

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIERES

**LES RETARDATEURS DE FLAMMES UTILISÉS DANS LA FABRICATION DES PRODUITS
PAPETIERS : ÉTUDE COMPARATIVE DES TECHNOLOGIES EXISTANTES ET DES FIBRES
MODIFIÉES PAR PHOSPHORYLATION**

**RAPPORT PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA**

MAITRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

**PAR
QUENTIN BARCELO**

MARS 2021

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.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUE (M.SC.A.)

Direction de recherche :

François Brouillette

Prénom et nom

directeur de recherche

Rachida Zerrouki

Prénom et nom

codirecteur de recherche

Jury d'évaluation

Éric Loranger

Membre du jury

Phuong Nguyen-Tri

Membre du jury

Avant-propos

Ce mémoire a pour but de valider ma maîtrise en science et génie des matériaux lignocellulosiques que j'ai effectuée en double diplomation avec l'Université de Limoges en France. J'ai effectué mes recherches au sein des locaux de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) à l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I2E3). Cette maîtrise se faisait en collaboration avec un partenaire industriel, Kruger, qui a dû se retirer en cours de route en raison des perturbations causées par la COVID-19. Le partenaire nous a fourni les technologies déjà existantes en matière de retardateurs de flammes ainsi que le support, à savoir de la pâte dite OCC « Old Corrugated Cardboard » pour Vieux Cartons Ondulés.

Remerciements

Premièrement je tiens à remercier M. François Brouillette et Mme Rachida Zerrouki qui ont été respectivement mes directeurs et co-directeurs de recherche lors de ma maîtrise et qui m'ont permis de pouvoir effectuer cette maîtrise en double diplomation. Ils m'ont accueilli dans leur laboratoire respectif à Trois-Rivières et à Limoges et m'ont apporté tout ce dont j'avais besoin pour accomplir ce projet.

Merci aux personnes que j'ai pu côtoyer à l'UQTR et à l'Université de Limoges, je pense notamment à : Romain, Yoann, Cédric, Fred, Carla, Éric, Hamid, Lhabib, Sabrine et bien d'autres! Merci pour vos idées, vos conseils et les moments passés avec vous.

Un énorme remerciement à ma famille, ma mère, mon père et mon frère en particulier, qui ont su m'aider et me soutenir dans ce projet de séjour d'études au Canada. Malgré la distance ils m'ont apporté énormément de soutien tout au long de mon parcours.

Je tiens également à remercier les personnes de l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I2E3) qui m'ont permis d'effectuer diverses analyses ou m'ont aidé lors de mes manipulations : Céline Leduc, Isabelle Boulan, David Myja et Agnès Lejeune.

Pour finir, je tiens également à remercier le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada qui a permis de financer mon projet de maîtrise et sans lequel je n'aurai pas pu réaliser mes travaux.

Mars 2021

Résumé

Ce projet de recherche portant sur les retardateurs de flammes utilisés dans la fabrication des produits papetiers a pour but plus spécifique de faire une étude comparative des technologies existantes et des fibres modifiées par phosphorylation. Pour ce projet, l'objet d'étude sera du carton recyclé, appelé OCC. Afin d'avoir un moyen de comparaison nous avons préparé des feuilles d'OCC, dans lesquels nous avons incorporé les différents additifs étudiés afin de les comparer. Ainsi nous avons commencé par étudier séparément les additifs, puis les additifs incorporés aux fibres et pour finir les fibres phosphorylées. Les additifs commerciaux nous ont été proposés en tant que technologies existantes. Une revue de la littérature sur ces additifs nous a permis d'en apprendre plus sur le fonctionnement de la plupart d'entre eux. Par la suite, nous avons procédé à diverses expériences afin de déterminer le fonctionnement et l'efficacité de ces technologies existantes. Parmi les produits utilisés, certains se sont retrouvés particulièrement inefficaces en tant que retardateurs de flammes, mais d'autres ont montré une efficacité importante au test de flamme. La comparaison des différentes propriétés des feuilles contenant des additifs a permis d'ajouter un élément de comparaison intéressant pour les additifs notamment avec les propriétés physiques des feuilles qui peuvent grandement changer selon l'additif utilisé. Également, une revue de la littérature des fibres modifiées par phosphorylation a été effectuée afin de bien comprendre le fonctionnement de ce retardateur de flamme d'un autre genre. Les différentes expériences effectuées ont montré l'efficacité des fibres phosphorylées en tant que retardateurs de flammes, mais ont également montré certaines pertes de propriétés physiques. La comparaison des fibres phosphorylées à ces additifs permet de mieux déterminer l'application optimale de ses fibres modifiées par phosphorylation en tant que retardateurs de flammes.

Mots Clés

Cartons, Phosphorylation, Fibres recyclées, Additifs Ignifuges, Retardateurs de flammes, Matériaux lignocellulosiques

Table des Matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	iv
Résumé.....	v
Mots Clés.....	v
Table des Matières.....	vi
Liste des Figures.....	ix
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des Équations.....	xii
Liste des Abréviations.....	xiii
Introduction.....	1
Chapitre 1 - Revue de la littérature.....	2
1.1 Les fibres lignocellulosiques.....	2
1.1.1 La cellulose.....	2
1.1.2 Les hémicelluloses.....	4
1.1.3 La lignine.....	4
1.2 Les cartons.....	5
1.3 Additifs ignifuges.....	6
1.3.1 Historique des retardateurs de flammes.....	6
1.3.2 Mécanisme d'inflammation.....	7
1.3.3 Fonctionnement des retardateurs de flammes.....	8
1.3.4 Additifs de type neutre (A-B).....	9
1.3.5 Additifs de type réactif.....	11
1.4 Phosphorylation.....	12
1.4.1 Les premières phosphorylations.....	12
1.4.2 Phosphorylation avec des esters de phosphate.....	13

Chapitre 2 - Matériels et Méthodes	15
2.1 Matériels	15
2.2 Méthode de préparation des feuilles	18
2.2.1 Phosphorylation des fibres.....	18
2.2.2 Fabrication des feuilles	19
2.3 Application des additifs	21
2.3.1 Application des additifs RF par imprégnation.....	21
2.3.2 Application des additifs RF dans la masse	22
2.4 Caractérisation des feuilles	23
2.4.1 Propriétés optiques.....	23
2.4.2 Propriétés physiques	24
2.4.3 Analyse de la répartition de longueurs des fibres	26
2.4.4 Taux de cendres	27
2.4.5 Test d'inflammabilité.....	28
2.4.6 Taux de phosphore.....	29
2.4.7 Spectroscopie infrarouge	32
2.4.8 Microscopie Électronique à Balayage couplée par Énergie Dispersive de Rayons X.....	34
2.4.9 Analyse thermogravimétrique	35
Chapitre 3 - Résultats.....	36
3.1 Caractérisation des fibres phosphorylées.....	36
3.1.1 Aspect visuel.....	36
3.1.2 Taux de phosphore.....	37
3.1.3 Répartition de longueur des fibres.....	37
3.1.4 Microscopie électronique à balayage et rayons X à dispersion énergétique	38
3.1.5 Taux de cendres	42
3.1.6 Spectroscopie infrarouge des fibres.....	42
3.1.7 Test d'inflammabilité.....	44
3.2 Caractérisation des additifs	46
3.2.1 Analyse thermogravimétrique	46
3.2.2 Taux de cendres	47

3.3	Choix de la méthode d'incorporation	48
3.3.1	Neoret FRL1181	48
3.3.2	Acide borique.....	49
3.3.3	Hydral Brite 100	51
3.3.4	Haltex 304.....	52
3.3.5	Hycar NH3069.....	52
3.4	Tests d'inflammabilité	53
3.4.1	Neoret FRL1181	53
3.4.2	Acide borique.....	54
3.4.3	Hydral Brite 100	55
3.4.4	Haltex 304.....	56
3.4.5	Hycar NH3069.....	57
3.5	Propriétés optiques des feuilles traitées	58
3.6	Propriétés physiques des feuilles traitées.....	60
Chapitre 4 - Conclusions.....		65
Bibliographie.....		67

Liste des Figures

Figure 1.1 : Origine de la cellulose dans une plante	3
Figure 1.2 : Représentation des liaisons inter et intra moléculaires de la cellulose.....	3
Figure 1.3 : Exemple de sucres des hémicelluloses du bois	4
Figure 1.4 : Structure de différents monolignols	4
Figure 1.5 : Vieux carton ondulé.....	5
Figure 1.6 : Mécanisme du feu.....	8
Figure 1.7 : Réaction de la décomposition thermique de l'ATH.....	10
Figure 1.8 : Réactions de décomposition thermique de l'acide borique.....	11
Figure 1.9 : Réaction de la décomposition thermique des fibres phosphorylées	12
Figure 1.10 : Réaction de phosphorylation avec un ester de phosphate	14
Figure 2.1 : Formette anglaise.....	20
Figure 2.2 : Feuille d'OCC fabriquée selon la norme Tappi T205	21
Figure 2.3 : Schéma de la formette modifiée	22
Figure 2.4 : Division des feuilles pour les tests physiques	24
Figure 2.5 : Appareil ProTear	25
Figure 2.6 : Appareil TMI series 400 tester	25
Figure 2.7 : Appareil Instron 4201	26
Figure 2.8 : Appareil L&W Fiber Tester	27
Figure 2.9 : Digestion des fibres	29
Figure 2.10 : Réaction de complexation du molybdate d'ammonium et des ions phosphates	30
Figure 2.11 : Courbe d'étalonnage de la concentration en phosphate (mg/l) en fonction de l'absorbance à 715 nm	31
Figure 2.12 : Exemple d'image MEB couplée à l'EDX de fibres OCC.....	34
Figure 3.1 : Pâte OCC non modifiée (à gauche) et pâte OCC phosphorylée (à droite).....	36
Figure 3.2 : Répartition de longueur des fibres.....	38
Figure 3.3 : Image MEB de pâte OCC non modifiée.....	39
Figure 3.4 : Image EDX de fibres OCC non modifiées	39
Figure 3.5 : Spectre EDX de la Figure 3.4.....	40
Figure 3.6 : Image MEB de fibres OCC phosphorylée.....	41

Figure 3.7 : Spectre EDX de la Figure 3.6.....	41
Figure 3.8 : Spectre infrarouge des fibres OCC.....	44
Figure 3.9 : Spectre infrarouge des fibres OCC phosphorylées.....	44
Figure 3.10 : Feuille d'OCC non modifiée en flammes.....	45
Figure 3.11 : Feuille de fibres phosphorylées avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation.....	45
Figure 3.12 : Analyse thermogravimétrique des additifs commerciaux et taux de cendres.....	47
Figure 3.13 : Taux de cendres des feuilles produites avec le Neoret par imprégnation et rétention.....	49
Figure 3.14 : Taux de cendres pour l'acide borique par imprégnation et par rétention.....	50
Figure 3.15 : Taux de cendres Hydral Brite par rétention.....	51
Figure 3.16 : Taux de cendres Haltex par rétention.....	52
Figure 3.17 : Feuille d'OCC imprégnée avec du Neoret dilué par deux : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation.....	54
Figure 3.18 : Feuille d'OCC imprégnée avec de l'acide borique à 47 g/L : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation.....	55
Figure 3.19 : Feuille d'OCC avec 40g d'Hydral Brite par rétention : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation.....	56
Figure 3.20 : Feuille d'OCC avec 4g d'Haltex par rétention : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation.....	57
Figure 3.21 : Feuille d'OCC avec 27,6g d'Hycar par rétention : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation.....	58
Figure 3.22 : Mesure de la blancheur (%) des feuilles.....	59
Figure 3.23 : Mesure des coordonnées L*a*b* (%).....	60
Figure 3.24 : Mesure de l'indice de déchirure.....	61
Figure 3.25 : Mesure de l'indice d'éclatement.....	61
Figure 3.26 : Mesure de l'indice de rupture.....	62
Figure 3.27 : Mesure de la TEA.....	62
Figure 3.28 : Mesure du grammage (g/m ²).....	64

Liste des Tableaux

Tableau 2-1 : Liste des additifs ignifuges et agent de rétention utilisé.....	16
Tableau 2-2 : Liste des produits chimiques utilisés pour la réaction de phosphorylation.....	16
Tableau 2-3 : Liste des produits chimiques utilisés pour le dosage du phosphore	17
Tableau 2-4 : Liste des réactifs chimiques généraux	17
Tableau 2-5 : Bandes caractéristiques de fibres.....	33
Tableau 2-6 : Bandes caractéristiques de fibres phosphorylée	33
Tableau 3-1 : Bandes des fibres OCC	43

Liste des Équations

Équation 1.1 $A + B \rightarrow C$	8
Équation 1.2 $A + B \rightarrow A - B$	9
Équation 2.1 $\text{Cendres}(\%) = \left(\frac{m_f - m_c}{m_i - m_f} \right) \times 100$	28
Équation 2.2 $m_f = V_f \times \frac{m_d}{V_d}$	31
Équation 2.3 $m_p = C \times V_c \times \frac{M_p}{M_{\text{H}_2\text{PO}_4}}$	32
Équation 2.4 $P(\%) = \frac{m_p}{m_f} \times 100$	32

Liste des Abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique
ATH	Oxyde d'aluminium hydraté
DDJ	Appareil de drainage dynamique (Dynamic Drainage Jar)
EDX	Rayons X à dispersion énergétique
FQA	Analyse de la qualité des fibres (Fiber Quality Analysis)
LOI	Indice limite d'oxygène (Limiting Oxygen Index)
OCC	Vieux carton ondulé (Old Corrugated Cardboard/Container)
HBCDD	Hexabromocyclododécane
MEB	Microscopie électronique à balayage
PBDE	Polybromodiphényléthers
RF	Retardateur de flamme
RPM	Rotation par minute
TBBPA	Tétrabromobisphénol A
TEA	Absorption de l'énergie de rupture par traction (Tensile Energy Absorption)

Introduction

Le recyclage du papier et des cartons est un domaine en développement croissant. En raison de la demande grandissante pour les cartons d'emballage, pour l'envoi de colis par exemple, il est important de trouver des voies de valorisation pour ces fibres. La crise sanitaire du COVID-19 devrait également participer à l'accroissement de ce phénomène avec l'augmentation des commandes en ligne et donc de l'utilisation de cartons pour leur livraison. Les cartons ondulés peuvent être recyclés. Ils sont ensuite souvent appelés selon l'expression anglaise « Old Corrugated Cardboard » (OCC). La pâte OCC ainsi obtenue peut ensuite être utilisée pour faire des cartons industriels. Ces cartons industriels doivent résister à différents paramètres selon leur utilisation. Pour une application en tant que carton destinés à l'industrie de la construction, l'augmentation de la résistance au feu était recherchée par notre partenaire industriel. Pour améliorer cette propriété, des industriels ont l'habitude d'ajouter au sein de leur pâte OCC des additifs retardateurs de flammes pour améliorer les caractéristiques du produit fini.

L'équipe de recherche du Prof. François Brouillette étudie depuis plusieurs années la réaction de phosphorylation des fibres. C'est une réaction chimique qui permet de greffer un groupement phosphate sur des fibres naturelles, leur apportant des propriétés retardatrices de flammes. C'est dans ce cadre que se situe mon projet de recherche. Il vise à établir une comparaison entre les technologies déjà existantes, à savoir les additifs commerciaux utilisés dans des industries et que notre partenaire voudrait utiliser pour de nouveaux produits, avec la nouvelle technologie des fibres phosphorylées avec une formulation à base d'ester de phosphate. Afin d'établir cette comparaison plusieurs essais devront être effectuées, notamment sur les mécanismes des différents additifs commerciaux utilisés, sur le fonctionnement des fibres phosphorylées, sur les méthodes d'ajouts des additifs au sein de la pâte OCC ou encore sur l'efficacité des retardateurs de flammes ajoutés. Pour cela, des recherches bibliographiques ont été effectuées et des stratégies de manipulations ont été mises en place. Ce rapport présente la revue de la littérature sur le sujet, le matériel et les méthodes qui ont été utilisées afin de mener à bien ce projet et les différents résultats obtenus lors des manipulations.

Chapitre 1 - Revue de la littérature

1.1 Les fibres lignocellulosiques

Le choix des fibres lignocellulosiques comme support pour la fabrication de carton est basé sur l'abondance de celles-ci, ainsi que la présence de groupements hydroxyles qui facilitent leur modification chimique. Les fibres lignocellulosiques sont le constituant principal de la paroi cellulaire des plantes, elles sont principalement extraites des arbres comme les feuillus et les résineux, mais également de plantes comme le chanvre et le lin. Ces fibres sont constituées de trois éléments majeurs : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

1.1.1 La cellulose

La cellulose est un polymère naturel produit en grande quantité par les plantes, on la trouve dans les parois cellulaires végétales et elle est organisée sous forme de microfibrilles comme présentées sur la Figure 1.1. Elle est le polymère biosourcé le plus abondant sur Terre, renouvelable, biodégradable, biocompatible et neutre en dioxyde de carbone (CO₂) ce qui permet de l'utiliser dans plusieurs domaines. La proportion en cellulose dépend de la nature des fibres. La pâte de bois d'épinette, par exemple, est composée de 40 à 50% de cellulose [1,2,3].

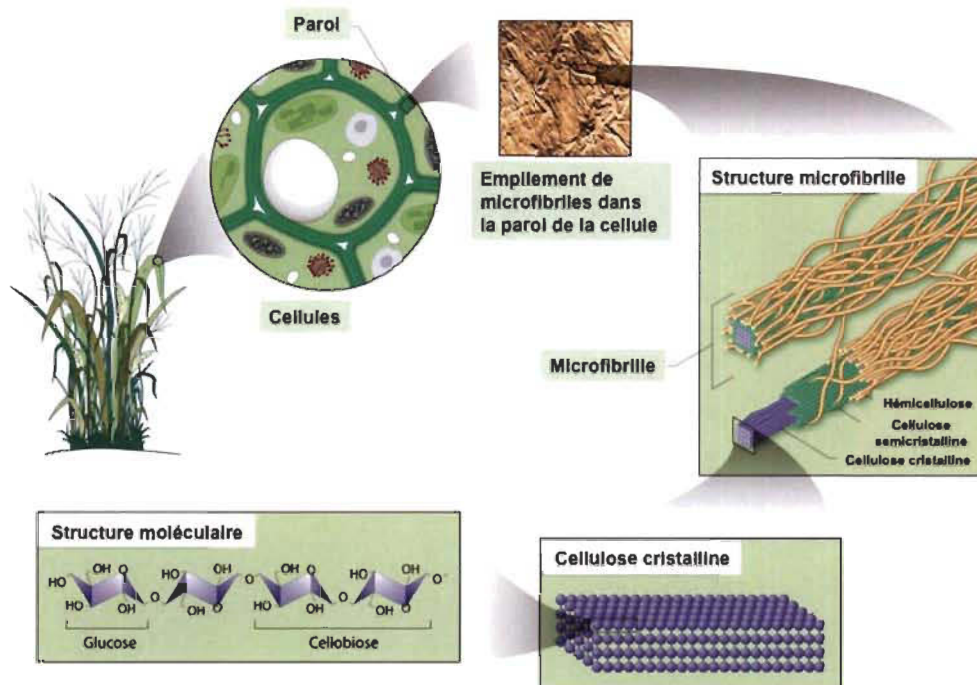


Figure 1.1 : Origine de la cellulose dans une plante

Plus précisément, la cellulose est un homopolymère linéaire constitué uniquement d'unités D-glucopyranose reliées par des liaisons β -1,4. Les nombreux groupements hydroxyles sont responsables du comportement physico-chimique de la cellulose. Ils sont capables de former deux types de liaisons hydrogène : des liaisons intramoléculaires entre deux fonctions hydroxyles adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose et des liaisons intermoléculaires entre des fonctions hydroxyles de deux chaînes adjacentes, comme présenté sur la Figure 1.2. Ces interactions rendent la cellulose très stable, insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants classiques ce qui complique la plupart des réactions [3].

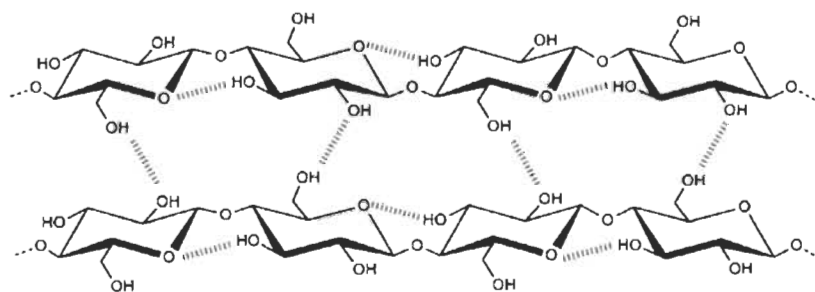


Figure 1.2 : Représentation des liaisons inter et intra moléculaires de la cellulose

1.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéro-polysaccharides ramifiés composés d'un enchainement d'hexoses, de pentoses et d'acides uroniques. Les hémicelluloses ont une structure tridimensionnelle, une faible résistance mécanique et sont solubles dans l'eau ce qui permet de les extraire de la paroi cellulaire par des solutions alcalines ou en utilisant de l'eau chaude. Les hémicelluloses présentées sur la Figure 1.3 sont par exemple utilisées dans l'industrie comme additifs alimentaires, dans les cosmétiques et pour l'élaboration de plastiques [4].

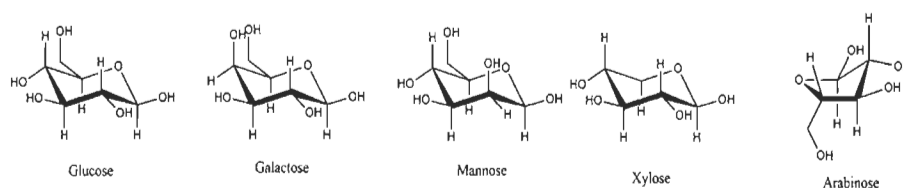


Figure 1.3 : Exemple de sucres des hémicelluloses du bois

1.1.3 La lignine

La lignine se trouve principalement dans les parois secondaires des cellules végétales. Sa structure est complexe et n'a pas encore été prouvée à l'heure actuelle. Elle serait la résultante de la polymérisation de différents monolignols, qui peuvent varier selon l'essence de l'arbre, et dont les plus connus sont présents sur la Figure 1.4. La fonction principale de la lignine est d'apporter aux fibres une rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition.

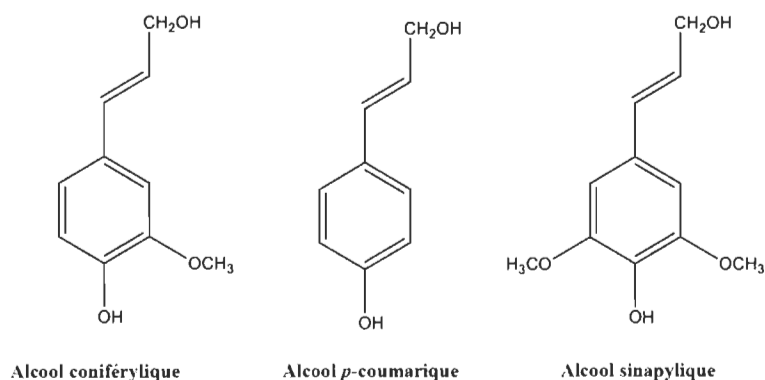


Figure 1.4 : Structure de différents monolignols

L'étude des différentes voies de valorisations des matériaux lignocellulosiques a fait l'objet de nombreux travaux [5,6,7,8]. L'un de ces matériaux les plus anciens et les plus utilisés est le papier, ainsi que le carton, qui constituent de bons supports pour des réactions chimiques. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux cartons, sous la forme d'OCC, qui nous a été fournis par notre partenaire industriel.

1.2 Les cartons

Les cartons ondulés se reconnaissent facilement par leur structure multicouche comportant une couche intermédiaire ondulée entre les feuilles de papier, voir Figure 1.5. Le carton est essentiellement un matériau destiné à l'emballage de nombreux produits différents, et son recyclage est un enjeu important.



Figure 1.5 : Vieux carton ondulé

D'après l'American Forest and Paper Association [9] et «Corrugated Packaging Alliance» [10], le taux de recyclage du papier et carton à usage domestique et d'exportation ne cesse d'augmenter depuis les années 1990. Cette augmentation du taux de recyclage permet d'avoir une diminution de la quantité de carton allant dans les décharges et n'étant pas réutilisé. Une conséquence à ce recyclage est la réduction des émissions de méthane, un gaz à effet de serre, grâce à l'utilisation d'une partie de l'OCC comme carburant à la place de combustibles fossiles. Le recyclage de l'OCC permet également de réduire la consommation d'énergie et d'eau, la production de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques : le soufre réduit total, les produits chimiques organiques volatils et les polluants atmosphériques dangereux identifiés par

l'Environmental Protection Agency (EPA, États-Unis). Évidemment, ce recyclage permet une économie en matière première : le bois. Pour faire une tonne de carton vierge, il faut trois tonnes d'arbres [9].

Pour pouvoir utiliser du vieux carton ondulé, ou OCC, il doit être maintenu sec et propre, puis pour le recycler il faut retirer les matériaux autres que le papier comme le papier bulle, les sacs plastiques ou encore les mousses de polystyrène. Le procédé de recyclage des cartons ondulés est assez simple, il faut d'abord ouvrir les boîtes de carton et les aplatir puis éliminer les contaminants, ensuite la compression du matériau permet une manipulation, un transport et un stockage plus facile. Ensuite il est transformé dans les usines pour devenir différents papiers recyclés : carton recyclé, cannelures centrales des boîtes en carton ondulé ou encore carton kraft non blanchi [11].

La pâte OCC obtenue, qui permet par la suite de former les cartons recyclés, peut être utilisée pour l'élaboration de produits finis à valeur ajoutée. Par exemple, en fabriquant des cartons ayant des caractéristiques techniques différentes telles que la résistance au feu, qui permettrait de mieux correspondre aux normes incendies dans des entrepôts de stockage, par exemple. Pour cela, il suffit d'ajouter des additifs à propriétés retardateurs de flammes à la pâte OCC afin de pouvoir fabriquer par la suite des cartons recyclés avec une meilleure résistance au feu. Les additifs ignifuges peuvent se trouver sous plusieurs formes. Ils peuvent être inorganiques et ainsi être sous forme de poudre minérale à ajouter directement dans la pâte. Ils peuvent être aussi sous la forme de liquide organique qui réagira avec la pâte pour la rendre ignifuge. Chaque type d'additifs selon sa composition et son addition à la pâte apportera une protection ignifuge qui agira différemment. Par la suite nous présenterons les divers mécanismes d'actions qui apportent ces propriétés retardatrices de flammes à notre pâte OCC.

1.3 Additifs ignifuges

1.3.1 Historique des retardateurs de flammes

Les premiers retardateurs de flammes (RF) datent de l'époque Romaine (360 av J.C.). Afin de protéger les tours de siège des incendies, les Romains les badigeonnaient de

vinaigre. Au XVII^{ème} siècle, de l'argile et du gypse commencent à être utilisés comme RF sur des toiles de décor de théâtre. C'est au XVIII^{ème} siècle que le premier brevet a été déposé en Angleterre pour des RF à base d'alun, de borax et de vitriol. Gay-Lussac proposa ensuite au XIX^{ème} siècle d'utiliser du phosphate d'ammonium, du chlorure d'ammonium et du borax pour ignifuger des textiles [12].

Pendant les années 1970, il y a eu l'apparition de nouveaux matériaux, tels que les plastiques, qui ont remplacé le métal et le bois dans la fabrication d'objets du quotidien. Ces objets en plastique s'enflamment beaucoup plus rapidement et facilement, il a donc été nécessaire de développer de nouveaux RF afin de réduire les risques d'incendie et d'améliorer la sécurité de l'utilisation de ces matériaux.

Dans les années 1980, les RF utilisés pour protéger les objets en plastique étaient principalement des composés halogénés utilisés en tant qu'additifs [13], comme les polybromodiphényléthers (PBDE) qui était utilisé dans les tissus, matelas et plastiques et le tétrabromobisphénol A (TBBPA), qui était utilisé dans les cartes de circuits imprimés et les coques de téléviseurs. L'hexabromocyclododécane (HBCDD) quant à lui était utilisé principalement comme isolant thermique dans l'industrie du bâtiment. Il a été par la suite montré que ces composés avaient des impacts négatifs sur la santé et l'environnement. Lors d'incendie ces RF produisent des gaz hautement toxiques et des fumées opaques. L'exposition à cette molécule halogénée peut également provoquer divers problèmes de santé : cancers, perturbation de l'homéostasie thyroïdienne (PBDE), effets neurotoxiques (HBCDD) et toxiques pour les organismes aquatiques (TBBPA) [13].

1.3.2 Mécanisme d'inflammation

Une inflammation se déclenche lorsque trois éléments sont réunis : un apport de chaleur, une quantité suffisante d'oxygène et un combustible, voir Figure 1.6 [14].

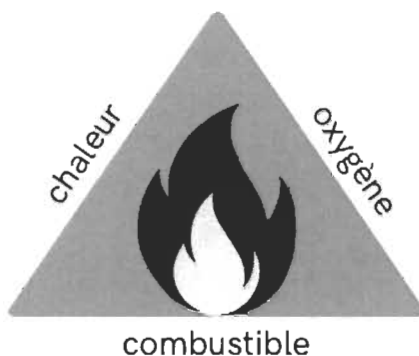


Figure 1.6 : Mécanisme du feu

Le mécanisme d'inflammation est le même pour tous les types de polymères. Il concerne donc aussi le papier. Lorsqu'une chaîne macromoléculaire (combustible) va être approchée par une flamme, ou va subir un choc thermique (chaleur), elle va se dégrader. Cette dégradation va se faire grâce à l'oxygène qui entoure le matériau, ce qui va entraîner l'inflammation. Il va y avoir également la formation de radicaux $H\bullet$ et $OH\bullet$ qui sont très réactifs lors de la combustion [15].

Pour améliorer le caractère ignifuge d'un polymère, des RF sont utilisés. Les RF sont des agents ignifugeants de diverses origines qui vont retarder les vitesses de combustion des matériaux. Leur utilisation est commune aux différents grands secteurs industriels tels que le textile, le plastique et les pâtes et papiers.

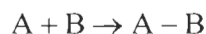
1.3.3 Fonctionnement des retardateurs de flammes

Les RF peuvent être classées suivant leurs modes de réaction avec le substrat, ici le carton [15]. On distingue tout d'abord les retardateurs réactifs que l'on va faire réagir avec la pâte à carton. Ils vont modifier la structure ou les fonctions de la molécule. Si l'on fait réagir un réactif A et un réactif B, on obtiendra un produit C :



Viennent ensuite les retardateurs neutres où il n'y a pas de réaction directe avec la pâte à carton. Ils seront juste incorporés dans la pâte en fin de procédé sans modifier la structure moléculaire de celle-ci selon :

Équation 1.2



Sous l'action de la combustion, les RF auront un comportement différent. Certains interviendront par voie physique alors que d'autres ralentiront la combustion par des réactions chimiques [15].

Un additif agissant par voie physique peut agir de plusieurs manières. Il peut former un revêtement réfléchissant ou non conducteur lors de la combustion, ce qui va diminuer le transfert de chaleur de la source chaude vers le matériau et diminuer la vitesse de dégradation du polymère en limitant l'émission de gaz combustibles. Il peut également agir par décomposition endothermique, c'est-à-dire en libérant des gaz inertes tels que de l'eau, du dioxyde de carbone ou de l'ammoniac qui vont diluer la phase gazeuse. La flamme sera alors arrêtée, car la température de la flamme est diminuée plus rapidement qu'il n'y a de chaleur dégagée. Il se produit donc un refroidissement puis une extinction de cette flamme.

Les additifs agissant par voie chimique vont quant à eux être efficaces suite à l'adsorption des radicaux actifs HO• par des oxydes métalliques qui vont les transformer en HOO• qui sont des radicaux beaucoup moins réactifs.

1.3.4 Additifs de type neutre (A-B)

Pour cette étude, différents types d'additifs ont été choisis par notre partenaire industriel. Deux additifs à base d'hydroxyde d'aluminium et deux additifs à base d'acide borique seront présentés.

1.3.4.1 L'hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium, aussi appelé oxyde d'aluminium hydraté (ATH) de formule chimique $\text{Al}(\text{OH})_3$, est un retardateur neutre d'origine minérale. Il est l'additif le plus utilisé de sa catégorie, car il est le moins onéreux [15]. Il est facile à incorporer dans les plastiques, mais son utilisation dans les pâtes à cartons est plus compliquée car il nécessite l'utilisation d'agents de rétention. Il se décompose entre 80 et 200°C en suivant le processus présenté à la Figure 1.7. Cette réaction est endothermique, c'est-à-dire qu'elle

va consommer de la chaleur et ainsi abaisser la température du matériau et retarder sa combustion. Aussi, la libération de molécules d'eau sous forme gazeuse lors de la combustion va aussi retarder la combustion en empêchant l'approvisionnement en oxygène. Lors de sa dégradation, l'ATH va également former de l'alumine (Al_2O_3) qui va agir comme un revêtement protecteur à la surface du polymère, ce qui va le protéger en limitant les échanges avec l'extérieur.



Figure 1.7 : Réaction de la décomposition thermique de l'ATH

1.3.4.2 L'acide borique

L'acide borique (H_3BO_3 ou $\text{B}(\text{OH})_3$) est également un composé minéral, mais que l'on peut retrouver sous la forme d'ion tétrahydroxyborate ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) dans l'eau. Il s'agit d'un additif neutre avec une action physique qui va dégager des molécules d'eau lors de sa combustion suivant les réactions décrites sur la Figure 1.8. De plus, lors de sa décomposition, l'acide métaborique, l'acide tétraborique et l'anhydride borique qui ont été formés vont réagir pour former un revêtement vitreux qui va protéger le matériau de la chaleur.

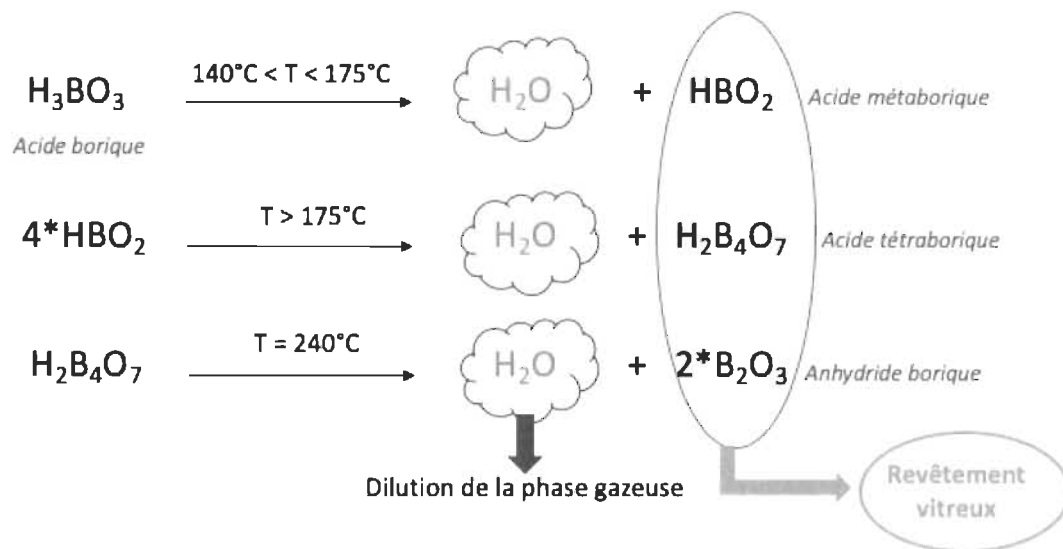


Figure 1.8 : Réactions de décomposition thermique de l'acide borique

1.3.4.3 Hycar NH3069

Concernant l'additif commercial polymérique Hycar NH3069, très peu d'information a pu être trouvée à son sujet. Son mode de fonctionnement n'a, quant à lui, pas pu être trouvé dans la littérature. Les différentes analyses que nous effectuerons sur cet additif pourront peut-être apporter de plus grandes indications sur son fonctionnement en tant que retardateur de flamme. On supposera donc qu'il s'agit d'un additif de type neutre et non d'un additif réactif.

1.3.5 Additifs de type réactif

Les fibres phosphorylées font partie des additifs de type réactif, il s'agit de la réaction d'un composé étant source de phosphore avec la cellulose contenue dans les fibres du papier ou du carton. Il s'agit d'un additif réactif avec, comme pour les précédents composés étudiés, un mécanisme d'action physique (Figure 1.9). Sous l'action de la chaleur, il va y avoir libération d'ammoniac qui va diluer la phase gazeuse et limiter le contact entre le substrat et l'oxygène. Il va y avoir également la formation d'un revêtement protecteur appelé « char » [16]. Cette protection serait produite par déphosphorylation due

à une déshydratation et une désaturation du cycle glucopyranose de la cellulose et par la formation d'un dérivé d'acide phosphorique qui créerait une couche de charbon protectrice protégeant la fibre de l'oxygène de l'air qui pourrait servir de comburant.



Figure 1.9 : Réaction de la décomposition thermique des fibres phosphorylées

Nous nous intéresserons maintenant plus en profondeur aux fibres phosphorylées, ainsi qu'à la réaction de phosphorylation.

1.4 Phosphorylation

1.4.1 Les premières phosphorylations

Les premières réactions de phosphorylation de la cellulose utilisant l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou ses dérivés sous forme de sels (NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ...) en présence d'urée ont été réalisées par une chercheuse du laboratoire « Joseph Bancroft and Sons Company », Florence M. Ford entre 1942 et 1943. Plusieurs projets ont été développés en collaboration avec différents corps de l'armée américaine dans le but de rendre les tenues des soldats résistantes au feu [17].

Ces travaux, sur la phosphorylation de la cellulose, ont été poursuivis durant les années 1950 [18,19], toujours pour apporter des propriétés ignifuges ou retardateurs de flammes aux vêtements. Les différents travaux effectués jusqu'alors, sur la phosphorylation de la cellulose, ont été rassemblés en 1956 par A. C. Nuessle et coll. [20] afin de proposer un mode opératoire. Il consiste à immerger de la cellulose dans de l'eau contenant 40% d'urée et 20% de phosphate de diammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), de chauffer 10 minutes à 150°C , puis de laver à l'eau pour enlever les matières qui n'ont pas réagi et de laisser sécher. Ils obtiennent ainsi une cellulose ayant des propriétés ignifuges, mais ils n'arrivent pas à

trouver de mécanisme expliquant cette propriété. Plusieurs propositions de mécanismes réactionnels ont été faites, comme la formation d'un complexe où le groupement phosphate serait lié à la cellulose avec un groupement ammonium (NH_4^+), comme vu précédemment sur la Figure 1.9.

Ces travaux de A. C. Nuessle et coll. ont donné lieu à plusieurs recherches et avancées qui ont permis d'améliorer la compréhension de la réaction de phosphorylation. Les agents de phosphorylation les plus employés sont désormais l'acide phosphorique (H_3PO_4), le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) et le trichlorure de phosphore (POCl_3). L'urée est introduite afin d'augmenter l'efficacité de la réaction et de potentiellement diminuer la dégradation des fibres [20].

Comme mentionné auparavant, la cellulose est difficilement soluble dans l'eau, il existe des produits chimiques permettant de la mettre en solution telle que le N-méthylmorpholine N-oxyde (NMMO) ou les liquides ioniques [21] mais ils ont été délaissés afin de demeurer dans des conditions de chimie responsable. Ainsi, la réaction se fait avec un système réactionnel hétérogène, dans un milieu aqueux.

Aujourd'hui, la phosphorylation des fibres peut se faire en industrie en utilisant les moyens décrits précédemment, c'est-à-dire en utilisant de l'acide phosphorique et de l'urée. Mais l'utilisation de ces fibres phosphorylées est limitée à certains domaines d'application, car les fibres se retrouvent dégradées par la forte acidité du milieu réactionnel.

1.4.2 Phosphorylation avec des esters de phosphate

Des chercheurs [22] ont étudié la réaction de phosphorylation en utilisant des esters de phosphate comme nouveaux agents de phosphorylation. La recherche de nouveaux agents de phosphorylation a pour but de remplacer l'acide phosphorique qui engendre l'acidité élevée du milieu et la dégradation des fibres. L'ester de phosphate est synthétisé par réaction entre du pentoxyde de phosphore, un alcool à longue chaîne carbonée et de l'eau. L'ester de phosphate étant liquide, il agira comme solvant et agent pénétrant lors de la réaction. Ensuite, la phosphorylation est réalisée par mélange de l'ester de phosphate et

d'urée dans un four à vide dans lequel ont fait fondre le mélange puis l'on rajoute la fibre broyée, la réaction est visible ci-dessous, Figure 1.10.

L'utilisation de cet agent de phosphorylation permet de réduire considérablement la dégradation des fibres tout en gardant leur aspect et leur longueur [6]. Cette réaction permet également d'avoir la fibre phosphorylée sous forme ammonium, la synergie entre l'azote et le phosphore permettant d'obtenir une meilleure action de retardateur de flammes.

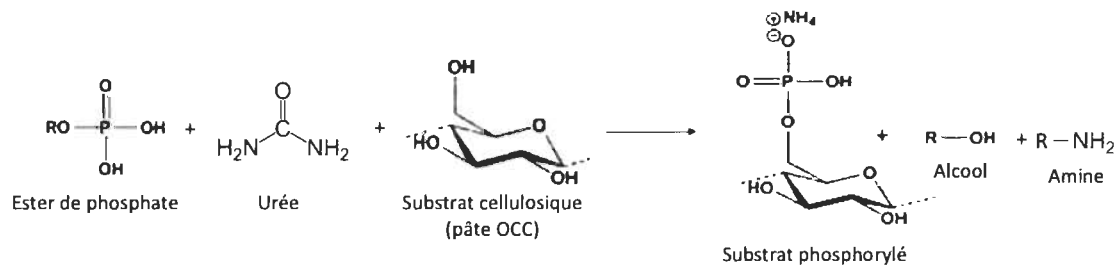


Figure 1.10 : Réaction de phosphorylation avec un ester de phosphate

L'objectif de ces travaux de recherche est d'établir une comparaison entre des additifs commerciaux ignifuges et la phosphorylation des fibres, le tout appliqué sur des fibres OCC. Cette revue de la littérature nous a permis de comprendre le fonctionnement de la phosphorylation et également celui de la plupart des additifs qui seront étudiés. La suite de nos recherches nous permettra de vérifier le comportement de ces additifs et également de découvrir le fonctionnement de certains, tel que l'Hycar. Par la suite nous comparerons l'efficacité de ces additifs à apporter des propriétés ignifuges aux fibres, que nous comparerons aux fibres d'OCC phosphorylées. La prochaine partie portera sur les matériels utilisés lors de cette recherche et sur les méthodes utilisées.

Chapitre 2 - Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous aborderons le matériel utilisé tels que les fibres, les additifs et les différents produits chimiques qui nous ont été nécessaires pour mener à bien nos recherches. Puis nous aborderons les méthodes employées, c'est-à-dire les différents instruments analytiques et les protocoles associés à leur utilisation, mais également les protocoles des différentes réactions que nous avons étudiés.

2.1 Matériels

Dans cette partie, nous décrivons sous forme de tableaux le matériel utilisé, c'est-à-dire le type de fibres, les additifs ignifuges et les agents de rétention (Tableau 2-1), les produits chimiques nécessaires aux réactions comme la phosphorylation (Tableau 2-2), mais également au dosage du phosphore (Tableau 2-3) et les réactifs d'usage général (Tableau 2-4).

Le Tableau 2-1 précise les noms des additifs que nous avons abordés précédemment dans la revue de la littérature. L'acide borique correspond au produit pur. L'Haltex 304 et l'Hydral Brite 100 sont tous deux des additifs à base d'ATH mais sous formes physiques différentes, respectivement solide et liquide. L'Hycar NH-3069 est un additif polymérique pour lequel nous n'avons pas trouvé de données même auprès du fournisseur. Le Neoret FRL 1811 est un composé à base d'acide borique tel que nous avons pu l'aborder dans la partie précédente. Finalement, le Percol3335 est un agent de rétention utilisé pour retenir dans les feuilles les additifs contenant des charges minérales.

La pâte OCC a été fournie par notre partenaire industriel : Kruger, elle provient de l'ancienne usine de Bromptonville. Elle nous a été fournie sous forme de pâte humide que nous avons fait sécher au laboratoire à 20°C pendant quelques jours pour mieux la conserver et éviter l'apparition de moisissures. La siccité de la pâte OCC a été mesurée et donne une valeur de 91% ce qui signifie que la pâte contient 9% d'humidité.

Tableau 2-1 : Liste des additifs ignifuges et agent de rétention utilisé

Produit	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Fournisseur	Grade / Pureté
Acide borique (additif)	H ₃ BO ₃	61,83	Etimaden	99,5%
Haltex 304 (additif)	Al(OH) ₃	78	Debro	>99%
Hycar NH-3069 (additif)	n.d.	n.d.	Lubrizol	n.d.
Hydral Brite 100 (additif)	Al(OH) ₃	78	Huber	99,5%
Neoret FRL 1811 (additif)	n.d.	n.d.	Intersac	n.d.
PERCOL 3335 (agent de rétention)	n.d.	faible	Ciba	n.d.

Tableau 2-2 : Liste des produits chimiques utilisés pour la réaction de phosphorylation

Produit	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Fournisseur
Urée	CH ₄ N ₂ O	60,06	n.d.
Octan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	130,23	Sigma-Aldrich
Pentoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	141,94	Sigma-Aldrich
Alcool dénaturé	mélange	n.d.	Fischer Chemicals

Tableau 2-3 : Liste des produits chimiques utilisés pour le dosage du phosphore

Produit	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Fournisseur
Acide sulfurique concentrée	H ₂ SO ₄	98,08	Anachemia
Solution de peroxyde d'hydrogène 30%	H ₂ O ₂	34,02	Fischerchemicals
Sulfite de sodium	Na ₂ SO ₃	126,04	Laboratoire MAT
Heptamolybdate d'ammonium tetrahydrate	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ *4H ₂ O	1235,86	Sigma-Aldrich

Tableau 2-4 : Liste des réactifs chimiques généraux

Produit	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Fournisseur
Acétone	C ₃ H ₆ O	58,08	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,00	Fischerchemicals
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	Sigma-Aldrich

2.2 Méthode de préparation des feuilles

2.2.1 Phosphorylation des fibres

Comme décrit précédemment à la section 1.4.2, la méthode de phosphorylation que nous utilisons nécessite de préparer un ester de phosphate avant de l'incorporer aux fibres. Plusieurs méthodes de phosphorylation existent, nous avons utilisé celle qui a été développée dans notre laboratoire [5] qui nous paraît être la meilleure méthode à utiliser pour notre cas pour obtenir un degré de phosphorylation intéressant pour obtenir de bonnes propriétés retardateurs de flammes.

2.2.1.1 Préparation de l'ester de phosphate

Dans un grand bécher, on incorpore un alcool aliphatique à longue chaîne, du 1-décanol. Puis on vient ajouter par petites portions du pentoxyde de phosphore (P_2O_5), la réaction entre ces composés est exothermique c'est-à-dire qu'elle va générer de la chaleur. L'ajout graduel du P_2O_5 permet de contrôler cette libération de chaleur, mais également de faciliter le mélange des deux composés. Par la suite il faut ajouter une légère quantité d'eau, augmenter l'agitation et mettre le mélange à chauffer à $70^\circ C$ pendant 6 heures. Le ratio molaire de la réaction entre les trois réactifs : l'alcool, le P_2O_5 et l'eau sont de 2 : 1 : 1. Après 6 heures, le mélange aura pris une couleur brunâtre et l'on ne verra plus de poudre de P_2O_5 dans le bécher. L'ester de phosphate est utilisé tel quels pour la phosphorylation, il n'est pas purifié.

2.2.1.2 Réaction de phosphorylation

La réaction de phosphorylation des fibres se fait dans un four hermétique à piégeage de gaz. Tout d'abord l'ester de phosphate préalablement synthétisé est mis en présence d'un excès d'urée dans un grand cristalliseur, le tout est placé dans le four à $150^\circ C$. La température a été choisie pour être supérieure à la température de dégradation de l'urée, à savoir $135^\circ C$. Le piégeage de gaz permet d'évacuer l'ammoniac libéré par l'urée lors de la réaction. Les composés sont ainsi laissés ensemble et sous agitation jusqu'à ce que l'urée soit bien fondue. Ensuite, une quantité d'OCC est broyée au moulin à café afin d'augmenter la surface spécifique des fibres, puis les fibres sont ajoutées au mélange

pendant 3h30. Il est nécessaire de surveiller la réaction, car il faut remuer le mélange environ toutes les 15 minutes afin d'éviter qu'il y ait formation de trop de mousses qui pourraient déborder du cristalliseur. Les réactifs utilisés sont insérés à un ratio molaire de 17 :3 :1 respectivement pour l'urée, l'ester de phosphate et les fibres OCC. Le ratio molaire de 1 pour la fibre OCC correspond à une unité cellulosique. Pour terminer la réaction, l'ajout d'eau chaude est nécessaire. Les fibres sont ensuite filtrées sur Buchner, l'emploi d'eau chaude permet de faciliter le lavage. Un lavage à l'aide d'un solvant organique comme l'alcool dénaturé permet d'éliminer les dernières traces de réactifs n'ayant pas réagi. Les fibres phosphorylées sont ensuite mises à sécher une nuit à 60°C.

2.2.2 Fabrication des feuilles

La fabrication de feuilles est nécessaire afin de pouvoir établir plusieurs comparaisons entre les différents additifs utilisés. Les feuilles sont fabriquées selon la norme TAPPI T205 [23], c'est-à-dire que les feuilles préparées auront un poids sec de 1,2g correspondant à un grammage de 60g/m². Cette norme prévoit la préparation de sept feuilles de 1,2g parmi lesquelles il faudra choisir cinq feuilles pour réaliser les tests physiques.

Il faut commencer par le trempage de la pâte, 18g de pâte OCC sèche est placé dans un litre d'eau déminéralisée pendant au moins une nuit. Ensuite, il faut désintégrer la pâte à l'aide d'un désintégrateur Domtar qui va permettre la mise en suspension de la pâte dans l'eau.

La pâte en suspension est ensuite transférée dans un sceau et est diluée afin d'obtenir une consistance de 0,15% de pâte. Ensuite, pour faire des feuilles de 1,2g il est nécessaire de calculer le volume de suspension de pâte à 0,15% à prélever. Ensuite, le robinet de la formette étant fermée et la base remplie avec environ 10cm d'eau, le volume de suspension de pâte calculée est ajouté à la formette anglaise, voir Figure 2.1. Il faut ensuite remplir d'eau la formette jusqu'au trait situé en tête de formette. Un agitateur métallique perforé est utilisé pour mélanger la suspension contenue dans la formette afin d'obtenir une distribution uniforme des fibres. L'eau de la formette est retirée en ouvrant le robinet ce

qui permet d'obtenir une feuille de papier sur la grille mécanique placée au bas de la formette.

Il faut ensuite retirer la feuille de la grille métallique, pour ce faire des papiers buvards surmontés d'une plaque métallique sont déposés sur la feuille humide. Un rouleau métallique est utilisé afin d'exercer une pression sur la plaque métallique pour évacuer l'excédent d'eau de la feuille sur le buvard et ainsi retenir la feuille sur ce dernier. La feuille est ensuite numérotée à l'aide d'un crayon humide et déposée dans une presse.



Figure 2.1 : Formette anglaise

Le pressage se déroule en deux temps. Un premier pressage entre deux couches de buvards sec est effectué pendant cinq minutes, puis un second pressage est effectué pendant deux minutes. Les feuilles sont mises à sécher pendant une journée sur des supports cylindriques dans une pièce à température et humidité contrôlée (23°C et 50% d'humidité relative).

Des feuilles avec de la pâte OCC non modifiée et des feuilles avec de la pâte OCC modifiée par phosphorylation sont préparées à partir de cette norme, un exemple de feuille OCC non modifiée est présenté à la Figure 2.2

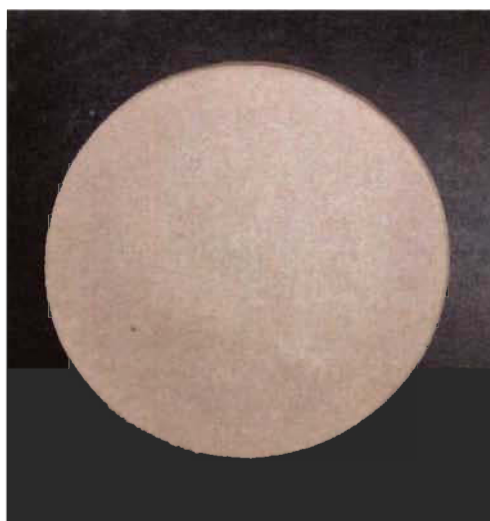


Figure 2.2 : Feuille d'OCC fabriquée selon la norme Tappi T205

2.3 Application des additifs

2.3.1 Application des additifs RF par imprégnation

Des feuilles faites avec de la pâte OCC non modifiée sont ensuite sélectionnées et elles seront imprégnées avec un volume d'additif déterminé en fonction de la masse de la feuille. Par exemple, pour les feuilles de 1,2g, un volume de 5 ml correspond au volume optimal d'imprégnation déterminé lors d'essais préliminaires. Ce volume optimal d'imprégnation a été déterminé en laissant tremper des feuilles dans une quantité mesurée de liquide et en cherchant à ce que la feuille s'imprègne de tout le liquide désiré. Les feuilles sont tout simplement placées à tremper dans un contenant en verre assez grand

pour y contenir la feuille sans la plier. Les feuilles sont ensuite mises à sécher à 100°C pendant 30 min à 1 heure. Nous obtenons ainsi des feuilles imprégnées en additifs.

2.3.2 Application des additifs RF dans la masse

Pour les additifs nécessitant l'ajout d'agents de rétention, comme les composés à base d'aluminium, il a été nécessaire de les ajouter lors de la préparation des feuilles. Ainsi, nous avons utilisé une formette modifiée (Figure 2.3) [24]. Le réservoir original a été remplacé par un plus court et un appareil de drainage dynamique (Dynamic Drain Jar, DDJ) a été ajouté au-dessus. Concernant l'agent de rétention, notre choix s'est porté sur le PERCOL 3335 qui est un copolymère d'acrylamide et de chlorure acryloxyéthyltriméthylammonium de masse moléculaire faible et possédant un taux de charge cationique égal à 40%.

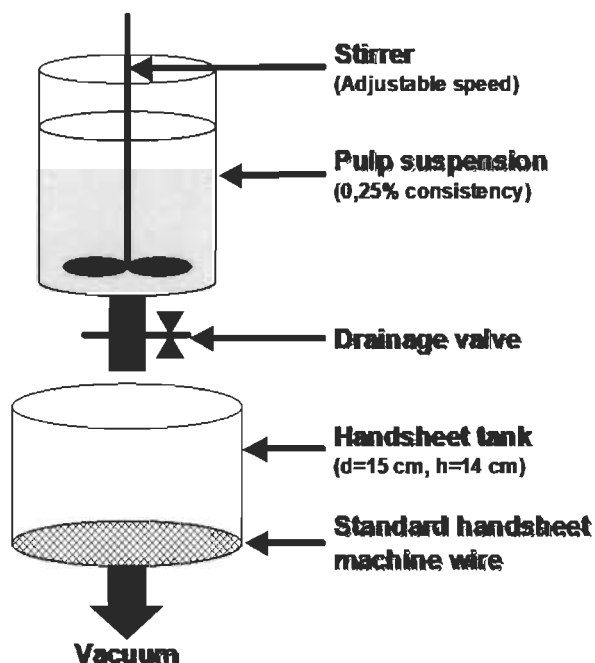


Figure 2.3 : Schéma de la formette modifiée

La méthode d'incorporation des fibres, agent de rétention et additifs, est décrite dans une publication antérieure [24]. Tout d'abord, la pâte est ajoutée à une consistance de 0,27%, le volume de pâte dépendra du grammage désiré pour les feuilles. L'agitation est contrôlée et fixée à 1500 rotations par minute (rpm). Elle est remuée pendant 30 secondes, ensuite

le flocculant ou agent de rétention est injecté dans la suspension et est remué pendant 60 secondes. La quantité de flocculant dépend de la quantité de pâte ajoutée, pour une feuille de 1,2g un volume de 1 ml de solution de flocculant à 1,2g/L est nécessaire. Pour finir, il faut ajouter une quantité d'additifs qui sera remuée pendant 20 secondes. À la fin de ce temps, la valve de drainage est ouverte afin de drainer la suspension dans le réservoir de la formette. Ensuite, la valve permettant le drainage de l'eau est ouverte afin d'évacuer l'eau. Les méthodes pour retirer la feuille, procéder aux pressages et au séchage sont les mêmes que définies précédemment. Nous obtenons ainsi des feuilles avec des additifs retenus par un agent de rétention.

2.4 Caractérisation des feuilles

2.4.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des feuilles permettent de déterminer la blancheur, la couleur et l'opacité des feuilles à l'aide d'un appareil Technidyne ColorTouch et selon les méthodes standards TAPPI T452 om-08 [25] et T425 om-11 [26]. Ces tests sont non destructifs, c'est-à-dire que nous pourrions réutiliser les feuilles par la suite pour y effectuer d'autres analyses. Ils permettront de définir si l'ajout d'additifs ou la modification des fibres aura des conséquences optiques sur nos feuilles.

La blancheur des feuilles correspond à la réflectance de la lumière bleue à une longueur d'onde de 457 nm. La réflectance correspond à la fraction de lumière qui est réfléchiée par les feuilles, elle est exprimée en pourcentage en prenant pour valeur de référence maximale l'oxyde de magnésium.

La couleur des feuilles est déterminée à l'aide de coordonnées de couleur définie par trois axes « L », « a » et « b » qui forment le modèle $L^*a^*b^*$. L'axe « L » représente la luminosité, la valeur maximale correspondant au blanc absolu et la valeur minimale au noir absolu. L'axe « a » va du vert au rouge et l'axe « b » va du bleu au jaune.

L'opacité est la propriété d'un corps à ne pas laisser passer la lumière. Elle se calcule en faisant le rapport des réflectances à une longueur d'onde de 572nm des feuilles mesurées une à une sur fond noir et des feuilles superposées afin de présenter une opacité infinie.

2.4.2 Propriétés physiques

Les tests physiques permettent de déterminer si l'ajout d'additifs ou les réactions chimiques sur la pâte OCC auront des conséquences mécaniques sur les feuilles. Les tests physiques effectués sont la déchirure, l'éclatement, l'élongation et la rupture.

Contrairement aux tests optiques, ces tests sont destructifs et nécessitent de découper des feuilles comme montrées sur la Figure 2.4.

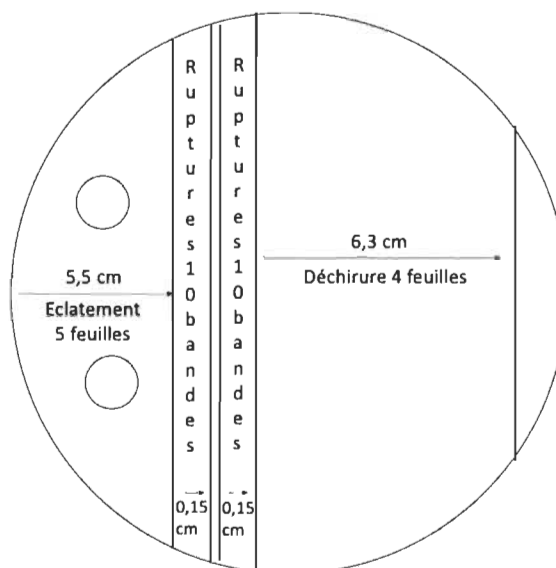


Figure 2.4 : Division des feuilles pour les tests physiques

Le test de déchirure est mesuré à l'aide d'un appareil *ProTear*, voir Figure 2.5, qui permet de mesurer la force nécessaire pour compléter une déchirure amorcée à l'aide d'un couteau. Cela permet d'évaluer la force individuelle des fibres. Ce test s'effectue sur quatre feuilles empilées selon la méthode standard TAPPI T414 om-12 [27].



Figure 2.5 : Appareil ProTear

Le test d'éclatement est mesuré à l'aide d'un appareil *TMI series 400 tester*, voir Figure 2.6, qui permet de mesurer la pression nécessaire pour transpercer une feuille de papier. Cet analyse a été effectuée selon la méthode standard TAPPI T403 om-10 [28]. Chaque échantillon de feuilles est testé séparément, l'échantillon est pincé entre deux supports et, sous la feuille, un diaphragme gonfle avec l'augmentation de pression. Lorsque la pression est suffisamment élevée, la feuille éclate et laisse un trou apparaître. La pression exercée est alors enregistrée. Plus cette pression est élevée et plus le réseau de fibres dans la feuille est considéré comme fort.



Figure 2.6 : Appareil TMI series 400 tester

Les tests d'élongation et de rupture sont effectués à l'aide de l'appareil *Instron 4201*, voir Figure 2.7, selon la méthode standard TAPPI T494 om-01 [29]. L'indice d'élongation est exprimé en pourcentage maximal d'étirement longitudinal de l'échantillon, c'est-à-dire le rapport maximal entre la longueur finale et initiale d'un échantillon qui est étiré jusqu'au moment de rupture de celui-ci. L'indice de rupture représente la force longitudinale nécessaire pour rompre l'échantillon. À l'aide de ces deux indices, il est possible de mesurer l'énergie de rupture par traction ou « tensile energy absorption » (TEA) qui représente l'endurance globale du réseau de fibres.



Figure 2.7 : Appareil Instron 4201

2.4.3 Analyse de la répartition de longueurs des fibres

L'analyse de la répartition de longueurs des fibres ou « Fiber Quality Analysis » (FQA) est une méthode d'analyse permettant d'étudier la longueur des fibres ainsi que leur répartition à l'aide d'un appareil *L&W Fiber Tester*, voir Figure 2.8. Une solution diluée de fibres est pompée par l'appareil qui va détecter à l'aide d'un appareil photographique

chaque fibre. Le logiciel d'analyse permettra d'associer une longueur et de calculer la proportionnalité de chaque longueur de fibre présente dans la solution de fibre diluée. Cette analyse nous permettra de suivre la dégradation des fibres avant et après phosphorylation. Si les fibres analysées se retrouvent en plus grande proportion avec des longueurs inférieures après phosphorylation, alors la réaction de phosphorylation aura entraîné une dégradation.



Figure 2.8 : Appareil L&W Fiber Tester

2.4.4 Taux de cendres

La combustion du papier produit des cendres dont la composition et la quantité dépendent directement du type de papier, ici nous utiliserons l'OCC. Les cendres concentrent toutes les matières minérales non combustibles présentes dans le matériel étudié. Dans le cas d'une combustion incomplète, des éléments combustibles peuvent également s'y trouver. Pour ne pas que cela soit le cas, nous travaillons à une température de 950°C. La mesure

du taux de cendres pourra nous donner des indications sur la quantité d'additifs inorganiques retenus par les fibres.

Également, nous chercherons à déterminer le taux de cendres de nos additifs seuls afin d'apporter des indications sur leur composition en matières minérales et pour vérifier leur perte au feu.

Le protocole de mesure du taux de cendres consiste à utiliser des creusets en céramiques préalablement tarés, d'y introduire une quantité de cartons, et de peser à nouveau le creuset qui contient maintenant du carton. Il faut ensuite placer le creuset dans un four à céramique pendant une nuit à 950°C, suite à ça il faudra le laisser refroidir au dessiccateur et le peser lorsqu'il sera à température ambiante.

$$\text{Équation 2.1} \quad \text{Cendres(\%)} = \left(\frac{m_f - m_c}{m_i - m_f} \right) \times 100$$

m_f = masse creuset avec échantillon final (g)

m_c = masse creuset vide (g)

m_i = masse creuset avec échantillon initial (g)

2.4.5 Test d'inflammabilité

Les premiers tests d'inflammabilité ont été effectués en laboratoire en suspendant une feuille à une potence. À l'aide d'un chalumeau nous allons approcher la flamme contre le bas de la feuille pendant quelques secondes. Puis nous allons observer visuellement la manière et la vitesse à laquelle va se propager la flamme. Les caractéristiques principales recherchées sont : le ralentissement de la propagation de la flamme et le maintien de la structure de la feuille. Ces analyses sont enregistrées à l'aide d'une caméra de smartphone. Les feuilles testées sont des feuilles de grammage égal à 175 g/m² afin de se rapprocher de l'épaisseur des cartons faits à partir d'OCC.

Des tests normalisés existent également pour caractériser l'inflammabilité des cartons, nous ne les avons pas utilisés par praticité de cette méthode qui est plus simple. Pour une étude plus approfondie du sujet, il serait intéressant de procéder à des tests d'inflammabilités normalisés sur les additifs ayant apportés le plus de résultats intéressants.

2.4.6 Taux de phosphore

La mesure du taux de phosphore permet de comparer l'efficacité de la réaction de phosphorylation. Pour doser le phosphore greffé sur les fibres il est nécessaire de transformer tout le phosphore greffé sur les fibres en ions phosphate.

2.4.6.1 Digestion des fibres

Dans un erlenmeyer de 250 ml, introduire 0.5g de fibres phosphorylées. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique concentré (98%) à température ambiante. Laisser agiter pendant 30 minutes. Faire chauffer le mélange à 60°C pendant 15 minutes. L'échantillon devient noir. Ajouter, goutte à goutte, 10 ml de peroxyde d'hydrogène (30%) pour terminer l'oxydation de la matière organique, le liquide devient incolore. Tout le phosphore présent dans les fibres est transformé en ions phosphate et polyphosphate. L'ajout de 75 ml d'eau distillée va permettre d'hydrolyser les ions polyphosphate pour avoir que des ions phosphates en solutions, voir la Figure 2.9. Porter la solution à ébullition pendant 10 minutes et laisser refroidir. Verser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge [30].

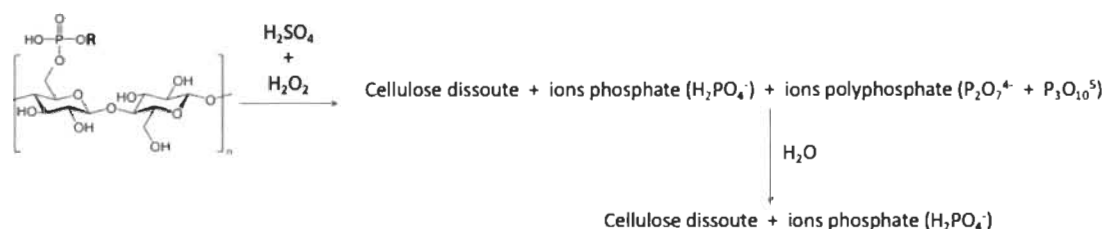


Figure 2.9 : Digestion des fibres

2.4.6.2 Préparation des solutions à doser

Le dosage spectrophotométrique du phosphate (PO_4^{3-}) est basé sur la réaction de l'ion phosphate avec le molybdate d'ammonium pour former l'hétéro polyacide molybdophosphorique de couleur jaune et de le réduire ensuite avec du sulfite de sodium en complexe phosphomolybdénique, voir la Figure 2.10. Ce composé a une concentration proportionnelle à l'intensité de sa couleur bleue, conformément à la loi de Beer-Lambert. Dans une fiole de 10 ml, introduire 0,5 ml de fibres digérées puis, en respectant l'ordre, ajouter 2 ml d'heptamolybdate d'ammonium à 0,055M puis 4 ml de sulfite de sodium à 10% (m/v). Laisser reposer les solutions pendant 24 heures puis procéder aux mesures d'absorbance à 715 nm. Pour chaque échantillon, préparer 4 solutions afin de prendre la moyenne d'absorbance.

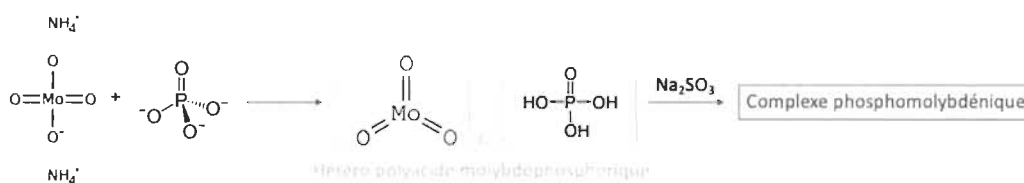


Figure 2.10 : Réaction de complexation du molybdate d'ammonium et des ions phosphates

2.4.6.3 Courbe d'étalonnage

Ainsi, il faut réaliser une courbe d'étalonnage avec des solutions de PO_4^{3-} . La gamme d'étalonnage est de 0,1 à 60 mg/l et a été obtenue à partir de dilutions d'une solution mère à 1 g/l de phosphate de monopotassium. Dans des fioles de 10 ml, ajouter le volume approprié de solution de KH_2PO_4 pour atteindre les concentrations désirées, puis ajouter 2 ml d'acide sulfurique à 1M, puis 0,5 ml d'heptamolybdate d'ammonium à 0,055M et 1 ml de sulfite de sodium à 10% (m/v). La lecture de l'absorbance se fait après 24 heures de repos à une longueur d'onde de 715 nm.

Il faudra également procéder à l'élaboration d'un témoin ne contenant pas de phosphate. Pour cela on, remplacera l'ajout de phosphate de monopotassium par de l'eau

déminéralisée. Cela nous permettra d'obtenir la courbe d'étalonnage suivante (Figure 2.11).

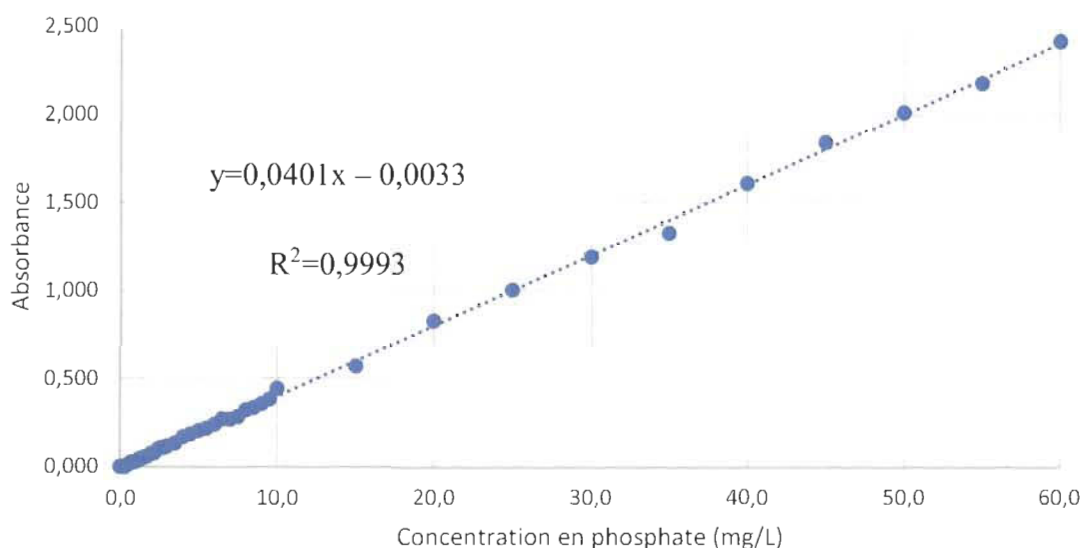


Figure 2.11 : Courbe d'étalonnage de la concentration en phosphate (mg/l) en fonction de l'absorbance à 715 nm

2.4.6.4 Détermination du taux de phosphore

La courbe d'étalonnage permet de déterminer la concentration en phosphate des fibres à partir de la mesure de l'absorbance des solutions de fibres digérées. Les solutions auront une teinte plus ou moins bleue selon leurs concentrations en phosphate, et la mesure d'absorbance nous permettra de quantifier. Ainsi, après avoir déterminé la concentration d'ion phosphate en solution, il est possible de calculer le taux de phosphore P(%) en connaissant la masse de fibres et la masse de phosphore.

Équation 2.2
$$m_f = V_f \times \frac{m_d}{V_d}$$

m_f = masse de fibres dans la fiole UV-Visible en mg

V_f = volume de solution de fibres digérées (ml)

m_d = masse de fibres digérées (mg)

V_d = volume de la fiole de fibres digérées (ml)

Équation 2.3

$$m_p = C \times V_c \times \frac{M_p}{M_{H_2PO_4^-}}$$

m_p = masse de phosphore dans la fiole d'analyse UV-visible (mg)

C = concentration en ions $H_2PO_4^-$ (mg/l)

V_c = volume de la cuve (l)

M_p = masse molaire du phosphore = 30,97 g/mol

$M_{H_2PO_4^-} = 97$ g/mol

Équation 2.4

$$P(\%) = \frac{m_p}{m_f} \times 100$$

2.4.7 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse non destructive qui se base sur le pouvoir de vibration des molécules à des fréquences précises. Elle permet d'identifier la présence de différentes fonctions chimiques dans un composé. Le principe de cette analyse s'appuie sur la capacité de vibration des liaisons lorsqu'elles sont irradiées par un faisceau de lumière infrarouge. Des longueurs d'onde spécifiques sont absorbées par les différentes liaisons en fonction des liens (liaison simple, double triple), de la nature des atomes et de l'environnement chimique. Ainsi, grâce à des tables de spectroscopie infrarouge, on peut

déterminer la présence de groupements chimiques en fonction des différentes bandes présentes sur le spectre.

Le spectre infrarouge de la pâte kraft non modifiée est connu [31,32], et il est possible de se baser sur celui-ci comme exemple pour la pâte OCC car il représente les liaisons présentes dans la cellulose, voir Tableau 2-5.

Tableau 2-5 : Bandes caractéristiques de fibres

Types de bandes	Bandes (cm ⁻¹)	
	Élongation O-H	3550
Élongation C-H	3000	2840
Déformation C-H	1465	/
Élongation C-O des fonctions hydroxyles	1330	1260
Élongation C-O des fonctions éther	1150	1085

Lorsque la pâte kraft est phosphorylée, on peut retrouver d'autres bandes caractéristiques, nous nous en servons comme élément de comparaison avec la pâte OCC phosphorylée [33], voir Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Bandes caractéristiques de fibres phosphorylée

Types de bandes	Bandes (cm ⁻¹)	
	Élongation P=O	1299
Élongation P-O-H	1040	910
Élongation P-O-C	1050	970

2.4.8 Microscopie Électronique à Balayage couplée par Énergie Dispersive de Rayons X

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie par réflexion qui permet d'obtenir des images en très haute résolution en s'appuyant sur les interactions entre la matière à analyser et les électrons. L'utilisation de l'énergie dispersive de rayons X (EDX) permet d'analyser les éléments présents dans la matière à analyser. Ces analyses nous permettront d'avoir une meilleure idée de la morphologie des fibres grâce à la MEB, mais également de la disposition des éléments avec l'EDX qui va représenter la nature des différents atomes (carbone, oxygène, hydrogène etc...) de différentes couleurs, voir Figure 2.12.



Figure 2.12 : Exemple d'image MEB couplée à l'EDX de fibres OCC

2.4.9 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une analyse qui permet de suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température. Un pourcentage de masse résiduelle important sous-entend un matériau thermostable, c'est-à-dire qui se dégrade peu avec la chaleur. Cette analyse nous permettra d'évaluer le comportement des additifs commerciaux seuls afin de mieux comprendre leur fonctionnement. Les additifs sous formes solides seront analysés tels quels, les additifs sous forme liquide seront préalablement mis à sécher à 100°C afin d'éliminer l'eau présente et de ne suivre que le pourcentage de masse des composés actifs des additifs, ce qui devrait rendre l'analyse plus précise. L'analyse ATG a été effectuée sur un appareil PerkinElmer Thermal Analysis sous atmosphère d'azote. Le programme de température choisi est le suivant : chauffer pendant 5 min à 40°C, chauffer de 40°C à 900°C en augmentant de 10°C/min, chauffer pendant 5 min à 900°C, puis refroidir à 40°C en refroidissant de 300°C/min et garder à la température de 40°C pendant 10 min.

Chapitre 3 - Résultats

Dans cette partie, nous présenterons les différents résultats obtenus lors de cette maîtrise. Nous commencerons par présenter les résultats concernant les fibres phosphorylées seules, puis nous procéderons à une analyse des additifs commerciaux seuls également et pour finir nous établirons une comparaison entre les additifs commerciaux et les fibres phosphorylées.

3.1 Caractérisation des fibres phosphorylées

3.1.1 Aspect visuel

La première constatation que nous pouvons effectuer lors de la phosphorylation des fibres OCC est un changement d'aspect visuel. La Figure 3.1 montre bien un léger changement de couleur passant du marron clair pour l'OCC non modifié au marron jauni pour l'OCC phosphorylée. Ce changement de teinte est dû à la présence de phosphore dans les fibres qui va modifier la longueur d'onde d'absorption des fibres. Cela veut dire que les fibres auront un aspect différent car la couleur d'un objet dépend de sa longueur d'onde d'absorption. Les analyses des propriétés optiques permettront de mieux quantifier ces changements de couleur grâce à la mesure des coordonnées de couleurs L^*a^*b .



Figure 3.1 : Pâte OCC non modifiée (à gauche) et pâte OCC phosphorylée (à droite)

3.1.2 Taux de phosphore

Afin de mesurer l'efficacité de la phosphorylation, nous avons quantifié le taux de phosphore obtenu dans nos fibres. Le taux de phosphore, qui pour rappel correspond au pourcentage de masse de phosphore contenu dans une masse de fibres, obtenu sur nos fibres phosphorylées a été supérieur à 2,5%. Des taux de phosphore supérieurs peuvent être retrouvés dans la littérature [15,21] mais peuvent montrer une dégradation plus importante des fibres, dans notre cas un taux de phosphore de 2,5% est suffisant pour apporter des propriétés retardatrices de flamme à nos fibres.

La mesure du taux de phosphore nous a permis de montrer également que la qualité du pentoxyde de phosphore utilisé pour synthétiser l'ester de phosphate est très importante pour la réaction de phosphorylation. Un ester de phosphate a été synthétisé à partir de pentoxyde de phosphore dont la qualité s'était détériorée à cause de l'humidité et du temps, cet ester de phosphate a ensuite été utilisé pour phosphoryler un lot de fibres. Ce lot de fibres a obtenu un taux de phosphore inférieur à 0,5%. Ce test nous a permis de confirmer l'usage de pentoxyde de phosphore de qualité et de l'utilité de veiller à son bon conditionnement pour éviter qu'il puisse capter l'humidité.

3.1.3 Répartition de longueur des fibres

La mesure de la répartition de longueur des fibres a pour but de voir l'influence de la phosphorylation des fibres sur leur taille. Logiquement, le traitement par phosphorylation devrait dégrader légèrement les fibres et ainsi réduire la taille des fibres. Comme l'on peut l'observer sur la Figure 3.2, les résultats peuvent sembler aberrants à première vue. On observe une grande diminution de la proportion de fibres dites « fines », c'est-à-dire celles dont la taille se situe entre 0,001 et 0,5 millimètre, et une augmentation de la proportion des fibres de plus grandes tailles. Ceci s'explique par le lavage des fibres phosphorylées nécessitant une certaine quantité d'eau et utilisant des filtres en plastiques, qui laissent passer les fibres « fines » lors du lavage. La perte d'une bonne partie de ces fibres plus petites va donc logiquement augmenter la part des autres fibres, plus grandes, ce qui explique les résultats obtenus. La répartition de longueur des fibres ne nous a pas permis de savoir si nos fibres phosphorylées ont été dégradées, mais l'on peut constater qu'il reste

encore des fibres de tailles plus grandes ce qui peut montrer une dégradation minimale causée par la phosphorylation.

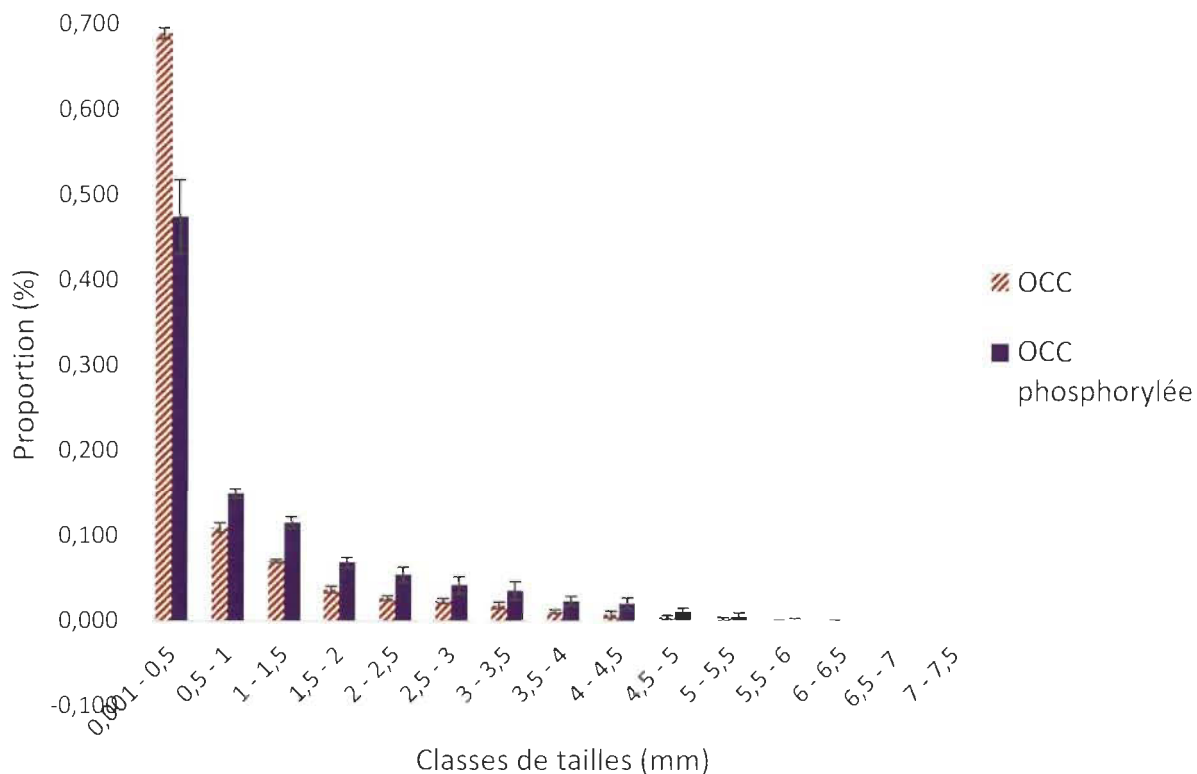


Figure 3.2 : Répartition de longueur des fibres

3.1.4 Microscopie électronique à balayage et rayons X à dispersion énergétique

Afin d'apporter des indications sur la morphologie et la composition des fibres, les analyses MEB et EDX nous ont donné plusieurs indications. Premièrement, nous avons décidé d'analyser les fibres OCC non modifiées afin d'avoir un élément de comparaison (Figure 3.3). L'analyse EDX des fibres OCC non modifiées (Figure 3.4 et Figure 3.5) nous a permis de constater la présence d'impuretés dans plusieurs parties de la fibre sous la forme de petites particules que nous avons encadrées et numérotées : 20, 21 et 22. Sur la Figure 3.4, les couleurs rouges, verte clair, jaunes, vert foncé et orange observé correspondent respectivement aux atomes de carbone, oxygène, aluminium, calcium et silicium. L'analyse rayons X à dispersion énergétique de ces particules nous a montré qu'il s'agissait d'impuretés inorganiques, telles que de la silice et de l'aluminium, qui

s'avèrent être des impuretés courantes provenant d'un nettoyage incomplet des fibres lors du procédé de recyclage.



Figure 3.3 : Image MEB de pâte OCC non modifiée

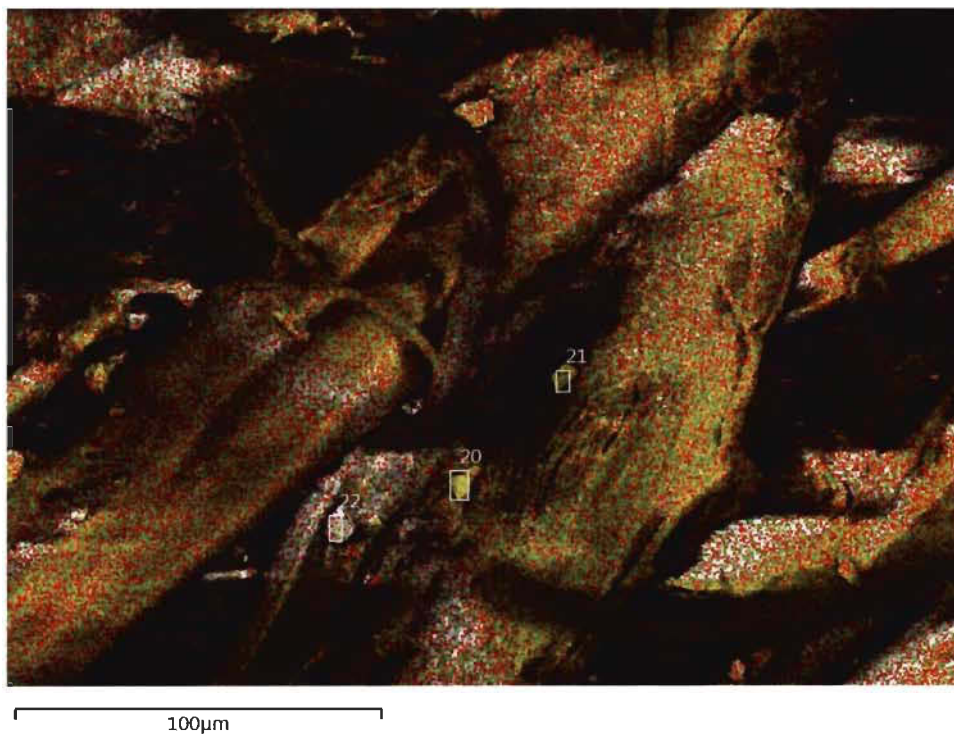


Figure 3.4 : Image EDX de fibres OCC non modifiées

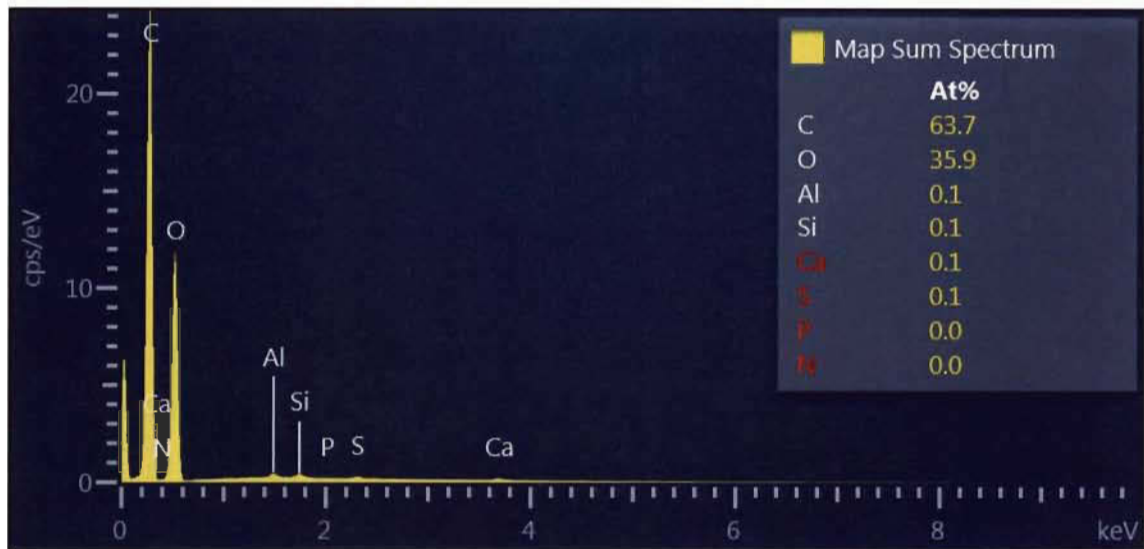


Figure 3.5 : Spectre EDX de la Figure 3.4

Par la suite nous avons analysé des fibres OCC phosphorylées et nous les avons comparées. La Figure 3.6 montre un exemple de la morphologie des fibres phosphorylées. Tout d'abord, nous avons constaté qu'il y avait une diminution de la présence des impuretés observées auparavant. Cela pourrait être dû au lavage des fibres après phosphorylation qui permettrait d'enlever les résidus et impuretés toujours présents dans les fibres après leur recyclage. Ensuite, l'analyse EDX dont le spectre (Figure 3.7) nous permet de constater la présence de phosphore et d'azote à la surface des fibres. Cette analyse nous permet de confirmer la présence de notre phosphate sur nos fibres sous la forme de phosphate d'ammonium.

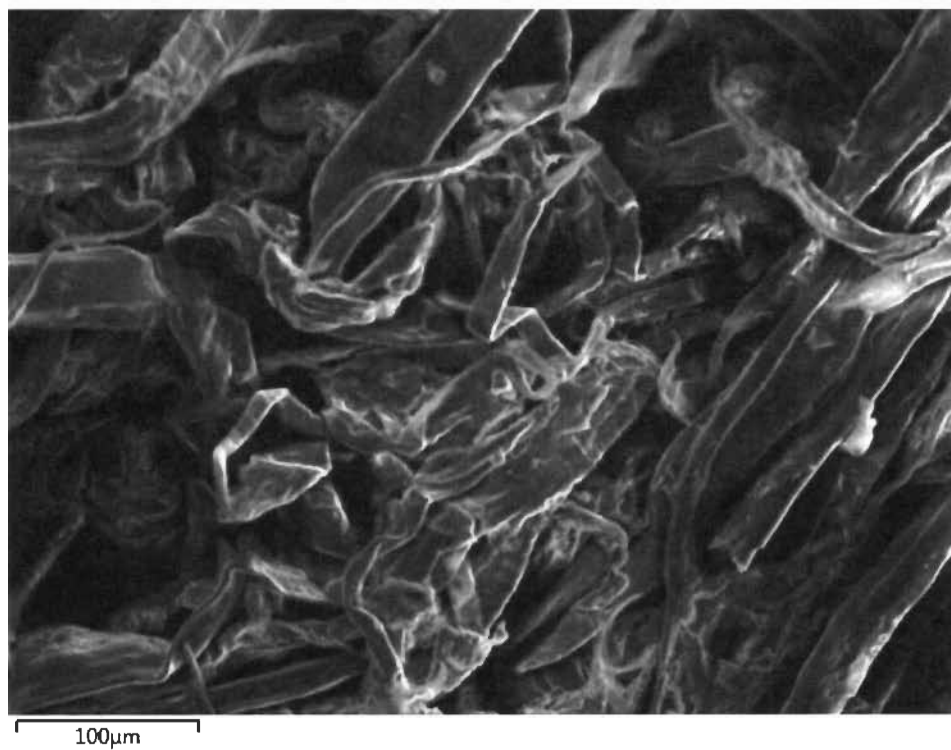


Figure 3.6 : Image MEB de fibres OCC phosphorylée

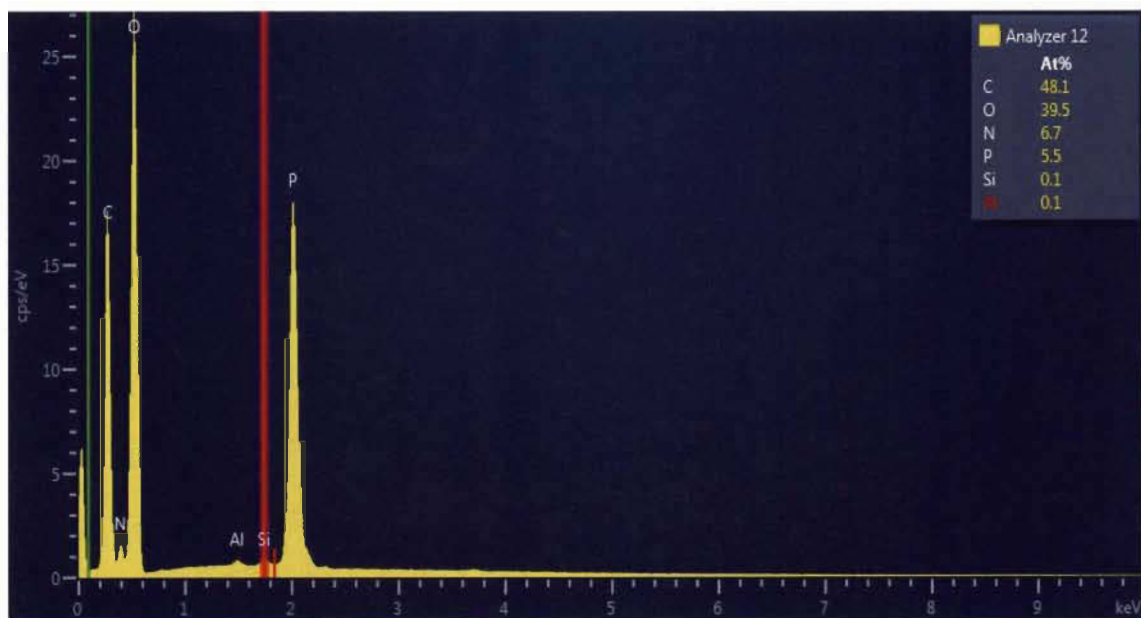


Figure 3.7 : Spectre EDX de la Figure 3.6

3.1.5 Taux de cendres

La mesure du taux de cendres des fibres OCC non modifiées et phosphorylées a été effectuée afin de soustraire ses valeurs lors de la mesure du taux de cendres des feuilles contenant des additifs. Ainsi une feuille OCC non modifiée a un grammage de 60 g/m² possède un taux de cendres de 0,33 %. Alors qu'une feuille OCC phosphorylée a un grammage de 175 g/m² possède un taux de cendres de 0,90 %.

3.1.6 Spectroscopie infrarouge des fibres

Les analyses infrarouges de fibres OCC non modifiées et phosphorylées ont confirmé la liaison de la fonction phosphate sur notre substrat cellulosique. Pour l'OCC non modifié, on retrouve des bandes de la pâte kraft dans le Tableau 3-1. On y trouve aussi les bandes caractéristiques de l'OCC modifié par phosphorylation [6]. Les différents spectres IR sont présentés à la Figure 3.8 (fibres OCC non modifiées) et à la Figure 3.9 (fibres phosphorylées). On y constate les différences entre les deux fibres notamment par la présence de nouvelles bandes qui ne sont pas présentes sur le spectre des fibres OCC non modifiées. Plusieurs bandes d'élongation O-H sont présentes et elles correspondent aux O-H présent sur la cellulose mais également aux O-H présents sur le phosphate. La présence de différentes bandes d'élongation comme : P=O, P-O-C et P-O-H, viennent confirmer la présence du groupement phosphate au sein des fibres.

Tableau 3-1 : Bandes des fibres OCC

Types de bandes	Bandes (cm⁻¹)
Fibres OCC non modifiées	
Élongation O-H	3334
Élongation C-H	2915 / 2850
Déformation C-H	1450 / 1424
Élongation C-O des fonctions hydroxyles	1315
Élongation C-O des fonctions éther	1100
Fibres OCC phosphorylées	
Élongation O-H	3266
Élongation O-H présent sur le phosphate	3040
Élongation C-H	2910
Élongation N-H	2850
Déformation C-H	1428
Élongation P=O	1310
Élongation C-O des fonctions hydroxyles	1210
Élongation C-O des fonctions éther	1161
Élongation P-O-C	1020
Élongation P-O-H	915

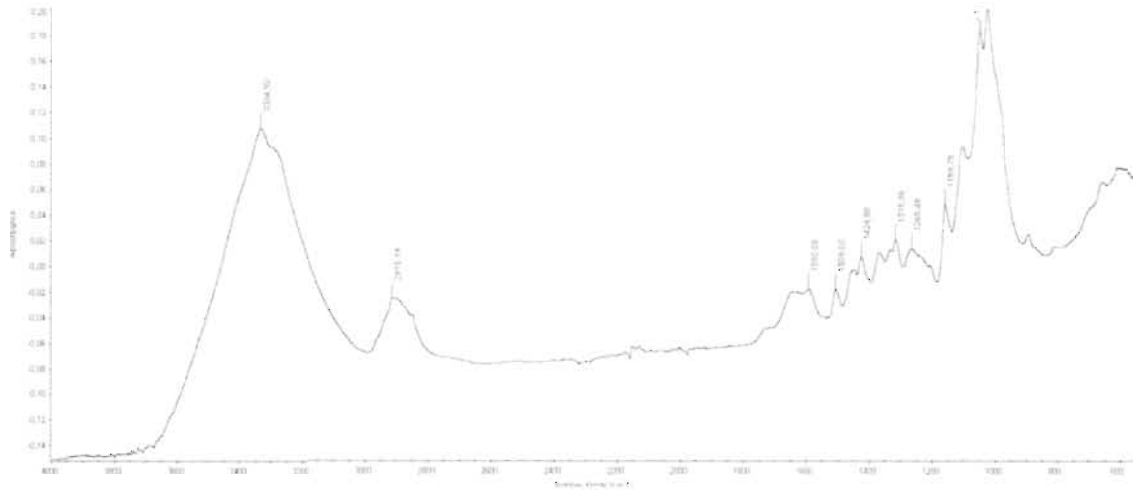


Figure 3.8 : Spectre infrarouge des fibres OCC

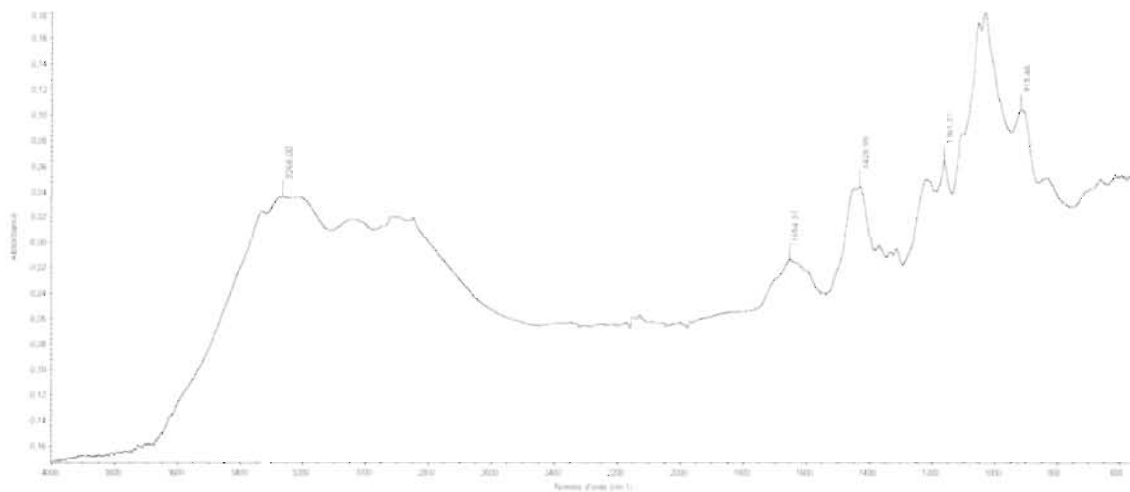


Figure 3.9 : Spectre infrarouge des fibres OCC phosphorylées

3.1.7 Test d'inflammabilité

Pour finir la caractérisation de nos fibres, le test d'inflammabilité permet de constater visuellement deux caractéristiques lors de l'approche d'une flamme sur nos fibres : la propagation de la flamme et le maintien de la structure des fibres. Ainsi, les fibres OCC non modifiées montrent une grande propagation de la flamme lors de l'approche de celle-ci sur la feuille. La feuille brûle et la flamme se propage sur le reste de la feuille, voir

Figure 3.10, jusqu'à la réduire en cendres, ne montrant ainsi aucune résistance de la structure des fibres.



Figure 3.10 : Feuille d'OCC non modifiée en flammes

Les fibres OCC phosphorylées, quant à elles, montrent une résistance à la propagation de la flamme. Lors de l'approche de la flamme sur la feuille, la flamme ne se propage pas, elle va s'éteindre, et ce malgré le maintien de la flamme contre la feuille. Aussi, si l'on passe la flamme sur tout notre échantillon de feuille, elle se retrouvera noire et la structure de la feuille restera inchangée, comme montrée sur la Figure 3.11.

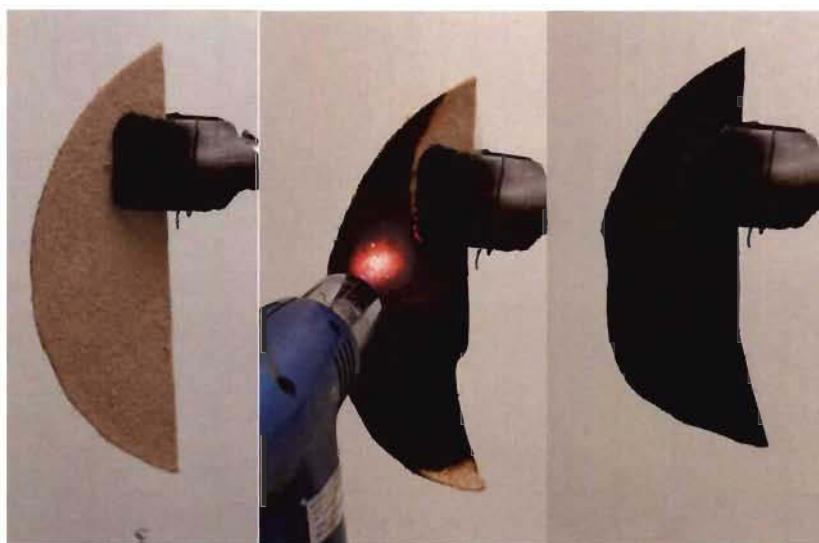


Figure 3.11 : Feuille de fibres phosphorylées avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation

Nous avons montré dans cette partie plusieurs éléments des fibres phosphorylées, tels que leur résistance à la flamme très intéressante. Leur caractérisation étant faite, nous pouvons maintenant nous intéresser à la caractérisation des additifs commerciaux.

3.2 Caractérisation des additifs

3.2.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique des différents additifs commerciaux nous permet d'avoir des indications sur leur comportement vis-à-vis de la chaleur. La Figure 3.12 nous montre ainsi le suivi de la perte de masse, exprimée en pourcentage, en fonction de l'augmentation de la température, exprimée en degré Celsius. Premièrement, l'additif Neoret FRL1181 n'est pas présent sur le graphique, car l'analyse ATG s'est avérée difficile. L'additif pur a gonflé ce qui a endommagé une partie de l'appareil, nous avons donc décidé de ne pas resoumettre cet additif à cette analyse. Nous pouvons supposer, que l'additif étant censé être composé de tétrahydroborate; il devrait avoir un comportement à la chaleur proche de l'acide borique. C'est-à-dire qu'il devrait y avoir une dégradation entre 150°C et 200°C. Les composés à base d'ATH, l'Haltex 304 et l'Hydral Brite 100, montrent une courbe similaire ce qui pourrait indiquer une composition similaire pour ces deux composés. Le composé polymérique, l'Hycar NH3069, montre une importante perte de masse de 100°C à 600°C. Ce composé étant un composé polymérique, cette différence avec les autres additifs qui sont constitués plus principalement de matières inorganiques se comprend donc facilement.

Grâce à cette analyse, on peut déjà dire que le composé polymérique ne formera pas de revêtement protecteur solide pour protéger la structure des fibres comme les composés à base d'acide borique ou d'ATH sont censés pouvoir le faire.

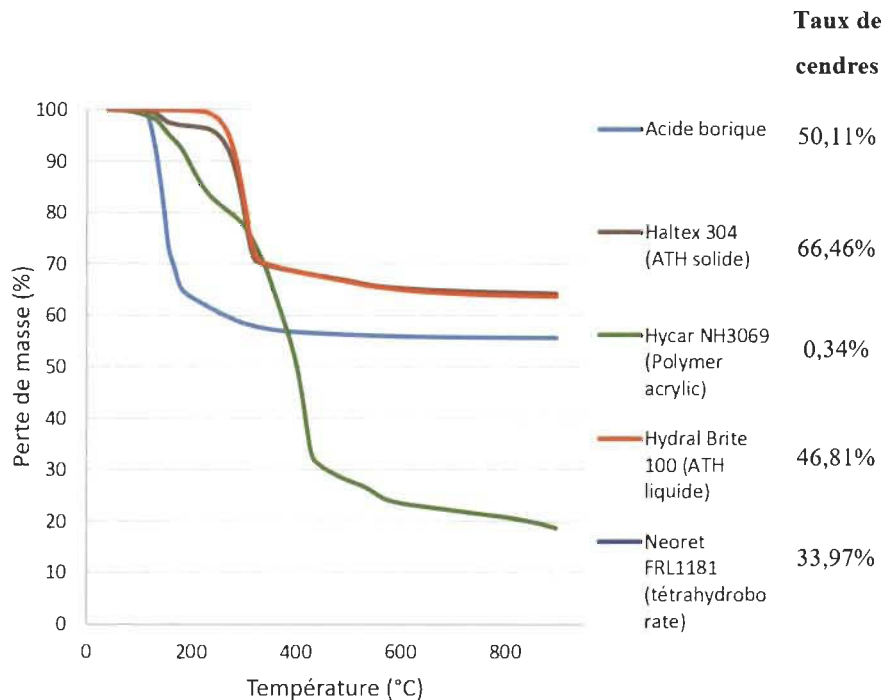


Figure 3.12 : Analyse thermogravimétrique des additifs commerciaux et taux de cendres

3.2.2 Taux de cendres

Comme expliqué dans le Chapitre 1, le taux de cendres permet de connaître la quantité de matières minérales qui compose nos additifs. On constate avec évidence sur la Figure 3.12, que nos additifs solides, l'acide borique et le Haltex 304, possèdent un taux de cendres supérieures aux additifs qui étaient à la base sous forme liquide : Hycar NH3069, Hydral Brite 100 et Neoret FRL1181. L'Hycar possède un taux de cendres très proche de 0%, on peut considérer que cet échantillon ne possède pas de matières minérales, des interrogations quant au mécanisme de fonctionnement de l'Hycar NH3069 restent présentes.

Les analyses thermogravimétriques et les taux de cendres ont apporté des indications sur le comportement à la chaleur et la quantité de matières minérales présentes dans la plupart des additifs commerciaux. Malheureusement, ces analyses n'ont pas apporté d'indications quant au fonctionnement de l'additif commercial Hycar NH3069.

Nous nous intéresserons par la suite au choix de la méthode d'incorporation de ses additifs avec les fibres OCC.

3.3 Choix de la méthode d'incorporation

Deux méthodes d'incorporation des additifs sont prévues pour la fabrication de feuilles contenant des additifs commerciaux : la rétention et l'imprégnation. Le choix de la méthode sera détaillé ci-dessous pour chaque additif commercial.

3.3.1 Neoret FRL1181

Le Neoret FRL1181, que nous appellerons simplement Neoret pour la suite, est un additif à base de tétrahydroborate. Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux. La première étape a été de tenter de fabriquer une feuille imprégnée avec le produit pur. Malheureusement les feuilles imprégnées avec du Neoret pur, même en petite quantité, ne rendaient pas les feuilles utilisables. Les feuilles ainsi imprégnées restaient collées aux parois des supports d'imprégnation et il n'était pas possible d'obtenir une feuille entière avec ce dosage. C'est pour cela que nous avons décidé de le diluer. Une dilution par deux correspond à un volume de Neoret pour un volume d'eau. Une dilution par quatre correspond à un volume de Neoret pour trois volumes d'eau. Lorsqu'il est dilué au minimum par deux dans de l'eau, le Neoret s'imprègne bien dans les feuilles OCC et les feuilles sont utilisables. Pour rendre plus claire l'analyse des résultats, les dilutions ont été converties en ml d'additifs purs. Plus il y a d'additifs purs moins la dilution est importante et ainsi plus d'additif est censé s'incorporer aux fibres.

Concernant la rétention du Neoret, les essais ont été faits avec l'appareillage DDJ et en utilisant un agent de rétention. Le Neoret a été ajouté pur et les quantités sont exprimées en ml d'additifs purs ajoutés.

Les résultats obtenus pour les taux de cendres obtenus par différentes méthodes d'incorporation sont présents sur la Figure 3.13. On constate premièrement que les résultats des taux de cendres par rétention sont très proche de 0% ce qui signifie que le résultat est très proche de la limite de quantification de la méthode et par conséquent

qu'une très faible quantité de matière minérale a été retenue dans la feuille. Le Neoret ayant un taux de cendres d'environ 34% nous devrions retrouver une quantité significative dans nos fibres si l'additif avait été retenu sur celles-ci. L'imprégnation des fibres a montré des résultats intéressants. On remarque que plus on ajoute de Neoret plus il est retenu sur les fibres, jusqu'à la valeur de 26% pour la quantité maximale que l'on peut ajouter en obtenant une feuille pouvant être utilisée. À noter qu'il a été observé qu'avec cette quantité d'additifs les feuilles sont facilement « cassantes ».

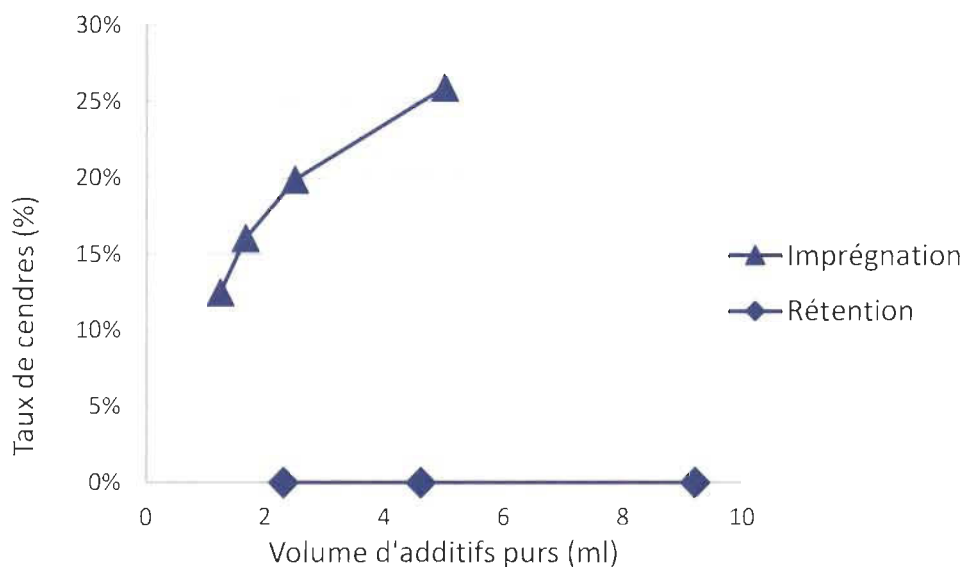


Figure 3.13 : Taux de cendres des feuilles produites avec le Neoret par imprégnation et rétention

La méthode d'incorporation choisie pour le Neoret est l'imprégnation. Elle semble être la plus adéquate, car elle permet l'incorporation de l'additif sur les fibres ce qui est censé apporter des propriétés retardatrices de flammes.

3.3.2 Acide borique

L'acide borique était sous forme solide, afin de l'incorporer par imprégnation il a été nécessaire de le mettre en solution dans de l'eau déionisée. Pour cela, nous avons préparé une solution saturée à 47 g/L d'acide borique, ce qui correspond à la concentration maximale de soluté présent dans la solution sans former de précipité. Ainsi, nous avons

ajouté un volume de cette solution aux fibres lors de l'incorporation, puis ce volume a été converti en masse d'acide borique ajouté dans les fibres.

Pour l'incorporation par rétention, nous avons décidé de mettre des dosages similaires à la méthode par imprégnation.

Les résultats obtenus sur la Figure 3.14 montrent les différents taux de cendres obtenus avec les méthodes d'incorporation par imprégnation et par rétention. La méthode d'incorporation par rétention a montré des résultats de taux de cendres inférieurs à 0% ce qui correspond à des résultats sous la limite de quantification de la méthode. Ainsi, on peut dire qu'il n'y a pas eu d'acide borique imprégné par rétention.

Les résultats de l'incorporation par imprégnation sont plus intéressants, on observe une augmentation de la quantité retenue en fonction de la quantité ajoutée. Ainsi on obtient jusqu'à 7% de cendres en imprégnant une feuille avec une solution saturée à 47g/L. La méthode d'incorporation choisie est donc l'imprégnation, car elle s'est avérée être la seule fonctionnant, tout comme pour le Neoret.

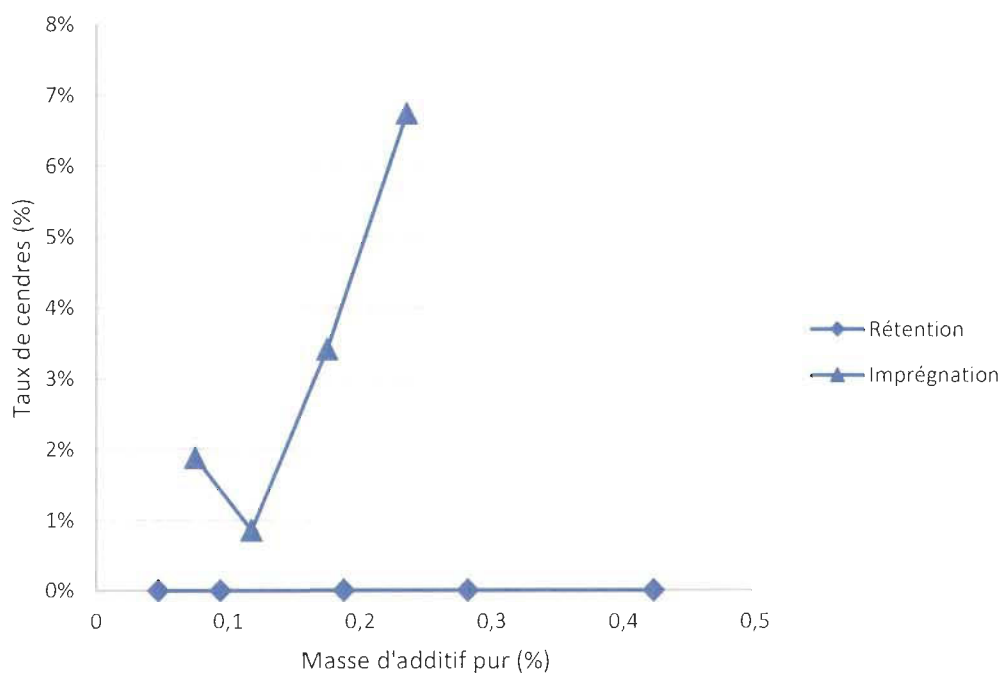


Figure 3.14 : Taux de cendres pour l'acide borique par imprégnation et par rétention

3.3.3 Hydral Brite 100

L'Hydral Brite 100, que nous appellerons pour la suite Hydral Brite, est un composé à base d'ATH. D'après la littérature [34], ce composé nécessite un agent de rétention pour être retenu sur les fibres et ne peut pas être incorporé par imprégnation. Suite à une difficulté technique particulière lors de la préparation des échantillons, il a été possible de procéder uniquement à des tests de rétention pour les additifs à base d'ATH. Par conséquent, il en est de même pour l'Haltex 304, également composé à base d'ATH.

L'Hydral Brite, qui est sous forme liquide, a été ajouté sous forme de liquide puis cette quantité a été convertie en gramme d'additifs purs. Les résultats présents sur la Figure 3.15 montrent que l'additif semble bien s'incorporer aux fibres avec une saturation à 35% de taux de cendres ce qui veut dire qu'une quantité de 30g d'Hydral Brite semble être la quantité maximale pouvant être ajoutée pour obtenir un maximum d'additif incorporé aux fibres. Il a été observé que nos feuilles devenaient plus blanches avec l'ajout de cet additif, les tests optiques permettront de vérifier ces observations.

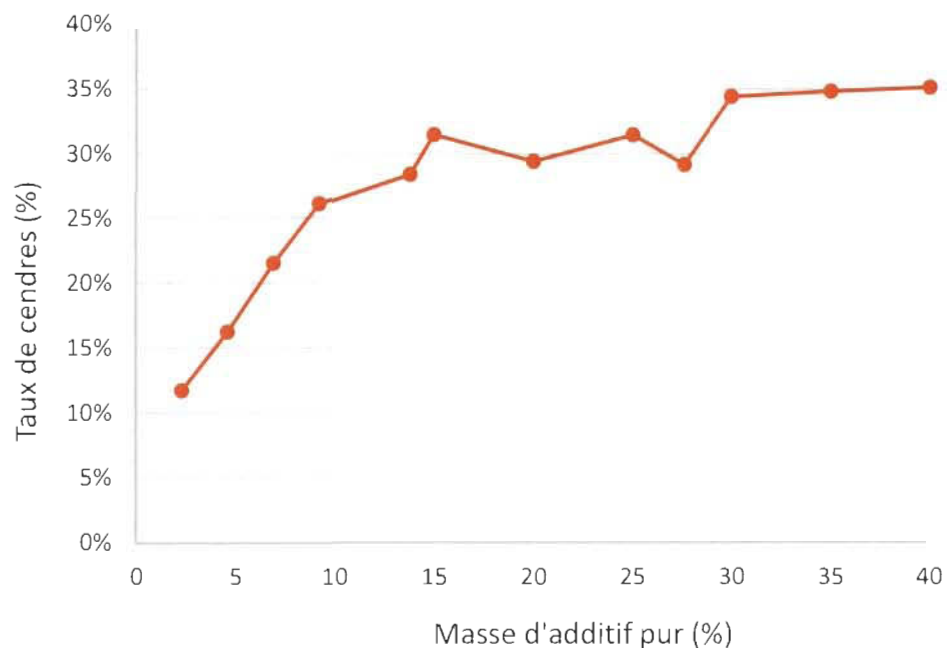


Figure 3.15 : Taux de cendres Hydral Brite par rétention

3.3.4 Haltex 304

L'Haltex 304, que nous appellerons simplement Haltex pour la suite, est un composé à base d'ATH. Ce composé se présente sous la forme d'un solide de couleur blanche, ainsi les quantités ajoutées dans nos feuilles sont exprimées en grammes d'additifs. Sur la Figure 3.16 on observe une saturation de l'incorporation de l'Haltex vers 30% de taux de cendres. Tout comme l'Hydral Brite, un blanchiment des feuilles formées a été observé.



Figure 3.16 : Taux de cendres Haltex par rétention

3.3.5 Hycar NH3069

L'Hycar NH3039, que nous appellerons simplement Hycar, a posé quelques problèmes. L'incorporation par imprégnation n'a pas fonctionné. La feuille imprégnée devenait collante et inutilisable, et ce même en diluant le produit avec de l'eau. Nous avons donc essayé d'incorporer cet additif par rétention, mais comme expliqué précédemment, l'Hycar possédant un taux de cendres très faible il sera complexe de voir si l'additif a été incorporé dans les fibres. Lors de l'analyse des taux de cendres, les résultats observés sont sous la limite de détection de la méthode. Étant donné la quantité maximale ajoutée, à savoir 27,6 grammes d'additifs, on peut considérer que si des additifs ont été incorporés on ne peut pas les détecter avec l'analyse du taux de cendres. Par conséquent, nous

pourrons vérifier leur présence s'il y a un changement du comportement au feu des fibres lors du test de flamme.

3.4 Tests d'inflammabilité

Pour cette partie, les résultats montrés sont ceux qui ont obtenu la meilleure résistance à la flamme pour chaque additif.

3.4.1 Neoret FRL1181

La feuille de Neoret qui est montrée ici a été imprégnée dans une solution de Neoret diluée par deux, les étapes du test de flamme sont montrées sur la Figure 3.17. Le Neoret a montré une excellente résistance à la flamme, comme on peut le voir lors de l'approche et du maintien du chalumeau (photo du milieu). Il y a formation d'un point chaud rouge, mais il n'y a pas d'inflammation. Cette première caractéristique montre une résistance à la flamme telle que recherchée. La seconde caractéristique recherchée est le maintien de la structure des fibres. Il est également atteint comme on peut le voir sur la photo de droite. La feuille ne part pas en cendres et reste une seule unité. Ce maintien de la structure des fibres vient appuyer l'hypothèse du revêtement vitreux protecteur que les composés boriques sont censés former lors de leur décomposition thermique.

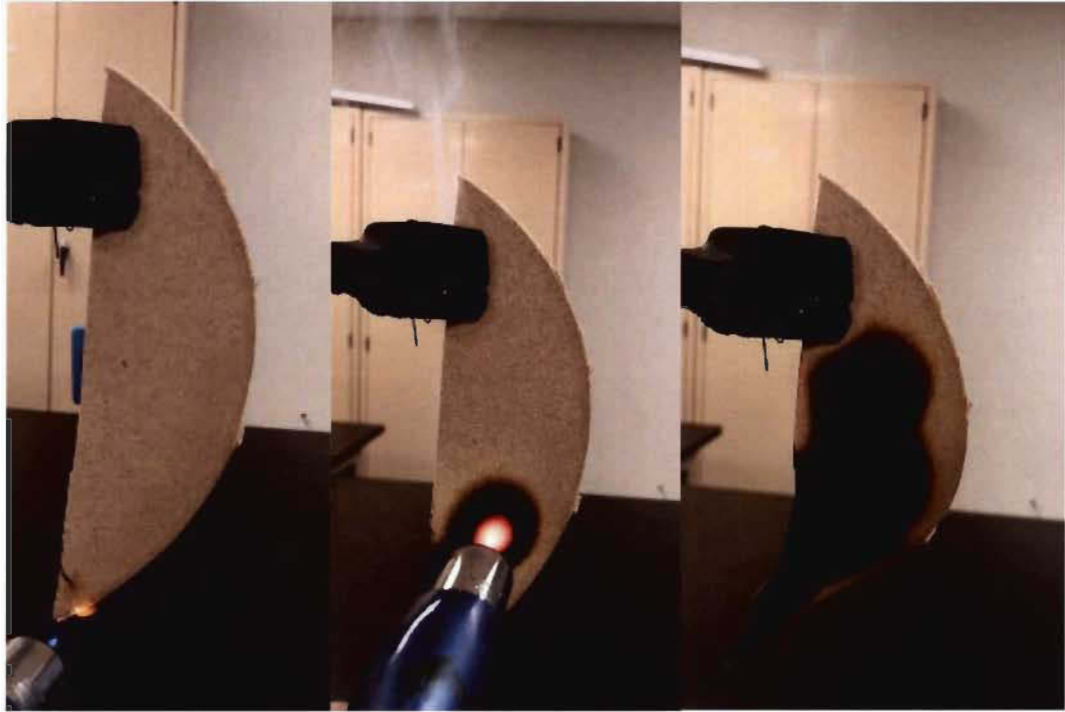


Figure 3.17 : Feuille d'OCC imprégnée avec du Neoret dilué par deux : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation

3.4.2 Acide borique

La feuille imprégnée d'acide borique présentée sur la Figure 3.18 a été imprégnée avec une solution saturée en acide borique de 47 g/L, il s'agit de la concentration qui a permis d'avoir de meilleurs résultats au test de flamme. Comme on peut le constater clairement sur les photos, on a une inflammation de la feuille dès que l'on approche le chalumeau. La flamme, de couleur verte, se propage sur toute la feuille la brûlant pratiquement en entier. Sur la dernière photo, on observe que la structure de la feuille est plus ou moins maintenue, la feuille n'est pas partie en cendres comme une feuille d'OCC simple, mais elle n'a pas un aussi bon maintien de sa structure que les feuilles imprégnées avec du Neoret. Le léger maintien de structure montre encore l'hypothèse de la formation du revêtement vitreux lors de la combustion de la feuille. Cet additif n'a pas montré de meilleurs résultats aux tests de flammes. On qualifiera donc sa résistance à la flamme comme étant nulle et son maintien de la structure comme étant léger.

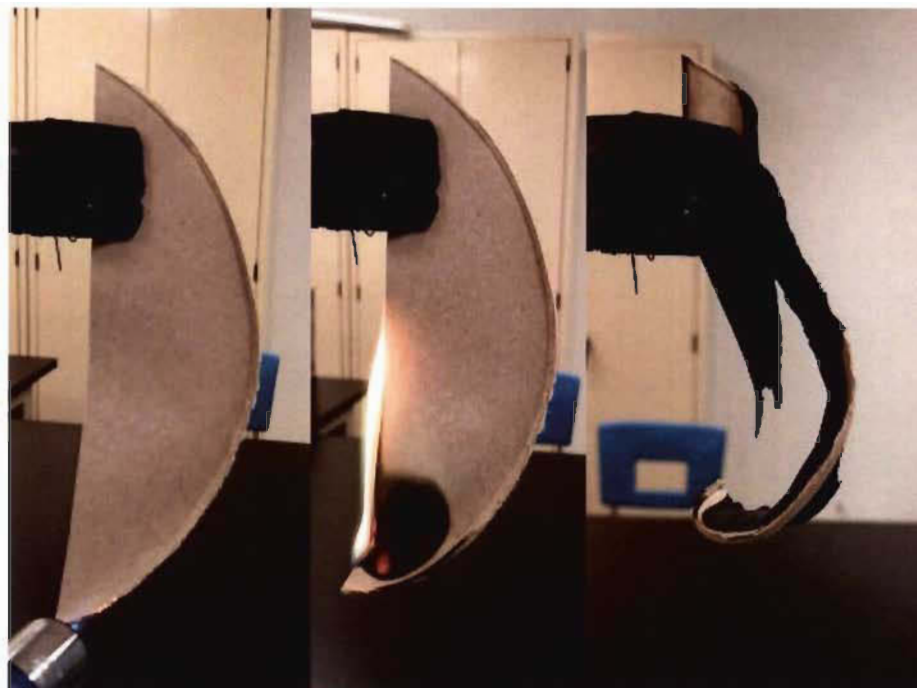


Figure 3.18 : Feuille d'OCC imprégnée avec de l'acide borique à 47 g/L : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation

3.4.3 Hydral Brite 100

Pour l'Hydral Brite, nous avons constaté que plus on ajoutait d'additifs, plus la fibre mettait de temps avant de s'enflammer. À partir d'une concentration supérieure à 7g d'Hydral Brite, nous observons une légère résistance à la flamme jusqu'à une concentration de 40g d'additifs qui montre une résistance plus longue à la flamme. Mais, dans tous les cas, la feuille finit par propager la flamme. La Figure 3.19 montre justement sur la photo du milieu la formation d'un point chaud lorsqu'on laisse le chalumeau sur la fibre pendant quelques secondes. Mais on constate que la formation de ce point chaud va diffuser la flamme de manière plus subtile qu'avec l'acide borique. La feuille va alors brûler doucement mais entièrement. Ainsi on a une résistance à la flamme jusqu'à un certain temps, passé une certaine exposition la flamme reste sur les fibres et se diffuse sur toute la feuille. Comme on peut également le constater sur la photo de droite, il n'y a pas de résistance de la structure des fibres, la feuille va graduellement se transformer en cendres.

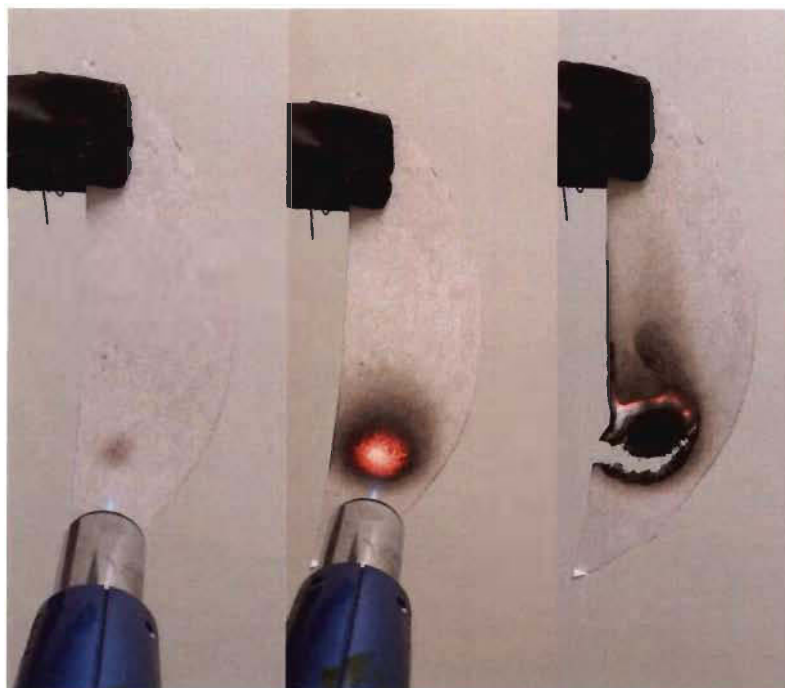


Figure 3.19 : Feuille d'OCC avec 40g d'Hydral Brite par rétention : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation

Par la suite cet additif s'est détérioré, il se trouvait normalement sous forme liquide, mais il s'est retrouvé sous la forme de fluide non-newtonien. C'est-à-dire que la viscosité de cet additif peut changer pour devenir plus liquide ou plus solide lorsqu'il est soumis à une force. Ainsi, lors de plusieurs tentatives pour l'utiliser sous cette forme il n'a pas été possible de préparer des feuilles, car il passait de l'état liquide à un état solide et bloquait l'écoulement des fibres dans le réservoir du DDJ. En conséquence, les autres analyses n'ont pas pu être faites sur cet additif.

3.4.4 Haltex 304

Tout comme pour l'Hydral Brite, l'Haltex montre une meilleure résistance lorsqu'on ajoute plus d'additifs, mais qui reste moins efficace que celle présentée sur l'Hydral Brite. L'exemple présent sur la Figure 3.20 montre une résistance à la flamme jusqu'à une certaine exposition, mais passé un certain point la flamme se propage sur toute la feuille et la réduit en cendres, voir photo de droite. On peut dire que cet additif présente une résistance faible à la flamme et ne présente pas de maintien de sa structure.

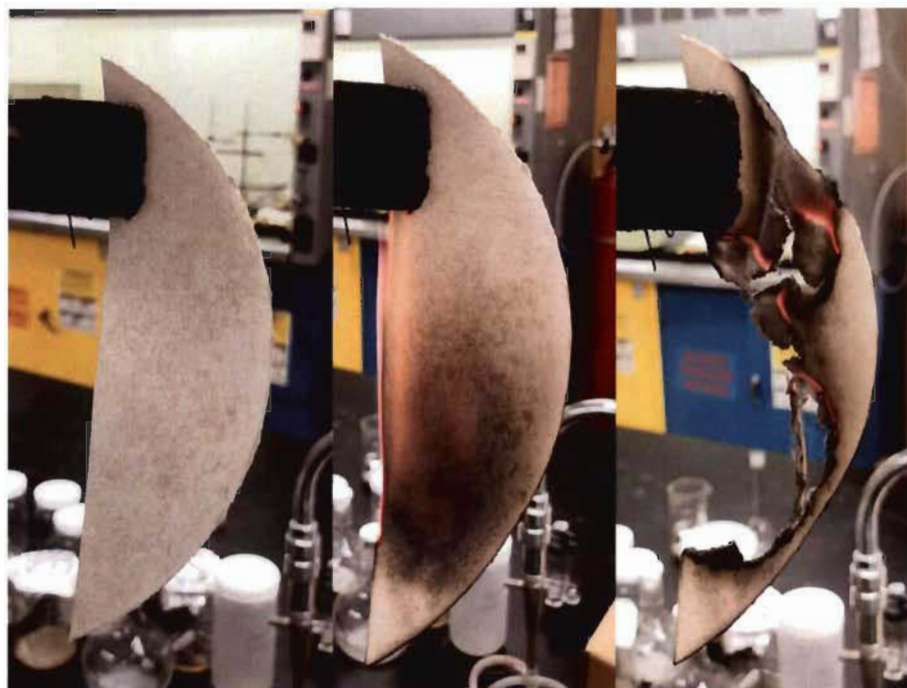


Figure 3.20 : Feuille d'OCC avec 4g d'Haltex par rétention : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation

3.4.5 Hycar NH3069

Comme expliqué précédemment, l'additif Hycar a posé quelques difficultés pour trouver la méthode d'incorporation. La méthode retenue pour cette analyse a été la rétention dans laquelle 27,6g d'additif pur ont été ajoutés aux fibres. On observe clairement sur la Figure 3.21 que la feuille contenant l'Hycar brûle totalement lorsque l'on approche une flamme. Puis la feuille est réduite en cendre. Suite à ces observations, nous avons décidé de laisser cet additif de côté pour les prochaines analyses, n'ayant pas d'informations sur son mécanisme de fonctionnement et ne montrant aucun résultat intéressant nous n'avons pas trouvé pertinent de continuer à l'étudier.

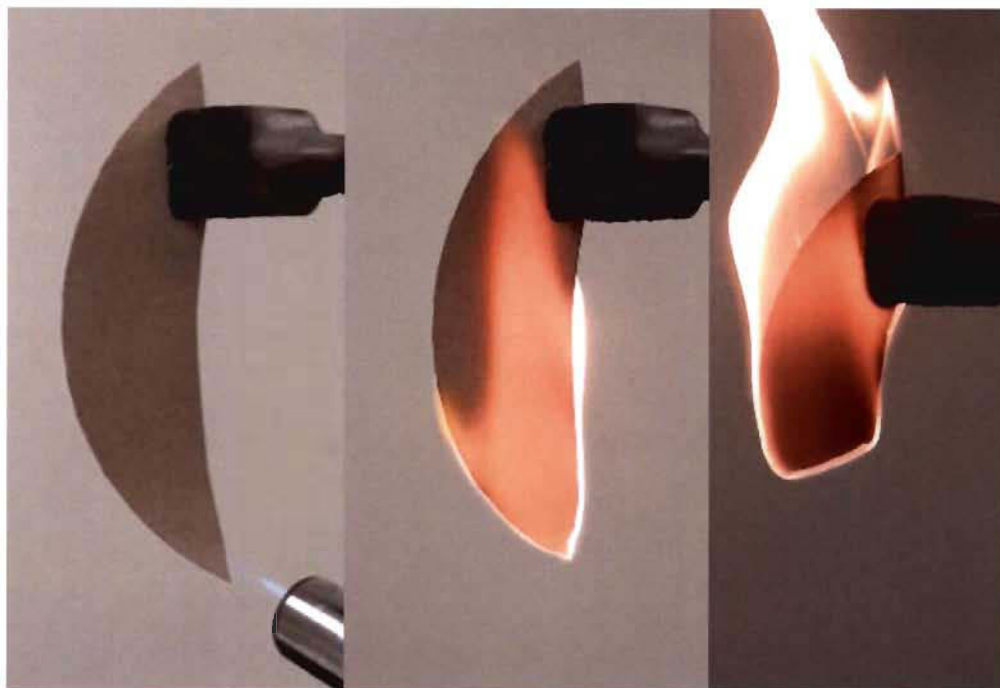


Figure 3.21 : Feuille d'OCC avec 27,6g d'Hycar par rétention : avant (à gauche), pendant (au milieu) et après (à droite) inflammation

Suite aux résultats des tests d'inflammation des feuilles avec additifs nous avons décidé de mettre de côté certains des additifs commerciaux : l'Hydral Brite car il n'était plus utilisable et l'Hycar car il ne montrait aucun résultat pertinent. Pour la suite nous allons évaluer d'autres propriétés sur les autres feuilles comprenant des additifs telles que les propriétés optiques.

3.5 Propriétés optiques des feuilles traitées

Pour cette partie nous analyserons les propriétés optiques des feuilles avec les additifs, ainsi que des feuilles phosphorylées que nous comparerons à des feuilles non modifiées d'OCC. Nous avons fixé des concentrations pour les additifs : l'acide borique imprégné avec une solution à 47 g/l, pour l'Haltex nous avons choisi deux concentrations par rétention : 1 et 4 grammes d'additifs ajoutés que nous appellerons respectivement « faible » et « haute » concentration et pour finir pour le Neoret nous avons choisi deux concentrations par imprégnation : avec le Neoret dilué par deux et le Neoret dilué par huit que nous appellerons respectivement « faible » et « haute » concentration. Ainsi nous pourrions voir l'impact de ces additifs selon leur quantité contenue dans les feuilles.

La mesure de la blancheur des feuilles permet de voir, comme montré sur la Figure 3.22, qu'il y a eu des changements de couleur sur certaines feuilles. On constate que la blancheur a diminué pour l'OCC phosphorylée et le Neoret aux deux concentrations, elle est restée plus ou moins inchangée avec l'acide borique et l'Haltex à forte concentration. Elle a par contre significativement augmenté avec l'Haltex à forte concentration. Cela s'explique simplement par le fait que 4g d'Haltex ont été incorporés sur cette feuille, celui-ci étant une poudre blanche, forcément la couleur de la feuille en a été modifiée. On peut le constater directement sur la Figure 3.20 que nous avons présentée précédemment. La diminution de la blancheur des feuilles phosphorylées et du Neoret à forte concentration pourrait s'expliquer par l'addition de molécules chimiques qui doivent probablement absorber à des longueurs d'ondes différentes. La mesure de l'opacité des feuilles n'a pas apporté beaucoup d'information, les résultats obtenus pour toutes les feuilles se trouvent à plus ou moins 1% de la valeur de l'OCC non modifié soit 99,21%.

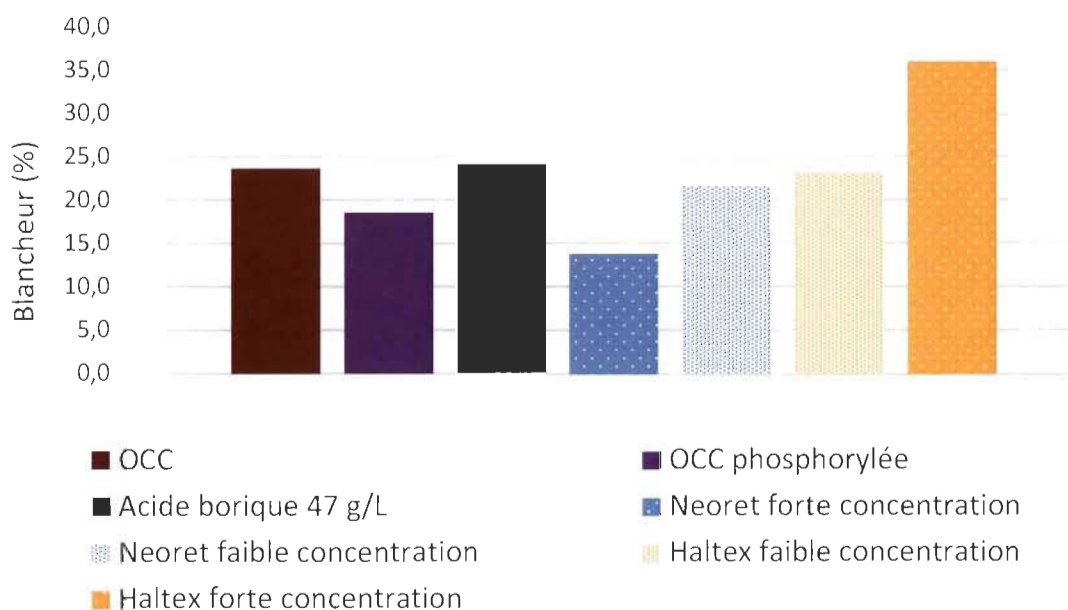


Figure 3.22 : Mesure de la blancheur (%) des feuilles

Les coordonnées de couleurs $L^*a^*b^*$ se retrouvent forcément modifiées pour la plupart des additifs, les résultats sont présentés sur la Figure 3.23 : Mesure des coordonnées $L^*a^*b^*$ (%). On constate rapidement que plus on ajoute d'additifs plus on modifie les coordonnées de couleurs avec le Neoret et l'Haltex. L'acide borique semble être le seul qui ne modifie pas de manière conséquente les coordonnées de couleurs. Les fibres OCC

phosphorylées, comme expliquées précédemment, voient leur couleur légèrement modifiée suite à la présence de phosphore ce qui explique cette modification des coordonnées de couleurs.

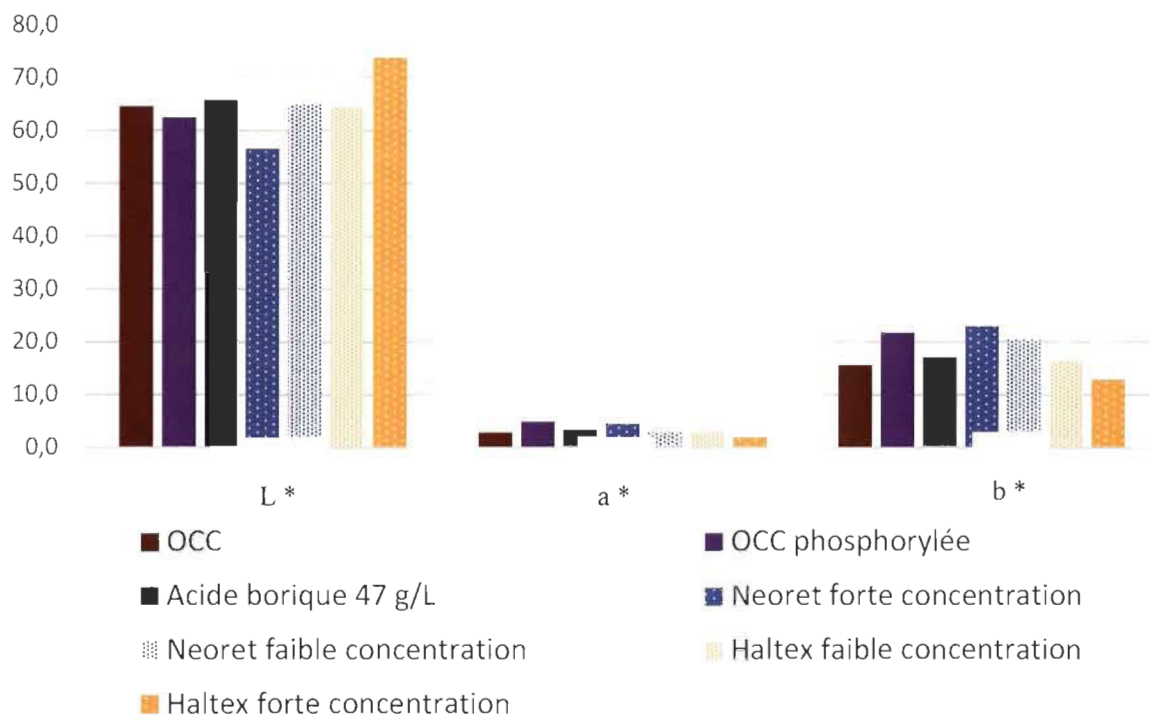


Figure 3.23 : Mesure des coordonnées L*a*b* (%)

Globalement la mesure des propriétés optiques a montré une influence des différents additifs ajoutés aux fibres ainsi que des fibres phosphorylées. La mesure des propriétés physiques permettra d'apporter plus d'indications sur l'influence de l'ajout d'additifs et de la modification des fibres.

3.6 Propriétés physiques des feuilles traitées

Les propriétés mécaniques, ou propriétés physiques en termes papetiers, ont été mesurées sur les mêmes feuilles celles qui ont été utilisées pour déterminer les propriétés optiques. Les mêmes concentrations en additifs seront donc étudiées. L'OCC seul servira de référence pour la comparaison. Les résultats des différentes analyses effectuées sont présentés ci-dessous : l'indice de déchirure (Figure 3.24), l'indice d'éclatement (Figure 3.25), l'indice de rupture (Figure 3.26) et la TEA (Figure 3.27).

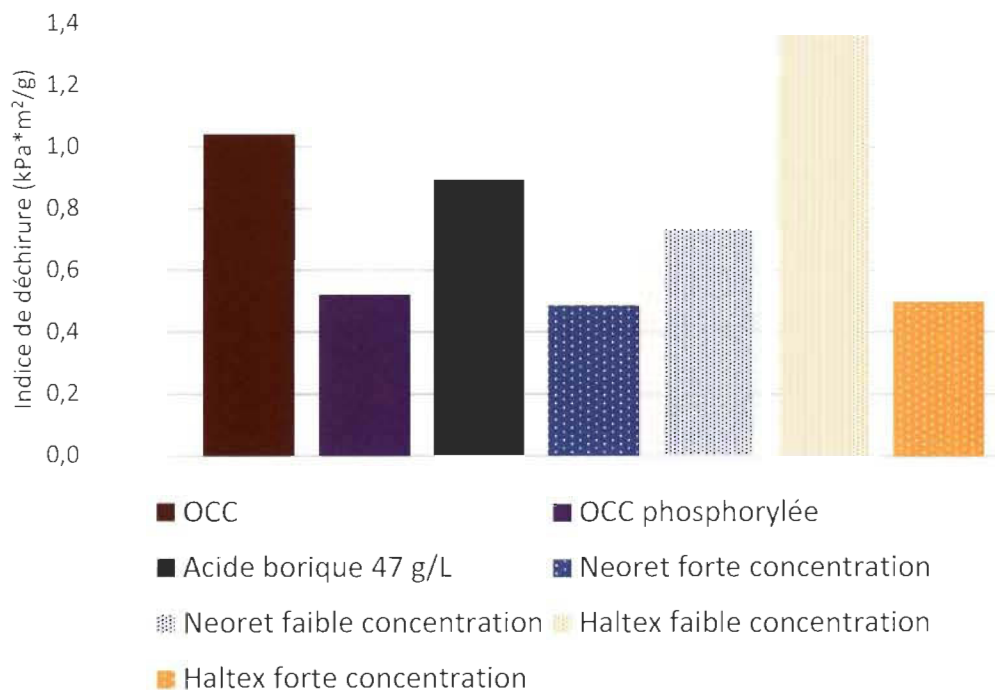


Figure 3.24 : Mesure de l'indice de déchirure

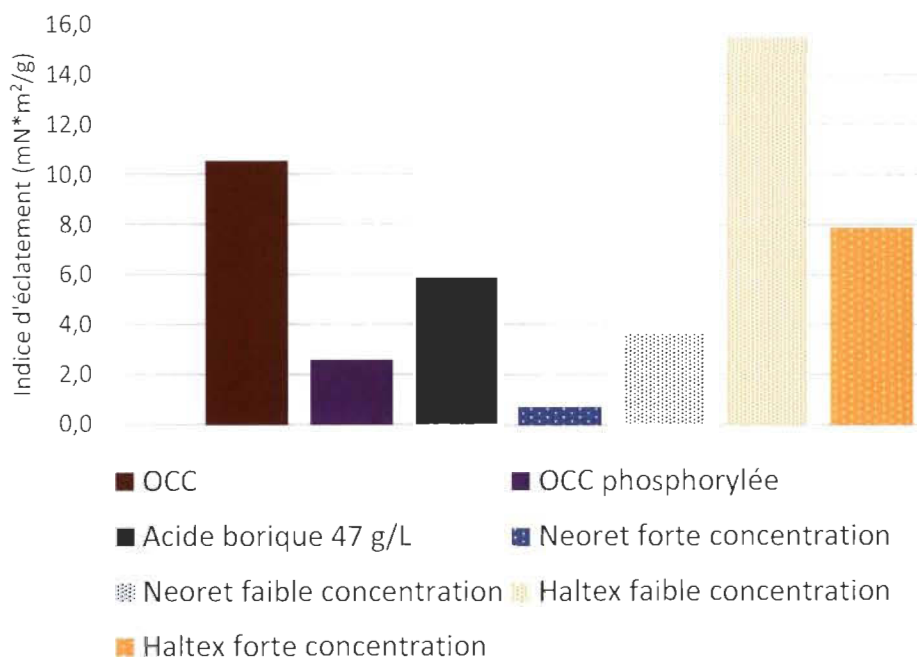


Figure 3.25 : Mesure de l'indice d'éclatement

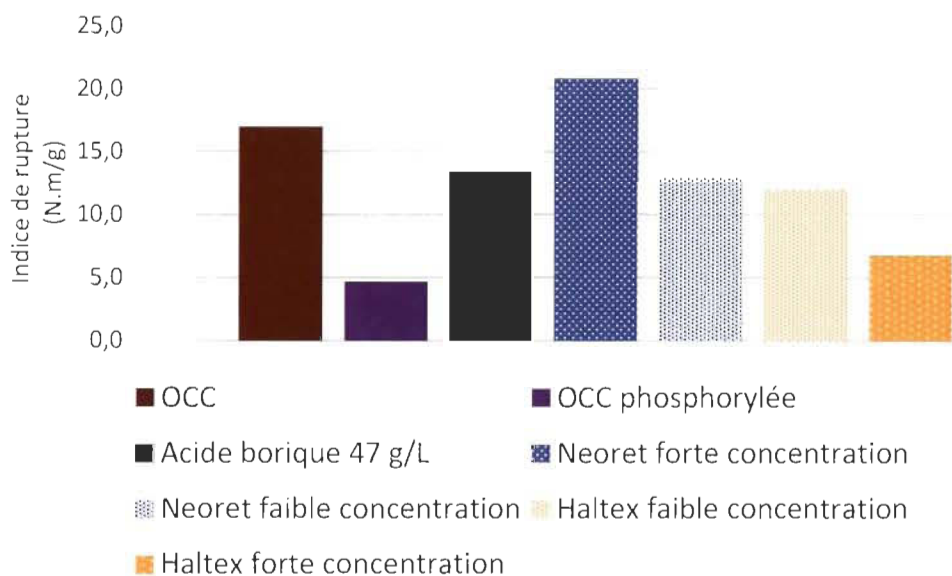


Figure 3.26 : Mesure de l'indice de rupture

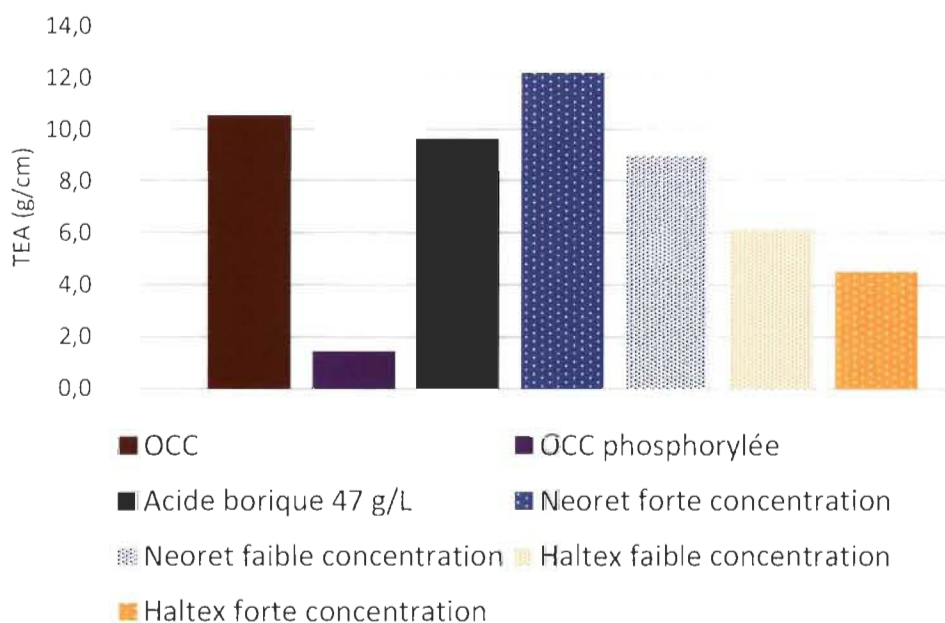


Figure 3.27 : Mesure de la TEA

Concernant les fibres d'OCC phosphorylées nous observons une diminution de toutes les propriétés physiques mesurées. Cela peut s'expliquer par la présence des groupements phosphates qui ont substitué des fonctions hydroxyles lors de leur ajout, ces fonctions hydroxyles permettaient de faire des liaisons hydrogènes qui entrent en jeu dans les propriétés physiques des fibres lignocellulosiques. Cette diminution des liaisons

hydrogènes a pu entraîner ce changement des propriétés physiques des fibres OCC phosphorylées.

Pour les additifs commerciaux, nous avons observé des résultats très différents selon les additifs et leur concentration. Nous pouvons dire qu'il y a un changement des propriétés physiques des feuilles lorsqu'elles contiennent des additifs, et à plus forte concentration on peut observer des changements plus importants. Mais il est à noter qu'il en est de même pour les feuilles de papier chargé de grades supercalandrés qui possèdent des propriétés mécaniques inférieures au papier non chargé. Suite à ces différents résultats, nous avons pu déterminer que la mesure des propriétés physiques des feuilles contenant des additifs n'était pas vraiment représentative. Les résultats observés montrent les propriétés physiques qui reflètent plus celles des additifs commerciaux, car ils sont présents en très grandes quantités dans les feuilles comme on peut le constater sur les résultats des taux de cendres des additifs comme l'Hydral Brite 100 à 35%, l'Haltex 304 à 30% et le Neoret FRL1181 0 25,9% qui sont élevés et montre ainsi une forte présence de ces composés dans les fibres. Nous nous sommes ainsi intéressés à la comparaison du grammage des feuilles afin de mieux discerner la proportion des additifs dans les fibres.

La comparaison du grammage (g/m^2) des feuilles phosphorylées avec additifs, sur la Figure 3.28, montre bien que l'on a globalement une forte augmentation du grammage des feuilles contenant du Neoret en forte et faible concentrations, mais aussi pour l'Haltex à forte concentration. Cette précision montre par exemple pour le Neoret que les propriétés physiques mesurées pourraient correspondre plus aux propriétés physiques des additifs contenus dans la feuille que des fibres de la feuille.

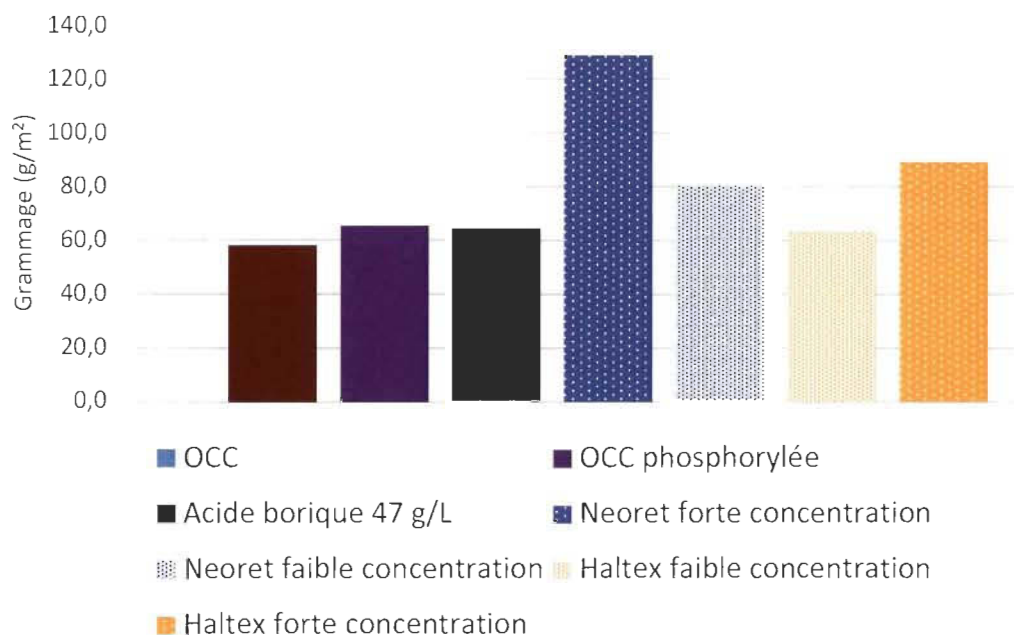


Figure 3.28 : Mesure du grammage (g/m²)

L'acide borique apporte le moins de changements au niveau des propriétés physiques et du grammage sur toutes les analyses effectuées. Mais cet additif n'ayant pas montré de résultats intéressants au test d'inflammabilité cela n'est pas très intéressant pour nous. Les additifs ayant eu de bons comportements aux tests d'inflammabilité tels que le Neoret à forte concentration et l'OCC phosphorylée ont également montré de plus grands changements dans leurs propriétés physiques, mais ces traitements étant très efficaces pour apporter des propriétés de retardateurs de flammes. Il serait très intéressant d'utiliser des composés similaires en plus faible quantité et qui pourrait être aussi efficace en termes de résistance au feu. D'une autre part, les fibres phosphorylées ne montrent pas d'importants gain de masse, ce qui est important d'un point de vue de leur application : les cartons industriels. Les cartons industriels sont avant tout des contenants dont le but est de protéger leur contenu, ils doivent être légers afin de ne pas ajouter du poids lors de la livraison. Concernant le gain de masse du Neoret il serait intéressant d'optimiser son utilisation afin d'en utiliser une quantité plus faible ce qui abaisserait le grammage des feuilles contenant cet additif.

Ainsi, ces deux composés ont des avantages et des faiblesses qui pourraient être contrées à l'avenir en approfondissant la recherche à leur sujet.

Chapitre 4 - Conclusions

La comparaison entre les additifs déjà existants et la phosphorylation des fibres pour l'ajout de propriétés retardatrices de flammes sur des cartons industriels a permis d'établir un bilan entre les différentes technologies qui sera utile pour l'avenir des fibres phosphorylées.

Les résultats observés lors de cette étude sont mitigés, concernant les additifs commerciaux qui nous ont été proposés un seul a montré des résultats intéressants en tant que retardateurs de flammes : le Neoret. Il possède un bon comportement au feu et montre un maintien de la plupart des propriétés physiques des fibres OCC. Pour les autres additifs certains tels que l'Hycar, l'Hydral Brite et l'acide borique peuvent d'ores et déjà être écartés d'une telle application. L'Hycar n'a montré aucun résultat intéressant en tant qu'additifs retardateurs de flammes et nous n'avons pas pu trouver d'informations sur son fonctionnement. L'Hydral Brite s'est trouvé être instable dans son conditionnement ce qui est peu intéressant pour une utilisation industrielle et pour laquelle un changement de ses propriétés soudaines pourrait grandement endommager l'équipement industriel. L'acide borique à tout comme l'Hycar montré aucune résistance à l'inflammabilité, mais il est à noter qu'il était présent en plus faible quantité que les autres additifs de par sa méthode d'incorporation qui ne permettait pas un ajout conséquent. Il pourrait être intéressant de trouver pour cet additif d'autres moyens d'incorporation, mais cela pourrait également par conséquent modifier de manière plus importante les propriétés physiques des feuilles dans lesquelles il est incorporé. L'Haltex, tout comme l'Hydral Brite, est composé majoritairement d'ATH un retardateur de flamme commercial connu, mais qui montrent des limites selon l'application envisagée, pour notre cas nous avons pu observer que la dégradation des feuilles OCC contenant de l'ATH n'est pas intéressante pour des cartons industriels. Le papier se désagrège en cendres qui peuvent diffuser la flamme sur d'autres cartons autour ce qui n'est pas intéressant.

Enfin, les fibres phosphorylées montrent, tout comme le Neoret, une très bonne résistance à l'inflammabilité et un très bon maintien de la structure des fibres, mais on observe une grande diminution des propriétés physiques pour les feuilles fabriquées avec ces fibres.

L'application visée pour ce projet, les cartons industriels, risque de ne pas correspondre avec les différents résultats observés, néanmoins une application dans d'autres secteurs est grandement envisageable. Les fibres phosphorylées pourraient être ajoutées en tant qu'isolant retardateur de flammes dans le domaine de la construction par exemple.

De nouvelles recherches fondamentales sur le sujet pourraient être effectuées en se concentrant sur d'autres aspects que nous n'avons pas étudiés lors de ce projet. Par exemple, l'analyse des résidus gazeux lors de l'inflammation des feuilles avec additifs ou phosphorylées pourrait permettre de mieux comprendre les mécanismes de ses retardateurs de flammes et ainsi de mieux connaître leur impact sur la santé.

Bibliographie

- [1] Perrin, J. (2016). *Production de cellulose pure à partir de bois par un procédé de blanchiment propre à base d'ozone, en vue d'une valorisation textile ou chimique (Thèse de doctorat inédite)*. Université Grenoble Alpes, France.
- [2] Montplaisir D. (Novembre 2019). *La Cellulose* [notes fournies dans le cour CHM6007-00 « Chimie des matériaux cellulosiques »], Université du Québec à Trois-Rivières, QC.
- [3] Société Chimique de France. Repéré [11/12/19] à <https://www.societechimiquedefrance.fr/cellulose.html>
- [4] Gatenholm, P. & Tenkanen M. (2003). *Hemicelluloses: Science and Technology*. ACS Symposium, 864.
- [5] Shi, Y., Belosinschi D., Brouillette F., Belfkira A. & Chabot B. (2014). *Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters*. Carbohydrate Polymers, 121-127.
- [6] Nourry G., Belosinschi D., Brouillette F., & coll. (2016). *Hydrophobization of phosphorylated cellulosic fibers*. Cellulose, 3511-3520.
- [7] Gallegos A.A., Ahmad Z., Asgher M. & coll. (2017). *Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero-waste approach – A review*. Int. J. Biol. Macromol., 303-30.
- [8] Jiang W., Kumar A. & Adamopoulos S. (2018). *Liquéfaction materials lignocellulose and its applications in wood adhesives – A review*. Ind. Crops. Prod., 325-342.
- [9] Paper Recycles. Paper & Paperboard Recovery. Repéré [12/12/19] à <https://www.paperrecycles.org/statistics/paper-paperboard-recovery>
- [10] Kenyon R., Reynhout C. & Eaton K. (2017). *Corrugated industry extends record of environmental progress*. Corrugated Packaging Alliance.

-
- [11] Leblanc R. (2019). *Old Corrugated Cardboard Recycling : The recycling of cardboard faces new challenges. The balance small business.*
- [12] Bourbigot S. & coll. (2005). *Fire Retardancy of Polymers : New Application of Mineral Fillers. The Royal Society of Chemistry*, 14, 189-201.
- [13] Marteau C. (2012). *Retardateurs de flamme bromés : métabolites actifs et biomarqueurs d'exposition chez l'homme. Institut National Polytechnique de Toulouse.*
- [14] Robin E. (2018). *Comportement au feu & Retardateurs de flammes. Centexbel.*
- [15] Brossas J. (1999). *Retardateurs de flammes. Technique de l'ingénieur.*
- [16] Shi Y. & coll. (2015). *The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers. BioRessources*, 10.
- [17] Coppick S. (1947). *Flameproofing Textile Fabrics. Little.*
- [18] Reid M. Ab. (1949). *Ind. Eng. Chem.*
- [19] Davis F. & Rogers J. (1949). *Textile Inst.*
- [20] Nuessle A.C. & coll. (1956). *Some Aspects of the Cellulose-Phosphate-Urea Reaction. Textile Research Journal*, 26(1), 32-39.
- [21] Lindman B., Karlström G. & Stigsson L. (2010). *On the mechanism of dissolution of cellulose. Journal of Molecular Liquids*, 156(1), 76-81.
- [22] Shi Y. & coll. (2014). *Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters. Carbohydrate Polymers*, 106, 121-127.
- [23] TAPPI. Forming handsheets for physical tests of pulp. Repéré [18/12/20] à <https://www.tappi.org/globalassets/documents/t205-d-1---sarg.pdf>

-
- [24] Brouillette F., Morneau D., Chabot B. & Daneault C. (2004). *Paper formation improvement through the use of new structured polymers and microparticle technology*. *Pulp and Paper Canada*, 105 (5):T108-112.
- [25] Pulp T. A. o. t. & Industry P. (1998). *Brightness of pulp, paper, and paperboard (directional reflectance at 457nm)*, TAPPI T-452 om98. *TAPPI Test Methods*, TAPPI.
- [26] Pulp T. A. o. t. & Industry P. (2011). *Opacity of paper (15/d geometry, illuminant A/2°, 89% reflectance backing and paper backing)*, TAPPI T-435 om-11. *TAPPI Test Methods*, TAPPI.
- [27] Pulp T. A. o. t. & Industry P. (2012). *Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type-method)*, TAPPI T-414 om-12. *TAPPI Test Methods*, TAPPI.
- [28] Pulp T. A. o. t. & Industry P. (2010). *Bursting strength of paper*, TAPPI T-403 om-10. *TAPPI Test Methods*, TAPPI.
- [29] Pulp T. A. o. t. & Industry P. (2001). *Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus)* TAPPI T-494 om-01. *TAPPI Test Methods*, TAPPI.
- [30] Milin S. (2012). *Comparaison de deux méthodes spectrophotométriques de dosage de l'acide phosphorique. Application à des sols et des végétaux*. *Le Cahier des Techniques de l'INRA*, (77), n°3.
- [31] Connors T. E. & Banerjee S. (1995). *Surface analysis of paper*. *CRC Press*.
- [32] Silverstein R. M., Bassler G. C. & Morrill T. C. (1991). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. *Wiley*.
- [33] Nourry G. (2016). *Étude des contraintes physico-chimiques reliées à la synthèse de fibres Kraft propargylées et hydrophobisation de fibres kraft phosphorylées* (Mémoire de maîtrise inédit), Université du Québec à Trois-Rivières, QC.

[34] Technical Data Sheet. (2018). *Hydral® Brite 100 Aluminum Hydroxide (ATH)*. J. M. Huber Corporation, Fire Retardant Additives.