strength properties*. Tappi journal, 1999. **82**(1): p. 239-251.
156. Michael Plötze and Peter Niemz, *Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry*. European Journal of Wood and Wood Products, 2011. **69**(4): p. 649-657.
157. G Peter Matthews, Cathy J Ridgway, and Michael C Spearing, *Void space modeling of mercury intrusion hysteresis in sandstone, paper coating, and other porous media*. Journal of colloid and interface science, 1995. **171**(1): p. 8-27.
158. Jean-François Daïan. *Porométrie au mercure Le modèle XDQ*. 2007 [cited 2012; Available from: www.lthe.fr/LTHE/IMG/pdf/Le-Modele-XDQ.pdf].
159. Hitomi Hamada, Jacqueline Beckvermit, and Douglas W Bousfield. *Nanofibrillated cellulose with fine clay as a coating agent to improve print quality*. in *Paper conference and Trade Show*. 2010.
160. Gary Chinga-Carrasco and Kristin Syverud, *On the structure and oxygen transmission rate of biodegradable cellulose nanobarriers*. Nanoscale research letters, 2012. **7**(1): p. 1-6.

161. M. Schenker, J. Shoelkopf, P.J. Mangin, and P. Gane, *Pigmented Micro-Nanofibrillated Cellulose (MNFC) as packaging composite material : a first assessment*, in *PaperCon 2015*. 2015, Tappi: Atlanta, USA.
162. Cathy J Ridgway and Patrick AC Gane, *Bulk density measurement and coating porosity calculation for coated paper samples*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2003. **18**(1): p. 24-31.
163. Daniel Matte, *Precoat's influence on topcoat's physical properties and printability*. 2012, Université du Québec à Trois Rivières.
164. Cathy J Ridgway and Patrick AC Gane, *A new method for measuring the liquid permeability of coated and uncoated papers and boards*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2003. **18**(4): p. 377-381.
165. Katarina Dimic-Misic, Cathy Ridgway, Thaddeus Maloney, Jouni Paltakari, and Patrick Gane, *Influence on Pore Structure of Micro/Nanofibrillar Cellulose in Pigmented Coating Formulations*. Transport in Porous Media, 2014. **103**(2): p. 155-179.
166. Janne Laine, T Lindstrom, G Glad Nordmark, and Gunnel Risinger, *Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2002. **17**(1): p. 50-56.
167. Minna Blomstedt, Eero Kontturi, and Tapani Vuorinen, *Optimising CMC sorption in order to improve tensile stiffness of hardwood pulp sheets*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2007. **22**(3): p. 336.