

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**ÉTUDE DE L'APPLICATION PAR COUCHAGE ET DE L'ANCRAGE DES FIBRES PHOSPHORYLÉES SUR
UN MATELAS FIBREUX**

**THÈSE PRÉSENTÉE COMME EXIGENCE PARTIELLE DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES
MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSSIQUES**

**PAR
LAHBIB ABENGHAL**

AOÛT 2023

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX****LIGNOCELLULOSES (PH. D)****Direction de recherche :**

François Brouillette Ph.D., chimiste

Université du Québec à Trois-Rivières

Prénom et nom

Directeur de recherche

Jury d'évaluation :

Véronic Landry Ph.D.

Université Laval

Prénom et nom

Évaluatrice externe

Phuong Nguyen-Tri Ph.D.

Université du Québec à Trois-Rivières

Prénom et nom

Évaluateur interne

Benoit Daoust Ph.D., chimiste

Université du Québec à Trois-Rivières

Prénom et nom

Président du jury

François Brouillette Ph.D., chimiste

Université du Québec à Trois-Rivières

Prénom et nom

Directeur de recherche

Avant-propos

Depuis longtemps, je m'intéresse au développement de nouveaux matériaux écologiques qui respectent les normes environnementales et la chimie verte et qui peuvent remplacer les produits de consommation courants basés sur des ressources fossiles. Le désir de découvrir de nouvelles technologies dans le domaine de la biomasse m'a amené à Trois-Rivières et à commencer ma thèse en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques. Le Québec, et plus particulièrement Trois-Rivières, est l'une des plus importantes villes productrices de pâtes et papiers en raison de l'existence de forêts qui couvrent la majeure partie du territoire québécois. Le papier journal est le principal produit fabriqué par les usines du Québec qui est fortement affecté par les technologies actuelles. Une solution à ce problème est d'orienter la recherche dans diverses universités vers le développement de nouveaux matériaux à haute performance afin de rendre l'industrie de la pâte et du papier plus compétitive et d'assurer sa survie. Dans ce contexte, des études antérieures ont montré que la fonctionnalisation des pâtes à papier par l'utilisation d'esters de phosphate comme nouveaux agents de phosphorylation donne des fibres hautement chargées qui peuvent être utilisées pour éliminer les métaux lourds des eaux usées par le mécanisme d'échange d'ions, ou comme matériaux ignifuges dans les composites. L'importance de ce type de fibres nous a amené à les utiliser pour développer un nouveau papier antiadhésif réutilisable et/ou recyclable afin de remplacer l'endo siliconé qui contamine l'environnement.

Remerciements

Le travail qui fait l'objet de cette thèse a été réalisé au sein de l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de Biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, sous la direction de **M. François Brouillette**.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude au directeur de cette thèse **M. François Brouillette** de m'avoir accueilli au sein de son équipe, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Il est difficile de remercier en quelques mots le Professeur **François Brouillette**. Au-delà de ses connaissances, de sa force de travail et de la confiance qu'il a su me transmettre, sans lui, ce travail n'aurait tout simplement pas été possible.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **Mme Véronic Landry**, professeure à la faculté de foresterie, de géographie et géomatique, Université Laval, pour l'honneur qu'elle m'a fait de juger mon travail.

Je tiens à remercier **M. Phuong Nguyen-Tri**, professeur au Département de chimie, biochimie et physique, Université du Québec à Trois-Rivières, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier également **M. Benoit Daoust**, professeur au Département de chimie, biochimie et physique, Université du Québec à Trois-Rivières, pour l'honneur que vous nous avez fait en acceptant de présider notre jury.

Je désire aussi remercier tout le personnel de l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse, notamment Isabelle Boulan, Céline Leduc, Kéziah Milette, Agnes Lejeune et Daniel Bégin, qui m'ont fourni les outils nécessaires au bon déroulement de mon projet de recherche. Ils ont toujours été à mon écoute et ont su m'apporter un soutien sans faille.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres de l'équipe du laboratoire pour leur partage, leur patience, et leur gentillesse. Je me suis bien senti dans cette équipe et très bien intégré. Merci à Hamid, Quentin, Sabrine, Alex, Oulame, Eddy, Dan... Je vous

remercie pour l'aide que vous m'avez apportée pendant tout ce temps et pour les discussions intéressantes que nous avons eues.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur aide et leur soutien moral, aussi bien sur le plan technique que sur le plan humain, je tiens donc à les remercier sincèrement pour leur sympathie et leur soutien tout au long de mon stage.

Enfin, je souhaiterais exprimer ma gratitude envers ma grand-mère **Fatima Lacheguar** pour tout ce qu'elle a fait pour moi. Sa persévérance et ses encouragements m'ont aidé à réaliser mon rêve de devenir docteur, et je suis fière de tout ce que j'ai accompli jusqu'à présent. Les moments que j'ai passés avec elle ont été précieux et ont contribué à façonner la personne que je suis aujourd'hui. Je sais que ses conseils avisés continueront de m'accompagner dans l'avenir, et je suis reconnaissant pour son influence positive dans ma vie.

Résumé

L'utilisation des papiers antiadhésifs dans un large éventail d'applications quotidiennes fait de leur fabrication une priorité pour de nombreuses entreprises papetières. Ces dernières années, la consommation de ces papiers spéciaux continue de croître au-delà de la capacité de production en raison de l'explosion du marché du commerce électronique pendant la pandémie et de la mutation des habitudes de consommation de la nouvelle génération. D'autre part, la majorité des papiers antiadhésifs qui existe actuellement sur le marché sont à base de silicium en raison de sa disponibilité, de sa légèreté et de sa stabilité chimique qui lui donne des propriétés chimiques et mécaniques adéquates. Ce polymère synthétique forme des liaisons covalentes avec les groupes hydroxyles de la cellulose pendant la phase de durcissement, et ses groupes méthyles confèrent au papier un fort caractère hydrophobe. Cependant, le taux de recyclage des papiers antiadhésifs reste très faible, ce qui augmente le nombre de polluants et pose des problèmes lors du tri et du recyclage des autres papiers. La couche de silicium empêche la désintégration appropriée du papier de base, ce qui rend la récupération des fibres séparées très difficile lors de l'opération de recyclage. En outre, le papier siliconé ne se dégrade pas rapidement dans l'environnement, ce qui pose un vrai problème chez les papetiers qui doivent trouver une solution à ce nouveau contaminant.

Une solution à ce problème consiste à utiliser de nouveaux matériaux de revêtement à la place du silicium, qui peuvent présenter de bonnes propriétés antiadhésives, à condition qu'ils soient recyclables ou réutilisables. À cette fin, nous proposons l'utilisation de fibres phosphorylées alkylées ou d'esters de phosphate comme matériaux de revêtement pour remplacer le silicium dans les bains d'enduction. La présence de ces matériaux à la surface du papier de base non modifié permet de créer une surface ayant de bonnes propriétés antiadhésives et de barrière. Contrairement au silicium qui possède des énergies de liaison très élevées, ce qui rend les liaisons très stables, les fibres phosphorylées alkylées ou les esters de phosphate utilisés dans ce travail sont des molécules simples qui ont des liaisons carbone-carbone, carbone-oxygène et phosphore-oxygène. En outre, une approche alternative est utilisée dans cette étude pour réduire les coûts de fabrication, à savoir l'utilisation d'un papier de qualité inférieure en remplacement du papier kraft glacé. Cela

est possible grâce à l'utilisation d'un papier à base de fibres recyclées comme substrat, contenant moins de défauts ou de contaminants et présentant une faible rugosité de surface.

Dans un premier temps, les fibres phosphorylées alkylées sont utilisées comme agents de revêtement pour remplacer le silicone dans les bains de revêtement. La synthèse de ces types de fibres se fait en deux étapes : la première étape consiste à phosphoryler une pâte à base de fibres recyclées (fibres OCC) en utilisant des esters de phosphate, synthétisés à partir de décanol ($C_{10}H_{22}O$) et de pentoxyde de phosphore (P_2O_5), comme agents de phosphorylation et en présence de l'urée comme solvant et catalyseur. Les fibres obtenues se caractérisent par une surface hautement chargée (la charge totale dépasse 3673 mmol/kg) avec une longueur de fibre de 1.069 mm qui est similaire à celle des fibres de départ (non modifiées). De plus, la teneur en phosphore trouvée en utilisant la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) comme analyse de surface est de 9.2% avec un degré de substitution DS_p de 0.63. Cependant, les résultats de l'analyse en spectroscopie infrarouge indiquent la fixation des groupements phosphates uniquement, alors que les chaînes alkyles des esters de phosphate sont hydrolysées pendant la réaction, ce qui donne des fibres très hydrophiles (la valeur de rétention d'eau est de 1.92 g d'eau / g de fibre). Pour cette raison, la deuxième étape du processus de synthèse consiste à ajouter une étape d'alkylation de la fibre en utilisant des chlorures d'acide avec différentes chaînes alkyle (de C4 à C12). L'apparition de nouvelles bandes sur les spectres infrarouges entre 2850 et 2950 cm^{-1} montre le greffage des chaînes alkyle sur les fibres phosphorylées. Après la synthèse des fibres, l'étape de couchage consiste à utiliser les fibres sous forme de poudre avec différentes chaînes alkyle dans les sauces de couchage. Les angles de contact, les énergies de surface, les tests de pelage et les tests de Cobb montrent que le papier couché possède de bonnes propriétés antiadhésives. Cependant, la nécessité de l'étape d'alkylation après la phosphorylation limite l'utilisation de cette méthode à grande échelle.

La deuxième phase de cette étude vise à trouver une méthode pour phosphoryler et alkyler les fibres en une seule étape avec les esters de phosphate. L'utilisation de DMAc comme alternatif à l'urée dans la réaction de phosphorylation permet d'avoir des fibres phosphorylées avec un caractère hydrophobe. Cette nouvelle méthode permet d'obtenir des fibres phosphorylées qui ont une teneur en phosphore supérieure à 1.3% (caractère

ignifuge) et une énergie de surface de 26.73 mJ/m^2 (caractère antiadhésif et hydrophobe). L'étude du mécanisme de cette réaction montre que la réaction se déroule en deux étapes. Tout d'abord, les esters de phosphate réagissent avec le DMAc, puis le composé résultant réagit avec les fibres pour former un réseau de fibres ignifuges et hydrophobes en même temps.

Enfin, pour favoriser les considérations environnementales et écologiques, une étude sur le greffage direct d'esters de phosphate à la surface d'un papier de base non modifié a montré qu'il serait possible de limiter le problème du transfert de masse des esters de phosphate vers le ruban adhésif. L'utilisation de DMAc dans les bains de revêtement comme agent liant permet de déclencher la réaction de phosphorylation sans affecter les chaînes alkyles des esters de phosphate. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de 10% seulement de DMAc aux solutions de revêtement augmente l'adhésion résiduelle jusqu'à 72%. En outre, les esters de phosphate peuvent réduire l'énergie de surface de 40.51 mJ/m^2 à 12.07 mJ/m^2 , ainsi que la force de pelage de 2.99 N/cm dans le cas du papier couché avec les esters de phosphate à huit atomes de carbone (PE-C8) à 1.06 N/cm dans le cas d'esters de phosphate à dix-huit atomes (PE-C18).

Mots clés: Papier, Papier antiadhésif, Couchage, Esters de phosphate, Cellulose, Fibres, Alkylation, Phosphorylation, Urée, Diméthylacétamide, Force de pelage, Adhésion résiduelle, Énergie libre de surface, Angle de contact.

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	v
Table des Matières	viii
Liste des Figures	xii
Liste des Tableaux	xv
Liste des Équations	xvi
Liste des Abréviations.....	xvii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Contexte	1
1.2 Problématique: Support antiadhésif et Recyclabilité	3
1.2.1 Support antiadhésif	3
1.2.2 Recyclabilité du support antiadhésif.....	5
1.2.3 Alternatives proposées	6
1.3 But et déroulement du projet.....	9
Chapitre 2 - Revue de la littérature	12
2.1 Fibres lignocellulosiques.....	12
2.2 Composition des fibres lignocellulosiques.....	13
2.2.1 Cellulose	14
2.2.2 Lignine	16
2.2.3 Hémicelluloses	17
2.3 Procédé de mise en pâte	18
2.3.1 Mise en pâte mécanique.....	18
2.3.2 Mise en pâte chimique	20

2.3.3	Fibres recyclées.....	22
2.4	Modifications chimiques des pâtes à papiers	22
2.4.1	Modification chimique des pâtes à papiers par phosphorylation.....	24
2.4.2	Phosphorylation par l'acide phosphorique et ses dérivées	26
2.4.3	Phosphorylation par les esters de phosphate.....	29
2.5	Bains d'enduction et procédés de couchage.....	32
2.5.1	Couchage à lame	33
2.5.2	Couchage rideau.....	35
2.5.3	Couchage à barre.....	36
2.5.4	Sauces de couchage.....	37
Chapitre 3 - Matériels et méthodes	39	
3.1	Matériaux	39
3.2	Méthodologie	40
Chapitre 4 - Article Scientifique 1	43	
4.1	Avant-propos.....	43
4.2	Résumé.....	44
4.3	Abstract	45
4.4	Introduction	45
4.5	Experimental	47
4.5.1	Materials	47
4.5.2	Phosphorylation of Cellulosic Fibers.....	48
4.5.3	Alkylation of Phosphorylated Fibers	48
4.5.4	Characterization of Alkylated Phosphorylated Fibers	49
4.5.5	Preparation of Coating Solutions	51
4.5.6	Characterization of Coated Papers.....	52

4.6 Results and Discussion.....	54
4.6.1 Characterization of Modified Fibers.....	54
4.6.2 Characterization of Coated Papers.....	57
4.7 Conclusions	62
4.8 Acknowledgments	63
4.9 References cited	63
Chapitre 5 - Article scientifique 2.....	68
5.1 Avant-propos.....	68
5.2 Résumé	69
5.3 Abstract	70
5.4 Introduction	70
5.5 Experimental	73
5.5.1 Materials	73
5.5.2 Phosphorylation of cellulosic fibers.....	73
5.5.3 Characterization techniques	74
5.6 Results and discussion.....	77
5.6.1 Characterization of modified fibers	77
5.6.2 Mechanism of cellulose phosphorylation with phosphate ester/DMAc	81
5.7 Conclusion.....	86
5.8 Acknowledgements	87
5.9 References cited	87
Chapitre 6 - Article scientifique 3.....	90
6.1 Avant-propos.....	90
6.2 Résumé	91
6.3 Abstract	91

6.4	Introduction	92
6.5	Experimental	95
6.5.1	Materials	95
6.6	Methods.....	96
6.6.1	Coating solutions	96
6.6.2	Characterization of coated papers	96
6.7	Results and Discussion.....	99
6.7.1	Characterization of coated papers	99
6.8	Release Properties	101
6.9	Conclusions	106
6.10	Acknowledgements	106
6.11	References	106
	Chapitre 7 – Conclusions et Perspectives	109
	Références	112
	Communications liées à la thèse	125

Liste des Figures

Figure 1.1	Schéma d'une étiquette autoadhésive	2
Figure 1.2	Réaction du silane avec la cellulose [27].....	6
Figure 1.3	Hydrophobisation des groupes hydroxy à la surface du papier par réaction avec le chlorure d'acide stéarique.	7
Figure 1.4	Modification chimique du HPC par le chlorure d'acide stéarique [30]	8
Figure 1.5	Synthèse des esters de phosphate.....	9
Figure 2.1	Coupe d'un tronc d'arbre [43].....	13
Figure 2.2	Schéma de la structure d'une microfibrille de fibre lignocellulosique [46]	14
Figure 2.3	Structure chimique de la cellulose	15
Figure 2.4	Modifications chimiques possibles sur la cellulose	16
Figure 2.5	Principaux monomère de la lignine	17
Figure 2.6	Principaux constituants d'hémicellulose.....	18
Figure 2.7	Dérivés de cellulose contenant du phosphore.....	25
Figure 2.8	Formation d'une couche protectrice carbonisée à la surface des fibres phosphorylées lors d'une exposition au feu [15].....	25
Figure 2.9	Capacité d'adsorption des fibres phosphorylées	26
Figure 2.10	Réaction de phosphorylation de fibres en utilisant l'acide phytique et l'urée .	29
Figure 2.11	Réaction de phosphorylation de fibres en utilisant les esters de phosphate et l'urée	31
Figure 2.12	Réaction d'alkylation de fibres phosphorylées par un alcool gras tosylé ...	31
Figure 2.13	Système de couchage à lame.....	34
Figure 2.14	Schéma de couchage rideau	36
Figure 2.15	Système de couchage par barre de Mayer.....	37
Figure 3.1	Schéma récapitulatif de la méthodologie utilisée dans cette thèse	41
Figure 4.1	Phosphorylation of OCC fibers with phosphate esters and urea (fibers are shown in their protonated form)	48
Figure 4.2	Alkylation of phosphorylated fibers with acid chlorides in the presence of pyridine.	49

Figure 4.3	FTIR spectra of phosphorylated fibers (OCCP) before and after the alkylation reaction, C4, C8, C10, and C12 are the length of the alkyl chain attached to the phosphorylated fibers.....	55
Figure 4.4	Peeling force of different papers coated with alkylated phosphorylated fibers	60
Figure 4.5	Effect of a PVOH pre-layer on the peeling force and residual adhesion....	61
Figure 4.6	Effect of phosphate esters (PE-C10) addition on peeling force and residual adhesion	62
Figure 5.1.	Schematic illustration of two synthetic pathways for the phosphorylation of lignocellulosic fibers	72
Figure 5.2	FT-IR spectra of native fibers (OCC), phosphorylated fibers with urea and phosphorylated fibers with DMAc.....	78
Figure 5.3	Elemental mapping of carbon, oxygen and phosphorus in phosphorylated OCC fibers with DMAc	79
Figure 5.4	SEM at different magnifications of the surface view of (a) OCC, (b) OCCP with urea, (c) OCCP with DMAc	80
Figure 5.5	Contact angle images of fibers: (a) OCC, (b) OCCP with urea, (c) OCCP with DMAc	81
Figure 5.7	Reaction between cellulose fibers and DMAc.....	82
Figure 5.6	GC chromatogram of the reaction between fibers and DMAc	82
Figure 5.8	Reaction between PE and DMAc	82
Figure 5.9	GC chromatogram of the reaction between PE and DMAc.....	83
Figure 5.10	MS chromatogram of the reaction between PE and DMAc	83
Figure 5.11	Phosphorylation reaction using pure phosphate esters in the presence of DMAc	84
Figure 5.12	GC of the phosphorylation reaction using pure phosphate esters in the presence of DMAc	84
Figure 5.13	MS of the phosphorylation reaction using pure phosphate esters in the presence of DMAc	85
Figure 5.14	Phosphate esters and DMAc condensation	86
Figure 5.15	Fiber and acetic (dodecyl phosphoric) anhydride condensation.....	86

Figure 6.1	Synthesis reaction of phosphate esters using phosphorus pentoxide.....	95
Figure 6.2	Effect of PE alkyl chain length on peeling force and residual adhesion (Heat treatment: 110 °C for 24 hours, PE coating layer: 4.7 g/m ²)	102
Figure 6.3	Effect of the DMAc/H ₂ O ratio on peeling force and residual adhesion of PE-C10 coated paper (Heat treatment: 110 °C for 24 hours, PE-C10 coating layer: 4.7g/m ²).....	103
Figure 6.4	Effect of the thermal treatment temperature on peeling force and residual adhesion (Heat treatment: 24 hours, PE-C10 coating layer: 4.7 g/m ² , DMAc/H ₂ O ratio =10/90)	104
Figure 6.5	Effect of coating weight on peeling force and residual adhesion of PE-C10 coated papers (Heat treatment: 110 °C for 24 hours)	105
Figure 6.6	Effect of thermal treatment time on peel force and residual adhesion (Heat treatment: 24 hours, PE-C10 coating layer: 4.7 g/m ² , DMAc/H ₂ O ratio = 10/90)	105

Liste des Tableaux

Table 4.1	Composition of coating solutions	52
Table 4.2	Carbon Content, Degree of Substitution for the Alkylation Reaction and Degree of Alkylation.....	56
Table 4.3	Water Retention Value, Total Charge Contents, and Mean Fiber Length..	57
Table 4.4	Properties of Phosphorylated Fiber Coated Papers.....	58
Table 4.5	Contact angle measurements made with a FTA4000 Microdrop analyzer.	59
Table 4.6	Surface Energy of Paper Samples Measured by the VOCG Method	59
Table 5.1	Data of carbon, nitrogen and phosphorus contents	79
Table 5.2	Water retention value, total charge contents and mean fiber length.....	80
Table 5.3	Surface energy of paper samples measured by the Van Oss-Chaudhury-Good method.....	81
Table 6.1	The properties of phosphate esters-coated papers	100
Table 6.2	Surface energy of paper samples measured by the Van Oss-Chaudhury-Good method.....	101

Liste des Équations

$DS_p = \frac{162 \times \%P}{3092 - 79.98\%P}$	Equation 4.1	50
$DS_A = \frac{\% \Delta C \times (M_{OCCP})^2}{(1201 \times M_{OCCP} - 14.03 \times \% \Delta C \times M_{OCCP} - 101100,18) \times L}$	Equation 4.2	50
$WRV = \frac{m_w - m_d}{m_d}$	Equation 4.3	51
$DS_p = \frac{162 \times \%P}{3092 - 79.98\%P}$	Equation 5.1	75
$WRV = \frac{m_w - m_d}{m_d}$	Equation 5.2.....	76
$V = V^{LW} + V^{AB}$	Equation 6.1	98
$V^{AB} = 2 \sqrt{V^+ V^-}$	Equation 6.2	98
$V^{SL} = V^S + V^L - 2\sqrt{V_S^{LW} V_L^{LW}} - 2\sqrt{V_S^+ V_L^-} - 2\sqrt{V_S^- V_L^+}$	Equation 6.3	98

Liste des Abréviations

ATH	Trihydroxyde d'aluminium
APV ou PVOH	Alcool polyvinyle
AP	Acide phytique
C_{4,8,12,18}	Carbone 4, carbone 8, carbone 10, carbone 12, carbone 18
DS	Degree of substitution (Degré de substitution)
DS_P	Degree of substitution of phosphorus atoms (Degré de substitution des atomes de phosphore)
DS_A	Degree of substitution of alkyl chains (Degré de substitution des chaînes alkyles)
DMAc	Dimethylacetamide (Diméthylacétamide)
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy (Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie)
FINAT	Fédération internationale des fabricants et transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur papiers et autres supports
FTM FINAT	Test Methods (Méthodes de test FINAT)
FQA	Fiber quality analyzer (Analyseur de la qualité des fibres)
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
HPC	Hydroxypropyl cellulose
ISO	International Organization for Standardization (Organisation internationale de normalisation)

LOI	Limiting oxygen index (Indice limite d'oxygène)
MB	Methylene blue (Bleu de méthylène)
OCC	Old corrugated cardboard (Vieux carton ondulé)
OCCP	Old corrugated cardboard phosphorylated (Vieux carton ondulé phosphorylé)
PDMS	Polydimethylsiloxane (Polydiméthylsiloxane)
PEs	Phosphate esters (Esters de phosphate)
PE-C10	Monodecyl phosphate (Ester de phosphate à 10 atomes de carbone)
PE-C8	Monoctyl phosphate (Ester de phosphate à 8 atomes de carbone)
PE-C18	Monostearyl phosphate (Ester de phosphate à 18 atomes de carbone)
PPS	Parker Print Surf
PSA	Pressure-sensitive adhesive (Adhésif sensible à la pression)
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopie électronique à balayage)
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Association technique de l'industrie des pâtes et papiers)
TBA	Tributylamine
THF	Tétrahydrofurane
WRV	Water retention value (Valeur de rétention d'eau)

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte

L'industrie canadienne des pâtes et papiers naît au début des années 1800 et fait partie des secteurs clés qui occupe une place prépondérante dans l'économie en termes d'emplois, d'investissements et d'exportation. Elle est bien présente dans plusieurs provinces, mais davantage au Québec, en Ontario et en Colombie-Britannique [1-3]. Les entreprises de ce secteur fabriquent une grande variété de produits à base du matériel végétal, dont 27% des installations des usines sont destinées à la production de pâte chimique, 8% destinées à la production de pâte mécanique et 65% destinées à la fabrication de papier et de carton, selon les données de l'Association des produits forestiers du Canada (APFC) en 2019 [3]. L'augmentation de la demande nationale et internationale des produits papetiers permet de générer des gains annuels moyens de 8.4 milliards de dollars de 2009 à 2019 [2]. Cependant, les usines canadiennes fabriquent essentiellement du papier journal, un produit à basse valeur ajoutée et surtout avec l'existence des journaux électroniques et des médias sociaux qui sont la meilleure façon dont les gens suivent l'actualité [4]. Généralement, la diminution de la demande montre une tendance réelle au cours de la dernière décennie et ce marché a atteint sa maturation. Suite à cette contrainte, les industries canadiennes cherchent à diversifier leurs activités pour créer de nouveaux axes de production. Ainsi, de nouveaux projets de recherche émergent dans les centres de recherche du Canada, dans l'objectif de répondre à cet enjeu. Il est possible donc de diriger cette immense industrie vers la production des papiers spécialisés afin de développer une économie circulaire sans affecter l'environnement avec des nouveaux polluants.

La production des étiquettes autoadhésives est une option particulièrement adaptée pour les papeteries, car elle ne requiert pas beaucoup d'installations pour commencer la production. En outre, l'explosion du commerce en ligne pendant la crise de covid et le changement dans les habitudes de consommation des individus contribuent à l'augmentation de la demande sur les étiquettes autoadhésives et les autres sortes de papier [5-7]. En effet, elles servent à l'identification des produits afin d'informer les

consommateurs sur leur nature et leurs composants. De plus, ces étiquettes représentent le moyen de communication le plus direct et le plus utilisé par les fabricants. Une étiquette autoadhésive peut être divisée de la manière suivante (Figure 1.1) [8] :

- Un frontal : papier, polyéthylène, polypropylène ou polyester.
- Une couche d'adhésif : acrylique ou caoutchouc.
- Une couche antiadhérente : généralement on retrouve le silicone.
- Substrat ou support : le papier ou film polyester transparent.

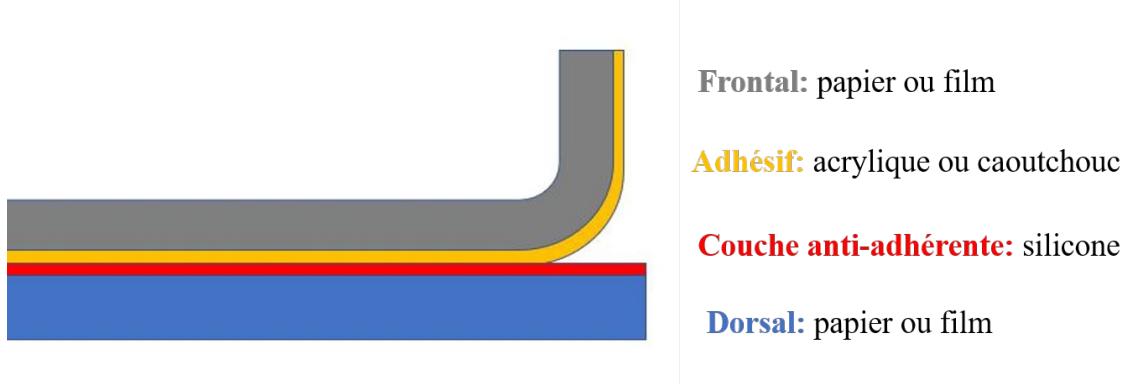


Figure 1.1 Schéma d'une étiquette autoadhésive

Cependant, dès que l'étiquette est détachée puis collée sur le produit à identifier, le support antiadhésif, associé à la couche antiadhérente est considérée comme un produit d'accompagnement sans valeur commerciale et destiné à être jeté [9,10]. En outre, le papier antiadhésif utilisé pour la fabrication des étiquettes autoadhésives est dans la plupart des cas à base de silicone, ce polymère synthétique est considéré comme premier choix pour les fabricants en raison de sa disponibilité, sa légèreté et sa stabilité chimique qui lui donne des propriétés chimiques et mécaniques adéquates [11]. Le papier siliconé est difficile à recycler car le silicone doit être séparé des fibres et cela sera complètement limité à cause de la liaison covalente qui lie les fibres avec le silicone [12,13]. En effet l'opération de séparation lors de recyclages entraîne le mélange de certaines fibres avec le silicone, qui a alors peu de valeur et est souvent jeté aux déchets. En outre, le papier siliconé ne se dégrade

pas rapidement dans l'environnement [14], ce qui pose un vrai problème chez les papetiers qui doivent trouver une solution à ce nouveau contaminant.

D'ailleurs, il est donc important de travailler sur des nouveaux agents de revêtements biodégradables, biocompatibles, réutilisables et recyclables, pour une meilleure durabilité. En effet, les papetières s'intéressent à synthétiser ou à découvrir des nouveaux matériaux qui peuvent remplacer le silicone et qui doivent être recyclable après leur utilisation comme des agents de revêtement, ainsi que de développer des méthodologies de synthèse respectant la chimie verte. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés au développement d'un papier antiadhésif potentiellement recyclable et respectueux des normes environnementales. Cette étude est basée sur les travaux de recherche précédents relatifs au traitement de fibres cellulosiques avec les esters de phosphate pour avoir de fibres modifiées avec différentes propriétés qui peuvent être utiliser en tant qu'isolant thermique ou bien pour les matériaux composites [15]. En outre, les fibres modifiées par phosphorylation sont chargées négativement à cause de la présence des groupements phosphates, cette charge confère aux produits cellulosiques phosphorylés la capacité d'échange d'ions pour certains métaux qui pourrait exploiter dans le traitement des eaux usées (élimination des ions métalliques et de la couleur) [16,17]. Une nouvelle approche pour fabriquer un papier antiadhésif à base d'esters de phosphate et de fibres phosphorylées a été décrite. Il est bien connu que les esters phosphoriques et les fibres phosphorylées sont des molécules simples, leurs couchage et ancrage sur la surface d'un matelas fibreux à base non modifiée permet d'avoir un papier avec des propriétés antiadhérentes et qui peut être recyclable et réutilisable.

1.2 Problématique: Support antiadhésif et Recyclabilité

1.2.1 Support antiadhésif

Les doublures antiadhésives sont des substrats à base de papier ou de film de plastique qui sont recouverts sur une ou deux faces d'un agent antiadhésif qui les empêchent de se lier au matériau [18]. Ils sont indispensables pour protéger l'adhésif pendant le transport et le stockage sans risque de dégradation. Actuellement, les doublures antiadhésives sont utilisées dans diverses applications auto-adhésives telles que les étiquettes, les fibres

composites, les rubans adhésifs, les arts graphiques et les produits d'hygiène [18-20]. Cependant, environ la moitié d'entre eux sont utilisées pour fabriquer des étiquettes autocollantes, celles-ci sont utilisées pour l'identification du produits (nom, prix, composition ...) et d'améliorer l'aspect visuel [8]. Récemment, le marché mondial est influencé par la croissance rapide du commerce électronique en raison du Covid-19 qui était stupéfiant et par l'augmentation de la demande de produits alimentaires et de boissons, qui représente près de 23.29% de la consommation total d'étiquettes autocollantes dans le monde. En effet, la demande mondiale d'étiquettes autocollantes est passée de 40.8 G\$ US en 2020 à 46.88 G\$ US en 2021. Le marché devrait passer à 64.9 G\$ US d'ici la fin de 2028, avec un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 6.1% au cours de la période 2021-2028 [21].

D'ailleurs, le silicone (ou polydiméthylsiloxane) est considéré comme le matériau de revêtement antiadhésif le plus souvent utilisé au niveau industriel en raison de sa capacité à offrir un certain nombre de caractéristiques telles qu'une énergie de surface plus faible, une bonne stabilité chimique et thermique, une grande hydrophobicité et une imperméabilité aux liquides élevée [10,11]. En outre, les revêtements avec les silicones sont faciles à réaliser car ils peuvent être obtenus à partir d'une solution ou d'une émulsion qui sont faciles à appliquer et à étaler sur les substrats à l'échelle industrielle [22]. La fonction principale de la couche de silicone est de protéger l'étiquette avant son utilisation. Cependant, il existe certaines limitations concernant l'utilisation du silicone comme agent de revêtement, comme le transfert et la migration de la couche de silicone vers les surfaces de contact, parce que les molécules qui n'ont pas réagi peuvent réduire les performances de l'adhésif ou créer des problèmes d'impression [23]. Un catalyseur au platine coûteux est ensuite nécessaire pour les réactions de durcissement et de réticulation afin d'ancrer de façon permanente la couche de silicone [24]. Ainsi, afin de limiter la pénétration de l'huile de silicone à l'intérieur de la structure du papier, le papier utilisé pour la production d'antiadhésifs doit présenter certaines caractéristiques, notamment une faible porosité et une structure fermée. Pour cette raison, les papetières utilisent généralement du papier kraft super calandré, de la glassine et des produits couchés à l'argile, qui sont coûteux, gourmands en ressources et en énergie [25]. En plus, les doublures antiadhésives à base de silicone ne sont pas recyclées et persistent plusieurs années dans l'environnement. C'est la

raison pour laquelle les fabricants cherchent à adopter des nouveaux matériaux de revêtements faciles à réutiliser pour fabriquer des étiquettes et des bandes [26]. Cela permet d'éliminer les déchets et de réduire les coûts associés à la fabrication des doublures antiadhésives.

1.2.2 Recyclabilité du support antiadhésif

Le marché mondial du support antiadhésif ne cesse pas d'augmenter, ce qui génère beaucoup de déchets qu'il faudrait réutiliser afin de limiter leur influence sur la santé publique, l'environnement et le milieu économique. La doublure antiadhésive à base de silicium ne peut pas être dispersée efficacement dans le processus de désencrage, laissant des défauts sur l'équipement ou causant des défauts dans le produit final. Ce problème de dispersion est dû à la liaison covalente établie entre les hydroxyles des fibres à la surface de papier et le silicium (Figure 1.2) [27]. En plus, sa structure chimique est composée de chaînes silicium-oxygène (-Si-O-) dont la valeur d'énergie de dissociation peut aller jusqu'à 460 kJ/mol, qui est plus élevé par rapport à la liaison carbone-oxygène (-C-O-) des polymères organiques qui a juste 345 kJ/mol [28]. La stabilité chimique et thermique de ce genre de polymères est associée à ces énergies, tandis que la flexibilité du squelette du silicium dépend de la température de transition vitreuse qui est très faible [10].

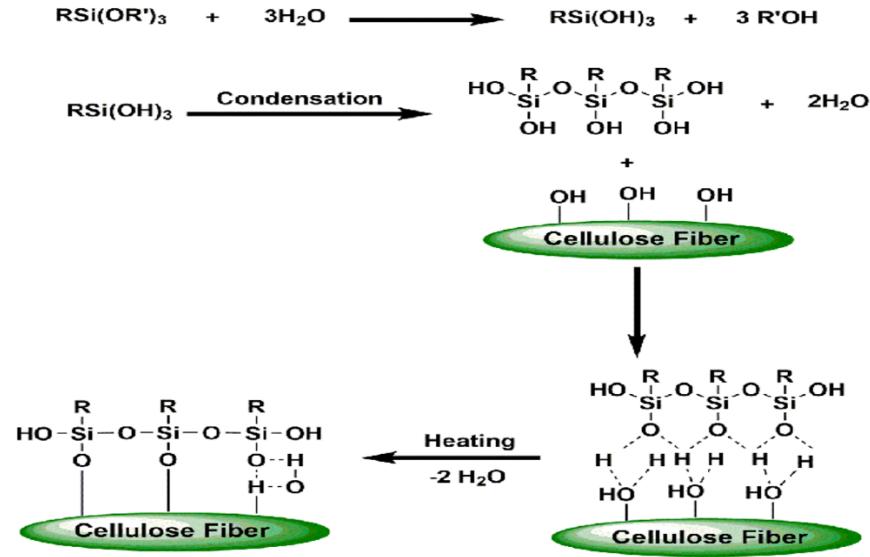


Figure 1.2 Réaction du silane avec la cellulose [27]

En effet, les supports antiadhésifs qui existent actuellement dans le marché sont considérés comme non recyclables avec la technologie standard de recyclage du papier [4]. Malheureusement, les films polymères utilisés pour les doublures antiadhésives sont généralement jetés après une seule utilisation. On estime que plus de 35 millions de livres de papier antiadhésif usagé entrent dans le flux de déchets chaque année après une seule utilisation [29]. Dans la plupart des cas, les papiers antiadhésifs en silicone sont brûlés et utilisés pour produire de l'énergie. C'est pourquoi la plupart des fabricants de papier cherchent des solutions efficaces pour remplacer ces papiers spécialisés non recyclables par de nouveaux matériaux de revêtement qui peuvent remplacer le silicone, à condition que ceux-ci soient recyclables ou réutilisables. De cette façon, les revêtements antiadhésifs peuvent être fabriqués plus efficacement et à moindre coût.

1.2.3 Alternatives proposées

La méthode la plus adéquate pour remplacer le silicone dans les revêtements antiadhésifs est d'utiliser les revêtements à base des polymères ayant des liaisons chimiques simples pour faciliter le désenclavement de la couche antiadhésive lors de recyclage [13, 30]. Dans cette optique, le polyéthylène a été utilisé pour fabriquer un revêtement antiadhésif sans silicone [31]. L'utilisation de métallocène comme catalyseur de réaction permet d'obtenir

différentes densités de ce polymère, allant de 0,865 à 0,900 g/cm³ avec un indice de polydispersité inférieur à 5,0. En outre, il a été révélé que la résistance au pelage augmente avec l'augmentation des densités et ne dépasse pas 0,38 N/cm au maximum. Cependant, les épaisseurs qui ont été trouvées pour les revêtements en polyéthylène sont comprises entre 100 et 150 µm, ce qui nécessite des quantités très importantes de revêtement et rend l'utilisation de ce polymère à l'échelle industrielle inadéquate.

Dans d'autres études, la méthode appelée chromatogénie a été utilisée afin de produire des revêtements de haute qualité avec des épaisseurs très basses [32-34]. Cette méthode est basée sur le greffage direct des chaînes alkyles sur la surface de papier en utilisant la vapeur de chlorure d'acide stéarique à des températures élevées (190°C) (Figure 1.3). Les papiers greffés sont de bons candidats pour remplacer les produits en silicium dans plusieurs applications nécessitant des propriétés antiadhésives, comme les étiquettes autocollantes. Malheureusement, il a été constaté que la réaction n'est pas totale et seulement 15 à 28% des chaînes alkyles ont réagi avec les hydroxyles à la surface du papier. En plus, il y a un dégagement d'acide chlorhydrique pendant la réaction, ce qui peut accélérer la corrosion des équipements de travail, et la neutralisation des sous-produits acides est très dispendieuse à l'échelle industrielle.

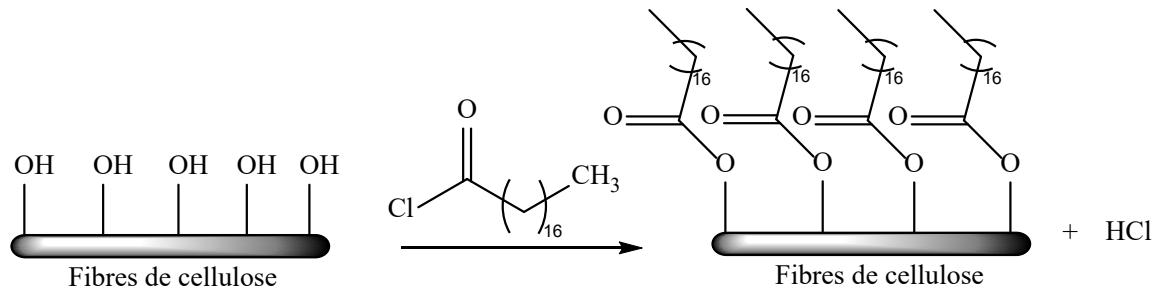


Figure 1.3 Hydrophobisation des groupes hydroxy à la surface du papier par réaction avec le chlorure d'acide stéarique.

Une autre approche [30], vise à utiliser l'hydroxypropyl cellulose (HPC) alkylée avec le chlorure d'acide afin d'obtenir une faible énergie de surface ($\gamma < 22 \text{ mN/m}$) (Figure 1.4), ce qui est une condition nécessaire pour avoir des faibles forces de pelage et des bonnes propriétés antiadhésives. Comme ce polymère est synthétisé à partir d'une ressource naturelle, il peut être hydrolysé par un enzyme ou un acide, ce qui peut faciliter la

récupération des fibres lignocellulosiques après l'utilisation. L'emploi des revêtements à base du HPC peut donc améliorer le recyclage des papier antiadhésifs. Le papier précouché d'argile a été choisi comme substrat de couchage, car ce type de papier présente une surface lisse et fermée, ce qui limite la pénétration de la solution de couchage à l'intérieur de la structure du papier. Les esters de HPC hydrophobes ont été dissous dans du THF à une concentration finale de 10% en poids et appliqués sur la surface du papier avec la coucheuse à lame. Les papiers résultants ont des angles de contacts qui varient entre 102° et 104° selon le degré de substitution (DS) de HPC. Cependant, les forces de pelage trouvés varient entre 15 N/25 mm et 8 N/25 mm qui sont très élevés pour des applications à l'échelle industrielle.

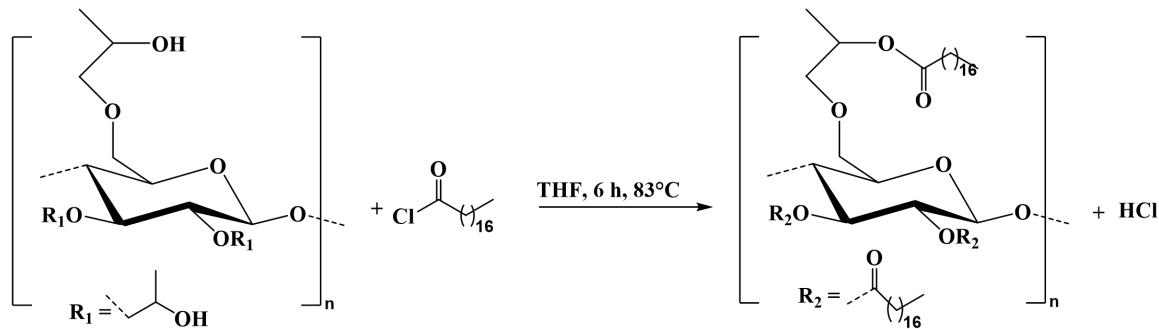


Figure 1.4 Modification chimique du HPC par le chlorure d'acide stéarique [30]

Dans une étude antérieure [13], les esters de phosphate à longue chaîne ont été utilisés comme des agents de revêtement dans le but de synthétiser un papier antiadhésif qui peuvent être réutilisable et recyclable. En raison de leur stabilité et de leur nature tensioactive, la couche des esters de phosphate peut être retirée facilement à la surface de papier après l'utilisation par un simple traitement. Les esters utilisés durant l'étude ont été synthétisés au laboratoire à partir d'anhydride phosphorique et de deux alcools gras linéaires : octan-1-ol (C8) et octadécan-1-ol (C18) (Figure 1.5). Ainsi, le papier utilisé comme support est le papier kraft calandré non encollé avec un grammage de 85 g/m² et une porosité qui ne dépasse pas 5 ml/min, et pour éviter la pénétration de la sauce de couchage à l'intérieur de papier une précouche d'alcool polyvinyle (APV) a été appliqué à la surface (2 g/m²) afin de créer une barrière physique. Les résultats trouvés montrent que les esters de phosphate permettent de baisser l'énergie de surface de papier support de 46.25 mJ/m² jusqu'à 38.35 mJ/m² dans le cas de papier couché avec les esters

synthétisés à partir de octan-1-ol (C8) et 17.70 mJ/m² dans le cas de papier couché avec les esters synthétisés à partir de 1-octadécanol (C18). En outre, les forces de pelage trouvés ne dépassent pas 3.6 N/25 mm et les surfaces restent intactes après plusieurs cycles de pelage (> 20), ce qui confirme que les esters offrent des bonnes propriétés antiadhésives. Néanmoins, il existe un transfert de masse vers le ruban adhésif lors de tests, ce qui réduit le pouvoir adhésif jusqu'à 90%. Ce transfert est dû aux faibles liaisons entre les hydroxyles de papier support et la couche des esters.

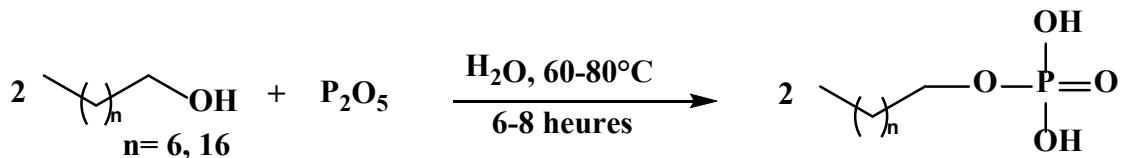


Figure 1.5 Synthèse des esters de phosphate.

Pour surmonter ce problème de transfert de masse, une autre étude antérieure a été développée plus tard. Cette étude est basée sur le traitement des fibres lignocellulosique avec les esters de phosphate à longue chaîne à une température élevée (150°C) afin de créer des liaisons covalentes entre eux. Toutefois, le greffage du groupement phosphate a été confirmé seulement et les chaînes alkyles se dégradent et se transforment en alcool gras avant que la réaction d'estérification ne se produise [35, 36]. Par contre, les fibres phosphorylées ont un caractère ignifuge. Elles pourraient être utilisées en tant qu'isolant thermique ou bien pour les matériaux composites.

1.3 But et déroulement du projet

L'objectif principal du projet était de développer un nouveau papier antiadhésif à base des esters de phosphate ou à base des fibres phosphorylées alkylées qui peut être recyclable et réutilisable afin de remplacer l'endos siliconé et de réduire ses déchets. Les problèmes historiques associés au papier siliconé, tels que la recyclabilité et l'utilisation de catalyseur au platine qui est plus coûteux, ont été largement ignorés. Dans cette étude, l'accent sera mis sur l'efficacité des esters de phosphate ou des fibres phosphorylées alkylées à fournir certaines caractéristiques pour fabriquer un papier ayant des propriétés antiadhésives et peut être recyclé ou réutilisé simultanément. Contrairement au silicone qui a des liaisons chimiques stables, les matériaux utilisés dans ce travail sont des molécules simples qui ont

des liaisons carbone-carbone, carbone-oxygène et phosphore-oxygène, ce qui peut rendre la recyclabilité du papier synthétisé très facile avec la technologie standard de recyclage de papier et moins coûteuse. Le produit final visé devrait avoir des bonnes propriétés antiadhésives et être de bonne qualité pour répondre aux exigences des applications ultérieures.

Tout d'abord, les fibres phosphorylées alkylées sont utilisées en tant que des nouveaux agents de revêtements pour remplacer le papier antiadhésif commercial. Les propriétés de papier couché telles que l'énergie libre de surface, l'absorption d'eau, l'imperméabilité à l'air, la résistance au pelage et la stabilité des couches des fibres en surface (l'adhésion résiduelle) sont étudiées et des comparaisons sont faites avec la même application de papier siliconé commercial. Une autre approche alternative est utilisée pour réduire les coûts de fabrication du papier antiadhésif, c'est d'utiliser un papier fabriqué à partir de fibres recyclées comme alternative du papier kraft glacé. Pour ce faire, un papier à base de fibres recyclées a été utilisé comme papier de base, contenant moins de défauts ou de contaminants avec une faible rugosité de surface.

Ensuite, une autre approche pour phosphoryler et alkyler les fibres lignocellulosiques en une seule étape a été étudiée. Le traitement de fibres à des hautes températures en présence des esters de phosphate et le diméthylacétamide (DMAc), permet d'avoir des fibres ayant à la fois des propriétés ignifuges et hydrophobes. Les analyses effectuées montrent que la chaîne alkyle des esters de phosphate n'est pas hydrolysée ou dégradée pendant la réaction. Le mécanisme de cette nouvelle réaction a été étudié en se basant sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Enfin, les esters de phosphate sont quant à eux étudiés dans ce travail pour montrer leur capacité d'offrir des bonnes propriétés antiadhésives. La présence des esters de phosphate permettra, grâce à leur chaîne alkyle et à leur viscosité modulable, de faire varier aisément les propriétés de surface du papier de base non modifié. Un agent liant est utilisé dans les solutions de couchage afin d'améliorer les liens physiques et chimiques entre la couche des esters de phosphate et les hydroxyles à la surface de papier. La stabilité des couches de

papier fabriqué est évaluée en se basant sur deux propriétés telles que la résistance au pelage et l'adhésion résiduelle.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

Dans cette partie, nous étudierons les connaissances théoriques nécessaires afin de faciliter la bonne compréhension du projet de recherche. Ce chapitre sera divisé en deux parties, la première sera dédiée aux connaissances générales sur les fibres lignocellulosiques, la composition de ses fibres, les procédés de mise en pâte et les transformations chimiques. Puis plus particulièrement, quelques réactions de phosphorylation connues seront présentées pour comprendre le choix de phosphorylation en utilisant les esters de phosphate pour le projet de recherche. La seconde partie sera consacrée à des connaissances générales sur les bains d'enduction et les procédés de couchage. Nous aborderons tout d'abord le principe général de procédé de couchage qui permet de déposer les solutions à la surface du papier afin d'apporter des nouvelles propriétés. Nous étudierons ensuite, les différentes solutions de couchage qui existent actuellement dans l'industrie et leur composition chimique.

2.1 Fibres lignocellulosiques

Les arbres sont la principale source de fibres lignocellulosiques dans l'industrie papetière. Il est également possible d'extraire des fibres à partir d'autres plantes, comme le coton, le lin et le chanvre, qui sont utilisées dans la préparation de papier à des fins fiduciaires ou à des fins spécifiques de la vie quotidienne (papiers d'identité, papiers à cigarettes, chèques, billets d'avion...) [37-39]. En effet, il est estimé que plus de 7.2 millions de tonnes de fibres cellulosiques (à base de fibres de bois) sont produites chaque année dans le monde [40]. Les fibres lignocellulosiques peuvent également remplacer les produits fabriqués à partir de composés pétroliers tels que les textiles, les produits d'isolation, les produits d'emballage, les composants électroniques, etc. [41, 42]

Comme la Figure 2.1 montre, les fibres exploitables dans l'industrie papetière se situent au niveau du tronc, sous l'écorce. Les tissus les plus importants d'un tronc sont le cambium, qui est considéré comme un tissu protecteur de l'arbre et contribue à la synthèse d'une partie de l'écorce, et le bois (aubier et duramen) qui est composé principalement de fibres lignocellulosiques.

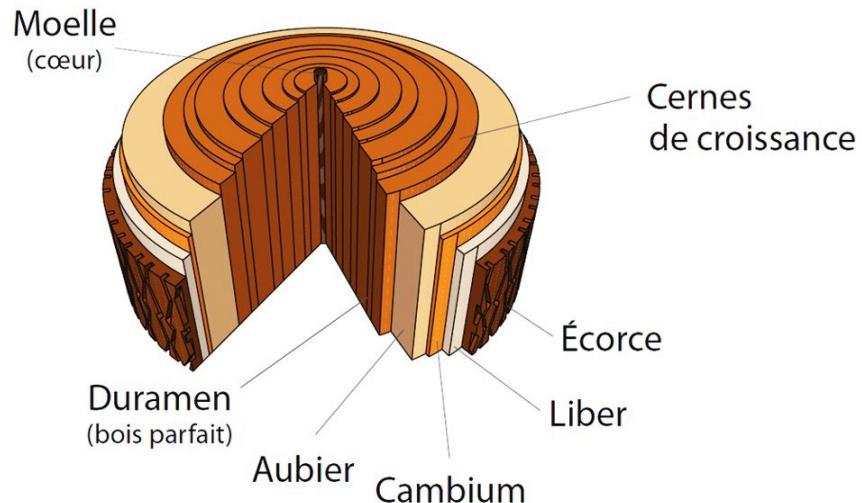


Figure 2.1 Coupe d'un tronc d'arbre [43]

2.2 Composition des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques sont des matériaux d'origine végétale et majoritairement composées de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines. D'autres matières peuvent être présentes dans les différentes fibres, à savoir des pigments, des pectines et des extractibles selon l'espèce utilisée [44]. Lors de la formation de ces fibres, les chaînes carbonées de cellulose s'assemblent entre elles pour former un réseau appeler microfibrilles, à leur tour les microfibrilles adhèrent à la lignine et aux chaînes d'hémicellulose pour former des macrofibrilles (Figure 2.2). En raison de cette organisation, la cellulose est considérée comme le composant le plus important du bois (40-50%) par rapport à des hémicelluloses (15-25%) et des lignines (15-30%) [45].

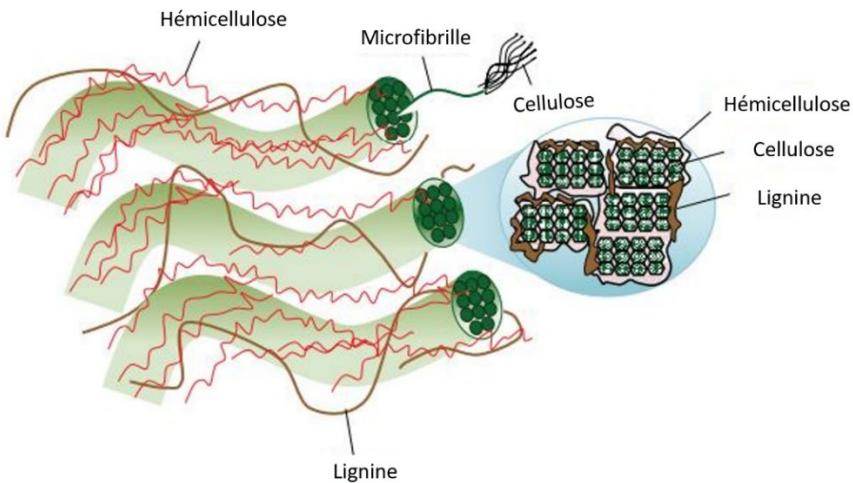


Figure 2.2 Schéma de la structure d'une microfibrille de fibre lignocellulosique [46]

2.2.1 Cellulose

La cellulose, isolée pour la première fois en 1838 par Anselme Payan, est une matière largement utilisée dans l'industrie, sous forme de fibres brutes ou de dérivés divers [38, 39, 44]. La cellulose est un homopolysaccharide linéaire, est l'un des constituants principaux des parois cellulaires des végétaux et du bois (environ 40% de la masse végétale), associé à la lignine et à l'hémicellulose. En effet, elle est considérée comme la molécule organique la plus abondante sur terre [47]. Les liaisons inter et intramoléculaires qui existent entre les fibres sont difficiles à rompre pour libérer les chaînes de cellulose individuelle. Pour cette raison, la cellulose est obtenue souvent après un traitement chimique de diverses matières végétales avec des acides ou des bases fortes pour éliminer les hémicelluloses, les lignines et les autres résidus. La cellulose se trouve principalement dans la matière lignocellulosique présente d'avantage dans les produits fibreux tels que le coton, le bois, le lin, le jute, etc. La cellulose joue un rôle très important dans l'industrie alimentaire, elle est utilisée dans la fabrication du papier, de la cellophane, de la rayonne et des additifs alimentaire. Au point de vue physique, la cellulose est une poudre solide blanche qui existe soit à l'état cristallin et/ou amorphe. La forme cristalline améliore la résistance au stress et la rigidité des matériaux auxquels elle est incorporée, tandis que la forme amorphe est utilisée pour les modifications chimiques car elle est plus accessible aux réactifs [48, 49].

La composition chimique de la cellulose a été classée comme isomérique à celle de l'amidon, qui contient 44.4% de carbone, 49.4% d'oxygène et 6.2% d'hydrogène. Grâce aux nouvelles techniques d'analyse développées au fil des années, il a été découvert que la cellulose est une macromolécule composée d'un grand nombre d'unités d'hexose (un cycle à 6 atomes de carbone). En fait, la cellulose est formée de longues chaînes linéaires de glucoses liés les uns aux autres par des liaisons de type β -1,4-O-glucosidiques, avec un degré de polymérisation de 100 à 20000. Ces chaînes s'associent entre elles par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaire, grâce à trois groupes hydroxyles (OH) libres sur les positions 2, 3 et 6 qui assurent la formation de fortes liaisons hydrogène (Figure 2.3). Ces liaisons forment des microfibrilles, qui elles-mêmes s'associent en couches pour former les parois des fibres végétales. C'est ce qui confère à la cellulose des propriétés importantes, telles que la biodégradabilité, de bonnes qualités d'adsorption et une bonne isolation thermique. [49-51]

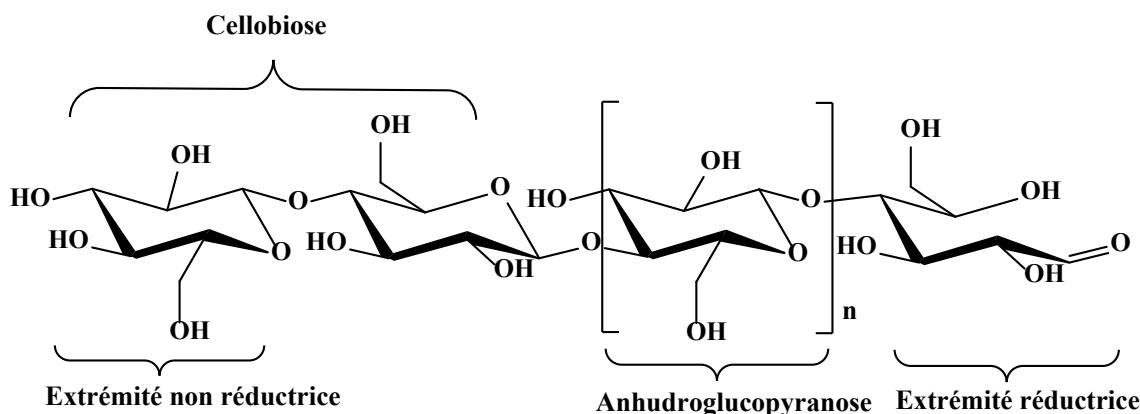


Figure 2.3 Structure chimique de la cellulose

En outre, l'utilisation de la cellulose est limitée par sa faible solubilité dans différents solvants organiques, grâce à des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires entre les groupements hydroxyles des unités anhydroglucose [49]. Au niveau de la réactivité chimique, la cellulose possède trois groupements hydroxyles des unités anhydroglucose, chacun de ces groupements possède une réactivité différente. Cela est dû à la différence d'acidité de ces groupements. Plusieurs études effectuées sur la chaîne cellulosique ont montré que les hydroxyles en position C2 et C3 sont plus acides que l'hydroxyle en position C6. Ce qui signifie que l'hydroxyle en position C2 est le plus attaqué par des réactifs et le plus engagé dans les réactions [52].

On peut classer les différents types de modifications possibles sur la cellulose en deux catégories (Figure 2.4) : les réactions modifiant le squelette cellulosique et celles touchant les groupements hydroxyles des unités anhydroglucoside (estérification, éthérisation, acetalation, oxydation) [53].

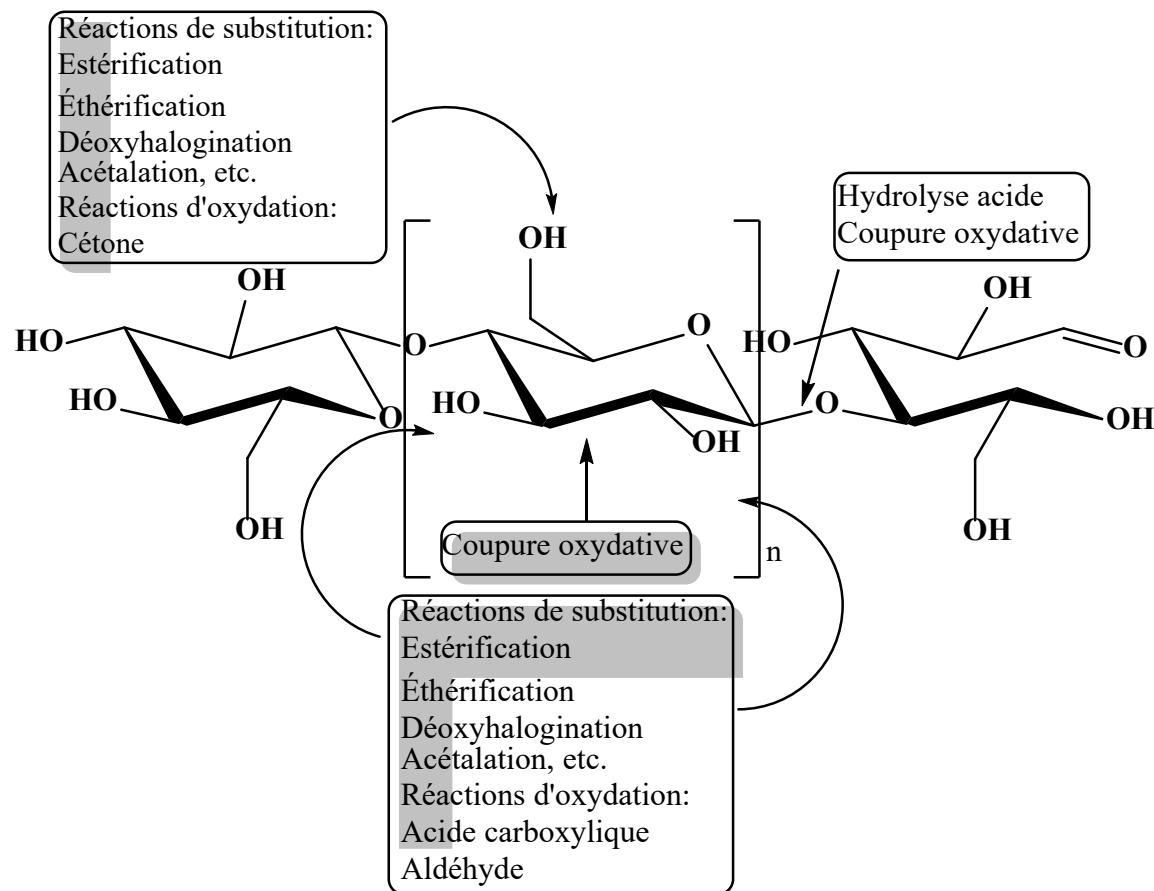


Figure 2.4 Modifications chimiques possibles sur la cellulose

2.2.2 Lignine

Le terme lignine apparaît pour la première fois en 1839 dans une publication du chimiste français Franz Ferdinand Schulze [54]. La lignine est un polymère complexe aromatique et le deuxième biopolymère le plus abondant sur terre après la cellulose. Elle est présente principalement dans la paroi secondaire de certaines cellules végétales, avec la cellulose, et l'hémicellulose en formant des liaisons à la fois avec la cellulose et les hémicelluloses. En outre, la lignine protège la cellulose et les hémicelluloses contre des attaques de micro-organismes et confère à l'ensemble rigidité et imperméabilité. Au niveau de la composition

chimique, la lignine est considérée comme un copolymère naturel complexe dont sa composition variée d'une espèce à l'autre et dont sa structure diffère selon l'environnement. La masse moléculaire moyen des lignines isolées varie entre 2000 et 5000 g/mol et la température de transition vitreuse comprise entre 110 et 200°C [55, 56].

Les procédés les plus connus pour extraire la lignine du bois sont les procédés kraft et bisulfite. Ces procédés sont utilisés pour la fabrication de la pâte à papier et génèrent à eux seuls environ 50 millions de tonnes de lignines par an [56, 57]. Cependant, la présence de la lignine dans la pâte à papier est considérée comme un véritable problème chez les papetières, car elle est responsable de la plupart des problèmes de mise en pâte et de blanchiment. C'est la raison pour laquelle, dans le procédé kraft, elle est considérée comme un déchet et utilisée comme combustible pour produire l'énergie de procédé.

La lignine est composée principalement de polymères aromatiques de phénylpropane, ses unités de base sont : alcool coumarylique, alcool coniférylique et alcool sinapylque(Figure2.5).

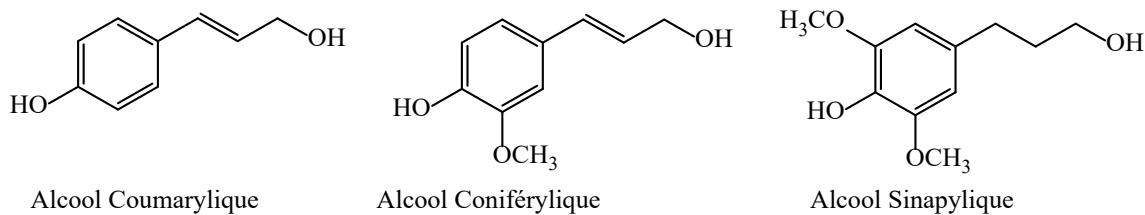


Figure 2.5 Principaux monomères de la lignine

2.2.3 Hémicelluloses

Les hémicelluloses constituent 15 à 25% du bois selon la nature de l'essence considérée. Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides composés de 100 à 200 unités pentoses et/ou hexoses. Contrairement à la cellulose, qui est un polymère régulier, les hémicelluloses ne présentent pas une structure définie. En plus du glucose, les monomères de l'hémicellulose peuvent contenir soit du xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose ou de l'arabinose. Les hémicelluloses sont généralement composées d'une chaîne de glucose liée par des liaisons de type β -1,4 et de courtes chaînes latérales de galactose, xylose et fucose (Figure 2.6). En effet, les hémicelluloses sont liées de façon

covalente à la lignine et forment des liaisons hydrogène avec la cellulose. En outre, leur réactivité chimique est bien plus importante que celle de la cellulose car elles sont porteuses d'unités latérales flexibles et facilement accessibles. Ces unités leur confèrent un caractère amorphe et une forte tendance à la solvatation, ce qui rend leur modification chimique notamment en milieu alcalin très facile et moins coûteuse. Enfin, dans l'industrie papetière la présence des hémicelluloses peut améliorer les propriétés mécaniques de pâte et papier, ainsi que ces sucres servant à la production de biomatériaux et de biocarburants [58-60].

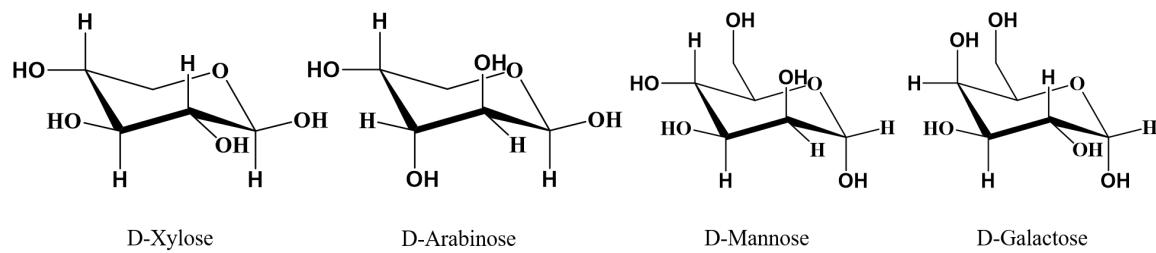


Figure 2.6 Principaux constituants des hémicelluloses

2.3 Procédé de mise en pâte

Le procédé de mise en pâte comprend plusieurs étapes successives et son objectif principal est d'extraire les fibres cellulosiques contenues dans le bois et de retirer un maximum de lignine, hémicelluloses et autres matières extractibles et matières inorganiques, tout en conservant le mieux possible leurs caractéristiques et leurs propriétés. Les procédés les plus connus dans l'industrie du papier pour la production de pâte à papier sont les procédés chimiques et mécaniques. En effet, la production de pâte chimique repose sur l'utilisation d'un traitement chimique à haute température qui permet d'isoler la cellulose de la lignine sans dégradation de ses chaînes linéaires, tandis que la production de pâte mécanique repose sur un traitement purement mécanique, dont l'action mécanique permet de récupérer plus de 90% de la matière sèche du bois.

2.3.1 Mise en pâte mécanique

Le procédé de la mise en pâte mécanique a été apparu au milieu du 19^e siècle (1840 plus précisément) et Charles Fenstry a été le premier américain à utiliser le principe de la mise en pâte mécanique en 1844 pour fabriquer du papier [61]. Parallèlement à cette innovation nord-américaine, une importante usine de pâte mécanique a été installée en Europe vers

1860 à Poix, dans les Ardennes belges. Quant au Québec, il est entré dans l'histoire de la mise en pâte mécanique par l'implantation de la première usine commerciale en Amérique du Nord à Valleyfield en 1866 [61, 62]. Ce procédé est ensuite entré massivement dans la production de papier à partir des années 1870. Aujourd'hui, il est devenu l'un des deux principaux types de procédés de production de pâte à papier et représente environ un quart de la production mondiale de pâte et de papier. En fait, au Canada, 30% de la production totale (en tonnes) du secteur des pâtes et papiers est produite par les usines de pâtes mécaniques [63].

Il existe plusieurs types de pâtes mécaniques, à savoir, les pâtes thermomécaniques, les pâtes de meules et les pâtes chimico-thermomécaniques, chacune ayant son propre procédé de fabrication. En effet, les pâtes principalement produites par les usines du Québec sont des pâtes thermomécaniques, car elles donnent des fibres qui contiennent moins de lignine, laquelle a des effets néfastes sur la rigidité et le potentiel de cohésion des fibres [4, 64]. Le principe de chacun de ces procédés est le même et se fait généralement en 3 étapes: la première étape est le défibrage dont l'action mécanique de la surface de la meule sur le bois permet de séparer les fibres les unes des autres en conservant tous les constituants présents dans le bois original, notamment la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. L'énergie mécanique appliquée entraîne une rupture progressive des liens entre les fibres ce qui permet de libérer de faisceaux de fibres et de fibres individuelles. L'opération de la mise en pâte dans ce procédé se fait en phase liquide pour refroidir la meule et faciliter le défibrage. Une fois que l'opération de défibrage de la pulpe du bois est terminée, la pâte obtenue est bien lavée pour être acheminée dans le tamisage (deuxième étape), cette technique permet de séparer les fibres qui sont mises en suspension dans l'eau et d'éliminer tous les amas non défibrés qui pourraient encore s'y trouver. Les fibres obtenues après sont de couleur brunâtre à cause de la présence de la lignine. C'est la raison pour laquelle l'étape de blanchiment (dernière étape) est toujours indispensable dans ce procédé afin d'éviter le jaunissement rapide des fibres. Le blanchiment consiste à traiter les pâtes obtenues avec des agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou des agents réducteurs comme l'hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$) pour modifier la structure chimique des composants chromophores de la lignine pour transformer la couleur brune en teinte blanche [2, 4, 65].

Ce procédé permet de produire des pâtes à haut rendement (90-98%), car la composition des fibres obtenues est très proche du bois utilisé. Les meilleurs rendements trouvés sont dus à l'absence de l'utilisation des produits chimiques sur la matière pendant la mise en pâte [66]. Cependant, la présence de grandes quantités de lignines et d'hémicelluloses sur les fibres conduit à une instabilité des caractéristiques de la pâte dans le temps, ce qui dégrade et endommage rapidement les fibres. En outre, ce procédé demande une très grande quantité d'énergie électrique lors de la mise en pâte (2500 -3000 kWh/tonne) ce qui augmente le coût des fibres produits et les papetières commencent à le remplacer progressivement par l'utilisation de fibres recyclées et désencrées. La pâte mécanique est généralement utilisée conjointement avec la pâte chimique pour fabriquer du papier comme le papier journal et le papier d'écriture et d'impression [67, 68].

2.3.2 Mise en pâte chimique

Le procédé de la mise en pâte chimique a été développé en Allemagne au 19^e siècle et qui a pour le but, contrairement au procédé mécanique, de séparer les fibres du bois en dissolvant la lignine et les autres matières extractibles au cours de cuissons chimiques lors de la mise en pâte. Actuellement, ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie en vue de la haute qualité des fibres obtenues et la facilité de la régénération des réactifs chimiques [69]. Le principe de ce procédé consiste à cuire les copeaux de bois avec des agents chimiques dans un réacteur chimique appelé lessiveur, cette cuisson se fait à chaud, de 130 à 180°C, pendant quelques heures. L'action de la chaleur et des produits chimiques permet de dissoudre la lamelle moyenne et les lignines, ce qui modifie la structure de la fibre. Le principal avantage de l'utilisation de ce procédé dans l'industrie jusqu'à présent est l'obtention des fibres plus longues et débarrassées des agents oxydants, ce qui rend les papiers produits à partir de ces pâtes plus chères et de meilleure qualité par rapport aux papiers produits à partir des pâtes mécaniques. Cependant, ce procédé ne permet de récupérer que 50 à 55% de la matière première (bois) présente au début du traitement, les rendements modérés constatés rendent le procédé chimique moins efficace que le procédé mécanique. En effet, il existe deux procédés principaux utilisés dans la préparation des pâtes chimiques : le procédé au sulfate (kraft) et les procédés au sulfite (ou au bisulfite) [65, 70, 71].

Le procédé de traitement au bisulfite repose sur le traitement des copeaux de bois dans les conditions bien déterminées par une solution aqueuse de dioxyde de soufre (SO_2) en présence d'une base telle que : NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La fabrication de la pâte s'effectue généralement dans de grandes lessiveuses cylindriques verticaux, à une température maximale de 140 à 160°C et sous forte pression pour éviter les réactions secondaires. La cuisson des copeaux se fait pendant 6 à 8 heures pour dissoudre le maximum possible des matières organiques indésirables. Enfin, le lavage se fait dans le but de retirer la liqueur de cuisson résiduaire et d'éliminer le bois qui n'a pas cuit. Les pâtes obtenues par ce procédé sont plus légères, plus claires et contiennent moins de matières secondaires (lignine, hémicelluloses, ...) ce qui rend leur blanchiment très facile et peu coûteux. Cependant, le papier fabriqué à partir de pâte au sulfite présente des caractéristiques mécaniques plus faibles, notamment en termes de déchirure. En outre, cette méthode est limitée par l'utilisation des produits à une forte toxicité et la difficulté de la récupération des produits chimiques en fin de traitement, par conséquent ce procédé est de moins en moins utilisée dans la préparation de la pâte chimique [55, 72, 73].

Le procédé de la mise en pâte kraft ou procédé au sulfate (breveté en 1879 et introduit en 1890) est la technologie dominante actuellement dans l'industrie papetière pour produire de la pâte et papier, 80% de la production mondiale est réalisée selon ce procédé. Ce type de pâte est obtenu par la cuisson de copeaux de bois dans une liqueur blanche contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na_2S) (milieu alcalin). La cuisson se fait généralement dans un lessiveur avec des températures allant jusqu'à 170°C et maintenues à ce niveau pendant 3 à 4 heures, la solution de cuisson utilisée dissout la majeure partie de la lignine contenue dans les copeaux de bois en libérant ensuite les fibres cellulosiques. Une fois l'opération de cuisson terminée, la liqueur obtenue peut être utilisée dans le processus chimique et la pâte produite est blanchie pour obtenir une bonne brillance et une bonne pureté. La pâte kraft se caractérise principalement par une résistance élevée, une faible teneur en lignine, l'accessibilité aux fibres cellulosiques et la possibilité d'application d'une large gamme, ce qui explique son utilisation dans la fabrication de papiers de haute qualité et de la force (les cahiers, les livres, certains emballages, etc.). Le procédé kraft présente également plusieurs avantages économiques et environnementaux en raison de la possibilité d'utiliser les déchets de bois

et la matière organique récupérée lors du lavage pour produire de l'électricité suffisante pour alimenter l'ensemble de l'usine (le taux de récupération des chimiques peut atteindre 98%) [69, 70, 72-74].

2.3.3 Fibres recyclées

Le recyclage du papier usagé pour produire de la pâte à papier se développe depuis plusieurs décennies et est considéré comme une alternative sérieuse et fiable. Il évite tout simplement l'exploitation directe des ressources naturelles et offre la possibilité d'utiliser la matière première non renouvelable pendant plusieurs années. En effet, le recyclage d'une tonne de vieux papier permet de fabriquer jusqu'à 900 kg de papier recyclé, alors que 2 à 3 tonnes de bois sont nécessaires pour fabriquer une tonne de papier classique. Ainsi, le recyclage d'une tonne de papier permet d'épargner 17 arbres, 20 000 litres d'eau, 10 MWh d'électricité, l'équivalent de 1 000 litres de pétrole et deux fois moins de CO₂ émis dans l'atmosphère [75, 76].

L'opération de recyclage se fait comme la fabrication de la pâte vierge, les balles de papier récupéré subissent plusieurs traitements (triaje, désencrage, lavage, tamisage, pressage et séchage) pour éliminer les contaminants. Généralement, le papier récupéré est mélangé mécaniquement avec de l'eau dans un pulpeur afin de séparer les fibres les unes des autres. Une fois que les fibres cellulosiques sont en suspension dans l'eau, les matériaux inutiles (adhésif, plastique, métaux et ancre) sont éliminés pour éviter les défauts dans le produit final (papier). En réalité, la pâte obtenue peut utiliser pour produire trois types de papiers recyclés tels que : le papier recyclé non blanchi et non désancré, le papier recyclé blanchi à l'eau oxygénée et le papier hybride composé d'un mélange de papiers recyclés et de fibres vierges [77, 78].

2.4 Modifications chimiques des pâtes à papiers

Les pâtes à papiers peuvent être utilisées pour fabriquer plusieurs produits destinés à la consommation quotidienne, puisqu'elles sont biodégradables, biocompatibles, recyclables et réutilisables [79]. Ainsi, ces derniers temps, plusieurs entreprises souhaitent remplacer les produits à base de matières synthétiques et de ressources fossiles, comme le plastique,

nylon, polyester et silicones, par des produits fabriqués à base des pâtes à papiers [26]. Cependant, il existe certains inconvénients qui peuvent être problématiques pour de nombreuses applications, à savoir, les caractéristiques physico-chimiques qui sont très faibles, ce qui rend la qualité du produit final moins avantageuse et moins compétitive, ainsi que la nature hydrophile qui diminue l'adhésion à d'autres matériaux [34, 80, 81]. D'autre part, il est possible de modifier chimiquement le composé majoritaire de la pâte à papier (cellulose) et les recherches actuelles sont orientées vers le développement de matériaux fonctionnels à base de pâte à papier en raison de la demande croissante de produits durables et écologiques. Alors, l'introduction des groupes fonctionnels dans les fibres lignocellulosiques permet d'ajuster leurs propriétés d'attraction, de résistance au feu, d'absorption /adsorption, d'imperméabilité et d'adhérence aux métaux [82].

Les pâtes à papier donc peuvent subir plusieurs modifications chimiques grâce aux hydroxyles libres de la cellulose, les quatre méthodes les plus connues sont l'estérification, l'éthérification, l'oxydation et la substitution nucléophile. Ces réactions permettent de modifier les propriétés initiales des composés contenus dans les fibres afin d'augmenter la gamme d'applications et d'améliorer la qualité des produits à base de ces fibres.

Parmi les exemples les plus connus dans ce domaine, on peut citer la réaction d'oxydation de la pâte qui permet d'introduire des groupements carboxyliques à la surface des fibres de la pâte. L'avantage majeur de la présence de ce type de groupements est l'augmentation du potentiel de liaison entre les fibres qui peut améliorer les résistances mécaniques du papier. Ainsi que, elle peut engendrer une forte répulsion entre les fibres en phase aqueuse, ce qui facilite la production de nanofibres avec des groupes fonctionnels réactifs [83, 84]. Récemment, la réaction de phosphorylation occupe une place primordiale chez les chercheurs qui travaillent sur la modification de la pâte à papier, puisqu'elle offre la possibilité de remplacer plusieurs produits industriels à base de matières toxiques, non recyclables et non renouvelables. En effet, la réaction de phosphorylation de la pâte peut être obtenue par un traitement chimique qui introduisent des groupes phosphates sur les fibres de cellulose. Ce traitement permet d'avoir de fibres avec des propriétés variées (ignifuges, échange d'ions, ...) qui ne se trouvent normalement pas dans la structure originale de fibres non modifiées. [16, 85, 86]

Dans notre cas, nous étudierons la réaction de phosphorylation de la pâte à papier en utilisant les esters de phosphate et sa capacité à offrir certaines caractéristiques afin de remplacer le silicone dans les bains d'enduction et de fabriquer un papier antiadhésif potentiellement recyclable et réutilisable.

2.4.1 Modification chimique des pâtes à papiers par phosphorylation

La réaction de phosphorylation est par définition une modification chimique consistant à ajouter un groupe phosphate (PO_4^{3-}) sur une molécule organique afin de changer ses propriétés de surface. Les dérivés du phosphore utilisés dans les réactions de phosphorylation de la pâte peuvent être classés en deux catégories selon leur valence : les composés pentavalents (V) ou les composés trivalents (III). Les composés pentavalents peuvent être attachés de manière covalente à la chaîne de cellulose par une réaction d'estérification des groupes hydroxyles pour former des groupes phosphate **Cell-O-P(O)(OH)₂** ou des groupes acide phosphonique **Cell-P(O)(OH)₂**, tandis que les composés trivalents réagissent avec la cellulose pour former des groupes phosphite **Cell-O-P(OH)₂** (Figure 2.7) [87-89]. En pâte et papier, cette réaction est généralement utilisée pour produire de dérivés contenant du phosphore qui peuvent être employés dans une large gamme d'applications. En effet, l'objectif majeur et le plus important de la phosphorylation dans l'industrie du pâte et papier est de produire des retardateurs de flamme pour remplacer les composés halogénés, qui étaient largement utilisés dans le passé avant que leur utilisation ne soit interdite dans certains pays parce que les retardateurs de flamme halogénés peuvent produire des substances cancérogènes pendant le processus de combustion [86, 90]. Par contre, les composés contenant du phosphore pendant la combustion forment un film protecteur à la surface des fibres, empêchant l'oxygène et la chaleur de pénétrer profondément dans la structure des fibres, qui inhibe la formation du lévoglucosan inflammable (réduction de l'apport de combustible nécessaire au maintien de la flamme), bloquant ainsi la combustion du matériau (Figure 2.8) [82, 91]. En outre, la liaison chimique des groupes phosphates aux chaînes de cellulose réduit considérablement la formation de composés volatils inflammables, ce qui rend les sous-produits de combustion peu toxiques. Ainsi, les matériaux ignifugés à base de pâte à papier modifiée chimiquement par la réaction de phosphorylation se caractérisent principalement par leur

faible coût, leur biodégradabilité, leur durabilité, leur faible impact environnemental et leur faible densité.

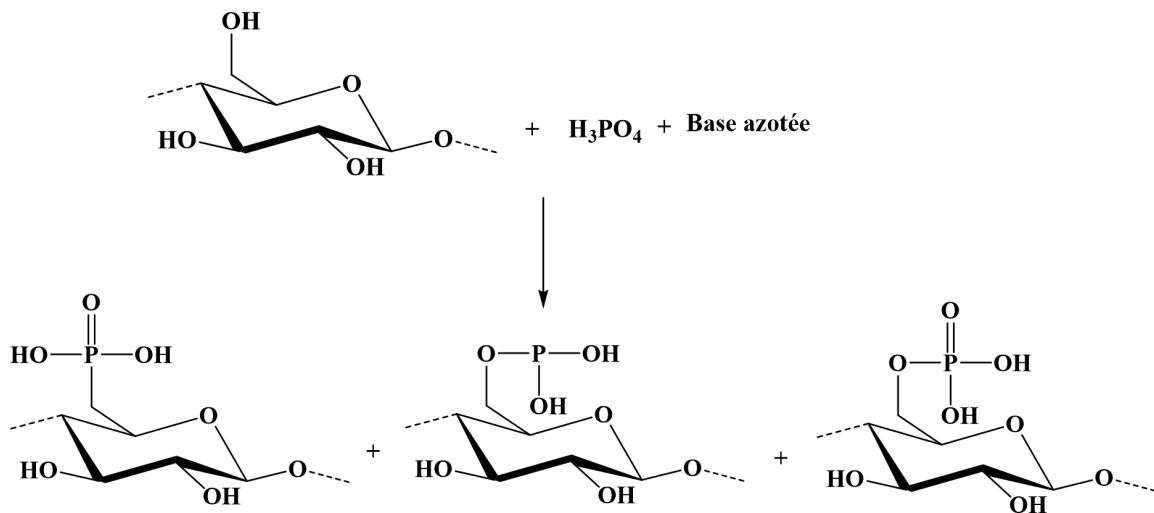


Figure 2.7 Dérivés de cellulose contenant du phosphore

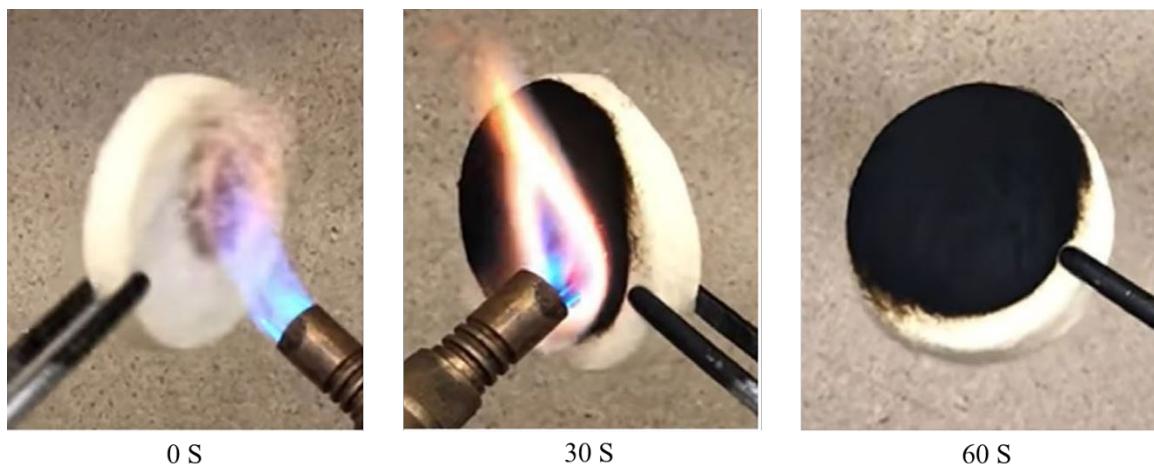


Figure 2.8 Formation d'une couche protectrice carbonisée à la surface des fibres phosphorylées lors d'une exposition au feu [15]

Dans une étude antérieure, les fibres kraft phosphorylées ont été utilisées pour remplacer le trihydroxyde d'aluminium (ATH) dans une résine polyester d'un stratifié composite renforcé de verre, cette résine est principalement utilisée dans la fabrication de pièces pour l'automobile, les véhicules de loisir, et les véhicules ferroviaires. Cette nouvelle approche consiste à disperser des fibres kraft phosphorylées en poudre dans la résine à un ratio maximum poudre/résine de 20% en poids pour maintenir une viscosité faible pour le moulage. Des tests de flamme effectués sur des panneaux fabriqués à partir d'une résine

contenant des fibres kraft phosphorylées ont montré que l'ajout de 8% en poids de ces fibres réduisait l'indice de propagation de la flamme à 48 [15].

La deuxième application importante des fibres phosphorylées dans l'industrie du pâte et papier est la capacité d'échange d'ions due à la nature anionique des groupes phosphates, ce qui permet d'éliminer les ions de métaux lourds et les colorants chargés positivement [92]. Maria Hadid et *al.* ont montré l'efficacité de la cellulose phosphorylée dans la purification de l'eau comme alternative au charbon actif coûteux. La phosphorylation de la cellulose par phosphate d'ammonium dibasique ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) a permis d'obtenir un matériau chargé négativement qui a été utilisé pour éliminer le bleu de méthylène (BM) d'une solution aqueuse. Sous sa forme native, la cellulose possède des hydroxyles très acides qui diminuent sa capacité d'adsorption du bleu de méthylène de 10-40 mg/g. Après le greffage des groupes phosphates chargés négativement, l'affinité pour le BM est augmentée, ce qui fait passer la capacité d'adsorption de 446-705 mg/g pour des teneurs en phosphore de 1.85 à 2.64 mmol/g (Figure 2.9) [93].

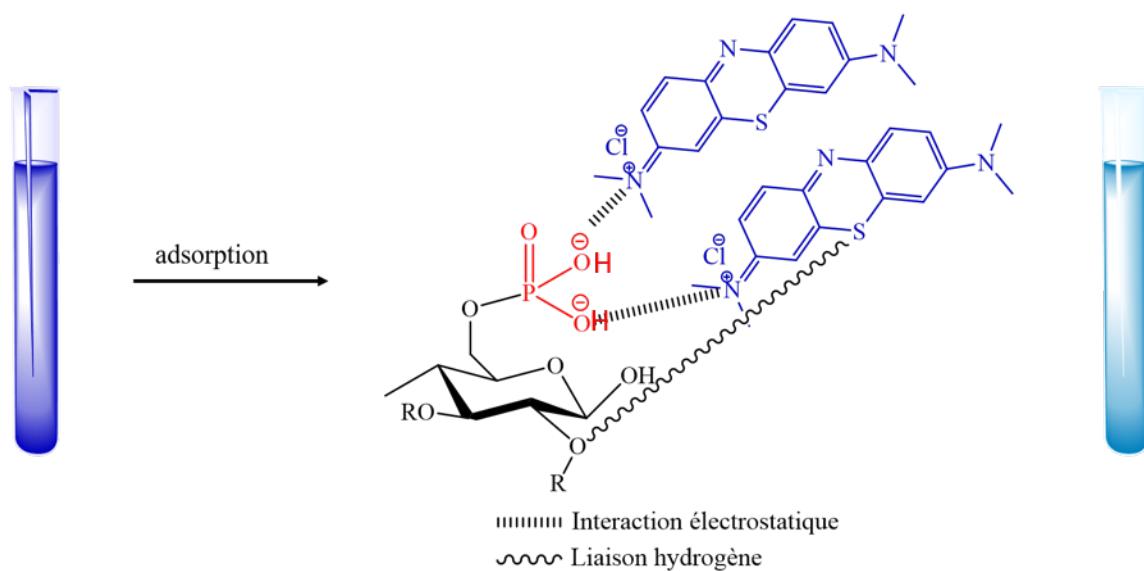


Figure 2.9 Capacité d'adsorption des fibres phosphorylées

2.4.2 Phosphorylation par l'acide phosphorique et ses dérivées

La phosphorylation de matériaux cellulosiques avec de l'acide phosphorique est un ancien procédé qui a été utilisé depuis les années 1930 dans de nombreuses études visant à

développer de nouvelles applications [94]. La technique de cette réaction est simple et ne nécessite pas beaucoup de produits et de matériaux, ce qui rend son application dans l'industrie du papier très facile. En général, à température ambiante, la cellulose ne réagit pas avec l'acide phosphorique, mais ne fait que gonfler et se dissoudre partiellement dans celui-ci. La réaction n'a pas lieu non plus à haute température, en raison de la dégradation des chaînes polymériques de la cellulose. Cependant, les hydroxyles de cellulose peuvent réagir avec l'acide phosphorique à des températures modérées (généralement entre 100 et 200°C) de quelques minutes à plusieurs heures en présence de dérivés azotés. En fait, les dérivés azotés agissent à la fois comme catalyseurs et comme solvants, et ils augmentent la réactivité de la cellulose, car celle-ci peut modifier sa structure supermoléculaire sous l'influence des bases azotées [89]. En outre, en raison de la liaison intra et intermoléculaire des chaînes de cellulose qui rend difficile l'accès aux sites réactifs, il a été proposé de soumettre le composé initial à un traitement dans des bases faibles afin d'augmenter la réactivité de la cellulose et d'obtenir un produit plus homogène [38, 95].

De nombreuses approches ont été développées pour réaliser la réaction de phosphorylation des matériaux lignocellulosiques, comme l'augmentation du rapport molaire des dérivés phosphorés pour avoir un milieu saturé en groupes phosphates afin de faciliter la réaction des hydroxyles de cellulose et avoir un bon rendement massique. La réaction peut également être réalisée en utilisant des micro-ondes comme source de chaleur en milieu hétérogène ou homogène en présence de dérivés azotés comme catalyseur et agent gonflant. En général, la meilleure voie de synthèse est celle qui donne des taux de phosphore élevés avec une dégradation négligeable des chaînes polymériques de la cellulose [96, 97].

L'acide phosphorique (H_3PO_4), le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) ou encore un mélange de ceux-ci, sont les principaux composés phosphorés pentavalents les plus fréquemment utilisés dans les réactions de phosphorylation de la cellulose. Cependant, ces réactifs présentent une faible réactivité vis-à-vis de la cellulose lorsqu'ils sont utilisés seuls sans agents auxiliaires. De plus, leur caractère acide favorise l'hydrolyse totale de la partie amorphe de la cellulose, ce qui entraîne une forte dégradation des fibres lignocellulosiques [35, 89]. Ce problème peut être résolu en ajoutant de l'urée ou un dérivé azoté au système

de phosphorylation. L'utilisation de bases azotées parmi les réactifs de phosphorylation est largement étudiée, car elles augmentent le rendement de la réaction sans trop affecter la structure de la cellulose. En effet, la dégradation des fibres lignocellulosiques pendant la réaction est un problème inévitable, qui nécessite de trouver des conditions de réaction et des catalyseurs spéciaux afin d'éviter la forte dégradation du substrat, d'augmenter la vitesse de réaction et d'obtenir des rendements raisonnables.

La phosphorylation des matériaux lignocellulosiques à l'aide de dérivés de chlorure d'acide (l'oxychlorure de phosphore (POCl_3) et les phosphorochloridates de polyol (ClP(O)(OR)_2) sont les plus utilisés), en présence de dérivés azotés avec et sans solvant est une autre voie d'obtenir des fibres phosphorylées avec de bonnes teneurs en phosphore. La libération d'acide chlorhydrique dans le milieu réactionnel en tant que sous-produit de la réaction entraîne une forte dégradation des fibres qui se traduit par une perte de 50% de la résistance, et cette perte augmente avec l'augmentation de la teneur en phosphore. Une autre approche consiste à utiliser de l'hydroxyde de sodium, de l'ammoniac ou de la pyridine pour neutraliser et piéger l'acide produit dans la réaction [98, 99]. Cependant, le prix élevé des réactifs à base de chlorure d'acide phosphorique limite leur utilisation dans ce domaine.

Récemment, plusieurs études ont proposé d'utiliser l'acide phytique (AP), également connu sous le nom d'hexaphosphate d'inositol, comme agent de phosphorylation au lieu de l'acide phosphorique et des sels de phosphate conventionnels, qui présentent une acidité et une toxicité très élevées. La phosphorylation par l'acide phytique présente l'avantage d'être respectueuse de l'environnement et peut répondre aux exigences de la chimie des retardateurs de flamme. L'acide phytique est riche en phosphore en raison de la présence de six groupes phosphates (il contient 28% de phosphore par poids moléculaire). Il est considéré comme une molécule "verte" car il se trouve en abondance dans les tissus végétaux, tels que les haricots, les céréales et les oléagineux [100, 101]. Xin-Lin Jiang et al. ont utilisé l'acide phytique comme source de phosphate pour phosphoryler les fibres de Kapok, car elles sont caractérisées par une faible densité et un poids léger et peuvent être utilisées comme isolant thermique, adsorption et matériau composite. La réaction de phosphorylation a été réalisée en utilisant 6 g d'acide phytique en présence d'urée (6 g) à une température de 150°C pendant 90 min (Figure 2.10). Les analyses effectuées montrent

que la teneur en phosphore trouvée atteint 5.65% même après cinq cycles de savonnage, présentant une bonne résistance au lavage. De plus, le taux de carbonisation a augmenté à 42.6% pour les fibres de Kapok phosphorylées contre 8.3% pour les fibres brutes à 700°C, et les fibres phosphorylées ont eu du mal à prendre feu lors de la combustion verticale alors que les fibres brutes ont été complètement brûlées en 30 secondes [102]. Cependant, il existe un nombre limité d'études consacrées à l'utilisation de l'acide phytique comme charge de retardateur de flamme pour les polymères. Cela est dû à son hydrophilie inhérente et aux grandes quantités souvent nécessaires pour obtenir une performance idéale de résistance à la flamme [101].

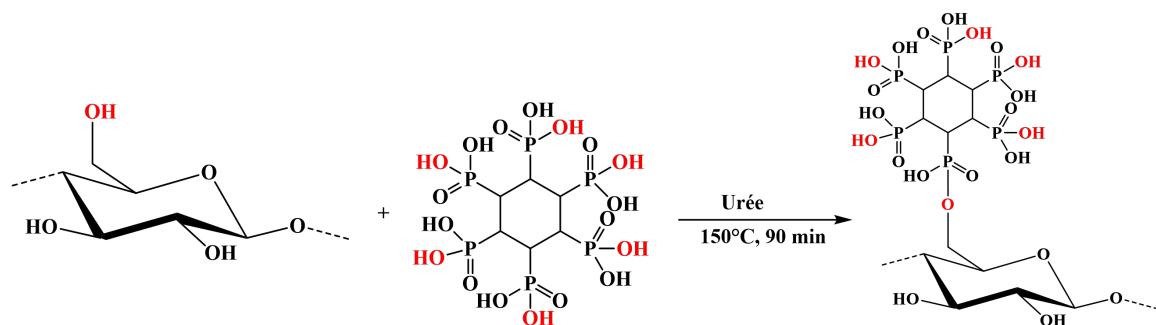


Figure 2.10 Réaction de phosphorylation de fibres en utilisant l'acide phytique et l'urée

2.4.3 Phosphorylation par les esters de phosphate

La forte dégradation des fibres lignocellulosiques pendant la réaction de phosphorylation limite leur utilisation dans l'industrie du papier, car les fibres perdent jusqu'à 50% de leur résistance, de sorte qu'une grande partie des fibres passe avec l'eau pendant le lavage, ce qui entraîne une forte diminution des rendements [35]. Par conséquent, la cellulose phosphorylée n'est pas encore commercialisée, malgré son importance dans un grand nombre de domaines, en raison de son efficacité à résoudre certains problèmes tels que l'élimination des métaux lourds des eaux usées ou l'augmentation du caractère ignifuge des matériaux utilisés dans la construction. Le procédé le plus efficace à ce jour pour la réaction de phosphorylation des fibres lignocellulosiques et pouvant être appliqué à l'échelle industrielle est la phosphorylation en présence d'urée comme solvant et catalyseur, car elle est disponible en grandes quantités et présente une toxicité moindre [87, 103]. Cependant, les dérivés du phosphore utilisés comme source de phosphate ne respectent pas les normes

environnementales et la chimie verte, et dans la plupart des cas ils laissent des dépôts sur les machines de production qui les endommagent très rapidement. De plus, le mécanisme de ces réactions n'est pas encore défini, car ces agents phosphorylants ne sont pas sélectifs dans leur comportement chimique vis-à-vis de la cellulose. La non-solubilité des produits obtenus ainsi que la caractérisation est souvent faite uniquement pour déterminer la teneur en phosphore. C'est pourquoi les travaux sur d'autres agents de phosphorylation permettant de greffer les groupes phosphates sur les squelettes de la cellulose sans les détruire ont suscité une grande attention [104].

Dans une étude antérieure, une voie de synthèse alternative a été développée qui permet la phosphorylation des fibres sans les endommager et qui respecte bien les normes de la chimie verte. Dans cette étude, des esters de phosphate (EPs), dérivés de deux alcools aliphatiques à longue chaîne différentes (octanol et octadécanol), ont été utilisés comme nouveaux réactifs de phosphorylation pour les fibres kraft (pâte chimique obtenue par le procédé kraft). En pratique, la phosphorylation est réalisée en utilisant 17 équivalents d'urée et 3 équivalents d'esters de phosphate pour un équivalent d'unité d'anhydroglucoside de fibres kraft. L'urée et les esters de phosphate sont placés dans un cristallisoir maintenu à 150°C dans un four équipé d'un système d'évacuation et de piégeage des gaz (Figure 2.11). Une fois qu'une mousse blanche s'est formée, les fibres broyées sont ajoutées au cristallisoir et laissées à réagir dans le four pendant 3 h. Ensuite, les fibres sont soigneusement lavées avec de l'eau déionisée et de l'alcool dénaturé pour éliminer les produits de réaction secondaires et les réactifs résiduels. Les analyses montrent que la phosphorylation de fibres kraft à l'aide d'esters de phosphate dans de l'urée fondu a permis de greffer des quantités importantes de phosphore tout en surmontant largement le problème de dégradation du substrat associé aux réactifs de phosphorylation classiques. L'efficacité de la phosphorylation a été influencée par la longueur de la chaîne alkyle des esters de phosphate, le taux de phosphore trouvé allait de 5.15% dans le cas des esters de phosphate synthétisés à partir d'octadécanol (EP-C18) à 7.23% dans le cas des esters de phosphate synthétisés à partir d'octanol (EP-C8, chaîne courte). En outre, il a été démontré que la valeur de la LOI augmente avec la quantité de phosphore greffé sur les fibres, la valeur de l'analyse LOI allant de 30% dans le cas de EP-C18 à 57% dans le cas de EP-C8. Cependant, la spectroscopie infrarouge a révélé le greffage du groupe phosphate seulement

et la chaîne alkyle est hydrolysée pendant la réaction, ce qui donne des fibres hautement chargées (3636 µéq/g) [17, 35].

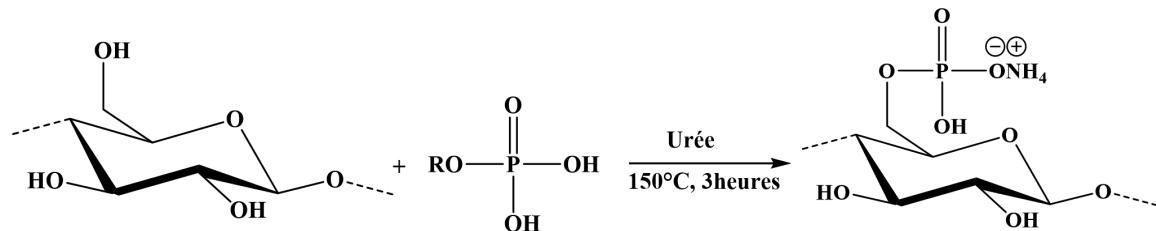


Figure 2.11 Réaction de phosphorylation de fibres en utilisant les esters de phosphate et l'urée

La forte hydrophilie des fibres trouvées limite leur utilisation dans le domaine des matériaux composites car elles se dispersent mal dans les résines synthétiques (une faible compatibilité avec les résines), ce qui entraîne la formation d'agrégats. En outre, les charges élevées de fibres phosphorylées peuvent favoriser l'émission d'ammoniac, ce qui pourrait accélérer la propagation des flammes. Une méthode d'hydrophobisation des fibres cellulosiques phosphorylées a été développée dans une étude antérieure afin d'améliorer leur comportement hydrophobe. Une méthode d'alkylation ciblant les groupements phosphate a permis l'hydrophobisation des fibres phosphorylées (Figure 2.12). Le greffage des chaînes carbonées aliphatiques s'est fait sans affecter la morphologie des fibres. L'alkylation de groupes phosphate de fibres phosphorylées est favorisée par des chaînes de carbone plus courtes par rapport à des chaînes d'alkyle plus longues qui ont la capacité de rendre les fibres plus hydrophobes même avec un degré d'alkylation plus faible [36].

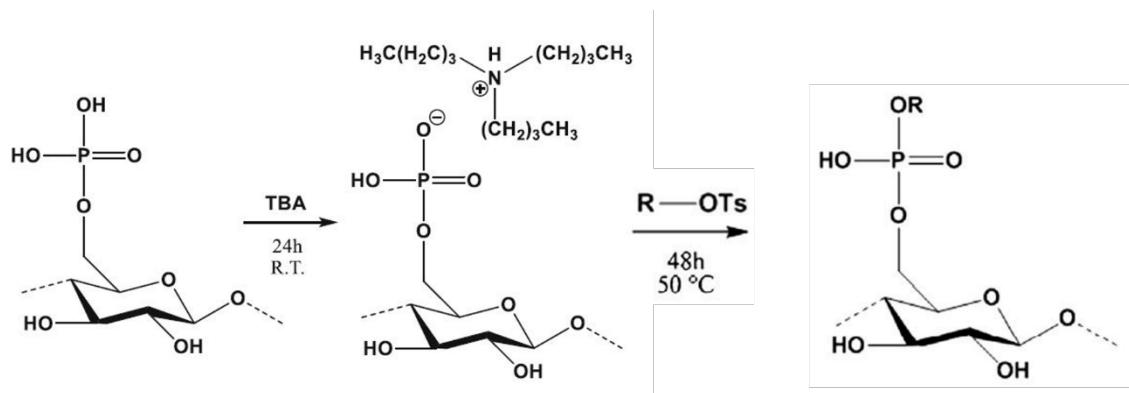


Figure 2.12 Réaction d'alkylation de fibres phosphorylées par un alcool gras tosylé

Dans la présente étude, nous nous sommes d'abord intéressés à l'utilisation de fibres phosphorylées alkylées comme alternative aux silicones afin de fabriquer un nouveau papier antiadhésif qui peut être recyclable ou réutilisable. La présence de chaînes alkyle attachées aux fibres phosphorylées à la surface du papier peut réduire l'énergie et la rugosité de la surface, ce qui permet d'obtenir de bonnes propriétés antiadhésives. Afin de limiter la quantité de produits chimiques utilisés, nous proposons ensuite une nouvelle méthode de phosphorylation et d'alkylation des fibres lignocellulosiques en une seule étape. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'esters de phosphate comme source de phosphate en présence de diméthylacétamide (DMAc) comme solvant et catalyseur de la réaction. La présence de DMAc au lieu de l'urée, qui est considérée comme le dérivé azoté le plus utilisé dans la phosphorylation des fibres et permet d'obtenir des fibres phosphorylées qui ont à la fois un caractère ignifuge et hydrophobe. Enfin, afin de rendre la méthode d'enduction très simple pour favoriser une utilisation à l'échelle industrielle, une étude de l'enduction d'esters de phosphate utilisant le DMAc comme liant a montré qu'il serait possible de limiter le transfert de masse des esters de phosphate lors des tests de pelage. Cette proposition permet la production d'un papier antiadhésif stable dans le temps avec de faibles quantités de produits chimiques.

2.5 Bains d'enduction et procédés de couchage

Une feuille de papier est profondément poreuse et présente une surface irrégulière. Cette irrégularité s'explique par la présence d'espaces entre les fibres qui composent la feuille de papier. La porosité élevée de la surface du papier est considérée comme un problème pour certains types de papier, car elle augmente la possibilité de pénétration de liquides et de gaz qui peuvent causer des défauts dans le produit final et endommager les marchandises dans le cas du papier d'emballage. En outre, les surfaces des fibres lignocellulosiques utilisées dans la fabrication du papier sont principalement caractérisées par une forte hydrophilie due aux groupes hydroxyle acides du squelette de la cellulose, ce qui augmente l'affinité avec les liquides polaires. Pour cette raison, un traitement de la surface du papier avec différents composés chimiques est toujours requis afin d'obtenir un papier avec de bonnes propriétés de surface [105-107].

Les procédés de couchage font partie des techniques qui permettent de déposer des pigments minéraux à la surface du papier sans en détruire la structure. Cette opération de couchage consiste à déposer une fine couche d'un mélange de substances ou de matériaux (sauce de couchage) sur une ou deux faces du papier en fonction de la qualité souhaitée et de son utilisation finale. La sauce ou solution de couchage est principalement composée d'un mélange aqueux (souvent à base d'eau) de pigments, de tensioactifs, d'additifs et de liants, et l'opération se fait dans une unité souvent appelée "cuisine" [8]. Le mélange préparé est ensuite envoyé à l'unité d'enduction pour être déposé sur le substrat, suivi d'une étape de dosage et enfin de séchage. Celui-ci peut être effectué par un séchage à l'air, par convection, par contact, ou par radiation (radiation infra-rouge). En outre, le procédé de couchage peut comprendre aussi une étape de calandrage, ce qui permet d'augmenter le brillant du papier couché et le lissé. Le dépôt de ces sauces de couchage sur la surface du papier transforme sa surface rugueuse et macroporeuse en une surface lisse et fermée (remplissage des cavités entre les fibres du papier). En général, ce procédé vise à améliorer les caractéristiques de surface du papier telles que la blancheur, l'opacité, la porosité, l'uniformité et la rugosité de la surface. Les papiers ou cartons couchés sont principalement utilisés dans la fabrication d'étiquettes, de catalogues, de magazines, d'emballages, etc.

Il existe plusieurs types de procédés qui permettent de déposer la sauce de couchage à la surface du papier qui peuvent être classés selon le principe d'application et le grammage de la couche : coucheuse à barre lisse, coucheuses à lame traînante, coucheuses à lame d'air, coucheuse à barre fileté, coucheuses à barre rotative avec rouleau applicateur, coucheuses à rouleaux et coucheuses hybrides ou spéciales. Le nom du procédé peut être distingué en fonction du type d'applicateurs utilisés dans le processus de couchage et le procédé se compose généralement de deux étapes : la préparation de la sauce de couchage et son application.

2.5.1 Couchage à lame

Le couchage à lame est l'une des techniques les plus utilisées dans l'industrie du papier pour déposer en continu des couches uniformément minces de solution de couchage sur des surfaces de papier en mouvement. Ce procédé a été principalement développé dans les

années 1940 pour produire des films minces destinés à la fabrication de matériaux piézoélectriques et de condensateurs. La forte demande pour cette technique a démarré au début des années 1950, lorsqu'un nombre croissant de secteurs ont commencé à adopter ce système de revêtement. La méthode de couchage à lame permet de contrôler la quantité de revêtement appliquée grâce aux minces lames qui dosent automatiquement la quantité de matériau de revêtement avant le ménisque. En principe, la solution de revêtement est déposée sur le substrat devant la lame et forme le réservoir, puis la solution passe par un canal fin qui est formé entre la tête de la lame et le substrat. En outre, le mouvement du substrat entre les rouleaux de la coucheuse induit des contraintes de cisaillement élevées qui génèrent un écoulement homogène de la sauce de couchage, permettant de contrôler l'épaisseur du revêtement indépendamment des paramètres du ménisque (Figure 2.13). Cependant, l'épaisseur réelle de la couche humide dépend de la vitesse d'application, du temps et de la température de séchage, de la viscosité de la solution de couchage, du pourcentage de matières solides dans la solution et de la tension superficielle du papier support. Par conséquence, il est très difficile de prévoir l'épaisseur de la couche sèche, car l'épaisseur réelle de la couche humide ne représente que 60 à 70% de l'épaisseur théorique. L'ajustement des paramètres empiriques du revêtement en fonction du type de substrat et de matériau de revêtement est donc la seule méthode qui donne de bonnes précisions et évite les problèmes pendant l'application [30, 108, 109].

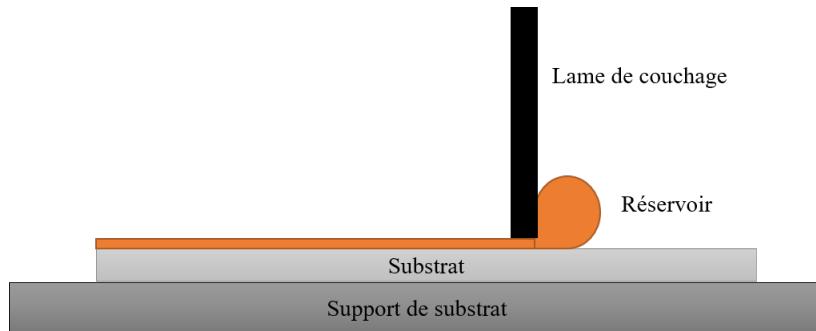


Figure 2.13 Système de couchage à lame

L'inconvénient principal de ce procédé est la difficulté de créer des films d'une épaisseur inférieure à 100 µm (l'épaisseur est généralement comprise entre 100 µm et 1 mm), ce qui augmente le prix global des produits fabriqués selon cette méthode. De plus, il est toujours

difficile d'atteindre les mêmes niveaux d'uniformité, ce qui influence négativement la reproductibilité des films humides produits.

2.5.2 Couchage rideau

Le couchage rideau est un procédé de couchage spécial qui permet d'enduire un substrat en mouvement sur une grande surface. Ce procédé était apparu la première fois dans un brevet Allemand de Taylor en 1903 et était principalement utilisé dans la fabrication de bonbons au chocolat. Son rôle principal était d'enrober uniformément les noyaux des bonbons de chocolat. En 1970, Hughes a inventé une coucheuse à rideau multicouche qui a été utilisée pour produire des produits photographiques et autres produits d'imagerie. Cette technique a ensuite été transférée à l'industrie du papier en raison de sa méthode sans contact, qui permet des vitesses très élevées avec un bon rapport coût-efficacité. Le principe de cette méthode est basé sur l'écoulement de la solution de couchage à travers une filière de haute précision, installée à une hauteur considérable de quelques centimètres au-dessus de la bande, ce qui permet à la solution de sortir de la filière sous la forme d'un rideau en chute libre avant d'arriver sur le substrat à revêtir (Figure 2.14). La méthode de couchage rideau présente plusieurs avantages économiques et environnementaux par rapport aux méthodes de couchage conventionnelles, car elle permet d'appliquer des couches minces de la solution de couchage sur des surfaces irrégulières avec une excellente couverture et des grammages très faibles. En raison de la grande distance entre la matrice d'enduction et la surface en mouvement, ainsi que de la vitesse d'impact élevée de la feuille liquide qui tombe, le couchage rideau permet d'obtenir des surfaces d'enduction sans défaut et n'affecte pas la résistance du support de base [107, 110-112].

Les procédés de couchage conventionnels donnent lieu à des surfaces présentant des zones non ou insuffisamment couvertes, notamment sur les surfaces irrégulières, ce qui influe sur les propriétés de la barrière en papier et en carton. Cela peut être dû à une masse de couchage insuffisant, à un écoulement et une viscosité non contrôlée de la solution de couchage et à un surdosage dans le processus. En revanche, le revêtement par rideau offre la possibilité de pré-doser le revêtement, car la couche de revêtement est formée avant

d'être exposée au substrat. Cela permet de contrôler le débit et la vitesse du substrat pour obtenir une couche de revêtement d'épaisseur uniforme et avec les paramètres souhaités.

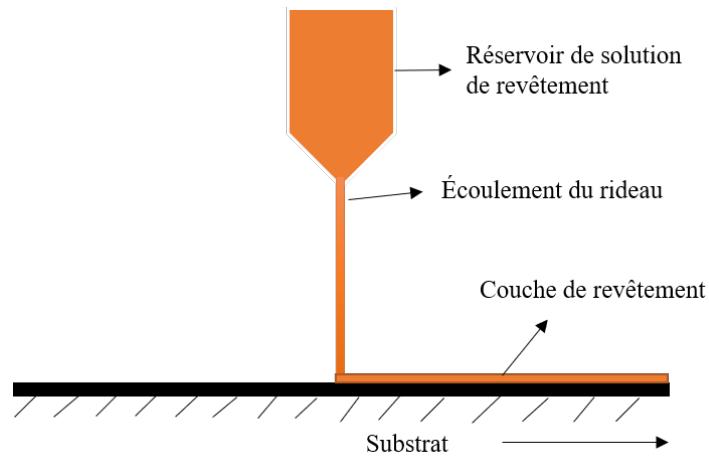


Figure 2.14 Schéma de couchage rideau

2.5.3 Couchage à barre

Le couchage à barre (également appelée couchage à barres Mayer) est principalement utilisé pour déposer des sauces de couchage, qui se composent de pigments, d'additifs, de liants, de tensioactifs et de solvants, sur la surface du papier via l'utilisation d'une ou plusieurs barres qui se déplacent uniformément sur la surface du substrat dans la machine d'enduction (Figure 2.15). La barre Mayer, qui est utilisée pour doser l'excès de solution de revêtement et contrôler l'épaisseur de la couche déposée, est une barre enroulée de façon serrée avec un fil en acier inoxydable de différents diamètres afin d'avoir une grande variété de tailles de fil pour donner une large gamme de poids de revêtement. Le couchage par barre/tige Mayer est l'une des méthodes les plus utilisées, du laboratoire à l'échelle industrielle, car elle permet aux fabricants ou aux chercheurs d'appliquer différentes solutions de manière uniforme et cohérente, avec un excellent contrôle du poids de la couche. Cette simplicité permet de modifier facilement la surface de plusieurs types de papier ou de film pour répondre à de nombreuses applications. Ce procédé présente l'avantage de pouvoir utiliser des barres à fils multiples ou à fils spéciaux qui nous permettent de modifier les caractéristiques des couches formées (par exemple l'épaisseur et/ou le poids) sans changer la formulation ni modifier la chimie des matériaux utilisés pour

le couchage. En outre, ce procédé nous permet de créer des films uniformes et cohérents avec des coûts de production réduits [113, 114].

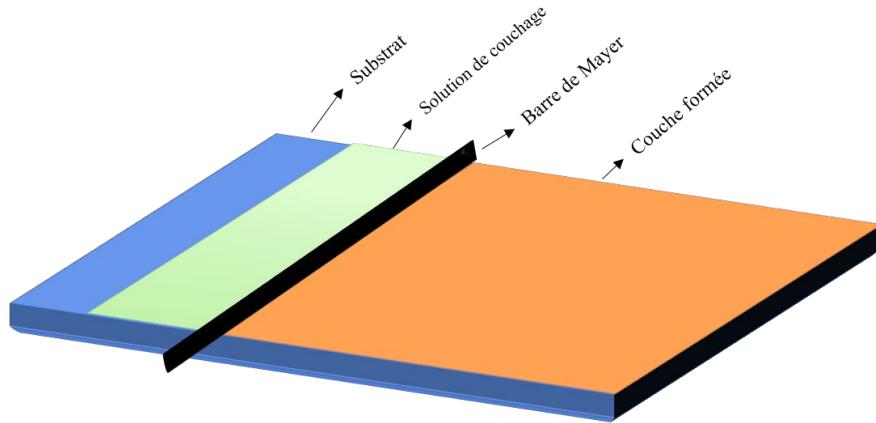


Figure 2.15 Système de couchage par barre de Mayer

Dans notre cas, nous avons utilisé une coucheuse à barres Mayer car nos solutions de revêtement sont à base d'eau et ont une faible viscosité. Les différents types de barres permettent de déposer les solutions de revêtement à base de fibres phosphorylées ou d'esters de phosphate sans déformer la surface du support utilisé.

2.5.4 Sauces de couchage

La sauce de couchage est un mélange complexe contenant plusieurs éléments qui sont capables d'améliorer plusieurs propriétés du papier de base telles que : l'aspect, le contrôle de la perméabilité, l'amélioration des propriétés mécaniques et optiques, et l'amélioration de la qualité d'impression. Il existe une grande variété de formulations de sauces couchage dans l'industrie du papier et chaque formulation doit être préparée en fonction du type de papier et de la méthode de couchage choisie. Il est très difficile de sélectionner une formulation typique ou générale pour chaque type de papier, car la technologie évolue sans cesse et chaque année, de nouvelles normes environnementales et de chimie verte sont appliquées afin de parvenir à une économie circulaire respectueuse de l'environnement.

En général, les sauces de couchage soumises à des taux de cisaillement et d'extension très élevés dans la phase de dosage et dans la phase d'application. Cela peut poser des problèmes lors d'un fonctionnement à grande vitesse, car les sauces ont besoin d'un certain

temps pour atteindre l'état de stabilité. Pour cette raison, la caractérisation des propriétés rhéologiques des sauces utilisées avant le processus d'application est toujours nécessaire pour limiter le problème d'écoulement et de transfert et pour avoir des surfaces uniformes et sans défauts. Au niveau industriel, les sauces de couchage sont traitées comme des fluides à rhéologie simple en raison de la présence de suspensions et de polymères.

Les sauces utilisées pour le couchage du papier doivent présenter certaines caractéristiques, soit : une bonne stabilité chimique durant le temps, un bon pouvoir adhésif, etc.

Les principaux éléments d'un bain d'enduction sont :

Pigments ou matières actives : les pigments constituent la majeure partie dans les formulations et leur teneur varie généralement entre 50% et 70% selon la nature du pigment utilisé et les propriétés des produits finals souhaités. De nos jours, le kaolin et le carbonate de calcium sont les principaux pigments utilisés en raison de leur disponibilité, de leur faible toxicité et de leur faible coût. Pour les papiers destinés à des applications spéciales, à savoir les papiers antiadhésifs, des matériaux synthétiques peuvent être utilisés comme matière active dans les sauces de couchage [115].

Liants ou co-liants : les matériaux utilisés comme liants assurent la cohésion des molécules du composé actif entre eux et à la surface du support. Ils sont également utilisés pour améliorer certaines des propriétés de base telles que la résistance au déchirement et à la traction pour le papier d'emballage et peuvent réduire le peluchage pour le papier offset. Plusieurs molécules et polymères peuvent être utilisés comme liants dans les sauces de couchage, à savoir le styrène-butadiène, l'acrylate de styrène, l'amidon, l'alcool polyvinyle et la carboxyméthylcellulose. Les liants sont ajoutés en quantités plus ou moins faibles (15-20%), car ils ont tendance à augmenter la viscosité de la solution finale et à réduire les propriétés optiques du papier [8, 116].

Additifs : les tensioactifs, les antimousses, les épaississants, les dispersants, les lubrifiants, les agents de contrôle du pH et les colorants sont les principaux additifs utilisés dans le processus de couchage du papier. Le rôle général de ces additifs est de faciliter le processus d'application et d'améliorer la qualité des produits finals [116].

Chapitre 3 - Matériaux et méthodes

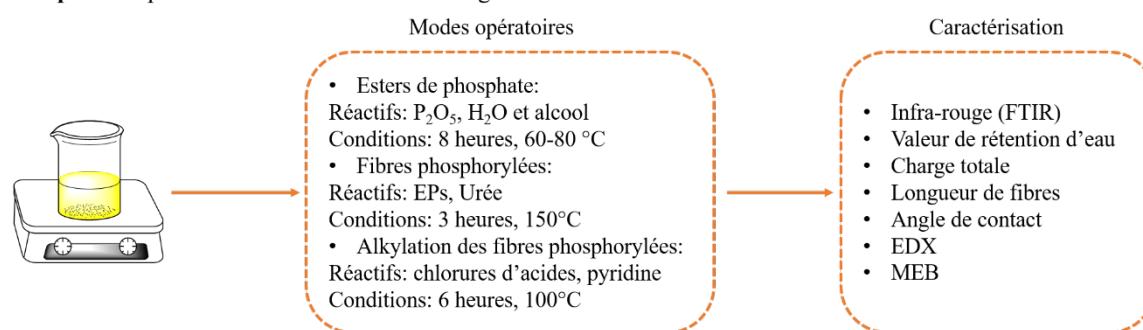
3.1 Matériaux

Les esters de phosphate utilisés ont été synthétisés dans nos laboratoires à partir des alcools gras de différents chaines alkyles et le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) en utilisant une méthode publiée dans un travail antérieur [13]. Les esters synthétisés ont été utilisés comme agents de phosphorylation pour phosphoryler les fibres lignocellulosiques en se basant sur d'autres études publiées récemment par notre équipe de recherche. Les fibres de vieux carton ondulé (OCC) utilisées dans ce travail ont été reçues du partenaire Kruger Inc. (Trois-Rivières, Canada) sous deux formes différentes : un papier calandré 100% OCC et des fibres OCC. Les échantillons de feuilles ont une masse de base de $56.4 \pm 2.4 \text{ g/m}^2$ et une épaisseur de $100 \pm 5 \mu\text{m}$. Le papier commercial siliconé utilisé comme référence était le revêtement de séparation récupéré d'un rouleau d'étiquettes auto-adhésives AIEX (Shenzhen, Chine) numéro A13043. L'alcool polyvinyle (APV, hydrolysé à 99%, poids moléculaire 85 000 à 124 000 Da) a été utilisé comme agent de revêtement afin de créer une barrière physique pour limiter la pénétration de la sauce de couchage à base de fibres phosphorylées. Le sel de sodium de carboxyméthylcellulose (poids moléculaire ~90 000 Da) a été également utilisé comme agent dispersant pour avoir des dispersions de fibres stables. Le polymère de latex (Acronal NX4787X, BASF, Mississauga, Canada) a été utilisé comme agent liant pour améliorer l'ancrage des fibres sur la surface de papier. 1-octanol ($C_8H_{18}O$, numéro CAS : 111-87-5, 99%), 1-décanol ($C_{10}H_{22}O$, numéro CAS : 112-30-1, 98%), 1-octadécanol ($C_{18}H_{38}O$, numéro CAS : 112-92-5, 99%), pentoxyde de phosphore (P_2O_5 , numéro CAS : 1314-56-3, 99%), diméthylacétamide (C_4H_9NO , numéro CAS : 127-19-5, 99%), urée (CN_2OH_4 , numéro CAS : 57-13-6, 99%), chlorure de butyryle (C_4H_7ClO , numéro CAS : 141-75-3, 99%), chlorure d'octanoyle ($C_8H_{15}ClO$, numéro CAS : 111-64-8, 99%), chlorure de décanoyle ($C_{10}H_{19}ClO$, numéro CAS : 112-13-0, 99%), chlorure de dodécanoyle ($C_{12}H_{23}ClO$, numéro CAS : 112-16-3, 99%), cyclohexane (C_6H_{12} , numéro CAS : 110-82-7, 99%) et alcool éthylique dénaturé (C_2H_6O , numéro CAS : 64-17-5, 98%). Tous les réactifs et solvants ont été achetés auprès de fournisseurs commerciaux (Fisher Scientific et Sigma-Aldrich) et ont été utilisés tels quels, sans autre purification.

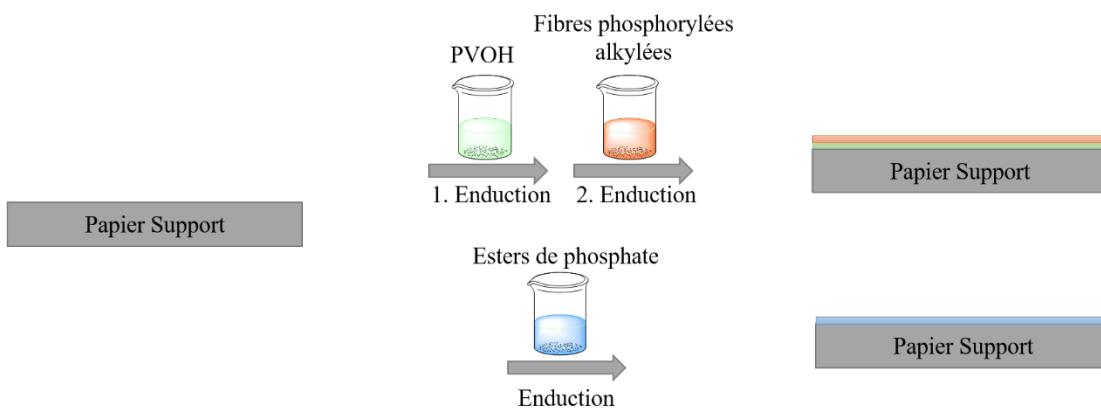
3.2 Méthodologie

La méthodologie globale de cette thèse est divisée en trois étapes (Figure 3.1). La première étape consiste à synthétiser les différents matériaux de revêtement qui ont été utilisés pour remplacer le silicone dans les bains d'enductions. Ensuite, une étape de caractérisation est toujours nécessaire pour identifier correctement ces matériaux. La deuxième étape vise à sélectionner différentes méthodes pour l'application des dispersions d'esters de phosphate ou des fibres phosphorylées et à trouver de bonnes formulations qui donnent des suspensions stables et uniformes dans le temps. La dernière étape consiste à évaluer les propriétés antiadhésives, l'uniformité des surfaces et l'ancrage et la cohésion des couches sur la surface du papier.

Étape 1: Préparation des matériaux de couchage



Étape 2: Couchage



Étape 3: Évaluation de papier couché

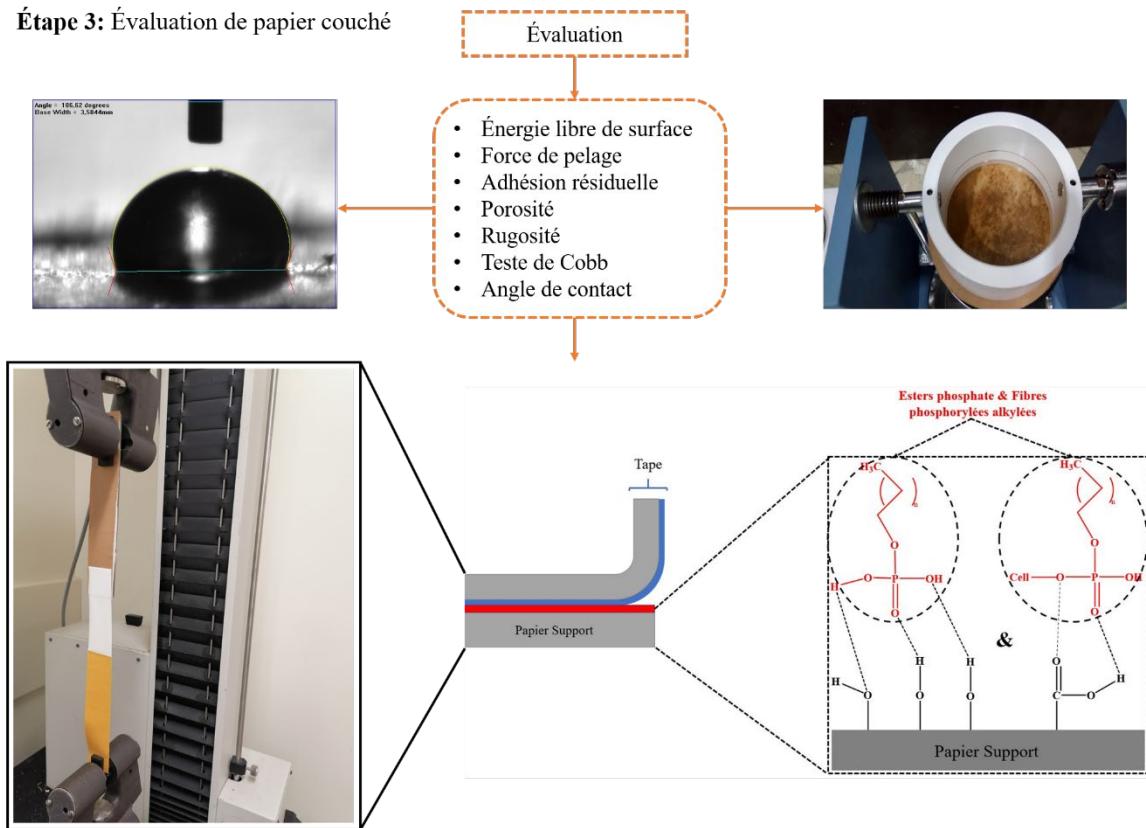


Figure 3.1 Schéma récapitulatif de la méthodologie utilisée dans cette thèse

La méthodologie utilisée au cours de ce travail nous a permis de rédiger trois articles scientifiques :

Article 1 : s'intéresse principalement à la fabrication de papier antiadhésif à base de fibres alkylées phosphorylées. Les différentes formulations utilisées permettent de créer des surfaces ayant de bonnes propriétés antiadhésives et de bonnes propriétés barrières. Ce premier article présente une étude globale sur les fibres phosphorylées, les papiers antiadhésifs, les forces de pelage et les énergies de surface.

Article 2 : est consacré à l'étude du mécanisme de la réaction de phosphorylation en utilisant le DMAc comme catalyseur et solvant au lieu de l'urée conventionnelle. L'utilisation de DMAc permet de déclencher la réaction sans affecter les chaînes alkyles des esters de phosphates et cette nouvelle méthode de phosphorylation permet d'obtenir des fibres ayant des caractères ignifuges (phosphorylées) et antiadhésifs (alkylées) en même temps. Les analyses effectuées montrent que la réaction se déroule en deux étapes, les esters

réagissent avec le DMAc dans une première étape pour former un intermédiaire réactionnel qui réagit ensuite avec les fibres.

Article 3 : est dédié au couchage et à l'ancrage des esters de phosphate sur la surface du papier de base non modifié. L'utilisation de DMAc comme agent liant dans les bains de d'enductions améliore l'ancrage des couches d'esters de phosphate. Le traitement thermique des papiers couchés à des températures supérieures à 70°C augmente significativement l'adhésion résiduelle, ce qui peut s'expliquer par la création de la liaison P-O-C à la surface des fibres.

Chapitre 4 - Article Scientifique 1

4.1 Avant-propos

L'article scientifique présenté dans ce chapitre est intitulé : « Alkylated phosphorylated fibers: a new substitute for silicone in release paper manufacturing ». L'article présente une nouvelle étude sur la fabrication de papier antiadhésif à base de fibres naturelles modifiées par la réaction de phosphorylation. Cet article a été soumis à la revue scientifique « BioResources » et a été publié en 31 janvier 2023.

Les auteurs de cet article avec leurs coordonnées sont, dans l'ordre :

Lahbib Abenghal

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR. Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G8Z 4M3.

Courriel: Lahbib.abenghal@uqtr.ca

Hamid Lamoudan

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR. Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G8Z 4M3.

Courriel : Hamid.lamoudan@uqtr.ca

François Brouillette, Ph.D

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G8Z 4M3.

Courriel: Francois.Brouillette@uqtr.ca

Contribution des auteurs : Lahbib Abenghal est l'auteur principale de cet article scientifique. Il a réalisé toutes les expériences et les différentes analyses associées. M. Brouillette, directeur de thèse, et M. Lamoudan, étudiant dans la même équipe de recherche, ont participé à la révision et à la correction de l'article.

4.2 Résumé

Les rubans antiadhésifs à base de silicone sont considérés comme un véritable problème de nos jours, car ils ne sont ni recyclables ni biodégradables. Dans ce sens, nous avons proposé dans cette étude l'utilisation de fibres phosphorylées alkylées comme nouveaux agents de revêtement pour remplacer les silicones. Les fibres phosphorylées sont proposées car elles peuvent être réutilisées dans les matériaux de construction comme matériaux ignifuges ou pour décontaminer les eaux usées par le mécanisme d'échange d'ions. L'application de dispersions de fibres phosphorylées sur la surface de papier de base non modifié permet d'obtenir des surfaces présentant de bonnes propriétés antiadhésives et de barrière. De plus, afin de diminuer le coût global de fabrication du papier antiadhésif et d'encourager l'utilisation de matériaux recyclés, les fibres lignocellulosiques et le papier support utilisés dans cette étude sont des fibres de vieux carton ondulé (OCC). La préparation des fibres alkylées phosphorylées se fait en deux étapes : la première étape consiste à phosphoryler les fibres OCC en utilisant des esters de phosphate, synthétisés en laboratoire à partir de décanol et de pentoxyde de phosphore, comme agents phosphorylants au lieu des dérivés conventionnels de l'acide phosphorique qui dégradent fortement les fibres. La deuxième étape consiste à alkyler les fibres phosphorylées avec les différentes chaînes alkyles. L'application de différentes formulations de fibres phosphorylées alkylées à la surface d'un papier de base non modifié permet d'obtenir des surfaces présentant de bonnes propriétés antiadhésives et de barrière. Le papier couché avec ces fibres présente des angles de contact avec l'eau supérieurs à 90° (caractère hydrophobe) et des énergies de surface de 23 à 30 mJ/m² selon la chaîne alkyle utilisée. En outre, les forces de pelage trouvées se situent entre 7.26 et 2.02 selon la sauce utilisée, et la longueur de la chaîne alkyle n'affecte pas considérablement les forces de pelage.

4.3 Abstract

The production of release coatings has been increasing in recent years because of their use in various fields. However, commercially available release coatings are regarded as non-recyclable. As a consequence, the repulping of these residues is difficult, and their presence in the recycling stream represents an important source of contamination. One solution to this problem is to use new coating materials that can replace the siliconized backing, provided that these new materials are recyclable. As a solution to this problem, the authors propose the use of alkylated phosphorylated fibers to produce an environmentally friendly and inexpensive release paper. The results show that a surface application of hydrophobic phosphorylated fibers reduces the surface free energy of the paper support, as well as the peel strength, which facilitates the separation of the adhesive tape.

4.4 Introduction

Release liners are paper or plastic film substrates that are coated on one or both sides with a release material. They are essential to protect the adhesive during transportation and storage without the risk of degradation or contamination. Currently, release liners are used in a variety of self-adhesive applications such as labels, fiber composites, tapes, graphic arts, medical, and hygiene products, *etc.* However, about half of them are used to make self-adhesive labels for product identification (name, price, or composition) and to improve visual appearance (von Gradowski *et al.* 2019; Vasilev *et al.* 2020; Tučeková *et al.* 2020). Commercial release liners are generally based on clay-coated kraft paper with a smooth closed surface. The porous structure of the paper is closed with pigments to prevent liquids from penetrating the paper (Bollström *et al.* 2013).

Silicones (or polysiloxanes) synthetic polymers are most widely used for the industrial production of release coatings. They have unique properties such as biocompatibility, good chemical and thermal stability, hydrophobicity, low surface energy, and high gas permeability. Linear polydimethylsiloxane (PDMS) is the most common commercially available polysiloxane (Gordon *et al.* 1998; Ba *et al.* 2018). In terms of physicochemical properties, silicones mainly differ from organic polymers with respect to their weak intermolecular attractive forces. In terms of chemical structure, the Si-O-Si bond length

and angle are greater than those of C-O-C or C-C bonds. In addition, the dissociation energy of Si-O-Si bonds reaches 460 kJ/mol, which is greater than that of C-O-C bonds, which does not exceed 345 kJ/mol (Somasundaran *et al.* 2006; Eduok *et al.* 2017). This high energy confers chemical and thermal stability to PDMS, while the flexibility of its polymer backbone is enhanced by its low glass transition temperature. However, the high chemical stability of the (-Si-O-) silicone bonds makes the release liners non-recyclable with standard paper recycling technology. Consequently, it generates wastes that persist for many years in the environment (Venditti *et al.* 2000; Oku *et al.* 2002). In addition, these contaminants are a serious problem when they reach the recycling and papermaking process. Manufacturers are looking for new and convenient ways to reuse liner materials to make labels and tapes, while eliminating wastes and reducing the cost associated with release liner manufacturing (Belosinschi *et al.* 2012). Therefore, there is a strong need for the development of new biodegradable, biocompatible, reusable, and recyclable release coating agents. Early works with chromatogeny attempted the direct grafting of alkyl chains onto the paper surface at high temperatures (150 to 180 °C). Even though the final release paper had a peel force that did not exceed 6 N/25 mm, it was found that only 15 to 28% of alkyl groups were actually grafted onto paper surface (von Gradowski, 2019). Another approach was to introduce a polyvinyl alcohol alkylation step prior to coating, by reacting polyvinyl alcohol with stearic acid chloride. The resulting product showed low adhesion to a pressure-sensitive adhesive (PSA) adhesive, but the release coating was not stable above the melting temperature of the adhesive (Kinning 1997).

Phosphate esters have also been considered as a potential coating material to replace siliconized backing. Indeed, ester alkyl chains provide a hydrophobic and low surface energy, down to 17.7 mJ/m², which is a mandatory condition for the paper to be antiadhesive. Nevertheless, an undesirable mass transfer of the esters to the adhesive tape was observed, due to the weak bonds with cellulose, causing a reduction of the residual adhesion of the tape (Belosinschi *et al.* 2012). To reduce mass transfer, another approach was investigated in which kraft fibers were treated with two long-chain phosphate esters in the presence of urea at elevated temperatures (150°C) to chemically graft the phosphate esters by covalent bonds. However, analyses confirmed only the grafting of the phosphate group. The alkyl chain was hydrolyzed before the esterification reaction occurred (Shi *et*

al. 2014; Nourry *et al.* 2016). In contrast, phosphorylated fibers have a flame-retardant character, making them good materials for thermal insulation or composite materials (Mouandhoime and Brouillette 2021). In addition, the phosphate groups are negatively charged, which gives the phosphorylated fibers the ability to exchange ions for certain transition metals. These functionalities could be exploited in the treatment of wastewater (elimination of metal ions and color) (Shi *et al.* 2015).

In this study, a durable and low-cost route for the production of a release paper is described. The presence of alkylated phosphorylated fibers will make it possible, because of their alkyl chain and their modifiable viscosity, to easily adjust the surface properties of the unmodified base paper. Unlike silicone, which has stable silicon-oxygen bonds, alkylated phosphorylated fibers used in this work are single molecules that have carbon-carbon, carbon-oxygen, and phosphate-oxygen bonds, making their repulping easy and less expensive. In addition, the fibers recovered after recycling have a high value with respect to their use for thermal insulation in buildings or as ion exchangers. As an additional way to reduce the manufacturing costs of the release paper, a lower grade old corrugated cardboard was used instead of a glossy kraft paper.

4.5 Experimental

4.5.1 Materials

The old corrugated cardboard (OCC) fibers used in this work were received from Kruger Inc. (Trois-Rivières, Canada) in two different forms: a 100% OCC calendered paper and OCC fibers. The sheet samples have a basis weight of $56.4 \pm 2.4 \text{ g/m}^2$ and a thickness of $100 \pm 5 \mu\text{m}$. The siliconized commercial paper used as a reference was the release liner retrieved from an AIEX (Shenzhen, China) self-adhesive label roll number A13043. All reagents were purchased from Sigma-Aldrich (Oakville, Canada) and were used as received without further purification: polyvinyl alcohol (PVOH, 99% hydrolyzed, molecular weight 85,000 to 124,000 Da), carboxymethylcellulose sodium salt (molecular weight ~90,000 Da), latex polymer (Acronal NX4787X, BASF, Mississauga, Canada), 1-decanol, phosphorous pentoxide, and butyryl, octanoyl, decanoyl, and dodecanoyl chlorides (99%).

4.5.2 Phosphorylation of Cellulosic Fibers

The phosphorylation of OCC fibers was performed in molten urea using a phosphate ester according to the work of Shi *et al.* (2014). The phosphorylation is realized using 17 equivalents of urea and 3 equivalents of mono-decylphosphate (PE-C10), which is a phosphate ester that was synthesized from the reaction of phosphorous pentoxide P₂O₅ and 1-decanol, for one equivalent of anhydroglucose units. The urea and phosphate ester were placed in a crystallizer maintained at 150°C in an oven equipped with a gas evacuation and trapping system. Once a white foam had formed, OCC fibers were added to the crystallizer and left to react in the oven for 3 h (Figure 4.1). Then, the fibers were thoroughly washed with deionized water and with 0.1 M aqueous HCl solution to ensure complete protonation of the phosphate groups. The washed fibers were filtered through a Buchner funnel and dried in an oven at 40°C for 24 hours. After the phosphorylation of the OCC pulp, only the phosphate group is grafted to the fibers, giving negatively charged fibers. Another reaction step is required to alkylate phosphorylated fibers.

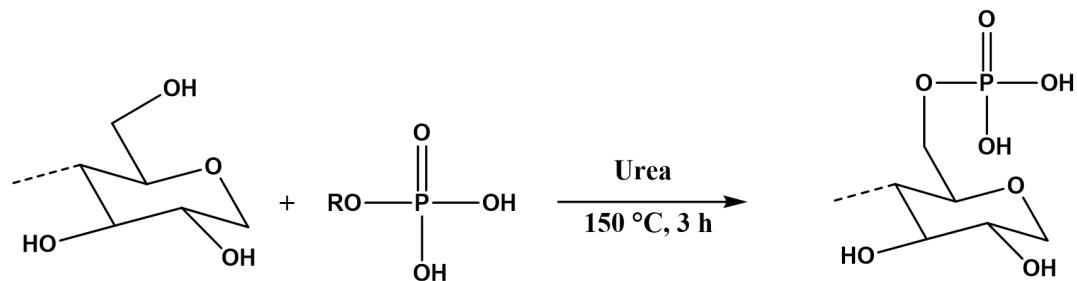


Figure 4.1 Phosphorylation of OCC fibers with phosphate esters and urea (fibers are shown in their protonated form)

4.5.3 Alkylation of Phosphorylated Fibers

The simplest method to alkylate phosphorylated fibers is to use acid chlorides with a weak base. For this purpose, the alkylation was completed according to a procedure adapted from Willberg-Keyriläinen *et al.* (2017) (Figure 4.2). The heterogeneous esterification was completed using 1 equivalent of fibers previously treated with 0.1 M HCl and dispersed in toluene (solvent). Then, 2 equivalents of anhydrous pyridine were slowly added to the reaction medium. Finally, 2 equivalents of fatty acid chlorides (C4, C8, C10, or C12) were

added. The mixture was then heated at 100°C for 6 h. The resulting product was washed several times with deionized water and finally with acetone.

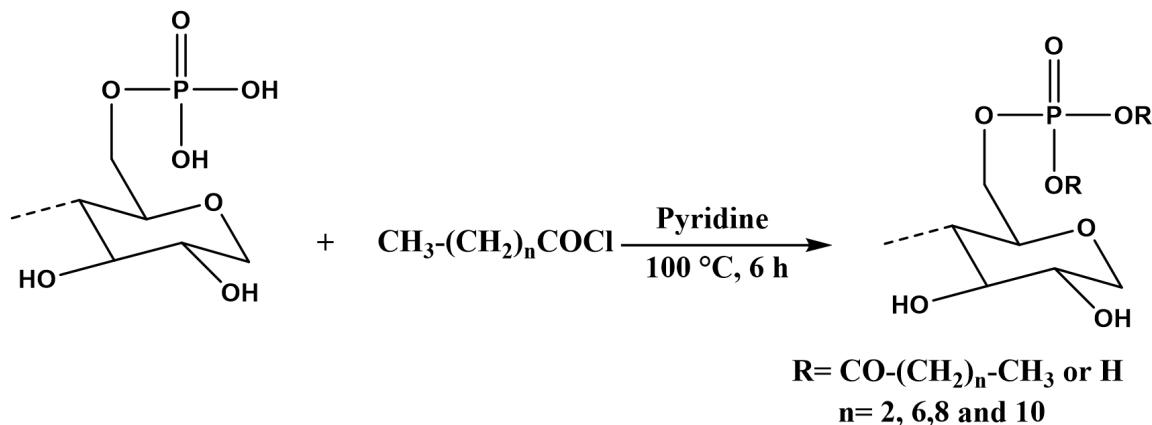


Figure 4.2 Alkylation of phosphorylated fibers with acid chlorides in the presence of pyridine.

4.5.4 Characterization of Alkylated Phosphorylated Fibers

4.5.4.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The FTIR spectra of fibers were examined for changes in various bands reflecting the presence of alkyl groups. Transmission spectra of fibers were directly recorded in attenuated total reflectance (ATR) on a Thermo is10 FTIR (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The bands were expressed in cm^{-1} , and the acquisition range was from 600 to 4000 cm^{-1} .

4.5.4.2 Scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDX)

Scanning electron microscopy (15 kV, variable pressure) coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX, Hitachi SU1510 with Oxford X-max 20 mm^2) was used to evaluate the chemical composition of the surface of alkylated phosphorylated fibers. Fiber samples were directly mounted on a conductive double-sided tape, without metallization.

The surface degree of substitution for the phosphorylation reaction per anhydroglucose unit (DS_P) was calculated with Eq. 4.1 using the phosphorus contents previously measured by EDX. Then, the surface degree of substitution for the alkylation reaction (DS_A), to

determine the amount of carbon chains grafted onto the phosphorylated fibers after the alkylation reaction, was calculated with Eq. 4.2 according to a previously described method (Nourry *et al.* 2016). Finally, the degree of alkylation was calculated as a ratio of DS_A and DS_P.

$$DS_P = \frac{162 \times \%P}{3092 - 79.98\%P} \quad \text{Equation 4.1}$$

$$DS_A = \frac{\% \Delta C \times (M_{OCCP})^2}{(1201 \times M_{OCCP} - 14.03 \times \% \Delta C \times M_{OCCP} - 101100,18) \times L} \quad \text{Equation 4.2}$$

Where $\% \Delta C$ is the variation of the carbon content after alkylation, M_{OCCP} is the molar mass of the phosphorylated anhydroglucose units, and L is the carbon length of the grafted alkyl chain.

4.5.4.3 Total charge

The total charge of phosphorylated fibers was determined by conductimetric titration according to the SCAN-CM 65:02 (2004) method. First, the fibers were treated with 0.1 M aqueous HCl for 30 min to ensure total protonation of the phosphates. Then, 0.5 to 1 g of fibers was dispersed in a 1 mM sodium chloride solution and titrated with sodium hydroxide (0.1 M). The titration was performed using a Thermo Orion (model 150; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) conductivity meter and an automatic titrator (Dosimat 765; Metrohm Brinkmann, Camden, NJ, USA).

4.5.4.4 Water retention value measurement

The measurement of the water retention value (WRV) is the simplest method to evaluate the interaction between modified fibers and water (Gu *et al.* 2018). The procedure was performed with 1 g of fibers saturated with 30 mL of deionized water for 24 h at room temperature according to the TAPPI UM 256 (2015) method. Then, the wetted fibers were centrifuged at a relative force of 3000 g for 15 min. Finally, the weight of the wet sample was determined, and the sample was weighted again after drying at 105°C for 12 h. The WRV was calculated using the Eq. 4.3.

$$\text{WRV} = \frac{m_w - m_d}{m_d}$$

Equation 4.3

where mw and md are, respectively, the wet and dry substrate masses (g).

4.5.4.5 Fiber Length Distribution

The fiber length distribution after phosphorylation and alkylation was measured with an L&W Fiber Tester Plus (ABB, Kista, Sweden) fiber quality analyzer (FQA). The arithmetic mean length was reported. These results are helpful to determine optimal conditions to complete phosphorylation with minimum fiber degradation ensuring a high mass yield.

4.5.5 Preparation of Coating Solutions

The preparation of coating solutions containing alkylated phosphorylated fibers was completed by dispersing 10 g of fibers in 100 mL of water. To improve fiber dispersion in water, a mechanical treatment was applied with a grinder to reduce their average length. The treatment consisted of drying fibers in an oven at 120°C for 12 h and dispersing for 5 min in a grinder (model CBG110SC; Black & Decker, Middleton, WI, USA). Then, 0.20 to 0.25 g of carboxymethyl cellulose (CMC) was added as a dispersing agent and the solution was homogenized for 10 min at 3500 rpm at room temperature. Finally, the suspension was mixed with 5 mL of a latex polymer (solids content ~ 50%) used as a binder to ensure adhesion of fibers to the paper surface. Two strategies were evaluated to improve the release properties of paper coated with alkylated phosphorylated fibers. The first was to precoat the OCC paper with a 2 g/m² layer of PVOH to create a physical barrier to prevent the penetration of the coating solutions inside the paper structures. The second strategy was to add 0.5 g of phosphate esters in the coating solutions (Table 4.1) to increase their hydrophobicity.

The obtained coating solutions were applied to the surface of OCC sheets. A variable speed drawdown coater (model EC-200; ChemInstruments, OH, USA) was used to apply the coating at room temperature and atmospheric pressure, at a speed of 10 m/min with a #24 wire-wound metering rod.

Table 4.1 Composition of coating solutions

Component	Amount added
Alkylated Phosphorylated Fibers	10 g
Carboxymethyl Cellulose	0.20-0.25 g
Latex Polymer	5 ml
Phosphate Esters (PE-C10)	0 or 0.5 g
Deionized Water	100 ml

4.5.6 Characterization of Coated Papers

4.5.6.1 Coat weight and sheet thickness

To determine the coat weight, paper samples cut to a size of 10 cm × 10 cm were stored in a controlled room for 24 h (23°C, 50% relative humidity) and weighed before and after coating. The basis weight was determined according to ISO 536 (2019) standard method. Three replicates were performed on each sample to determine the coating weight.

The thickness of the samples was determined with a TMI model 549 E thickness tester (Testing Machines Inc., New Castle, DE, USA), with an accuracy of 1/10000 m according to the ISO 534 (2011) standard method. Measurements were made in triplicates at 10 random locations on each sample.

4.5.6.2 Air permeability and water absorptiveness

Air permeability was determined with the TAPPI/ANSI T555 om-22 (2022) standard method, using a Labtech PPS (Parker Print Surf; (Testing Machines Inc., New Castle, DE, USA) at a maximum air pressure of 1960 kPa. Three replicates were made on each sample.

The water absorptiveness was evaluated by the Cobb method according to TAPPI T441 om-20 (2020). This method determines the amount of water that can be absorbed per unit area of paper during a specified time (60 s). The purpose of this test is not to determine the

actual water absorption of the samples, but to provide a comparative value between coated samples.

4.5.6.3 Surface free energy

The measurement of the surface free energy is required to evaluate the release properties that can explain or predict the release behavior of the adhesive tape. In general, release materials must have a low surface energy to allow easy separation of adhesive tapes.

The surface free energy (γ) was calculated according to the three-component model of Van Oss, Chaudhury, and Good known as VOCG. This method calculates the polar γ_p and dispersive γ_d components of the surface energy by describing the polar component using the Lewis acid-base model. Formamide, ultrapure water, and α -bromonaphthalene were used as liquid probes. Five contact angle measurements were made for each sample with a FTA4000 Microdrop analyzer (First Ten Angstroms, Portsmouth, VA, USA).

4.5.6.4 Peel Strength and Residual Adhesion

The peel test is used to evaluate the release performance of release liners. The test measures the strength required to peel a standard adhesive tape from a coated paper sample surface at a given angle and speed after it has been applied under specified conditions.

The peel force of coated papers was measured with an acrylic tape (Tesa 7475; Tesa Tape Inc., Charlotte, NC, USA) according to FINAT FTM 10 (2019) standard method at a 180° angle. Representative samples were cut into five strips (25 mm wide and a minimum 175 mm long). The acrylic tape was applied to the strips using a 13 kg standard roller and then attached to a metal plate using a double-sided tape. Peel forces were measured with an Instron Tester model 4201 tensile tester coupled to the Bluehill software (Instron, Norwood, MA, USA). The instrument is able to realize the peeling of an adhesive material at a 180° angle with a separation speed of 300 mm/min. After the test, the tape was collected and reapplied to a stainless-steel plate. The plate was placed on the measuring device in the same way as previously described and the peeling test is performed according to the conditions indicated in FINAT FTM 11 (2019) to obtain the residual adhesion.

4.6 Results and Discussion

4.6.1 Characterization of Modified Fibers

Infrared spectra recorded before and after the alkylation of phosphorylated fibers are given in Figure 4.3. All spectra show characteristic absorption bands of the cellulose glycosidic unit: stretching vibrations of O-H (3319 cm^{-1}), stretching vibrations of C-H and C-O-C (2855 and 1053 cm^{-1}), bending vibrations of C-H (1410 cm^{-1}), and adsorbed water O-H bond (1688 cm^{-1}). Moreover, the phosphate group is characterized by an elongation band around 1246 cm^{-1} (P=O bond), two bands around 1020 and 824 cm^{-1} (P-O-C bonds), and a shoulder around 908 cm^{-1} (P-O-H bonds) (Inagaki *et al.* 1976).

The alkylation of phosphorylated fibers was confirmed by the appearance of a new band around 1740 cm^{-1} , associated with the carbonyl stretching vibration of the alkyl chain attached to the phosphorylated fibers (Duchatel-Crépy *et al.* 2020). The new peak around 1286 cm^{-1} was attributed to the C-O elongation band. In addition, the substituted alkyl groups are mainly characterized by the presence of two peaks at 2855 and 2927 cm^{-1} , corresponding to the C-H stretching vibrations. These changes in different regions clearly confirm that the alkylation reaction was successfully completed.

The length of the carbon chain affects the profile of the bands in the 2850 to 2950 cm^{-1} range. In fact, the addition of carbon chains to already phosphorylated cellulose noticeably increases the intensity of the C-H elongation bands in this region.

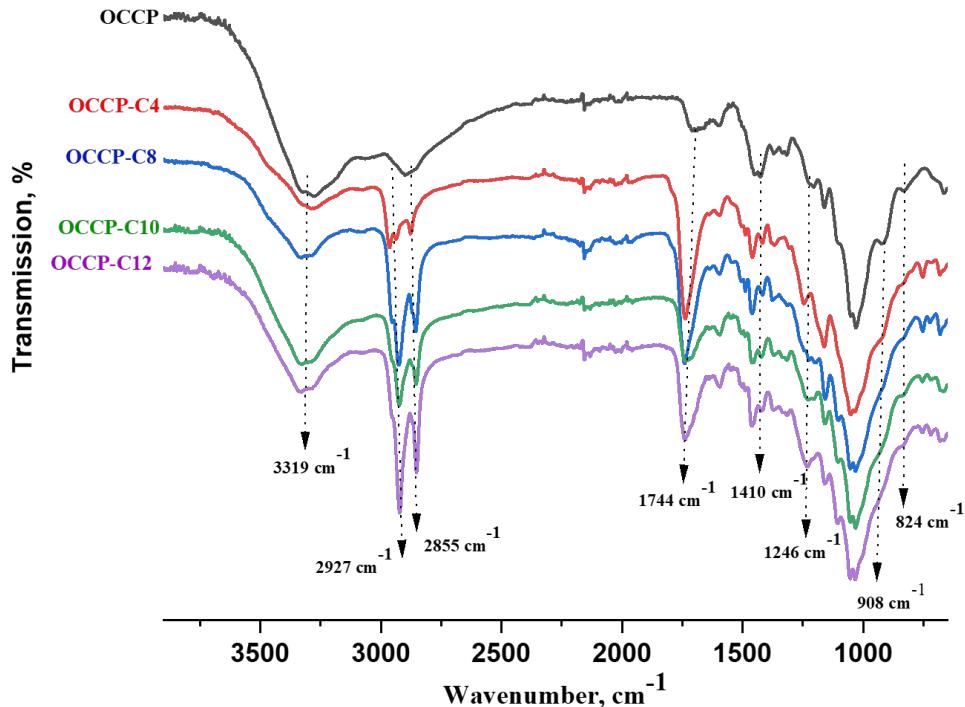


Figure 4.3 FTIR spectra of phosphorylated fibers (OCCP) before and after the alkylation reaction, C4, C8, C10, and C12 are the length of the alkyl chain attached to the phosphorylated fibers.

The chemical composition of the surface of phosphorylated fibers was determined by elemental analysis, in which the comparison of the percentages of the different elements present on the surface of fibers, before and after the alkylation reaction of phosphorylated fibers, allows for the degree of substitution D_{SP} of phosphorylated fibers and D_{SA} of alkylated phosphorylated fibers to be determined. Generally, the reaction occurred at the fiber surface where cellulose hydroxyls are more accessible. In addition, the phosphorus content of the modified fibers decreased with increasing phosphate ester chain length. Even for the same D_{SP} , an increase in alkyl chain length contributes to a decrease in phosphorous percentage (Shi *et al.* 2014).

The phosphorus content found on the surface of fibers phosphorylated with PE-C10 was $9.2 \pm 0.1\%$, and the degree of substitution D_{SP} was 0.63 ± 0.01 . This high phosphorus content is probably attributable to a different arrangement of phosphate groups on the fiber surface. As shown in Table 4.2, an increase in carbon content was observed after the

alkylation reaction, which shows that the alkylation of phosphorylated fibers using acid chloride (C4 to C12) was well achieved. In addition, alkylation levels ranged between 36.5 and 90.5% and they decreased with the increase of the carbon chain length, as explained above.

Table 4.2 Carbon Content, Degree of Substitution for the Alkylation Reaction and Degree of Alkylation

Sample	Carbon Content (%C)	DS _A	Degree of Alkylation (%)
OCCP	56±5	N/A	N/A
OCCP-C4	63±1	0.57	90.5
OCCP-C8	63±4	0.31	49.2
OCCP-C10	63±1	0.23	36.5
OCCP-C12	67±1	0.32	50.8

Table 4.3 gives the average fiber length, water retention value, and total charge, measured before and after the alkylation of phosphorylated fibers. These measurements reflect the effect of the grafted alkyl chains on fiber properties. The alkylation reaction decreased the WRV of phosphorylated fibers from 1.92 to 0.2 g water/g fibers. The presence of alkyl chains on the hydroxyls of the phosphorylated fibers prevents the penetration of water inside the fiber structure due to their high hydrophobicity, thus the water remains on the surface, which explains the low WRV values found.

As expected, the phosphorylation remarkably increased the total charge of the fibers, from 415 to 3673 mmol/kg. The alkylation reduced this charge by approximately 50% (except for OCCP-C8), which confirms that the alkylation reaction takes place on the more acidic hydroxyl of the phosphate group. However, the fiber length reveals that there was a degradation of fibers up to 50% after the alkylation due to the release of HCl by acid chlorides.

Table 4.3 Water Retention Value, Total Charge Contents, and Mean Fiber Length

Sample	WRV (± 0.01 g Water/g Fibers)	Total Charge (mmol/kg)	Mean Fiber Length (± 0.003 mm)
OCC	1.23	415	1.157
OCCP	1.92	3673	1.069
OCCP-C4	0.20	1869	0.498
OCCP-C8	0.20	2723	0.483
OCCP-C10	0.40	1857	0.478
OCCP-C12	0.31	2007	0.476

4.6.2 Characterization of Coated Papers

4.6.2.1 Basic properties

The variation in size, shape, and length of the alkyl chains grafted onto the phosphate groups of phosphorylated fibers can affect the rheological behavior of the coating color as well as base paper barrier properties. The heat treatment after the coating step also positively influences the barrier properties, as it gives a quick drying that prevents the cellulose from swelling, leading to good adhesion and anchoring of the coating.

Based on the average basis weight of the reference paper, the barrier properties of the modified fiber coated papers were calculated, and they are presented in Table 4. The results clearly show that the coating of an alkylated phosphorylated fiber dispersion on the surface of an unmodified base paper resulted in excellent barrier properties. These dispersions filled paper pores and formed a dense layer on the surface of the paper, building an excellent barrier to water and air. Table 4.4 also shows that the barrier properties (water absorptiveness and air permeability) improved with increasing weight of the alkylated phosphorylated fiber layer. However, an excess of these fibers on the paper surface is undesirable because it leads to a mass transfer from the paper surface to the adhesive tape during the peel test.

Table 4.4 Properties of Phosphorylated Fiber Coated Papers

Paper Coating Material	Coating Weight (g/m ²)	Coating Thickness (μm)	Water Absorptiveness (g/m ²)	Air Permeability - PPS Porosity (mL/min)
Uncoated	-	-	58±5	340±10
OCCP-C4	13±5	25±3	8±1	4±1
OCCP-C8	12±1	20±3	12±3	2±1
OCCP-C10	12±1	10±3	33±4	2.6±0.5
OCCP-C12	6±1	10±3	27±2	51±4

The measurement of the surface free energy of the dried coated paper is essential to evaluate the release properties of the coated paper. A low surface free energy is required to obtain an easy separation from the adhesive tape, as measured by the peel test. Table 4.6 shows the surface free energy obtained for OCC sheets as received from the mill (OCC), OCC sheets coated with alkylated phosphorylated fibers (OCCP-C4, OCCP-C8, OCCP-C10, and OCCP-C12), and siliconized commercial paper (silicone) considered in this study as a reference.

The dispersion of alkylated phosphorylated fibers lowers the surface energy and makes the paper surface hydrophobic and anti-adhesive (water contact angles exceeding 90° as shown in Table 4.5) because of the alkyl chains present on the paper surface. In fact, the coated papers show surface free energy values that range between 24.7 and 29.9 mJ/m² with a polar component close to zero. These surface energies are low enough to perform peel tests. In addition, the values found are close to those of commercial siliconized paper.

Table 4.5 Contact angle measurements made with a FTA4000 Microdrop analyzer

Coating material	Contact angle (°)		
	Water	α -Bromonaphthalene	Formamide
OCC (uncoated, as received)	86±4	28±8	47±7
OCCP-C4	99±3	50±8	76±1
OCCP-C8	114±3	59±10	86±7
OCCP-C10	106±6	55±11	84±5
OCCP-C12	103±2	55±11	79±4

Table 4.6 Surface Energy of Paper Samples Measured by the VOCG Method

Coating material	Surface Energy (mJ/m ²)					
	Total (γ)	Dispersive (γ^d)	Polar (γ^p)	Acid (γ^+)	Base (γ^-)	R ²
OCC (uncoated, as received)	40.51	39.26	1.247	2.096	0.1856	0.99
OCCP-C4	29.88	29.73	0.1526	0.0069	0.84	0.99
OCCP-C8	24.74	24.74	n.d.*	0.0833	n.d.	0.86
OCCP-C10	25.83	25.83	n.d.	n.d.	0.3581	0.99
OCCP-C12	27.69	27.54	0.1513	0.0175	0.3267	0.99
Silicone (reference)	23.26	23.26	n.d.	0.4898	n.d.	0.99

*n.d. = not detectable

4.6.2.2 Release Properties

The simplest methods to evaluate the interactions existing between the coated surface and the PSA adhesive at macroscopic scale are the peel strength test (FINAT FTM 10 (2019)) and the residual adhesion test (FINAT FTM 11 (2019)). In addition, one of the most essential requirements for release coatings is to have an easy peeling of the adhesive tape without mass transfer. Therefore, a stable anchoring of the coating to the paper surface is important for the adhesive to avoid fiber contamination after the tape has been removed.

The peel force and residual adhesion of papers that had been coated with alkylated phosphorylated fibers were determined. Figure 4.4 reveals that the peeling forces found in the paper coated with the modified fibers were in the 5.26 to 7.26 N/cm range. These values are much higher compared to those of the reference paper (silicone). This effect could be explained by physicochemical interactions between the adhesive and the coating due to the porosity and roughness of the paper. Contrastingly, the residual adhesion values exceeded 76%, which confirms that there is few mass transfer and the adhesive tape retains its adhesive character.

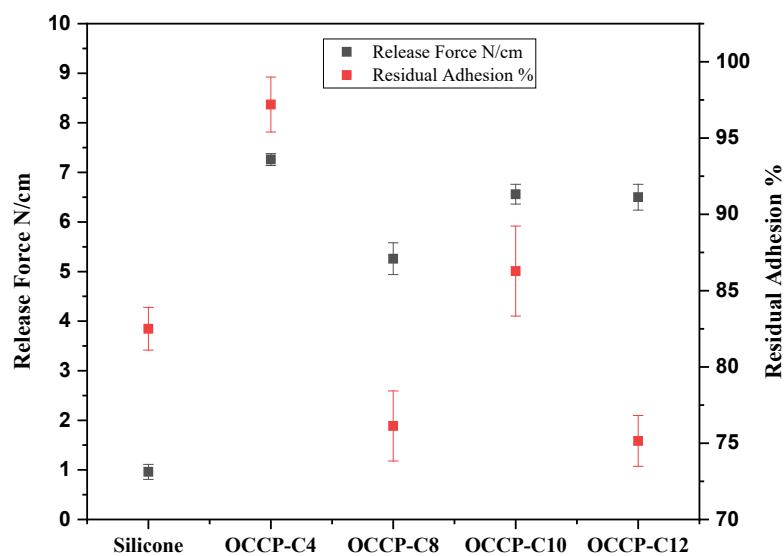


Figure 4.4 Peeling force of different papers coated with alkylated phosphorylated fibers

Two strategies were evaluated to improve the hydrophobic properties and homogeneity of the coating. The first option was to apply PVOH before fiber coating. The PVOH is a barrier coating commonly used to close the pores and prevent the penetration of the coating sauce into the base paper. The second option was to use a mixture of modified fibers and phosphate ester (PE-C10) as a coating mixture to reduce the peel force without mass transfer.

The results found with the pre-coated application of the PVOH are shown in Figure 4.5. As expected, closing the base paper pores slightly decreases the peel force. Values found were in the 5.11 to 6.76 N/cm range. However, these peel forces were still higher than that of a silicone-based release coating (approximately 1 N/cm according to Figure 4.4).

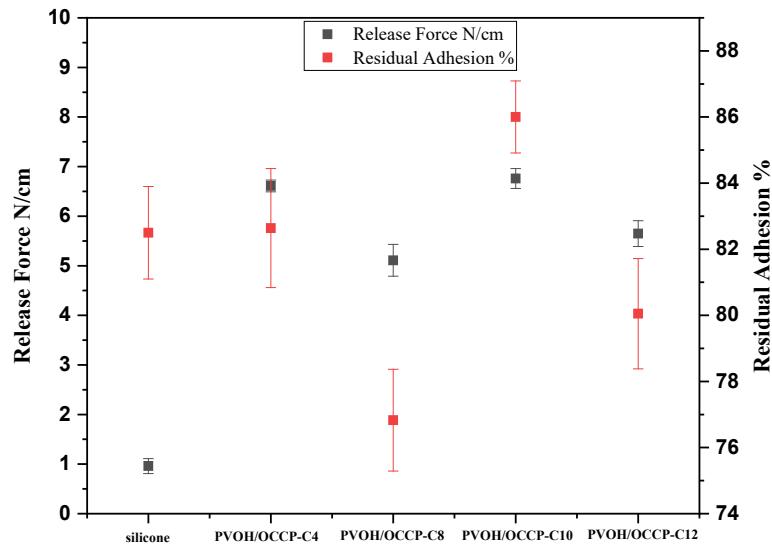


Figure 4.5 Effect of a PVOH pre-layer on the peeling force and residual adhesion

Figure 4.6 shows the peel forces obtained when adding 0.5 g of PE-C10 to the coating solution. In this case, peel forces were markedly reduced from 7.26 N/cm to almost 2 N/cm (2.02 N/cm was achieved when using OCCP-C4), which is close to the silicone reference paper.

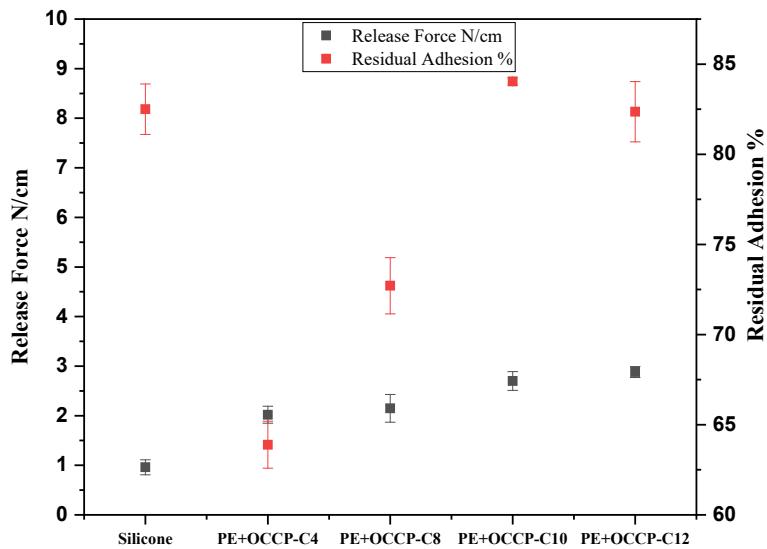


Figure 4.6 Effect of phosphate esters (PE-C10) addition on peeling force and residual adhesion

Furthermore, the residual adhesion of coated paper is still in the appropriate range, the tape peel is completed without mass transfer, and the surface remains intact. In contrast, there is an excellent chemical compatibility between phosphorylated fibers and phosphate esters that makes their anchoring to the paper surface almost permanent (less mass transfer). However, it is difficult to predict what kind of interactions, chemical or physical, are established between phosphorylated fibers and phosphate esters. More work needs to be done to resolve this issue.

4.7 Conclusions

1. Old corrugated container pulp (OCC) sheets coated with alkylated phosphorylated fibers were found to be hydrophobic (water contact angles larger than 90°), and their surface free energy (23 to 30 mJ/m^2) was much closer to a standard silicone paper than uncoated OCC (40 mJ/m^2). These coated sheets showed the required characteristics of an antiadhesive release paper.

2. Adding only 0.43% of phosphate ester (PE-C10) to the coating solution reduced the peeling force from 7.26 to 2.02 N/cm for sheets coated with OCCP-C4, but it also reduced residual adhesion to 65%.
3. The hydrolysis of phosphate ester's alkyl chain during the phosphorylation reaction using urea limits the use of this procedure on an industrial scale. The alkylation step would always be required after phosphorylation. In a future work, it is planned to evaluate other approaches, not involving the use of urea, allowing simultaneous phosphorylation and alkylation of fibers without the use of alkylating agents.

4.8 Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Collaborative Research and Development (CRD) grant program and the Consortium for Research and Innovation in Industrial Bioprocesses in Quebec (CRIBIQ).

4.9 References cited

- Ba, M., Zhang, Z., and Qi, Y. (2018). "Fouling release coatings based on polydimethylsiloxane with the incorporation of phenylmethylsilicone oil," *Coatings* 8(5), article 153. DOI: 10.3390/coatings8050153
- Belosinschi, D., Chabot, B., and Brouillette, F. (2012). "Release paper: Can phosphate esters be an alternative to silicone?," *BioResources* 7(1), 902-912. DOI: 10.15376/biores.7.1.0902-0912
- Bollström, R., Nyqvist, R., Preston, J., Salminen, P., and Toivakka, M. (2013). "Barrier properties created by dispersion coating," *TAPPI Journal* 12(4), 45-51. DOI: 10.32964/tj12.4.45
- Duchatel-Crépy, L., Joly, N., Martin, P., Marin, A., Tahon, J.-F., Lefebvre, J.-M., and Gaucher, V. (2020). "Substitution degree and fatty chain length influence on

- structure and properties of fatty acid cellulose esters," *Carbohydrate Polymers* 234, article 115912. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115912
- Eduok, U., Faye, O., and Szpunar, J. (2017). "Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials," *Progress in Organic Coatings* 111, 124-163. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.05.012
- FINAT FTM 10 (2019). "Quality of silicone coated substrates for self-adhesive laminates: Release force (300 mm per minute)," Fédération Internationale des Fabricants et Transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur Papiers et Autres Supports (FINAT), The Hague, The Netherlands.
- FINAT FTM 11 (2019). "Quality of silicone coated substrates for self-adhesive laminates: Subsequent adhesion," Fédération Internationale des Fabricants et Transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur Papiers et Autres Supports (FINAT), The Hague, The Netherlands.
- Gordon, G. V., Perz, S. V., Tabler, R. L., Stasser, J. L., Owen, M. J., and Tonge, J. S. (1998). *Silicone Release Coatings : A Closer Look at Release Mechanisms* (Report No. 26-016-98), Dow Corning Corporation, Midland, MI, USA.
- Gu, F., Wang, W., Cai, Z., Xue, F., Jin, Y., and Zhu, J. Y. (2018). "Water retention value for characterizing fibrillation degree of cellulosic fibers at micro and nanometer scales," *Cellulose* 25(5), 2861-2871. DOI: 10.1007/s10570-018-1765-8
- Inagaki, N., Nakamura, S., Asai, H., and Kakuji, K. (1976). "Phosphorylation of cellulose with phosphorous acid and thermal degradation of the product," *Journal of Applied Polymer Science* 20(10), 2829-2836. DOI: 10.1002/app.1976.070201017
- ISO 534 (2011). "Paper and board — Determination of thickness, density and specific volume," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 536 (2019). "Paper and board — Determination of grammage," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

- Kelar Tučeková, Z., Galmiz, O., Kelar, J., Kováčik, D., Stupavská, M., Šrámková, P., Zemánek, M., Vallade, J., and Černák, M. (2020). “Adhesive properties of silicone-coated release liner paper enhanced by atmospheric pressure plasma pre-and post-treatment,” *Coatings* 10(11), article 1102. DOI: 10.3390/coatings10111102
- Kinning, D. J. (1997). “Surface and interfacial structure of release coatings for pressure sensitive adhesives I. Polyvinyl N-alkyl carbamates,” *Journal of Adhesion* 60(1–4), 249-274. DOI: 10.1080/00218469708014422
- Mouandhoime, Z. O., and Brouillette, F. (2021). “Evaluation of a combination of phosphorylated fibers and zeolite as a potential substitute to synthetic wetting agents in peat moss products,” *Canadian Journal of Soil Science* 101(2), 317-323. DOI: 10.1139/cjss-2020-0122
- Nourry, G., Belosinschi, D., Pain-Boutin, M., Brouillette, F., and Zerrouki, R. (2016). “Hydrophobization of phosphorylated cellulosic fibers,” *Cellulose* 23(6), 3511-3520. DOI: 10.1007/s10570-016-1071-2
- Oku, A., Huang, W., and Ikeda, Y. (2002). “Monomer recycling for vulcanized silicone rubbers in the form of cyclosiloxane monomers. Role of acid buffers,” *Polymer* 43(26), 7289-7293. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00714-0
- SCAN-CM 65:02 (2002). “Total acidic group content. Scandinavian pulp, paper and board testing committee.
- Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A., and Chabot, B. (2014) “Phosphorylation of kraft fibers with phosphate esters,” *Carbohydrate Polymers* 106(1), 121-127. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.01.070
- Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A., and Chabot, B. (2015). “The properties of phosphorylated kraft fibers,” *BioResources* 10(3), 4375-4390. DOI: 10.15376/biores.10.3.4375-4390

- Somasundaran, P., Mehta, S. C., and Purohit, P. (2006). "Silicone emulsions," *Advances in Colloid and Interface Science* 128–130, 103-109. DOI: 10.1016/j.cis.2006.11.023
- TAPPI/ANSI T555 om-22 (2022). "Roughness of paper and paperboard (Print-surf method)," TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.
- TAPPI T441 om-20 (2020). "Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test)," TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.
- TAPPI. (1981). TAPPI useful method UM256. "Water retention value (WRV)," TAPPI Useful Methods, TAPPI Press, Atlanta, USA.
- Vasilev, S., Vodyashkin, A., Vasileva, D., Zelenovskiy, P., Chezganov, D., Yuzhakov, V., Shur, V., O'Reilly, E., and Vinogradov, A. (2020). "An investigative study on the effect of pre-coating polymer solutions on the fabrication of low cost anti-adhesive release paper," *Nanomaterials* 10(8), article 1436. DOI: 10.3390/nano10081436
- Venditti, R., Gilbert, R., Zhang, A., and Abubakr, S. (2000). "The effect of release liner materials on adhesive contaminants, paper recycling and recycled paper properties," in: *2000 TAPPI Recycling Symposium*, Washington, D.C., USA, pp. 579-591.
- Von Gradowski, S. (2019). *Biogenic Polymers: From Barrier Coatings towards the Design of Novel Low-Adhesive Release Liner*, Ph.D. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Germany.
- Von Gradowski, S., Torborg, C., and Biesalski, M. (2019). "Preparation and characterization of cellulose-based barrier coatings for producing a release-liner out of a porous base paper," *Cellulose* 26(3), 1881-1894. DOI: 10.1007/s10570-018-2152-1
- Willberg-Keyriläinen, P., Vartiainen, J., Pelto, J., and Ropponen, J. (2017). "Hydrophobization and smoothing of cellulose nanofibril films by cellulose ester

coatings,” *Carbohydrate Polymers* 170, 160-165. DOI:
10.1016/j.carbpol.2017.04.082

Chapitre 5 - Article scientifique 2

5.1 Avant-propos

Le deuxième article scientifique présenté dans ce chapitre est intitulé : « Mechanism study of the phosphorylation and fiber alkylation reaction in a single step ». Cet article présente une étude sur le mécanisme d'une nouvelle réaction de phosphorylation qui permet la phosphorylation et l'alkylation des fibres lignocellulosiques en une seule étape en utilisant des esters de phosphate comme agent de phosphorylation et du DMAc comme catalyseur et solvant de la réaction de phosphorylation et l'alkylation en une seule étape. Les résultats de l'article sont en cours d'évaluation pour publication dans Carbohydrate Polymers en mars 2023.

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

Lahbib Abenghal

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G8Z 4M3.

Courriel: Lahbib.abenghal@uqtr.ca

Hamid Lamoudan

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G8Z 4M3.

Courriel: Hamid.lamoudan@uqtr.ca

François Brouillette, Ph.D

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G8Z 4M3.

Courriel: Francois.Brouillette@uqtr.ca

Contribution des auteurs : Lahbib Abenghal est le principal auteur de cet article. Il a réalisé tous les tests expérimentaux et les analyses associées. M. Brouillette, directeur de thèse, et M. Lamoudan, doctorant, ont participé à la révision et à la correction de l'ensemble de l'article.

5.2 Résumé

La modification chimique des fibres lignocellulosiques est devenue l'un des principaux domaines de recherche dans tous les secteurs, car elle offre la possibilité de fabriquer des matériaux qui répondent aux normes environnementales et à la chimie verte. La phosphorylation des fibres est l'une de ces modifications qui permet d'obtenir des fibres avec de nouvelles propriétés. Cependant, les fibres phosphorylées sont fortement chargées et se caractérisent principalement par une forte hydrophilie qui limite leur utilisation dans un large éventail d'applications. Or, cette possibilité est encore limitée par l'utilisation de quantités massives d'agents d'alkylation qui augmentent le coût global et influencent négativement la qualité du produit final. Pour pallier ces inconvénients, nous proposons d'utiliser des esters de phosphate comme agents de phosphorylation et d'alkylation en présence de DMAc, utilisé comme catalyseur et solvant. La substitution de l'urée par le DMAc dans les réactions de phosphorylation permet de déclencher la réaction sans affecter les chaînes alkyles des esters de phosphate. Les résultats trouvés montrent que l'utilisation de cette nouvelle méthode permet d'avoir des fibres phosphorylées qui ont un taux de phosphore qui dépasse 1.3% (caractère ignifuge) et une énergie de surface de 26.73 mJ/m² (caractère antiadhésif et hydrophobe). L'étude du mécanisme de cette réaction révèle que la réaction se produit en deux étapes. Les esters de phosphate réagissent d'abord avec le

DMAc, puis le composé résultant réagit avec les fibres pour former un réseau de fibres ignifuges et hydrophobes en même temps.

5.3 Abstract

A new approach to modify lignocellulosic fibers by phosphorylation has been successfully studied. This new phosphorylation method uses DMAc as solvent and reagent instead of urea. The fibers obtained after the reaction have a flame retardant and hydrophobic characteristic simultaneously, which makes the study of this reaction very important to know the role of each reactant, as well as the optimal conditions to realize the reaction. The GC-MS analyses carried out show that the phosphate esters react at first with the DMAc to give the acetic (dodecyl phosphoric) anhydride, this reactional intermediate reacts then with the cellulosic fibers to form a network of fibers that are flame retardant and hydrophobic.

Keywords: Fibers, Phosphorylation, Phosphate esters, Flame retardant, Hydrophobization, Mechanism, Alkylation.

5.4 Introduction

Lignocellulosic fibers are one of the most abundant renewable biopolymers on earth, produced mainly by plants and mostly composed of cellulose. Due to their availability in large quantities, biocompatibility, biodegradability and recyclability, these natural fibers are widely used in everyday life and are preferred by many industries including textiles, cosmetics, pharmaceuticals, construction, paper and interior decoration [1-3]. However, materials made from lignocellulosic fibers have certain disadvantages such as: high flammability, ease of thermal degradation, high hydrophilicity, strong ignition and combustion, which strongly limit many of their applications in some particular fields [4-6].

Therefore, the chemical modification of lignocellulosic fibers is considered an essential and sometimes indispensable step in some domains, in order to obtain a polymer with different properties and therefore various applications. Phosphorylation is one of these

modifications [7]. Generally, phosphorus-containing cellulose derivatives exhibit several properties such as: flame resistance, antimicrobial, water purification and ion exchange capacity for certain metals, energy storage/supercapacitor, resistance to dirt and dyeing in fabrics and high adsorption of serum proteins, making them suitable for a wide range of applications [8-11].

The simplest method to graft phosphate groups onto lignocellulosic fibers is to use pentavalent derivatives of phosphorus such as H_3PO_4 , P_2O_5 and $POCl_3$, or even a mixture of these, in the presence of urea or a nitrogen derivative [12-14]. The reaction between the phosphate group and the cellulose chain leads to: phosphoric acid groups $Cell-P(O)(OH)_2$, phosphite $Cell-O-P(OH)_2$, or phosphate $Cell-O-P(O)(OH)_2$ [12]. In contrast, chemical modification by traditional methods has the major disadvantage of severely destroying lignocellulosic fibers (reduced mechanical strength by 30-40%) due to high acidity of the reaction media, which also damages production machinery as a result of the high acidity of the reaction medias [15].

To overcome these challenges, our research team has developed a more efficient phosphorylation method based on using phosphate esters which have a lower acidity as phosphorylating agents in the presence of urea [7, 16]. It has also been shown that the fibers obtained have a high phosphorus content and are practically undegraded. Moreover, these fibers could be very interesting in the field of composites and non-stick materials. Nevertheless, the analyses only confirmed that the grafting of the phosphate group and the alkyl chains of the phosphate esters are released into the reaction medium (Figure 5.1), leading to the formation of highly charged and hydrophilic phosphorylated fibers.

In another previous study, a two-step hydrophobization method for phosphorylated lignocellulosic fibers was developed [17]. Four tosylated alcohols (C_4OTs , C_8OTs , $C_{12}OTs$ and $C_{18}OTs$) were used in the presence of tributylamine (TBA) to alkylate previously phosphorylated fibers. It was revealed that the contact angles obtained exceed 90° regardless of the length of the grafted aliphatic chain, and the degree of alkylation goes from 72% in the case of C_4OTs to 11.2% in the case of $C_{18}OTs$, which limits the use of tosylated alcohols with long alkyl chains. This additional step allows to reverse the

hydrophilic character of the phosphorylated fibers into a hydrophobic behavior. Unfortunately, this way of synthesis is limited by the use of large quantities of chemicals as well as the process of modification which is more complex and longer than normal, making this method unsuitable for industrial use.

For this reason, recently, we have developed a new synthesis method that allows to phosphorylate and alkylate the fibers in one step (Figure 5.1). This method consists of using phosphate esters as a source of phosphate in the presence of dimethylacetamide (DMAc) instead of urea, the latter used as a solvent and reagent to trigger the phosphorylation reaction. This method allows to have the phosphorylated fibers without hydrolysis of the alkyl chain, which makes the obtained fibers hydrophobic and anti-adhesive. The mechanism of this reaction is not yet defined. For this purpose, in this paper we will study the mechanism of the phosphorylation reaction using DMAc in order to better understand the reaction and to find the optimal operating conditions to perform this reaction which will be very useful in several fields in the future.

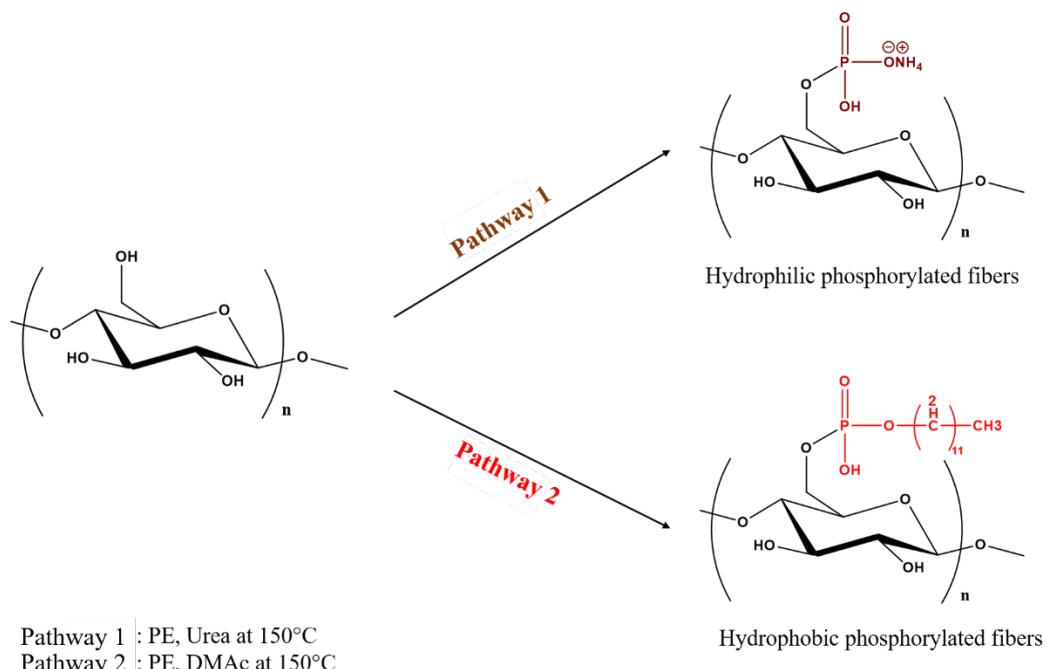


Figure 5.1. Schematic illustration of two synthetic pathways for the phosphorylation of lignocellulosic fibers

5.5 Experimental

5.5.1 Materials

The cellulosic materials used in this work are old corrugated cardboard (OCC) fibers supplied by Kruger Wayagamack (Trois-Rivières, Canada). All chemical reagents were used as received without further purification : mono-n-dodecyl phosphate (PE-C12, 99%), 1-decanol (C10, 99%), dimethylacetamide (DMAc, 99%), phosphorous pentoxide (P_2O_5 , 99%), cyclohexane (99%) and methanol (99%) were purchased from Sigma-Aldrich, and urea (ACS reagent 99%) from Alfa Aesar.

5.5.2 Phosphorylation of cellulosic fibers

During the phosphorylation reaction two types of phosphate esters were used. The first one was synthesized in the laboratory from 1-decanol and phosphorus pentoxide in the presence of water in order to have a good yield of phosphate monoesters, according to the process detailed in a previous study [7]. The second type is a commercial form (ultra-pure) based on dodecanol (mono-n-dodecyl phosphate), the latter is used for qualitative analysis in order to understand the mechanism of the reaction.

Phosphorylation of fibers using urea: the phosphorylation of OCC fibers was performed in molten urea using a phosphate ester according to the work of Shi *et al.* (2014). Practically, phosphorylation is performed using 17 equivalents of urea and 3 equivalents of phosphate esters for one equivalent of anhydroglucose unit of OCC fiber. As a first step, urea and phosphate esters are placed in a crystallizer maintained at 150°C in an oven equipped with a gas evacuation and trapping system. Then, OCC fibers are added to the reaction medium after the phosphate esters are homogenized with urea and left to react for three hours. The fibers are cleaned thoroughly with deionized water and methanol after the reaction to remove the secondary reaction products.

Phosphorylation of fibers using DMAc: the phosphorylation of OCC fibers was done by using previously synthesized phosphate esters as a source of phosphate in the presence of DMAc instead of urea to trigger the phosphorylation reaction. To ensure high yield and selectivity, phosphorylation is performed using 3 equivalents of phosphate esters for one

equivalent of the anhydroglucose unit of the OCC fibers, with sufficient amounts of DMAc (3 to 6 equivalents) to thoroughly wet the fibers to avoid burning them during the reaction. In a vacuum oven, DMAc and phosphate esters are placed in a crystallizer for phosphorylation reactions at 150°C. Then, the ground OCC fibers are added to the medium and left to react for 3 hours. As a final step, the fibers are washed well with deionized water and denatured alcohol in order to remove residues and unreacted reagents.

5.5.3 Characterization techniques

5.5.3.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

Fourier transform infrared spectroscopy was used to properly identify the functional groups of OCC fibers. Additionally, it has been used to visualize the evolution of the C-H stretching band of alkyl chains of phosphate esters between 2950 and 2850 cm⁻¹ after phosphorylation, in either urea or DMAc cases. Infrared (IR) transmission spectra were recorded on a Thermo is10 FTIR instrument. The bands are expressed in cm⁻¹ and the wavenumber ranges from 600 to 4000 cm⁻¹.

5.5.3.2 Scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDX)

The surface morphology of OCC fibers before and after the phosphorylation reaction was studied using scanning electron microscopy (SEM) with a JEOL JSM T300 microscope with an acceleration voltage of 15 kV. Then, energy dispersive x-ray analysis (EDX) was used to determine the chemical composition and distribution of specific elements on the surface of fibers before and after the phosphorylation reaction.

The mass phosphorus content was determined using UV-Visible spectroscopy according to the method described in a previous study [17]. Thus, the degree of substitution of phosphate groups grafted on lignocellulosic fibers (DS_P) could be calculated by the relation described below (Eq. 5.1), which considers the phosphorus grafted as diacid phosphate groups on anhydroglucose units (AGU).

$$DS_P = \frac{162 \times P\%}{3092 - 79.98P\%}$$

Equation 5.1

5.5.3.3 Total charge determination

The total charge density of OCC fibers before and after the phosphorylation reaction was determined using conductometric titration. As a first step, the previously washed and dried fibers must be dispersed in a 0.1M aqueous HCl and agitated for 30 minutes to ensure complete protonation of the phosphate groups in order to obtain good assay curves. Thus, the assay of charges was performed by dispersing 0.5 to 1g of fibers previously treated with HCl in a 1 mM sodium chloride solution and assayed with sodium hydroxide (0.1 M) using a Thermo (USA) Orion conductivity meter (model 150) and a Metrohm Brinkmann (USA) automatic titrator (Dosimat 765).

5.5.3.4 Fiber length distribution

Fiber length distribution before and after the phosphorylation reaction was measured using a Lorentzen & Wettre Fiber Tester Plus (FQA) fiber quality analyzer. The measurement of the arithmetic mean length of the fibers and the percentage of fines allows to evaluate the effect of the reagents and the operating conditions on the morphology of lignocellulosic fibers.

5.5.3.5 Water retention value measurement

The water retention value (WRV) was measured in order to know the intrinsic capacity of modified OCC fibers to retain water after centrifugation and the effect of the presence and absence of the alkyl chain on the phosphate groups on this water retention. The procedure of this method consists in wetting 1 g of fibers in 30 ml of deionized water for 24 hours at room temperature. Afterwards, the wet fibers were centrifuged for 15 minutes at 3000 grams relative force. Finally, the weight of the wet sample was determined and the sample was reweighed after drying at 105°C for 12 h. All measurements were performed twice for each sample to have good reproducibility. The WRV was calculated using the following equation (Eq 5.2):

$$\text{WRV} = \frac{m_w - m_d}{m_d}$$

Equation 5.2

where m_w and m_d are, respectively, the wet and dry substrate masses in grams.

5.5.3.6 Contact angle and surface free energy measurement

Contact angle and surface free energy measurements allow to evaluate the hydrophilic/hydrophobic character of phosphorylated fibers in the case of urea use or in the case of DMAc. In general, fibers with hydrophobic character must have contact angles that exceed 90° and low surface free energy. This is because alkyl chains orient towards the surface, preventing water droplets from wetting well.

The surface free energy of a solid can be determined by measuring the contact angle of several liquids with different polarities on the surface. One of the most famous models to date for calculating surface energy is that of Van Oss, Chaudhury, and Good known as VOCG and the major advantage of using this model is that it considers the nature of chemical groups at interfaces. Thus, the polar γ^P and dispersive γ^d components of the surface energy can be determined using this calculation method by describing the polar component using the Lewis acid-base model. Five to ten contact angle measurements were made for each sample with an FTA4000 Microdrop® (First Ten Angstroms). Formamide, ultrapure water, and α -bromonaphthalene were used as reference liquids.

5.5.3.7 Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)

GC-MS analysis was carried out on a 5977A MSD Agilent equipped with a ZB-5MSi Zebron fused silica capillary column ($30 \times 0.25\text{mm ID}$; film thickness: $0.25 \mu\text{m}$) distributed by Phenomenex, operating in electron impact mode at 70 eV. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is a qualitative analysis technique for organic compounds. It allows to separate the compositions of a sample during heating in the column at high temperatures, which then allows to collect information in order to identify compounds according to their mass/charge ratio (m/z) present even in small quantities in a sample. Indeed, the GC-MS detector is able to create an electronic signal after the separation of compounds in the column. Then, these data are processed by programs to generate a chromatogram. The

compound is then bombarded by a flow of electrons in the electron ionization detector (mass spectroscopy) which divides it into fragments. The m/z ratio obtained is the fingerprint of the molecule and is called mass spectrum.

In order to better understand the mechanism of the phosphorylation reaction using DMAc, ultra-pure phosphate monoesters (PE-C12) were used in this step to phosphorylate OCC fibers. Three reactions were done under the same operating conditions such as: the reaction between PE-C12 and DMAc, the reaction between OCC fibers and DMAc and finally the reaction between PE-C12, DMAc and OCC fibers (ordinary phosphorylation reaction). Then, the extraction of the organic phase is done using cyclohexane as extraction solvent, where the obtained organic compounds are dissolved in methanol for GC-MS analyses. To compare the results, each reagent was injected alone to determine its purity and mass spectrum.

5.6 Results and discussion

5.6.1 Characterization of modified fibers

The infrared spectra of OCC fibers, OCC fibers phosphorylated with urea, and OCC fibers phosphorylated with DMAc are shown in Figure 5.2. The glycosidic unit of OCC fibers are characterized mainly by the presence of absorption bands in all the spectra found. The characteristic bands at 3040, 2900 and 1025 cm^{-1} , correspond to the O-H, C-H and C-O-C stretching vibrations of the glycosidic units, respectively. Moreover, the characteristic peaks at 1468 and 1154 cm^{-1} are attributed to the bending vibrations of C-H and C-O-C bonds respectively.

The grafting of phosphate groups by the phosphorylation reaction onto the glycosidic units of OCC fibers is accompanied by the appearance of new bands in the FTIR spectrum. Generally, phosphate groups show less intense bands on the FTIR spectrum. However, the spectrum of phosphorylated fibers shows a slight change at 1215 and 816 cm^{-1} attributed to P=O and P-O-C bonds respectively. As well as, a shoulder around 908 cm^{-1} corresponding to the P-OH band.

Analyzing the FTIR spectra of the phosphorylated pulp using phosphate esters in the presence of DMAc, with the spectrum of OCC fibers and OCC fibers phosphorylated in the presence of urea shows the appearance of three absorption bands around 2848, 2917 and 2953 cm^{-1} which are attributed to the symmetrical and asymmetrical vibrations of C-H, which confirms the presence of alkyl chains on the fibers. On the other hand, the spectrum of fibers phosphorylated with esters in the presence of urea shows a single peak around 2917 cm^{-1} which shows that the alkyl chain of the esters is detached (hydrolysis) during the phosphorylation reaction.

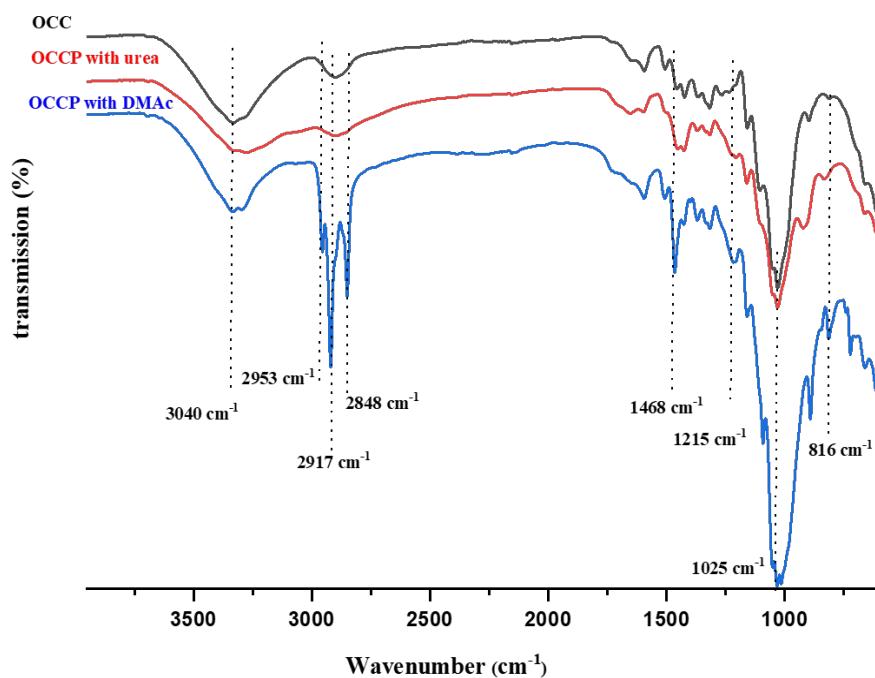


Figure 5.2 FT-IR spectra of native fibers (OCC), phosphorylated fibers with urea and phosphorylated fibers with DMAc

Energy dispersive X-ray and UV-Vis spectroscopy were used to determine the chemical composition of phosphorylated fibers (Figure 5.3). The comparison of the carbon and phosphate contents of OCC fibers before and after the phosphorylation reaction will allow us to understand the difference between the two phosphorylation methods used, as well as

to predict the hydrophilic/hydrophobic and flame-retardant character of the fibers. Unmodified fibers (OCC) were taken as reference in order to facilitate the comparison of the results found, and its EDX spectrum shows only two peaks corresponding to the elements C and O.

Table 5.1 shows that the phosphorus content of the phosphorylated OCC fibers in the presence of urea (6.6%) is higher than in the presence of DMAc (1.3%). The carbon content remains low when using urea (35.5%) instead of DMAc (64.5%). This can be explained by the degradation of the phosphate esters during the reaction in the presence of urea, where the aliphatic carbon chains are released into the reaction medium, leading to a highly charged and hydrophilic fiber network.

Table 5.1 Data of carbon, nitrogen and phosphorus contents

Samples	Chemical content					
	EDX (surface analysis)				UV–Vis spectroscopy	
	%P	%C	%N	DS _P	%P	DS _P
OCC	n.d	60±3	n.d	n.d	n.d	n.d
OCCP with urea	6.6±0.2	36±4	5.2±0.3	0.41±0.01	1.3±0.3	0.07±0.02
OCCP with DMAc	1.3±0.1	65±2	n.d	0.07±0.01	0.93±0.02	0.05±0.01

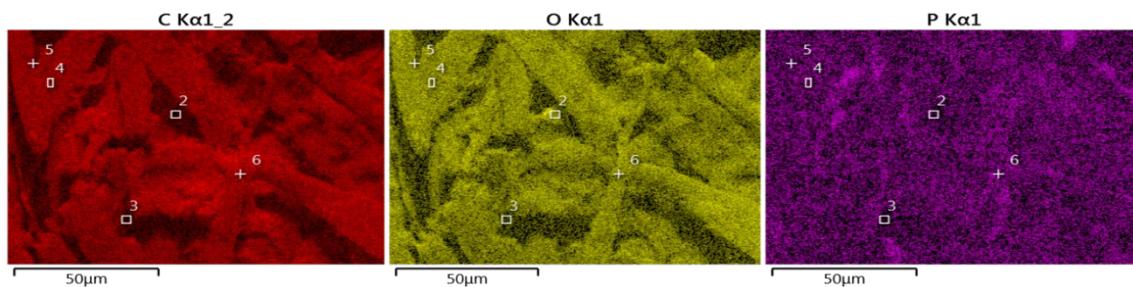


Figure 5.3 Elemental mapping of carbon, oxygen and phosphorus in phosphorylated OCC fibers with DMAc

Measuring the water retention value (WRV), total charge and fiber length distribution before and after the phosphorylation reaction can distinguish the difference between the two phosphorylation methods. As Table 5.2 shows, WRV increases from 1.23 to 1.92 in the case of phosphorylated fibers in the presence of urea, and decreases to 0.91 when DMAc is used. This difference in WRV values may explain the presence or absence of the

alkyl chain on the fibers after the phosphorylation reaction, where the absence contributes to the absorption/adsorption of very important quantities of water. The presence of the alkyl chain on the more acidic hydroxyl of the phosphate groups in the case of using DMAc leads to the formation of a hydrophobic and less charged fiber network, which explains the discrepancy between the two values obtained of the total charge using urea (3794 mmol/kg) versus DMAc (1182 mmol/kg). However, the average fiber length decreases by up to 50% after the phosphorylation reaction using DMAc (0.523 mm) compared to urea (1.069 mm).

Table 5.2 Water retention value, total charge contents and mean fiber length

Samples	WRV (±0,01 g Water/g Fibers)	Total Charge (mmol/kg)	Mean Fiber Length (±0,003 mm)
OCC	1.23	415	1.157
OCCP with urea	1.92	3794	1.069
OCCP with DMAc	0.91	1182	0.523

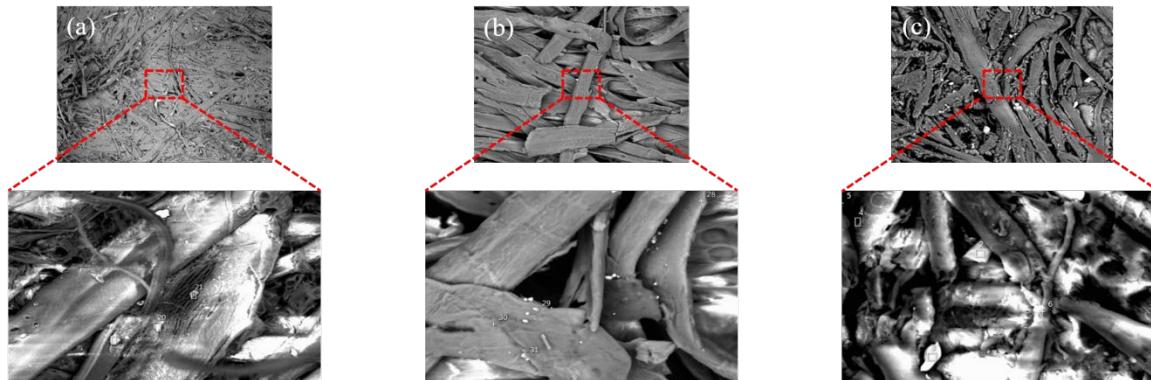


Figure 5.4 SEM at different magnifications of the surface view of (a) OCC, (b) OCCP with urea, (c) OCCP with DMAc

Surface free energy is one of the most important parameters to evaluate the properties of a surface, where the presence of polar groups on the surface of the fibers increases the interactions with liquids which also increases this surface energy. As Table 5.3 shows, the total surface energy of phosphorylated OCC fibers in the presence of urea increases from 40.51 to 49.12 mJ/m², and the acid/base distribution of the polar component shows a rather basic character of the evaluated surfaces. This situation is quite normal for unmodified and

phosphorylated fibers because they contain basic hydroxyl groups. In contrast, fibers phosphorylated in the presence of DMAc have a low surface energy (26.73 mJ/m^2) and the contact angles obtained are all greater than 90° (Figure 5.5), which demonstrates that the fibers obtained after the phosphorylation reaction having a hydrophobic and anti-adhesive character (the alkyl chain of the phosphate esters is not hydrolyzed with the reaction conditions).

Table 5.3 Surface energy of paper samples measured by the Van Oss-Chaudhury-Good method

Samples	Surface energy (mJ/m^2)					
	Total (γ^t)	Dispersive (γ^d)	Polar (γ^p)	Acid (γ^+)	Base (γ^-)	R^2
OCC	40.51	39.26	1.247	2.096	0.1856	0.99
OCCP with urea	49.12	40.44	8.674	0.6076	30.96	0.99
OCCP with DMAc	26.73	26.73	n.d.*	n.d.	7.632E-2	0.87

*n.d. = not detectable

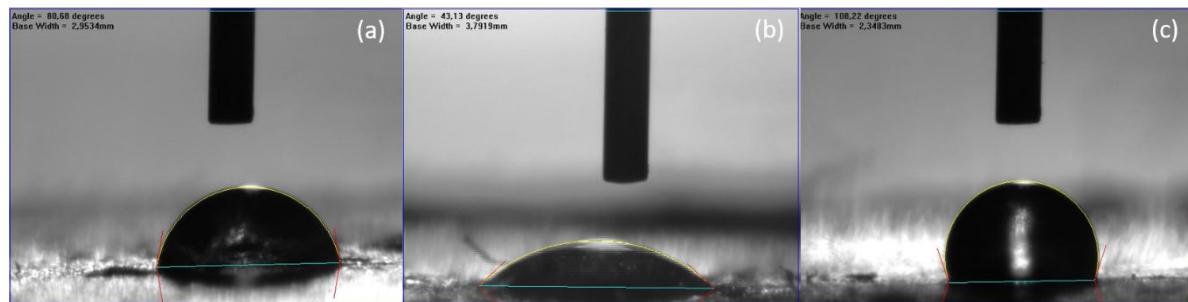


Figure 5.5 Contact angle images of fibers: (a) OCC, (b) OCCP with urea, (c) OCCP with DMAc

5.6.2 Mechanism of cellulose phosphorylation with phosphate ester/DMAc

All the analyses carried out show that the phosphorylation of the fibers using DMAc as a solvent and reagent, gives fibers with a fire retardant and hydrophobic character. Nevertheless, the mechanism of this reaction remains unknown. For this reason, we decided to study the mechanism of this reaction using GC-MS as a basic analysis to identify the intermediates that initiate the phosphorylation reaction without the hydrolysis of the

alkyl chain of the phosphate esters in order to determine the optimal conditions to perform this reaction. Therefore, we performed several tests such as: the reaction between PE and DMAc, fibers and DMAc and the normal phosphorylation reaction (PE + DMAc +fibers).

- Reaction between fibers and DMAc

First, the native cellulosic fibers were reacted with DMAc in the oven at 150°C for 3 hours in order to know the interactions between the fibers and DMAc (Figure 5.6). After the reaction, the extraction of the organic phase was done using cyclohexane. The GC-MS chromatogram of the organic and aqueous phase revealed no product (Figure 5.7).

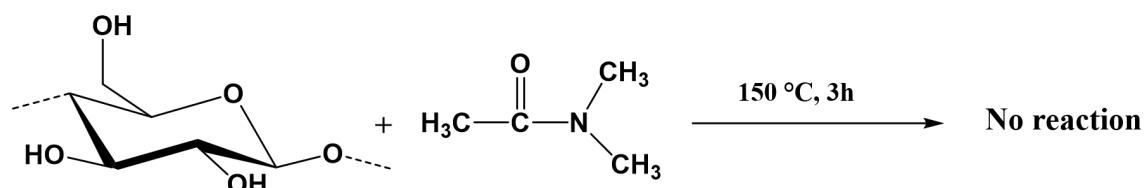


Figure 5.7 Reaction between cellulose fibers and DMAc

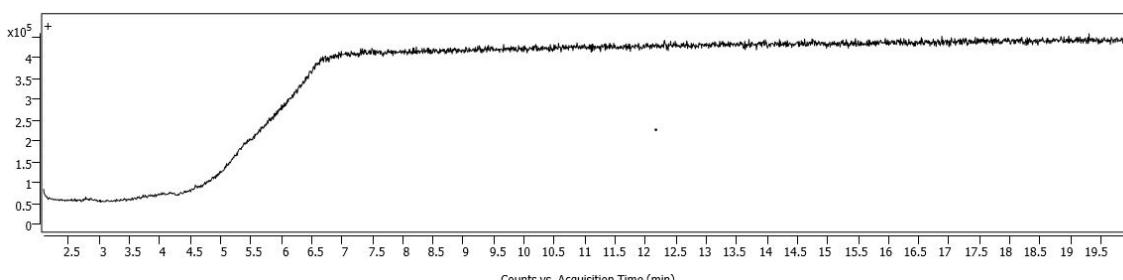


Figure 5.6 GC chromatogram of the reaction between fibers and DMAc

- Reaction between PE and DMAc

In a second step, the pure phosphate esters were dissolved in DMAc and the whole was placed in the oven at 150°C for 3 hours (Figure 5.8). Finally, the organic and aqueous phases were injected into the GC-MS to determine the constituents of each phase.

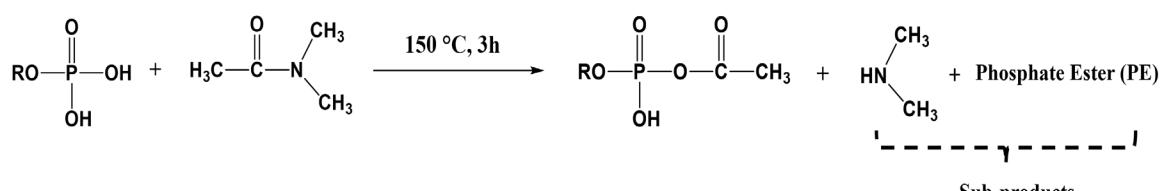


Figure 5.8 Reaction between PE and DMAc

Under the chromatographic conditions below, the phosphate esters elute from the column at 2.841 min and 3.662 min (Figure 5.9), with major ions of m/z 55, 69, 83, 97, 111, 125, 140 and 168. The acetic (dodecyl phosphoric) anhydride emerges as the third peak at 4.063 min with major ions of m/z 55, 61, 69, 83, 97, 111, 125, 140, 168 and 266 (Figure 5.10). The peaks at 5.420, 6.446 and 7.328 min belong to the column bleed (the degradation of the column upon heating at high temperature).

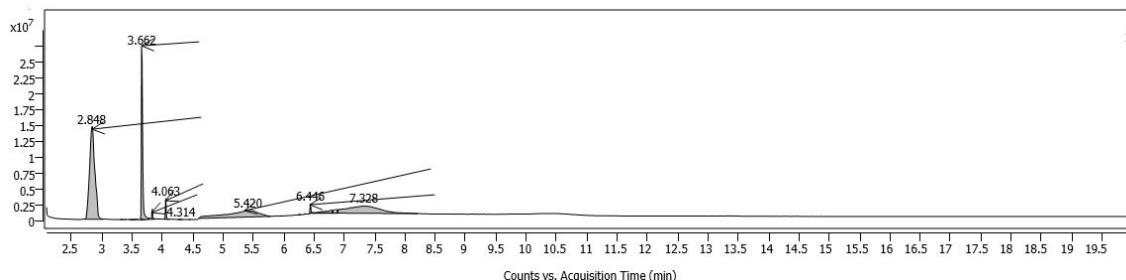


Figure 5.9 GC chromatogram of the reaction between PE and DMAc

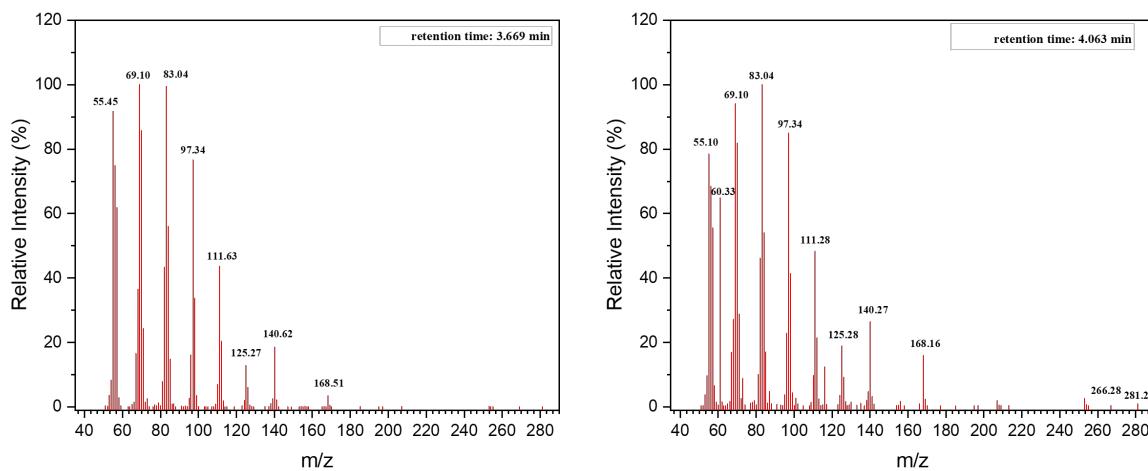


Figure 5.10 MS spectrum of the reaction between PE and DMAc

- Reaction between cellulosic fibers, PE and DMAc

The phosphorylation reaction was performed under the same conditions as the previous reactions (Figure 5.11). The organic phase was extracted by the solvent at the end of the reaction in order to analyze the resulting products of the reaction.

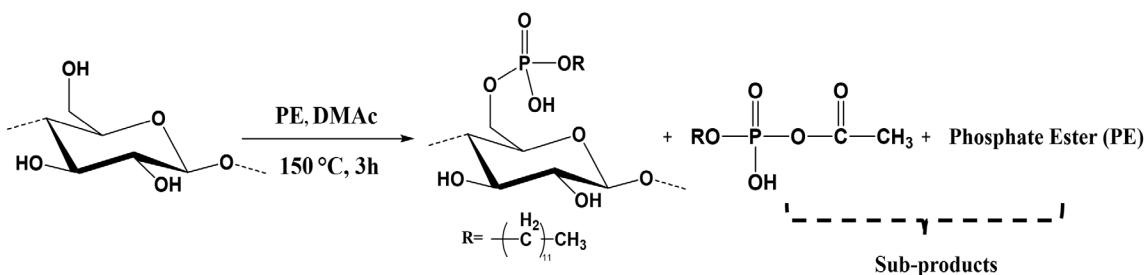


Figure 5.11 Phosphorylation reaction using pure phosphate esters in the presence of DMAc

Injection of the reaction by-products into the gas chromatography column allows the identification of the number of molecules in the reaction medium that are likely to trigger the phosphorylation reaction. Indeed, the GC spectrum shows four main peaks (Figure 5.12). The two peaks at 2.759 and 3.662 min (Figure 5.12) correspond to phosphate esters with major ions of m/z 55, 69, 83, 97, 111, 126, 140, 154, 168 and 267. The peak at 3.241 min (Figure 5.12) corresponds to 1,1-bicyclohexyl (by-product of extraction solvent) with main ions of m/z 55, 67, 82, 96, 134 and 166. In the end, the peak at 4.063 min (Figure 5.12) corresponding to acetic (dodecyl phosphoric) anhydride with ions of m/z 55, 61, 69, 83, 97, 111, 126, 140, 154, 168 and 266. Additionally, it is important to note that all the spectra that have a retention time greater than 4.063 are column bleeds.

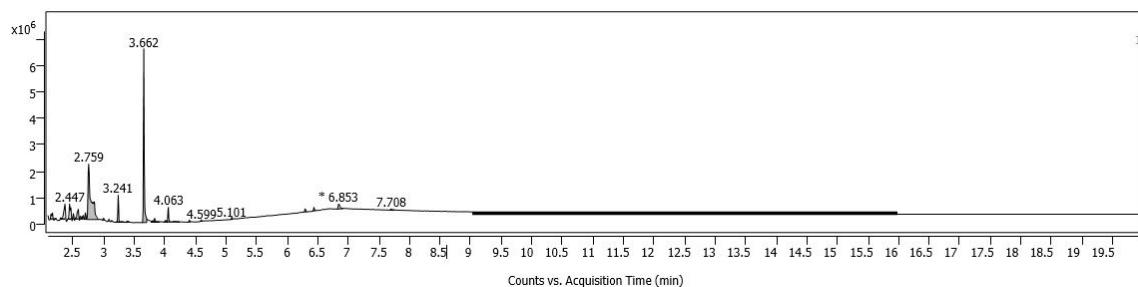


Figure 5.12 GC of the phosphorylation reaction using pure phosphate esters in the presence of DMAc

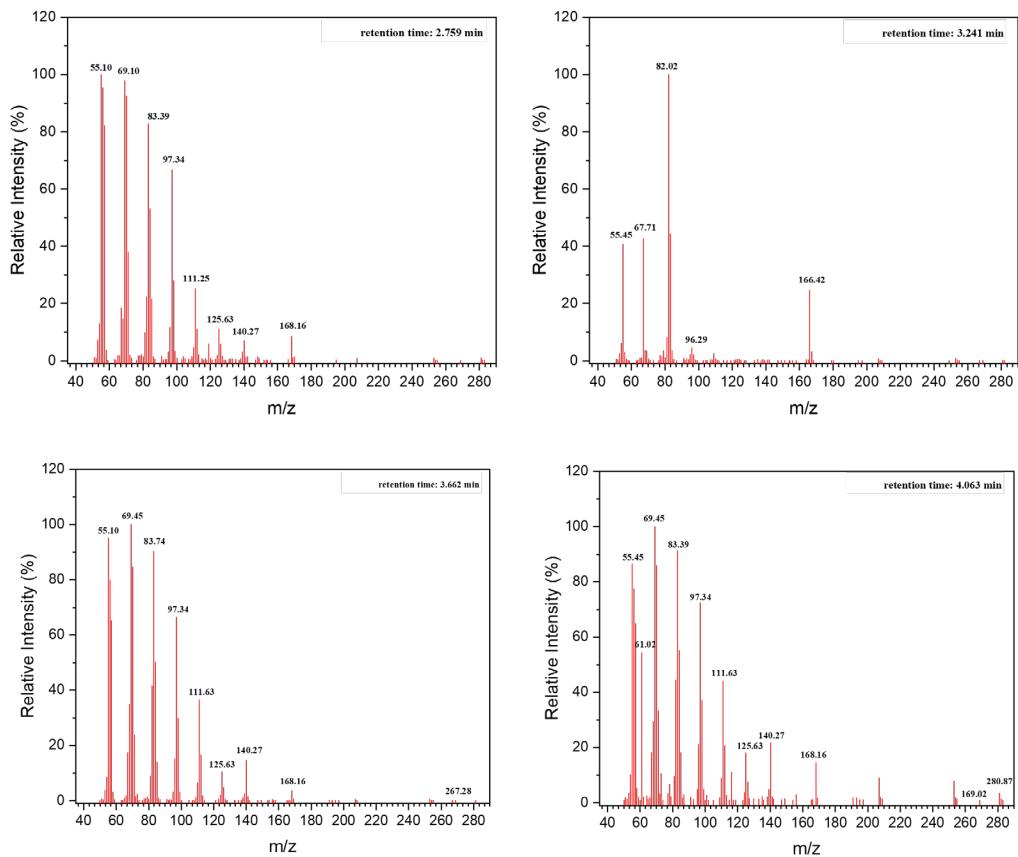


Figure 5.13 MS of the phosphorylation reaction using pure phosphate esters in the presence of DMAc

Basically, this reaction occurs in two steps. In the first step, the phosphate esters react with DMAc to form acetic (dodecyl phosphoric) anhydride (Figure 5.14). This intermediate reacts with the cellulosic fibers to form phosphorylated fibers which have a hydrophobic character (Figure 5.15).

- First step:

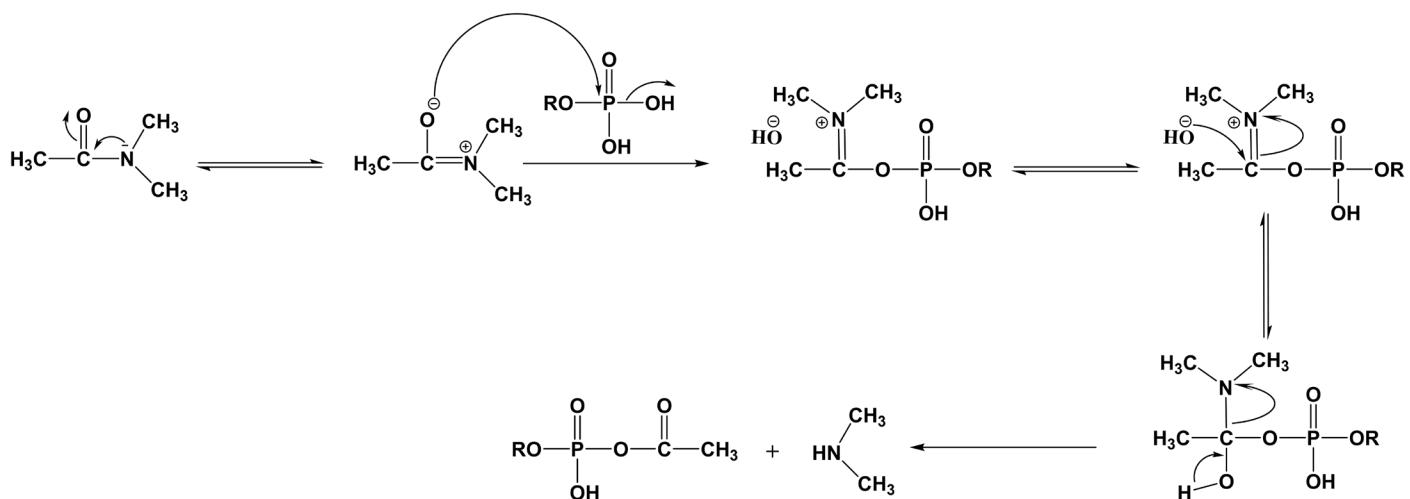


Figure 5.14 Phosphate esters and DMAc condensation

- Second step:

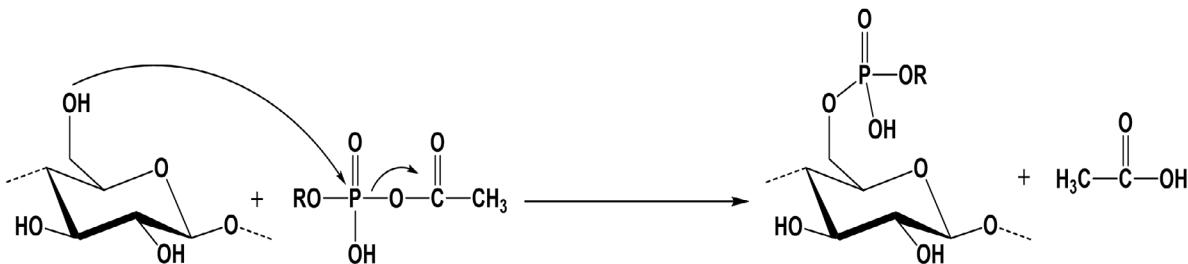


Figure 5.15 Fiber and acetic (dodecyl phosphoric) anhydride condensation

5.7 Conclusion

Nowadays, phosphorylated cellulosic fibers play a very important role in the paper industry because of their many applications. However, their major disadvantages are the high hydrophilicity and the total charge that exceeds 3500 mmol/kg, which prevents the formation of a fibrous mat during paper making. Furthermore, the use of this new method makes it possible to have phosphorylated fibers which have a rate of phosphorus which exceeds 1.3% (fire retardant character) and a surface energy of 26.73 mJ/m² (non-stick and hydrophobic character). Therefore, the study of the mechanism of this reaction is very important. In general, this reaction occurs in two steps. Phosphate esters are first reactive with DMAc, then the resulting compound reacts with the fibers to form a flame retardant and hydrophobic fiber network at the same time.

5.8 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Collaborative Research and Development (CRD) grant program and the Consortium for Research and Innovation in Industrial Bioprocesses in Quebec (CRIBIQ).

5.9 References cited

- [1] Sun, L., Wang, H., Li, W., Zhang, J., Zhang, Z., Lu, Z., Zhu, P. and Dong, C. (2021). "Preparation, characterization and testing of flame retardant cotton cellulose material: flame retardancy, thermal stability and flame-retardant mechanism." *Cellulose*, 28(6), pp.3789–3805. doi:10.1007/s10570-020-03632-6.
- [2] George, J. and S N, S. (2015). "Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications." *Nanotechnology, Science and Applications*, [online] p.45. doi:10.2147/nsa.s64386.
- [3] Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L.C., Bacabac, R.G. and Klein-Nulend, J. (2021). "Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications." *Cellulose*, 28(4), pp.1893–1931. doi:10.1007/s10570-020-03674-w.
- [4] Li, N., Kang, G., Liu, H., Qiu, W., Wang, Q., Liu, L., Wang, X., Yu, J., Li, F. and Wu, D. (2022). "Fabrication of eco-friendly and efficient flame retardant modified cellulose with antibacterial property." *Journal of Colloid and Interface Science*, 618, pp.462–474. doi:10.1016/j.jcis.2022.03.078.
- [5] Vasiljević, J., Hadžić, S., Jerman, I., Černe, L., Tomšič, B., Medved, J., Godec, M., Orel, B. and Simončič, B. (2013). "Study of flame-retardant finishing of cellulose fibres: Organic–inorganic hybrid versus conventional organophosphonate." *Polymer Degradation and Stability*, 98(12), pp.2602–2608. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.020.

- [6] Yang, Z., Wang, X., Lei, D., Fei, B. and Xin, J.H. (2012). "A durable flame retardant for cellulosic fabrics." *Polymer Degradation and Stability*, 97(11), pp.2467–2472. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.023.
- [7] Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A. and Chabot, B. (2014). "Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters." *Carbohydrate Polymers*, 106, pp.121–127. doi:10.1016/j.carbpol.2014.01.070.
- [8] Ghanadpour, M., Carosio, F., Larsson, P.T. and Wågberg, L. (2015). "Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials." *Biomacromolecules*, 16(10), pp.3399–3410. doi:10.1021/acs.biomac.5b01117.
- [9] Luneva, N.K. and Ezovitova, T.I. (2014). "Cellulose phosphorylation with a mixture of orthophosphoric acid and ammonium polyphosphate in urea medium." *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87(10), pp.1558–1565. doi:10.1134/s1070427214100243.
- [10] Belosinschi, D. and Tofanica, B.-M. (2018). "A new bio-material with 3D lightweight network for energy and advanced applications." *Cellulose*, 25(2), pp.897–902. doi:10.1007/s10570-018-1652-3.
- [11] Blanchette, V., Belosinschi, D., Lai, T.T., Cloutier, L. and Barnabé, S. (2020). "New Antibacterial Paper Made of Silver Phosphate Cellulose Fibers: A Preliminary Study on the Elimination of *Staphylococcus aureus* Involved in Diabetic Foot Ulceration." *BioMed Research International*, 2020, pp.1–9. doi:10.1155/2020/1304016.
- [12] A. Kandola, B.K., Horrocks, A.R., Price, D. and Coleman, G.V. (1996). "Flame-Retardant Treatments of Cellulose and Their Influence on the Mechanism of Cellulose Pyrolysis." *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 36(4), pp.721–794. doi:10.1080/15321799608014859.

- [13] Vigo, T.L. and Welch, C.M. (1974). "Chlorination and phosphorylation of cotton cellulose by reaction with phosphoryl chloride in N,N dimethylformamide." *Carbohydrate Research*, 32(2), pp.331–338. doi:10.1016/s0008-6215(00)82109-6.
- [14] D. Belosinschi, A. Benkaddour, B.M. Tofanica, T. Ngo. (2021). "Phosphorylation of Cellulose in the Presence of Urea . Mechanism of Reaction and Reagent Impact ." pp. 0–17, 2021, DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-862264/v1>.
- [15] EL. Ablouh, E.-H., Brouillette, F., Taourirte, M., Sehaqui, H., El Achaby, M. and Belfkira, A. (2021). "A highly efficient chemical approach to producing green phosphorylated cellulosic macromolecules." *RSC Advances*, 11(39), pp.24206–24216. doi:10.1039/d1ra02713a.
- [16] Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A. and Chabot, B. (2015). "The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers." *BioResources*, 10(3). doi:10.15376/biores.10.3.4375-4390.
- [17] Nourry, G., Belosinschi, D., Boutin, M.P., Brouillette, F. and Zerrouki, R. (2016). "Hydrophobization of phosphorylated cellulosic fibers." *Cellulose*, 23(6), pp.3511–3520. doi:10.1007/s10570-016-1071-2.

Chapitre 6 - Article scientifique 3

6.1 Avant-propos

L'article présenté dans ce chapitre intitule : « Coating and anchoring of phosphate esters to the surface of paper-based release liners ». L'article présente une nouvelle façon d'enduire et d'ancrer les esters de phosphate à la surface du papier de façon permanente pour produire un papier antiadhésif de haute qualité. L'article est soumis pour publication dans le Journal of Applied Polymer Science en mars 2023.

Les auteurs de cet article avec leurs coordonnées sont, dans l'ordre :

Lahbib Abenghal

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR. Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G8Z 4M3.

Courriel: Lahbib.abenghal@uqtr.ca

François Brouillette, Ph.D

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G8Z 4M3.

Courriel: Francois.Brouillette@uqtr.ca

Contribution des auteurs : Lahbib Abenghal est l'auteur principale de cet article scientifique. Il a réalisé toutes les expériences et les différentes analyses associées. M. Brouillette, directeur de thèse, est participé à la révision et à la correction de l'article.

6.2 Résumé

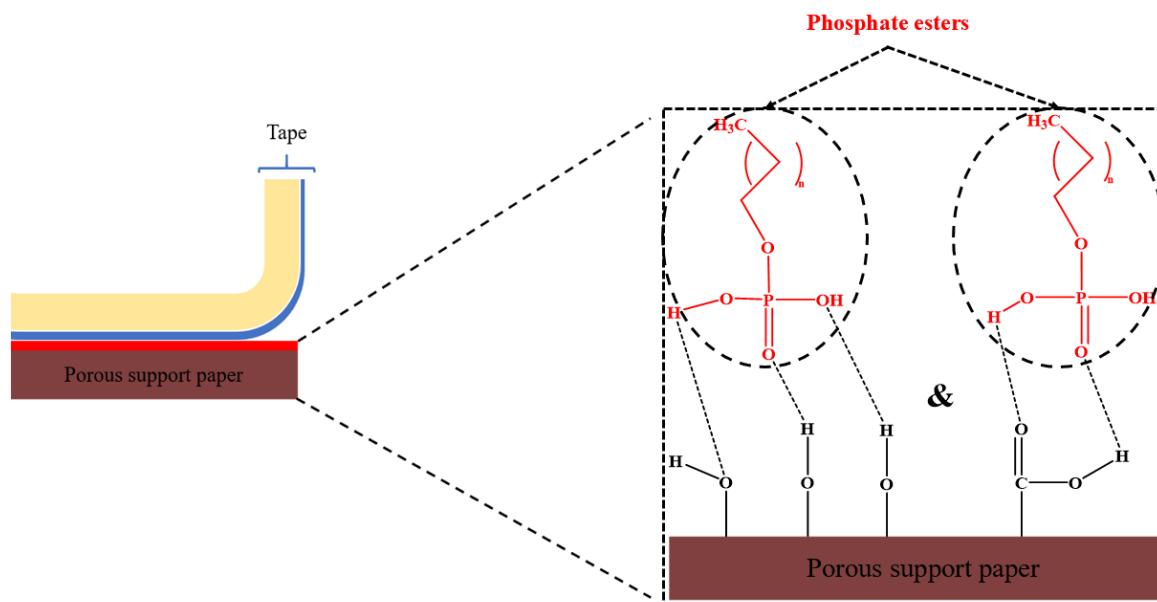
Depuis longtemps, la consommation de papier antiadhésif augmente régulièrement, puisqu'il peut être utilisé dans différents domaines de la vie quotidienne. Cette augmentation génère des milliers de tonnes de déchets chaque année, ce qui pose de sérieux problèmes environnementaux. En outre, ce papier spécial est à base de silicone qui n'est pas recyclable en raison des liaisons covalentes de la couche de silicone avec les hydroxyles de cellulose à la surface du papier. C'est pourquoi plusieurs recherches s'intéressent au remplacement du silicone dans les bains de revêtement par des matériaux recyclables ou réutilisables. Dans notre cas, nous avons proposé l'utilisation des esters de phosphate comme matériaux de revêtement pour créer des couches ayant de bonnes propriétés antiadhésives et pouvant être recyclées après leur utilisation. Toutefois, ces couches ne sont pas stables et les esters de phosphate n'adhèrent à la surface que par des liaisons hydrogène. Dans certains cas, cela peut favoriser le décollement de la couche d'esters de phosphate lorsque l'adhésif est appliqué à la surface. A cette fin, le DMAc est utilisé comme la solution la plus appropriée pour résoudre ce problème de transfert de masse. Le DMAc peut activer la réaction entre les esters de phosphate et les hydroxyles des fibres, ancrant ainsi de manière permanente les esters pour limiter le transfert de masse vers le ruban adhésif. Les résultats obtenus montrent que les esters de phosphate peuvent réduire l'énergie de surface de 40.51 mJ/m^2 à 12.07 mJ/m^2 , ainsi que la force de pelage de 2.99 N/cm dans le cas du papier couché EP-C8 à 1.06 N/cm dans le cas du EP-C18. En plus, l'adhésion résiduelle augmente jusqu'à 72% avec l'utilisation de 10% de DMAc dans les solutions de revêtement.

6.3 Abstract

Paper manufacturers have long used silicone as the main coating agent for labels and release liners. However, silicone-based release paper is very difficult to recycle due to covalent bonds between silicone and fibers, making it difficult to remove properly. Consequently, the most suitable solution to overcome this problem is to use alternative coating materials with adequate release properties, provided that they can be easily repulped during recycling. In this sense, we proposed a coating agent composed of

phosphate esters in the presence of dimethylacetamide in order to manufacture a recyclable and efficient release paper. Analyses carried out on coated sheets showed that phosphate esters allowed the formation of a surface with adequate release properties (low peeling force and surface free energy). In addition, the residual adhesion values obtained with phosphate esters confirmed that they are well anchored on the backing paper surface, thus limiting the mass transfer to the adhesive tape.

Keywords: Paper, Release liner, Phosphate esters, Hydrophobization, Surface energy, Peel force.



6.4 Introduction

For over 60 years, silicone-coated films have been widely used as release liners for self-adhesive films or labels, stickers, packaging tapes, self-adhesive dressings, postage stamps and hygiene products [1,2]. Currently, polydimethylsiloxanes (PMDSs) are most commonly used in the production of release liners due to their distinctive properties such as biocompatibility, high hydrophobicity and gas permeability, good oxidative and thermal stability, low surface energy, and non-toxicity [3,4]. However, there are limitations to the use of silicone as a coating agent such as the transfer and migration of the silicone layer to the interface, because these unreacted extractables can reduce the adhesive performance or create printability issues [3]. An expensive platinum catalyst is then required to promote

cross-linking reactions to permanently anchor the silicone layer [5]. In order to limit the penetration of silicone oil inside the structure of the sheet, paper used for the production of release coatings must have certain characteristics, such as low porosity and closed structure. For this reason, paper manufacturers generally use super calendered kraft paper, glassine and clay coated sheets, which are cost, resource- and energy-intensive [6,7].

Paper recyclers have historically viewed siliconized substrates as a problem since they were perceived as difficult to disperse in the deinking process, leaving deposits on equipment or causing defects in the final paper product [8,9]. Unfortunately, polymer films used for release liners are typically discarded after one use. It is estimated that over 16 thousand tons of spent release liner enters the waste stream each year following only one use [10]. In most cases, silicone release papers are burned and used to produce energy [1]. For this purpose, most paper manufacturers are looking for effective solutions to replace these non-recyclable specialized papers with new coating materials, provided that these are recyclable or reusable. In this way, release liners could be manufactured more efficiently and at a lower cost.

Polyethylene has been used as a silicone-free release coating and could be an adequate solution to this problem. It is recyclable and available at low cost. Polyethylene films were produced at different densities using metallocene catalysts. They were found to have a peel strength that increased with density, reaching a maximum value of 0.38 N/cm at 0.90 g/cm³ [11]. In general, polyethylene coatings have a thickness between 100 and 150 µm, which is very high compared to paper coated with silicone. In consequence, this polymer is unsuitable for industrial use since it requires a significant amount of coating.

Atmospheric pressure plasma can be used to directly modify substrate surfaces to produce silicone-free release coatings [12]. A variety of precursors have been investigated, including hydrocarbons and fluorinated hydrocarbons, as well as (meth)acrylates and fluorinated (meth)acrylates. Thus, aerosols are generated by vaporizing or atomizing liquids and injected in the sheet. The best results were obtained with 2-ethylhexyl acrylate (0.5N/cm). However, the properties of the obtained layers degrade with time and are not stable,

increasing peeling forces during aging. Additionally, fluorocarbons are very expensive, and their environmental impact makes this system unsuitable for release coatings.

Previous work carried out by our research group found that phosphate esters (PEs) can be used to manufacture release liners due to their stability and surfactant nature. Phosphate monoesters were synthesized from phosphoric anhydride and two linear fatty alcohols (1-octanol and 1-octadecanol). To prevent PEs from penetrating into the sheet structure, the paper support was pre-coated with PVA to create a physical barrier. It was shown that PEs can reduce the surface energy from 46.25 mJ/m^2 for an unmodified sheet to 38.35 mJ/m^2 for paper coated with PEs. Also, the peel force was not greater than 1.44 N/cm ^[11]. These properties are very close to those of the silicone paper used as a reference. There is, however, a mass transfer to the tape due to the high grammage of the manufactured layers and weak links between the backing paper and the ester layer^[14].

In this study, a new approach for the coating and anchoring of PEs is proposed. The use of PEs as a coating agent makes it possible to manufacture a recyclable release paper that can replace silicone. However, according to previous research, it has been demonstrated that PEs are physically bonded to the substrate surface, which in most cases leads to delamination of the PEs layer when the adhesive is applied to the surface. For this reason, coating solutions were formulated with other chemical agents in order to improve the chemical and physical bond between the phosphate ester layer and the cellulose hydroxyls to achieve permanent anchoring. DMAc has long been known to be highly reactive with lignocellulosic materials even though it degrades the structure during the reaction. For this purpose, we selected DMAc instead of PVA, which does not react with cellulose or PEs. We expect that the presence of DMAc in the coating solutions as a binding agent could improve the physical and chemical bonds between PEs and cellulose. We investigated the influence of several parameters on the anchoring of PEs on paper surface: length of the alkyl chain, coating weight, temperature and duration of the heat treatment. The effect of a binding agent (DMAc) on the peeling behavior and anchoring of the esters was also evaluated.

6.5 Experimental

6.5.1 Materials

The base sheet used in the work is an old corrugated cardboard (OCC) provided by Kruger Wayagamack (Trois-Rivières, Canada), with a basis weight of $56\pm 2 \text{ g/m}^2$ and a thickness of $100\pm 5 \mu\text{m}$. All reactants and solvents were purchased (Fisher Scientific and Sigma-Aldrich) and were used as received: 1-octanol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, CAS Number: 111-87-5, 99%), 1-decanol ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, CAS Number: 112-30-1, 98%), 1-octadecanol ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$, CAS Number: 112-92-5, 99%), phosphorous pentoxide (P_2O_5 , CAS Number: 1314-56-3, 99%), and dimethylacetamide ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_0$, CAS Number: 127-19-5, 99%).

6.5.1.1 Synthesis of phosphate esters

The synthesis of PE was achieved by reacting phosphorous pentoxide (P_2O_5) with three long-chains alcohols: 1-octanol, 1-decanol or 1-octadecanol in the presence of water, according to the procedure described by Matsunaga et al. (1996)^[15]. In order to promote the formation of monoalkyl phosphates, molar ratios were set at two moles of fatty alcohol, one mole of phosphorus pentoxide (P_2O_5) and one mole of water. Practically, two moles of fatty alcohol were mixed with one mole of phosphorus pentoxide for 30 min under magnetic stirring. The reaction is highly exothermic and requires cooling during phosphorus pentoxide addition. Then, the reaction mixture was heated between 60 to 80°C until the phosphorus pentoxide was completely dissolved (Figure 6.1). Finally, one mole of water was added and the whole reaction medium was heated during 8h. The progress of the reactions was followed by thin layer chromatography using KMnO_4 staining solutions.

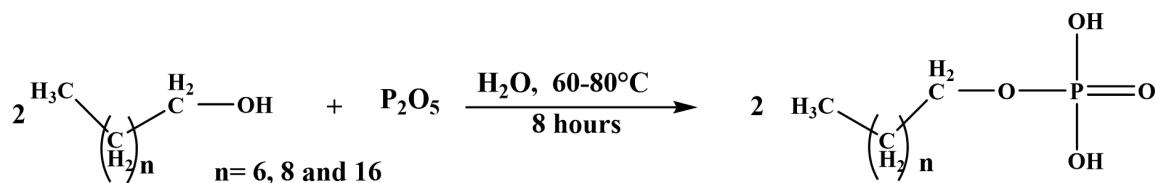


Figure 6.1 Synthesis reaction of phosphate esters using phosphorus pentoxide

6.6 Methods

6.6.1 Coating solutions

PE coating solutions were prepared by dispersing various amounts of PE in distilled water (1.5, 2.5, 5 and 10 wt.%) and by adding 10 mL of dimethylacetamide (DMAc) to obtain a total volume of 100 mL. DMAc serves a solvent and binder to improve the physical and chemical bonds between phosphate ester molecules and cellulose hydroxyls on paper surface. A high shear mixer (Silverson L4RT) was used to thoroughly disperse the coating solutions at 1000 rpm for 10 minutes. Thus, all solutions were degassed with a separating funnel, in order to remove air bubbles trapped in the coating solutions during mixing.

A roll coater (model: EC-200, ChemInstruments, USA) was used to apply coating solutions to calendered OCC sheet oriented in the machine direction. The coating process was carried out at different speeds. After wet coating, the papers were dried at 22, 70 and 110°C for 12 h. According to the density and weight of the coated sheet, the thickness of the phosphate ester layer varied between 10 and 25 µm.

6.6.2 Characterization of coated papers

6.6.2.1 Coat weight and sheet thickness

The simplest way to determine the coat weight is to record the difference between the substrate weight before and after coating, as specified by ISO 536:2019^[16]. This standard requires the analysis of 10 samples, which should be cut to a size of 10 cm×10 cm and stored in a controlled room (23°C, 50% relative humidity) for 24 h. The samples must also be weighed before and after coating. Three repetitions are made on each sample.

The thickness of coated papers was determined with a T.M.I model 549 E thickness tester (Testing Machines Inc., New Castle, DE, USA), with an accuracy of ± 0.0001 µm according to ISO 534-2011^[17]. Measurements were taken at 10 different locations on each sample and three replicates were performed.

6.6.2.2 Air and water permeability

Air permeability was determined according to TAPPI T 555 om-22 [18], using a Labtech PPS (Parker Print Surf, Testing Machines Inc., New Castle, DE, USA) at a maximum air pressure of 1960 kPa. Three replicates were made on each sample.

Water permeability was measured by the Cobb method according to TAPPI T 441 om-20 [19]. Using the Cobb device, the surface of the coated paper is exposed to demineralized water for 60 seconds in order to measure the amount of water absorbed per unit area of the sheet.

6.6.2.3 Surface free energy

The surface free energy can be used to characterize the interaction of a solid surface with its environment, and particularly adhesion phenomena that occur between surfaces. Measuring this parameter is useful to evaluate the release properties of papers coated with phosphate monoesters, and explain or predict the adhesive tape release behavior. Generally, release liners should have low free energies in order to facilitate the separation.

Contact angle (CA) is often used to determine the surface energy of a solid, and depends on several parameters that must be considered to predict good wetting. The surface energy can be determined using a variety of models, and the most successful model used in recent years is Van Oss, Chaudhury, and Good known as VOCG [20]. This advanced model considers that the surface free energies are attributed to a combination of dispersion forces and Lewis acid-base interactions. The study assumes that the basic character of the probe liquid interacts with the acidic character of the material studied and that the acidic character of the liquid interacts with the basic character of the material. Then, this model considers the nature of the chemical groups presents on the surface of a liquid or solid. This allows the calculation of the polar γ^p and dispersive γ^d components of the surface energy by describing the polar component (it has been described as AB) using the Lewis acid-base model, of which γ^{AB} is a combination between γ^- (electron donor) and γ^+ (electron acceptor). The non-polar (dispersive) component γ^d was changed to γ^{LW} , where LW

describes all the London Van der Waals forces^[21,22]. The surface tension then decomposes as shown below:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad \text{Equation 6.1}$$

where acid-base component γ^{AB} is described by:

$$\gamma^{AB} = 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad \text{Equation 6.2}$$

In this approach, the surface tension between the interface of a solid and a liquid can be defined by equation 6.3^[17]:

$$\gamma^{SL} = \gamma^S + \gamma^L - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad \text{Equation 6.3}$$

However, the use of insufficiently different probe liquids may cause problems when calculating the equations. Hubbe et al. have shown the necessity of using probes with a monopolar character and a relatively high surface tension with air to achieve good results^[18]. In order to measure contact angles on coated paper, three liquid probes with different polarities were chosen: formamide, ultrapure water, and α -bromonaphthalene. Five contact angles were measured for each sample with an FTA4000 Microdrop device (First Ten Angstroms, Portsmouth, VA).

6.6.2.4 Peel strength and residual adhesion

The peel test is used to evaluate the antiadhesive properties of coated papers using a Tesa 7475 acrylic tape according to FINAT FTM 10^[23]. Each coated paper sample was cut into five strips of 2.7 cm width and 17.5 cm length. Then, a Tesa 7475 acrylic adhesive tape was applied to the coated paper strips with a pressure roller, and then attached with double-sided tape to a metal plate. Peel forces were measured with an Instron Tester model 4201 tensile tester coupled to the Bluehill software (Instron, Norwood, MA, USA) and equipped with a 50KN load cell at an angle of 180° and a speed of 300 mm/ min.

The anchoring of phosphate esters to the paper surface was evaluated both qualitatively and quantitatively by FINAT FTM 11 standard method^[24]. The adhesive tape was

recovered after the peel force measurement and reapplied to a stainless-steel plate. The plate is then placed on the measuring device in the same way as previously described.

6.7 Results and Discussion

6.7.1 Characterization of coated papers

The basic properties (coating weight, thickness, water and air permeability) of the analyzed samples are shown in Table 6.1. As expected, the uncoated paper had the least adequate properties for an antiadhesive material due to its hydrophilic nature and porous structure, leading to a high capacity to absorb water and humidity. Phosphate ester coatings significantly improved the barrier properties of the base paper, such as air and water resistance. The results show that coating weight and coating composition had an effect on sheet thickness. The coated papers dried thickness increased with increasing coating weight from 3.7 to 6.9 g/m², and thickness of coating layers on the surface of substrate ranged between 10 and 25 µm for all coated papers. The coating thicknesses found in this study are moderate, requiring small amounts of phosphate esters to completely and uniformly cover the substrate surface. On the other hand, the water and air permeability decreased gradually with increasing phosphate ester weight. Water permeability values of coated paper ranged from 10 to 40 g/m², whereas air permeability values varied from 154.8 to 242.6 ml/min. All papers coated with phosphate esters showed excellent barrier properties. They are not expected to experience water or moisture absorption during transportation and storage of the release liner.

Table 6.1 The properties of phosphate esters-coated papers

Paper coating material	Coating weight (g/m ²)	Coating thickness (μm)	Water permeability (g/m ²)	Porosity (ml/min)
Uncoated	-	-	58±5	340±10
Coated with 3.7 g/m² of PE-C10	3.7±1.2	10±3	40±3	243±1
Coated with 4.7 g/m² of PE-C10	4.7±1.1	13±3	22±6	236±1
Coated with 5.8 g/m² of PE-C10	5.8±1.3	20±3	17±2	220±7
Coated with 6.9 g/m² of PE-C10	6.9±1.2	25±3	14±1	155±4

Surface free energy is one of the most important parameters to consider for release papers. It should be controlled in order to avoid negative interactions between the release layer and the adhesive. Theoretically, release liners have a low surface free energy, which leads to a low work of adhesion with most adhesive formulations. Table 6.2 shows the surface free energy values obtained for uncoated paper and paper coated with different phosphate ester compositions. The surface free energy calculated in the case of paper coated with phosphate esters ranged from 12.07 to 24.75 mJ/m². As the concentration of esters increases in the coating solution, the free energy decreases due to the total coverage of the paper surface with esters and to a higher density of alkyl groups on the surface. All materials analyzed except the uncoated paper show a totally dispersive free energy. This behavior is necessary since it offers the possibility to limit ester/adhesive interactions. Thus, the polar component of the obtained free energy is totally negligible, which is also a required condition to obtain an easy separation of the adhesive. These observations demonstrate that the synthesized esters can be used to form layers with anti-adhesive properties.

Table 6.2 Surface energy of paper samples measured by the Van Oss-Chaudhury-Good method

Sample	Surface tension (mJ/m ²)					
	Total γ ^l	Dispersive γ ^d	Polar γ ^p	Acid γ ⁺	Base γ ⁻	R ²
Uncoated	40.51	39.26	1.247	2.096	0.1856	0.99
Coated with 3.7 g/m ² of PE-C10	24.75	24.48	0.2721	2.772E-2	0.6678	0.89
Coated with 4.7 g/m ² of PE-C10	19.84	19.84	n.d.	n.d.	2.664	0.86
Coated with 5.8 g/m ² of PE-C10	16.14	16.08	6.311E-2	0.1206	8.256E-2	0.76
Coated with 6.9 g/m ² of PE-C10	12.07	12.07	n.d.	n.d.	3.736E-2	0.66

*n.d. = not detectable

6.8 Release Properties

Peel force and residual adhesion are used to quantitatively characterize papers coated with PEs, as well as to determine the quality and stability of the PE layer. Typically, release liners must have a low peel force and a very high residual adhesion, which translates into easy separation of the adhesive without mass transfer. Indeed, a previous study showed that phosphate esters can decrease the peel force down to 2.02 N/cm [14], which is suitable for industrial scale applications. Unfortunately, a qualitative (visually) inspection revealed that there was a mass transfer to the tape, and this is considered a serious problem that limits the use of phosphate esters at industrial scale.

Figure 6.2 presents the effect of the PE alkyl chain length on peel force and residual adhesion. It reveals that the peeling force decreased with the increase of the chain length since the peeling force decreased from 2.99 N/cm in the case of paper coated with PE-C8 to 1.06 N/cm in the case of PE-C18. However, using PE-C18 decreases the residual adhesion by up to 10%, This indicates that the adhesive is able to remove a certain proportion of phosphate ester, limiting the use of long-chain PEs. The paper coated with PE-C10 showed a different peeling behavior compared to the papers coated with PE-C8 and PE-C18. Its peeling force was similar to that recorded in the case of PE-C8, but its

residual adhesion exceeded 70%. For this reason, we decided to use PE-C10 in the following tests.

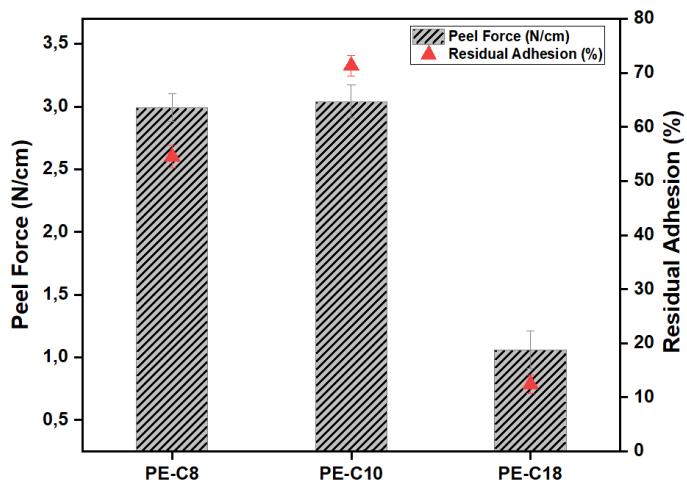


Figure 6.2 Effect of PE alkyl chain length on peeling force and residual adhesion (Heat treatment: 110 °C for 24 hours, PE coating layer: 4.7 g/m²)

An auxiliary agent is needed to improve chemical and physical bonds between PEs and cellulose hydroxyls. Therefore, to achieve an effective anchoring of the PEs on the sheet surface, we chose DMAc as solvent and binder. As revealed in Figure 6.3, paper coated with a coating solution containing only water had a low peel force. Unfortunately, the mass transfer of PE-C10 to the adhesive tape contributes to the decrease of the residual adhesion. It is well known that DMAc degrades cellulose fibers during the reaction. Therefore, the use of high percentages of DMAc in coating solutions damages the fibers and provides a larger contact area with the adhesive, which decreases the residual adhesion (decreased adhesive strength). However, by using only 10% DMAc in the coating solution, residual adhesion can be increased to 72% without affecting the surface properties of the coated sheet.

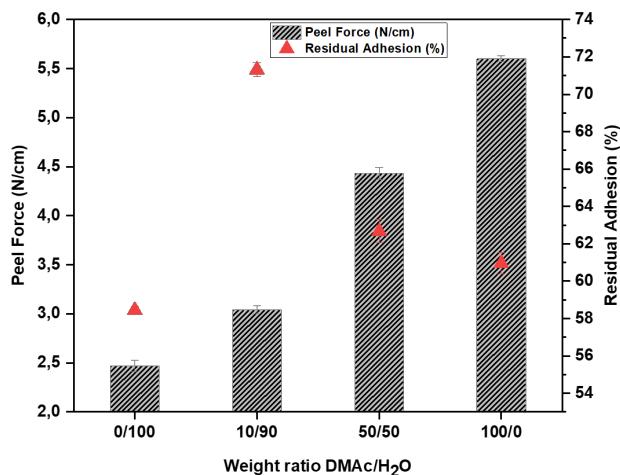


Figure 6.3 Effect of the DMAc/H₂O ratio on peeling force and residual adhesion of PE-C10 coated paper (Heat treatment: 110 °C for 24 hours, PE-C10 coating layer: 4.7g/m²)

Heat treatment also affected release forces, since it can promote chemical reactions between PEs and cellulose hydroxyls. The expected formation of P-O-C bonds prevents the mass transfer to adhesive tape and increases PE layer stability. In order to determine the optimal conditions for drying coated sheets, four different temperatures were tested (22, 70, 110 and 150°C). Figure 6.4 illustrates that peeling forces increase with increasing heat treatment temperature, which also results in a good anchoring of PE-C10 to the paper. Thus, the residual adhesion was significantly increased from 56% in the case of heat treatment at 22°C to 72% in the case of drying at 110 or 140°C. This can be explained by the reaction between the PE layer deposited on the paper surface with the hydroxyls of the cellulose during the heat treatment. When the temperature reaches 70°C, the phosphorylation reaction activates. DMAc was used in this study instead of urea, the nitrogen derivative most commonly used in phosphorylation reactions, since it can play the role of a catalyst that triggers the reaction without causing the hydrolysis of the PE alkyl chain.

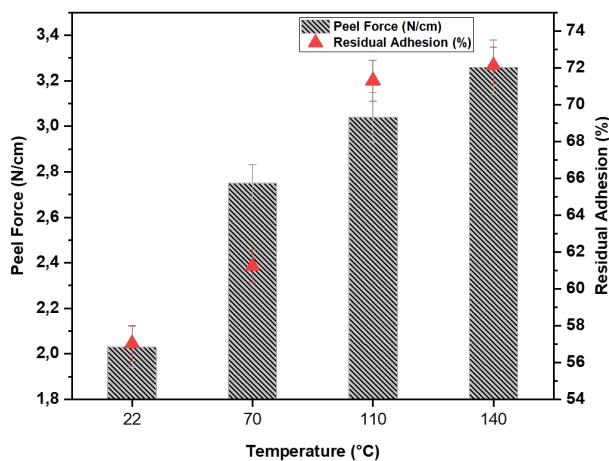


Figure 6.4 Effect of the thermal treatment temperature on peeling force and residual adhesion (Heat treatment: 24 hours, PE-C10 coating layer: 4.7 g/m², DMAc/H₂O ratio =10/90)

PE weight has a significant impact on release forces because increasing the weight of the PE layer should lead to lower release forces or lower errors. In fact, a weight higher than 6.9 g/m² resulted in a very easy peeling of the adhesive, with peeling forces lower than 1.6 N/cm (Figure 6.5). However, an excess of PEs on the surface of the sheet is an undesirable phenomenon because it leads to unwanted contamination of the tape, which decreases the residual adhesion by up to 57%. A coat weight lower than 3.7 g/m² gave very high peeling forces (partial overlap) and made the separation of the adhesive tape very difficult. On the other hand, a weight between 4.7 g/m² and 5.8 g/m² caused a moderate peel force, which makes tape contamination less severe because the adhesive retained up to 73% of its adhesion.

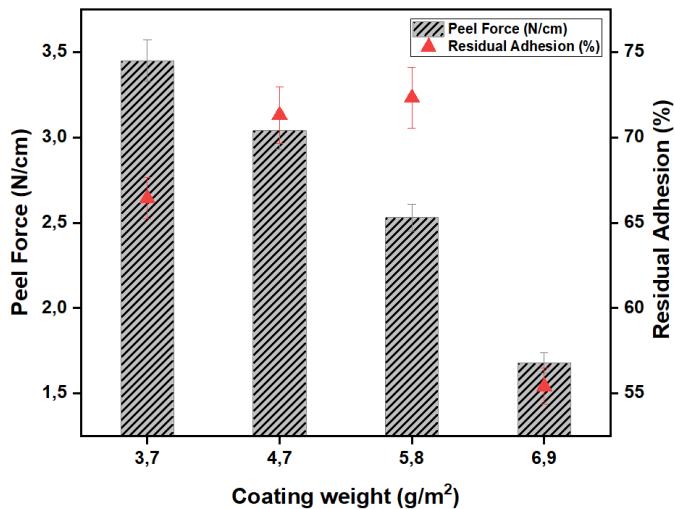


Figure 6.5 Effect of coating weight on peeling force and residual adhesion of PE-C10 coated papers (Heat treatment: 110 °C for 24 hours)

The duration of the heat treatment can positively influence release forces, because as the duration increased, PEs had more opportunity to react with cellulose hydroxyls in the presence of DMAc. As shown in Figure 6.6, the residual adhesion of coated paper increased from 55% in the case of heat treatment for one hour up to 73% in the case of 24 and 48 hours. On the other hand, the peeling force also increased from 1.8 to 3.5 N/cm, making long drying times less interesting.

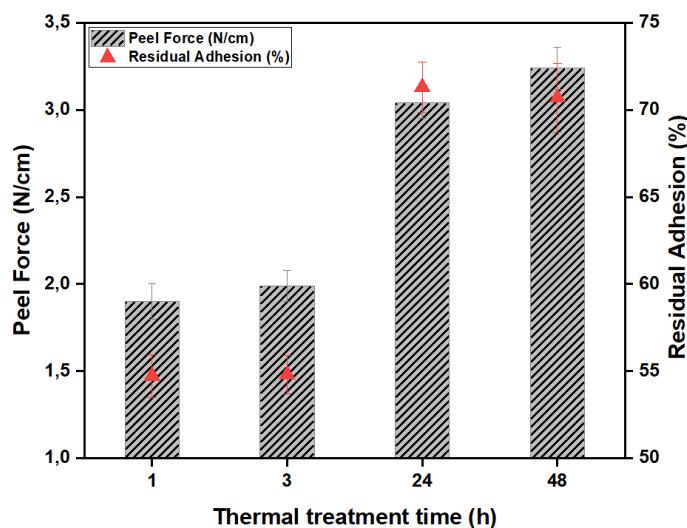


Figure 6.6 Effect of thermal treatment time on peel force and residual adhesion (Heat treatment: 24 hours, PE-C10 coating layer: 4,7 g/m², DMAc/H₂O ratio = 10/90)

6.9 Conclusions

The use of PEs as a coating agent makes it possible to manufacture a release paper that can replace silicone-based materials. However, PEs can create hydrogen bonds with cellulose hydroxyls. In some cases, it could promote delamination within the PE layer when the adhesive is applied to the surface. For this reason, DMAc was used to activate the alkylation reaction between phosphate esters and fiber hydroxyls on the paper surface, thereby permanently anchoring the esters to limit mass transfer to the adhesive tape. The results found show that PEs can reduce the surface energy from 40.51 mJ/m² to 12.07 mJ/m², as well as the peel force from 2.99 N/cm in the case of paper coated with PE-C8 down to 1.06 N/cm in the case of PE-C18. In addition, the use of only 10% DMAc in coating solutions increases residual adhesion by 72%, without affecting the surface properties of the coated paper.

6.10 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Collaborative Research and Development (CRD) grant program and the Consortium for Research and Innovation in Industrial Bioprocesses in Quebec (CRIBIQ).

6.11 References

- [1] S. von Gradowski, Degree thesis, the Technical University of Darmstadt, March, 2019.
- [2] V. Štěpánová *et al.*, “Industrial corona pre- and post-treatment for enhanced silicone coating of paper used as release liner,” *NANOCON 2017 - Conf. Proceedings, 9th Int. Conf. Nanomater*, October, 2017.
- [3] Z. Kelar Tučeková, O. Galmiz, J. Kelar, D. Kováčik, M. Stupavská, P. Šrámková, M. Zemánek, J. Vallade and M. Černák, *Coatings*, 2020, 10, pp. 1-13.

- [4] V. Jankauskaite, A. Balčiunaitiene, R. Alexandrova, N. Buškuviene, and K. Žukiene, *Coatings*, vol. 10, no. 6, 2020.
- [5] A. J. Holwell, “Global release liner industry conference 2008,” *Platin. Met. Rev.*, vol. 52, no. 4, pp. 243–246, 2008.
- [6] S. Vasilev, A. Vodyashkin, D. Vasileva, P. Zelenovskiy, D. Chezganov, V. Yuzhakov, V. Shur, E. O'Reilly and A. Vinogradov, *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–12, 2020.
- [7] S. von Gradowski, C. Torborg, and M. Biesalski, *Cellulose*, vol. 26, no. 3, pp. 1881–1894, 2019.
- [8] A. Oku, W. Huang, and Y. Ikeda, *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 26, pp. 7289–7293, 2002.
- [9] R. Venditti, R. Gilbert, A. Zhang, and S. Abubakr, *2000 TAPPI Recycl. Symp.*, vol. 2, pp. 579–591, 2000.
- [10] M. D. Ledbetter and Kathleen L. Trojan , United States Patent (45), MitsubishiPolyester Film, Inc., Greer, vol. 2, no. 12, Jun, 2013.
- [11] M. Friedman, P. Examiner, A. Thomas, and R. U. S. A. Data, *Norton Performance Plastics Corporation, Wayne, United States Patent (19)*, no. 19, Sep, 1999.
- [12] D. Vangeneugden, M. Dubreuil, E. Bongaers, and W. Hendrix, *Contrib. to Plasma Phys.*, vol. 49, no. 9, pp. 648–654, 2009
- [13] D. Belosinschi, B. Chabot, and F. Brouillette, *BioResources*, vol. 7, no. 1, pp. 902–912, 2012.
- [14] L. Abenghal, H. Lamoudan, F. Brouillette, *BioResources*, vol. 18, no. 1, 2172-2186, Jan, 2023.
- [15] A. Matsunaga, A. Fujiu, S. Tsuyutani, T. Nozaki and M. Ueda, United States Patent (12), Kao Corporation, Tokyo (JP), vol. 1, no. 12, 2002.

- [16] ISO 536, “Paper and board — Determination of grammage,” International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2019.
- [17] ISO 534, “Paper and board — Determination of thickness, density and specific volume,” International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2011.
- [18] TAPPI/ANSI T555 om-22, “Roughness of paper and paperboard (Print-surf method),” TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, 2022.
- [19] TAPPI T441 om-20, “Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test),” TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, 2020.
- [20] H. El Omari, E. houssaine Ablouh, F. Brouillette, M. Taourirte, and A. Belfkira, *Cellulose*, vol. 26, no. 17, pp. 9295–9309, 2019.
- [21] Z. Qin, Q. Gao, S. Zhang, and J. Li, *BioResources*, vol. 9, no. 2, pp. 3088–3103, 2014.
- [22] M. A. Hubbe, D. J. Gardner, and W. Shen, *BioResources*, vol. 10, no. 4, pp. 8657–8749, 2015.
- [23] FINAT FTM 10, “Quality of silicone coated substrates for self-adhesive laminates: Release force (300 mm per minute),” Féderation Internationale des Fabricants et Transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur Papiers et Autres Supports (FINAT), The Hague, The Netherlands, 2019.
- [24] FINAT FTM 11, “Quality of silicone coated substrates for self-adhesive laminates: Subsequent adhesion,” Féderation Internationale des Fabricants et Transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur Papiers et Autres Supports (FINAT), The Hague, The Netherlands, 2019.

Chapitre 7 - Conclusions et Perspectives

Cette thèse s'est focalisée sur le développement d'un papier antiadhésif simple, potentiellement recyclable ou réutilisable et peu coûteux pour remplacer le papier commercial à base de silicium qui influence négativement l'opération de recyclage d'autres types de papier (le silicium empêche la désintégration adéquate des papiers lors de recyclage). Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser des agents de revêtement autres que le silicium qui garantissent la fonctionnalité et la recyclabilité du produit final. Cette étude propose l'utilisation des dispersions de fibres phosphorylées ou des esters de phosphate comme nouveaux matériaux de revêtement. L'utilisation de ces matériaux permet d'obtenir des solutions de revêtement stables dans le temps avec des viscosités modulables qui permettent d'obtenir des couches uniformes. En effet, de nombreuses recherches ont montré que la qualité du papier antiadhésif dépend principalement de l'énergie libre de la surface et de la force de pelage, qui doivent être très faibles pour obtenir de bonnes propriétés antiadhésives. De même, le pourcentage de l'adhésion résiduelle donne des informations sur le transfert de masse lors de l'application de l'adhésif à la surface des couches. C'est pourquoi l'étude s'est essentiellement basée sur l'énergie libre de surface, la force de pelage et l'adhésion résiduelle pour évaluer la qualité et les propriétés antiadhésives des papiers fabriqués.

La thèse est divisée en trois parties :

La première partie consiste à phosphoryler des fibres lignocellulosiques en utilisant des esters de phosphate, synthétisés à partir de décanol et de pentoxyde de phosphore, comme agents phosphorylants en présence d'urée. La réaction a lieu dans un four à vide équipé d'un système d'évacuation pour éliminer l'ammoniac formé au cours de la réaction, la température est fixée à 150°C pendant 3 heures. Ensuite, les fibres phosphorylées sont lavées avec de l'eau désionisée et de l'alcool dénaturé pour éliminer les esters de phosphate et l'urée qui n'ont pas réagi. Les fibres récupérées sont transférées dans un autre flacon pour l'étape d'alkylation. Cette étape consiste à utiliser des agents alkylants qui permettent d'alkyler les fibres sans dégrader leurs structures fibreuses. Les fibres phosphorylées alkylées sont utilisées après dans les solutions de couchage pour remplacer le silicium.

Les analyses effectuées montrent que les papiers fabriqués ont des énergies libres de surface qui varient de 24.74 à 29.88 mJ/m², des forces de pelage qui varient de 2.02 N/cm à 7.26 N/cm et des pourcentages d'adhésion résiduelle qui vont jusqu'à 85%. Ces valeurs varient en fonction de la longueur de la chaîne alkyle et de la formulation utilisée et ces propriétés de surface font du papier fabriqué un véritable candidat pour remplacer le silicium dans l'industrie du papier. Cependant, la phosphorylation et l'alkylation des fibres se font en deux étapes, ce qui augmente le coût total de fabrication.

La deuxième étape consiste à trouver une solution pour phosphoryler et alkyler les fibres lignocellulosiques en une seule étape afin de réduire le nombre d'étapes de fabrication et la quantité de réactifs utilisés. L'utilisation de DMAc dans les réactions de phosphorylation au lieu de l'urée conventionnelle permet d'obtenir des fibres phosphorylées sans dégrader la chaîne alkyle des esters de phosphate. Les fibres obtenues par cette méthode ont une teneur en phosphore supérieure à 1.3% (retardateur de flamme) et une énergie de surface de 26.73 mJ/m² (caractère antiadhésif et hydrophobe). En outre, l'étude du mécanisme révèle que la réaction se produit en deux étapes. Les esters de phosphate réagissent d'abord avec le DMAc, puis le composé résultant réagit avec les fibres pour former un réseau de fibres ignifuges et hydrophobes en même temps.

La troisième étape consiste à coucher et à ancrer les esters de phosphate directement sur la surface du papier en utilisant le DMAc dans les solutions de couchage comme agent de liaison. Ce réactif permet d'initier la réaction de phosphorylation à la surface sans affecter les chaînes alkyles des esters de phosphate, limitant ainsi le transfert de masse vers le ruban adhésif. Les papiers couchés obtenus sont principalement caractérisés par une faible énergie de surface qui varie de 12.07 à 24.75 mJ/m², ainsi que par une force de décollement de 2.99 N/cm dans le cas du papier couché PE-C8 à 1.06 N/cm dans le cas du PE-C18. En outre, l'utilisation de seulement 10% de DMAc dans les solutions de couchage augmente l'adhérence résiduelle de 72%, sans affecter les propriétés de surface du papier couché.

Enfin, les résultats obtenus peuvent être utilisés à l'échelle pilote dans un premier temps pour évaluer les formulations utilisées au cours de ce travail et apporter des modifications au processus de revêtement et de traitement de surface. En outre, la coucheuse à barres

Mayer utilisée pour appliquer les solutions de revêtement est similaire à celle que l'on trouve dans l'industrie. Cela peut faciliter l'utilisation de ces matériaux à grande échelle.

Cette thèse vise à apporter une contribution significative à la recherche, car elle traite un sujet d'une grande importance écologique et économique. Cette étude propose l'utilisation d'esters de phosphate ou de fibres phosphorylées alkylées pour fabriquer des surfaces ayant des propriétés anti-adhésives pour lutter contre la contamination des papiers siliconés. L'utilisation de matériaux recyclables ou réutilisables est donc un choix idéal pour préserver la santé et l'environnement.

Dans le cadre de travaux futurs, il est notamment prévu d'étudier la viscosité et la rhéologie des solutions de couchage pour se faire une idée de la nature des solutions, de manière à se rapprocher des conditions de l'échelle industrielle. Il pourrait également être avantageux de trouver une méthode permettant de phosphoryler de grandes quantités de fibres avec une teneur élevée en phosphore sans dégradation des fibres ou dégagement gazeux.

Références

- [1] Régie de l'énergie du canada, 2019, “Aperçu du marché : L'industrie des pâtes et papiers moins énergivore et moins productive qu'il y a 20 ans.” <https://www.recer.gc.ca/fr/donnees-analyse/marches-energetiques/apercu-marches/2019/apercu-marche-lindustrie-pates-papiers-moins-energivore-moins-productive-quil-y-20-ans.html> (accessed Mar. 08, 2023).
- [2] Ministère des finances Québec, “Pâtes et papiers - Pour une industrie moderne et compétitive.” http://www.finances.gouv.qc.ca/documents/Autres/fr/pates_papiers.pdf (accessed Feb. 23, 2023).
- [3] D. Spalding, 2013, Ministère des Ressources Naturelles, “Guide pratique de classification des papiers et des cartons d’emballage”
- [4] D. Myja “Étude de l’oxydation de la mise en pâte thermomécanique à l’échelle semi-industrielle,” Université du Québec à Trois-Rivières, 2019.
- [5] S'pack, 2021, “D'où viennent les actuelles tensions sur le marché du papier ?,” 2021. <https://www.spack.fr/blog/d-ou-viennent-les-actuelles-tensions-sur-le-marche-du-papier/> (accessed Dec. 18, 2022).
- [6] La tribune, 2022, “Le business du papier-carton cartonne avec le boom du e-commerce et l’abandon des emballages plastiques,” <https://www.latribune.fr/entreprises-finance/industrie/le-business-du-papier-carton-cartonne-avec-le-boom-du-e-commerce-et-l-abandon-des-emballages-plastiques-906870.html> (accessed Dec. 18, 2022).
- [7] ReportLinker, 2022, “Global Self-Adhesive Labels Market Size, Share & Industry Trends Analysis Report By Type, By Printing Technology, By Nature, By Application, By Regional Outlook and Forecast, 2021 - 2027.” <https://www.globenewswire.com/news-release/2022/04/04/2415374/0/en/Global-Self-Adhesive-Labels-Market-Size-Share-Industry-Trends-Analysis-Report-By>

- Type-By-Printing-Technology-By-Nature-By-Application-By-Regional-Outlook-and-Forecast-2021-2027.html (accessed Jan. 24, 2023).
- [8] R. Abderrahmen, “Conception d ’ étiquettes autoadhésives par microencapsulation d ’ a dhésif,” Université de Grenoble, vol. 2, 2015.
 - [9] D. Belosinschi “ Application de dispersions d’esters de phosphate par couchage pour la production de papier antiadhésif,” Université du Québec à Trois-Rivières, 2014.
 - [10] Kelar Tučeková, Z. Galmiz, O. Kelar, J. Kováčik, D. Stupavská, M. Šrámková, P., Zemánek, M. Vallade, J. and Černák, M, “Adhesive properties of silicone-coated release liner paper enhanced by atmospheric pressure plasma pre-and post-treatment,” *Coatings*, vol. 10, no. 11, pp. 1–13, 2020.
 - [11] V. Jankauskaite, A. Balčiunaitiene, R. Alexandrova, N. Buškuviene, and K. Žukiene, “Effect of cellulose microfiber silylation procedures on the properties and antibacterial activity of polydimethylsiloxane,” *Coatings*, vol. 10, no. 6, 2020.
 - [12] J. Hess, R. Sena-Gomes, L. Davie, M. Sykes “Recyclability of Mixed Office Waste Papers Containing Pressure Sensitive Adhesives And Silicone Release Liners,” Pulping Conference, 2001.
 - [13] D. Belosinschi, B. Chabot, and F. Brouillette, “Release paper: Can phosphate esters be an alternative to silicone?,” *BioResources*, vol. 7, no. 1, pp. 902–912, 2012.
 - [14] Sinplastico, “ La silicone est-elle biodégradable? Nous vous disons tout sur cette matière,” <https://blog.sinplastico.com/fr/la-silicone-n-est-pas-biodegradable/> (accessed Sep. 16, 2022).
 - [15] Z. O. Mouandhoime, G. Lebrun and F. Brouillette, “Dispersion of flame-retardant powdered phosphorylated kraft pulp fibers in polyester resin and their effect on the flammability of glass-reinforced composites,” *J of Applied Polymer Sci*, 2022.

- [16] N. K. Luneva and T. I. Ezovitova, “Cellulose phosphorylation with a mixture of orthophosphoric acid and ammonium polyphosphate in urea medium,” *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 87, no. 10, pp. 1558–1565, 2014.
- [17] Y. Shi, D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, and B. Chabot, “The properties of phosphorylated kraft fibers,” *BioResources*, vol. 10, no. 3, pp. 4375–4390, 2015.
- [18] S. Vasilev, A. Vodyashkin, D. Vasileva, P. Zelenovskiy, D. Chezganov, V. Yuzhakov, V. Shur, E. O'Reilly and A. Vinogradov, “An investigative study on the effect of pre-coating polymer solutions on the fabrication of low cost anti-adhesive release paper,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–12, 2020.
- [19] J. L. Desorcie and J. Stein, “The network structure of silicone release coatings,” *J. Inorg. Organomet. Polym.*, vol. 1, no. 4, pp. 591–604, 1991.
- [20] G. V Gordon, S. V Perz, R. L. Tabler, J. L. Stasser, M. J. Owen, and J. S. Tonge, “Silicone Release Coatings : A Closer Look at Release Mechanisms,” p. 14, 1998.
- [21] Fortune Business Insights, 2022, “Self-Adhesive Labels Market Size, Share &COVID-19 Impact Analysis, By Type (Linerless, Release Liner), By Label Type (Permanent, Removable), By Application (Food & Beverages, Pharmaceutical, Household & Personal Care, Consumer Goods, Others), and Regional Forecast, 2021-2028” <https://www.fortunebusinessinsights.com/self-adhesive-labels-market-104289> (accessed Jan. 12, 2023).
- [22] P. Somasundaran, S. C. Mehta, and P. Purohit, “Silicone emulsions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 128–130, no. 2006, pp. 103–109, 2006.
- [23] M. P. Farook Afsari, “(12) United States Patent Date of Patent :,” *Syst. Method Program. a Weigh. Scale Using a Key Signal To Enter a Program. Mode*, vol. 1, no. 12, p. 14, 2009.
- [24] A. J. Holwell, “Global release liner industry conference 2008,” *Platin. Met. Rev.*, vol. 52, no. 4, pp. 243–246, 2008.

- [25] S. von Gradowski, C. Torborg, and M. Biesalski, “Preparation and characterization of cellulose-based barrier coatings for producing a release-liner out of a porous base paper,” *Cellulose*, vol. 26, no. 3, pp. 1881–1894, 2019.
- [26] R. V. Gadhav, P. V. Dhawale, and C. S. Sorate, “Surface Modification of Cellulose with Silanes for Adhesive Application: Review,” *Open J. Polym. Chem.*, vol. 11, no. 02, pp. 11–30, 2021.
- [27] S. Wong and R. Shanks, “Biocomposites of Natural Fibers and Poly(3-Hydroxybutyrate) and Copolymers: Improved Mechanical Properties Through Compatibilization at the Interface,” *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*, chapter 13, 2009.
- [28] U. Eduok, O. Faye, and J. Szpunar, “Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 111, no. June, pp. 124–163, 2017.
- [29] I. Marshall and D. Ledbetter, “Process for recycling waste film and product made therefrom,” (12) United States Patent, vol. 2, no. 12, 2013.
- [30] S. von Gradowski, “Biogenic Polymers: From Barrier Coatings towards the design of novel low-adhesive Release Liner,” Technischen Universität Darmstadt, 2019.
- [31] M. Friedman, P. Examiner, A. Thomas, and A. Data, “Silicone-Free Release Films,” United States Patent (19), no. 19, 1999.
- [32] M. Schmid, S. Sängerlaub, O. Miesbauer, V. Jost, J. Werthan, C. Stinga, D. Samain, C. Stramm, K. Noller and K. Müller, “Water repellence and oxygen and water vapor barrier of PVOH-coated substrates before and after surface esterification,” *Polymers (Basel).*, vol. 6, no. 11, pp. 2764–2783, 2014.
- [33] P. Martinez, D. Guerin, and D. Samain, “Development of water repellent papers by chromatogeny : First results from pilot trials,” no. October, 2014.

- [34] S. Berljoz, C. Stenga, J. Condoret, and D. Samain, “SFGP 2007 - Investigation of a novel principle of chemical grafting for modification of cellulose fibers,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 6, 2008.
- [35] Y. Shi, D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, and B. Chabot, “Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 106, no. 1, pp. 121–127, 2014.
- [36] G. Nourry, D. Belosinschi, M. P. Boutin, F. Brouillette, and R. Zerrouki, “Hydrophobization of phosphorylated cellulosic fibers,” *Cellulose*, vol. 23, no. 6, pp. 3511–3520, 2016.
- [37] H. Nlandu, “Extraction et prétraitement de fibres naturelles de lin par une approche enzymatique combinée au CO₂ supercritique,” Université de Laval, p. 187, 2019.
- [38] P. Faugeras, “Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier,” Université de Limoges, 2012.
- [39] P. Elchinger, “Réticulation de fibres lignocellulosiques et d ’ amidon Vers de nouveaux matériaux pour l ’ industrie papetière,” Université de Québec à Trois-Rivières, 2013.
- [40] Matthieu Guinebault, 2022, “La production de fibres naturelles a reculé face au synthétique en 2021,” <https://fr.fashionnetwork.com/news/La-production-de-fibres-naturelles-a-recule-face-au-synthetique-en-2021,1447485.html> (accessed Mar. 09, 2023).
- [41] K. A. Salmeia, M. Jovic, A. Ragaisiene, Z. Rukuiziene, R. Milasius, D. Mikucioniene and S. Gaan, “Flammability of cellulose-based fibers and the effect of structure of phosphorus compounds on their flame retardancy,” *Polymers (Basel)*., vol. 8, no. 8, 2016.
- [42] P. Willberg-Keyriläinen, T. Rokkonen, T. Malm, A. Harlin, and J. Ropponen, “Melt spinnability of long chain cellulose esters,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 48, 2020.

- [43] C.-F. Pambou Nziengui, “Fissuration du bois en climat variable sous charges de longues durées : Applications aux essences européennes et gabonaises,” Université Clermont Auvergne, 2019.
- [44] S. Berliox, “Étude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites,” Université Joseph Fourier-Grenoble, 2008.
- [45] Z. Khaldi, “Élaboration et évaluation biologique de nouveaux matériaux lignocellulosiques antibactériens,” Université de Limoges, 2006.
- [46] H. V. Lee, S. B. A. Hamid, and S. K. Zain, “Preparation and properties of principal TL products,” *Appl. Thermolumin. Dosim.*, vol. 852745443, pp. 97–122, 1981.
- [47] H. Seddiqi, E. Oliaei, H. Honarkar, J. Jin, L. C. Geonzon, R. G. Bacabac, J. Klein-Nulend, “Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications,” vol. 28, no. 4. Springer Netherlands, 2021.
- [48] C. Cuissinat and P. Navard, “Swelling and dissolution of cellulose part II: Free floating cotton and wood fibres in NaOH-water-additives systems,” *Macromol. Symp.*, vol. 244, pp. 19–30, 2006.
- [49] T. Heinze, “Cellulose: Structure and properties,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 271, pp. 1–52, 2015.
- [50] R. D. Gilbert, J. F. Kadla, “Polysaccharides - Cellulose,” Biopolymers from Renewable Resources , Chapter 3,1998.
- [51] A. Etale, A. J. Onyianta, S. R. Turner, and S. J. Eichhorn, “Cellulose : A Review of Water Interactions , Applications in Composites , and Water Treatment,” *Chem. Rev.*, 123, 2016–2048, 2023.
- [52] A. Cabiac, E. Guillon, F. Chambon, C. Pinel, F. Rataboul, and N. Essayem, “Applied Catalysis A : General Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage

- in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations,” *“Applied Catal. A, Gen.*, vol. 402, no. 1–2, pp. 1–10, 2011.
- [53] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthriea and S. Perrier, “Cellulose modification by polymer grafting : a review,” *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 7, 2009.
- [54] A. De Rouffignac, “ Diversité des patrimoines et valorisation de la biomasse forestière : Quelles mutations des filières forêt-bois?” Université de Reims Champagne-Ardenne, 2020.
- [55] W. Li, H. Sun, G. Wang, W. Sui, L. Dai, and C. Si, “Lignin as a green and multifunctional alternative to phenol for resin synthesis,” *The Royal Society of Chemistry*, 2023.
- [56] Md. S. Hasan, Md. R. Islam Sardar, A. Adnan Shafin, Md. S. Rahman, Md. Mahmud, Md. M. Hossen, “Review Article : A Brief Review on Applications of Lignin,” *J. Chem. Rev.* vol 5, no. 1, 56-82, 2023.
- [57] A. Richel, “La lignine , une molécule une molécule d ’ intérêt issue du bioraffinage,” *Chim. Nouv.*, vol. 111, no. January 2012, pp. 18–22, 2012.
- [58] B. C. Saha, “Hemicellulose bioconversion,” *J Ind Microbiol Biotechnol*, pp. 279–291, 2003.
- [59] A. Ebringerová and H. Thomas, “Hemicellulose,” *Adv Polym Sci*, pp. 1–67, 2005.
- [60] L. Boiron, “Etude de l’impact de l’extraction des hémicelluloses du bois sur les procédés d’obtention de cellulose et d’éthanol dans le cadre d’une bioraffinerie lignocellulosique,” p. 259, 2018.
- [61] R. Trudel “ L’évaluation de l’impact technologique des usines de pâtes et papiers de la rivière St-François,” Université du Québec, 1977.

- [62] D. Couillard, “Sources et caractéristiques des eaux usées issues des différents procédés de l’industrie des pâtes et papiers,” *Sci. Total Environ.*, vol. 12, no. 2, pp. 169–197, 1979.
- [63] Environnement et Changement climatique Canada (ECCC), “Inventaire national des rejets de polluants : pâtes et papiers,” 2022, <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/inventaire-national-rejets-polluants/outils-ressources-donnees/pate-et-pier.html> (accessed Jan. 12, 2023).
- [64] P. A. Reme, “Some effects of wood characteristics and the pulping process on mechanical pulp fibers,” Norwegian University of Science and Technology, January, 2000.
- [65] M. PETIT-CONIL, “Procédés papetiers - Fabrication des pâtes,” *Bois Pap.*, vol. 33, 1999.
- [66] D. Mboowa, “A review of the traditional pulping methods and the recent improvements in the pulping processes,” *Biomass Convers. Biorefinery*, 2021.
- [67] J. M. Holmberg and L. Gustavsson, “Biomass use in chemical and mechanical pulping with biomass-based energy supply,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 52, no. 2, pp. 331–350, 2007.
- [68] H. Tian, Q. Lu, R. B. Gopaluni, V. M. Zavala, and J. A. Olson, “An economic model predictive control framework for mechanical pulping processes,” *Control Eng. Pract.*, vol. 85, no. August 2018, pp. 100–109, 2019.
- [69] F. S. Chakar and A. J. Ragauskas, “Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 20, no. 2, pp. 131–141, 2004.
- [70] J. Gierer, “Chemical aspects of kraft pulping,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 14, no. 4, pp. 241–266, 1980.

- [71] A. Leponiemi, “Non-wood Pulping Possibilities,” *Appita Technol. Innov. Manuf. Environ.*, vol. 61, no. 3, pp. 234–243, 2009.
- [72] I. F. Demuner, J. L. Colodette, A. J. Demuner, and C. M. Jardim, “Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin,” *BioResources*, vol. 14, no. 3, pp. 7543–7581, 2019.
- [73] J. S. Gratzl and C. L. Chen, “Chemistry of pulping: Lignin reactions,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 742, pp. 392–421, 1999.
- [74] G. Gellerstedt, “Softwood kraft lignin: Raw material for the future,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 77, pp. 845–854, 2015.
- [75] “Tout savoir sur le papier recyclé.” <https://www.poc-print.fr/tout-savoir-sur-le-papier-recycle/> (accessed Dec. 24, 2022).
- [76] “Papier recyclé.” [http://www.vedura.fr/economie/consommation-responsable/papier-recycle#:~:text=1 tonne de vieux papiers,1 tonne de papier classique.](http://www.vedura.fr/economie/consommation-responsable/papier-recycle#:~:text=1%20tonne%20de%20vieux%20papiers,1%20tonne%20de%20papier%20classique.) (accessed Dec. 25, 2022).
- [77] N. Han, J. Zhang, M. Hoang, S. Gray, and Z. Xie, “A review of process and wastewater reuse in the recycled paper industry,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 24, p. 101860, 2021.
- [78] A. Bartl, A. Hackl, B. Mihalyi, M. Wistuba, and I. Marini, “Recycling of fibre materials,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 83, no. 4 B, pp. 351–358, 2005.
- [79] J. George and S. N. Sabapathi, “Cellulose nanocrystals: Synthesis, functional properties, and applications,” *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 8, pp. 45–54, 2015.
- [80] S. Kalia, S. Boufi, A. Celli, and S. Kango, “Nanofibrillated cellulose: Surface modification and potential applications,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 292, no. 1, pp. 5–31, 2014.

- [81] J. H. Lee, S. H. Park, and S. H. Kim, “Surface alkylation of cellulose nanocrystals to enhance their compatibility with polylactide,” *Polymers (Basel).*, vol. 12, no. 1, pp. 1–16, 2020.
- [82] K. Antoun, M. Ayadi, R. El Hage, M. Nakhl, R. Sonnier, C. Gardiennet, N. Le Moigne, A. Besserer, N. Brosse, “Renewable phosphorous-based flame retardant for lignocellulosic fibers,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 186, no. March, p. 115265, 2022.
- [83] D. Myja, É. Loranger, and R. Lanouette, “TEMPO Mediated Oxidation Optimization on Thermomechanical Pulp for Paper Reinforcement and Nanomaterial Film Production,” *BioResources*, vol. 13, no. 2, pp. 4075–4092, 2018.
- [84] D. Myja, E. Loranger, and R. Lanouette, “4-Acetamido-Tempo-mediated oxidation of wood chips and thermomechanical pulp in large scale,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 28, pp. 12723–12728, 2019.
- [85] M. Ghanadpour, F. Carosio, M. C. Ruda, and L. Wågberg, “Tuning the Nanoscale Properties of Phosphorylated Cellulose Nanofibril-Based Thin Films to Achieve Highly Fire-Protecting Coatings for Flammable Solid Materials,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 38, pp. 32543–32555, 2018.
- [86] M. Ghanadpour, F. Carosio, P. T. Larsson, and L. Wågberg, “Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials,” *Biomacromolecules*, vol. 16, no. 10, pp. 3399–3410, 2015.
- [87] D. Belosinschi, A. Benkaddour, B. M. Tofanica, T. Ngo “Phosphorylation of Cellulose in the Presence of Urea . Mechanism of Reaction and Reagent Impact ,” pp. 0–17, 2021.
- [88] D. M. Suflet, G. C. Chitanu, and V. I. Popa, “Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose,” *React. Funct. Polym.*, vol. 66, no. 11, pp. 1240–1249, 2006.

- [89] E. E. Nifant'ev, "the Phosphorylation of Cellulose," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 34, no. 12, pp. 942–949, 1965.
- [90] H. Kim, J. R. Youn, and Y. S. Song, "Eco-friendly flame retardant nanocrystalline cellulose prepared via silylation," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 45, 2018.
- [91] L. Sun, H. Wang, W. Li, J. Zhang, Z. Zhang, Z. Lu, P. Zhu, C. Dong, "Preparation, characterization and testing of flame retardant cotton cellulose material: flame retardancy, thermal stability and flame-retardant mechanism," *Cellulose*, vol. 28, no. 6, pp. 3789–3805, 2021.
- [92] S. Boukind, J. Bouaouina, H. Bouras, A. Ait Benhamou, El-H. Ablouh, Z. Kassab, M. Khouloud, M. El Achaby, H. Sehaqui, "Powerful cellulose phosphorylation by fertilizer-grade phosphate enables excellent methylene blue paper sorbent," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 219, no. July, pp. 949–963, 2022.
- [93] M. Hadid, H. Noukrati, H. Ben youcef, A. Barroug, and H. Sehaqui, "Phosphorylated cellulose for water purification: a promising material with outstanding adsorption capacity towards methylene blue," *Cellulose*, vol. 28, no. 12, pp. 7893–7908, 2021.
- [94] A. Ait Benhamou, Z. Kassab, M. Nadifyine, M. H. Salim, H. Sehaqui, A. Moubarik, M. El Achaby, "Extraction, characterization and chemical functionalization of phosphorylated cellulose derivatives from Giant Reed Plant," *Cellulose*, vol. 28, no. 8, pp. 4625–4642, 2021.
- [95] N. Le Moigne and P. Navard, "Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH-water," *Cellulose*, vol. 17, no. 1, pp. 31–45, 2010.
- [96] N. Gospodinova, A. Grelard, M. Jeannin, G. C. Chitanu, A. Carpov, V. Thiéry and T. Besson, "Efficient solvent-free microwave phosphorylation of microcrystalline cellulose," *Green Chem.*, vol. 4, no. 3, pp. 220–222, 2002.

- [97] V. Kokol, M. Božič, R. Vogrinčič, and A. P. Mathew, “Characterisation and properties of homo- and heterogenously phosphorylated nanocellulose,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 125, pp. 301–313, 2015.
- [98] N. Illy, M. Fache, R. Ménard, C. Negrell, S. Caillol, and G. David, “Phosphorylation of bio-based compounds: The state of the art,” *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 35, pp. 6257–6291, 2015.
- [99] A. R. Horrocks and S. Zhang, “Enhancing polymer flame retardancy by reaction with phosphorylated polyols. Part 2. Cellulose treated with a phosphonium salt urea condensate (Proban CC®) flame retardant,” *Fire Mater.*, vol. 26, no. 4–5, pp. 173–182, 2002.
- [100] X. W. Cheng, J. P. Guan, G. Chen, X. H. Yang, and R. C. Tang, “Adsorption and flame retardant properties of bio-based phytic acid on wool fabric,” *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 4, 2016.
- [101] T. C. Mokhena, E. R. Sadiku, S. S. Ray, M. J. Mochane, K. P. Matabola, and M. Motloung, “Flame retardancy efficacy of phytic acid: An overview,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 139, no. 27, 2022.
- [102] X. L. Jiang and R. C. Tang, “Phosphorylation of Kapok Fiber with Phytic Acid for Enhanced Flame Retardancy,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 23, 2022.
- [103] A. C. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall, and A. L. Lippert, “Aspects of the Cellulose-Phosphate-Urea Reaction,” *Textile Research Journal*, pp. 32–39, 1956..
- [104] E. H. Ablouh, F. Brouillette, M. Taourirte, H. Sehaqui, M. El Achaby, and A. Belfkira, “A highly efficient chemical approach to producing green phosphorylated cellulosic macromolecules,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 39, pp. 24206–24216, 2021.
- [105] S. Yook, H. Park, H. Park, S. Y. Lee, J. Kwon, and H. J. Youn, “Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties,” *Cellulose*, vol. 27, no. 8, pp. 4509–4523, 2020.

- [106] U. V. Brodnjak and K. Tihole, “Chitosan solution containing zein and essential oil as bio based coating on packaging paper,” *Coatings*, vol. 10, no. 5, 2020.
- [107] P. Tripathi, M. Joyce, and P. D. Fleming, “New curtain coating technology offers benefits for barrier-coated grades,” *Solutions*, vol. 89, no. 7, pp. 18–22, 2006.
- [108] D. Blade, A. Berni, M. Mennig, and H. Schmidt, “2.2.8 Doctor Blade,” *Doctor*, pp. 8–11, 1952.
- [109] C. K. Aidun and N. G. Triantafillopoulos, “High-Speed Blade Coating,” *Liq. Film Coat.*, pp. 637–672, 1997.
- [110] K. Miyamoto and Y. Katagiri, “Curtain Coating,” *Liq. Film Coat.*, no. 1968, pp. 463–494, 1997.
- [111] H. Döll, “Curtain coating - When the curtain falls,” *Pap. Asia*, vol. 27, no. 2, pp. 20–22, 2011.
- [112] S. L. Schoenfelder, “The Modification of a Curtain Coating Formulation : A Study of Rheology and Surface Tension , and Their Effect on Pitting,” Western Michigan University, 2017.
- [113] Traction, D. Satas, A. Arthur, “*Coatings Technology Handbook*, ” 15th ed. New York, 2001.
- [114] D. M. Macleod and S. Blvd, “Coating Age,” vol. 18, no. January, pp. 187–209, 1989.
- [115] T. Tepzz, “Sauces de couchage à base de dextrines,” vol. 1, no. 19, pp. 1–15, 2018.
- [116] H. RUUSKA, “Practical adhesion of siliconized release liners,” Tampere University of Technology, May, 2016.

Communications liées à la thèse

Affiches scientifiques

Les esters de phosphate : nouveaux matériaux de revêtement pour l'élaboration d'un papier antiadhésif recyclable

Lahbib Abenghal, François Brouillette,

Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF, QCAM), Conférence annuelle sur la recherche des matériaux fonctionnels, Université de Montréal, 2021.

Use of surface free energy measurements for the development of a fully recyclable phosphorylated wood pulp fiber based non-silicon release liner

Utilisation des mesures de l'énergie libre de surface pour le développement d'un revêtement antiadhésif sans silicium à base de fibres de cellulose phosphorylées entièrement recyclable.

Lahbib Abenghal, François Brouillette,

La conférence de Pittsburgh sur la chimie analytique et la spectroscopie appliquée (Pittcon), Pennsylvania Convention Center, Philadelphia, PA, USA, 2023.

Communications orales

Fabrication d'un revêtement antiadhérent sans silicium à base de fibres phosphorylées alkylées

Lahbib Abenghal, François Brouillette,

Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF, QCAM), Conférence annuelle sur la recherche des matériaux fonctionnels, Université de Montréal, 2022.