



Étude de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude

Cédric Roy

► To cite this version:

Cédric Roy. Étude de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002. Français. NNT : 2002ENMP1043 . tel-00274837

HAL Id: tel-00274837

<https://pastel.hal.science/tel-00274837>

Submitted on 21 Apr 2008

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

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

THESE

Présentée à

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

par

Cédric ROY

En vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

en

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

**ETUDE DE MELANGES DE CELLULOSE
DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE SOUDE**

Soutenue le 14 février 2002 devant le jury composé de :

**Dominique DURAND
Alain BULEON
Michel VIGNON
Olivier BEDUE
Tatiana BUDTOVA
Patrick NAVARD**

**Président
rapporteur
rapporteur
examineur
examineur
examineur**

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre de Mise en Forme des Matériaux, laboratoire de l'Ecole des Mines de Paris, au sein du groupe « Physico-Chimie des Polymères ».

Mes premiers remerciements s'adressent bien sûr à mes directeurs de thèse, Patrick Navard (pour ses idées, son enthousiasme) et Tatiana Budtova (pour sa grande compétence dans le domaine des gels, sa gentillesse, sa disponibilité). Cela fut agréable de travailler avec des gens patients et encourageants ! Remerciements pour mon employeur durant ces trois dernières années, la société SPONTEX, particulièrement pour Olivier Bédoué et Christophe Chevalier qui m'ont accordé leur confiance, et m'ont responsabilisé en me laissant carte blanche dans mon travail.

Je remercie tous les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail, à commencer par Monsieur Dominique Durand (président), Messieurs Alain Buléon et Michel Vignon (rapporteurs), ainsi que Olivier Bédoué, Tatiana Budtova et Patrick Navard (examineurs).

Je remercie aussi les personnes que j'ai pu côtoyer (de près ou de loin) pendant mon passage au Cemef. Tout d'abord je pense aux thésards et stagiaires du groupe PCP, dans le désordre Alice Moitranquille (le sourire), Jérôme anesque (le grand duduche), Isabelle auboisdormant (le rire orgasmique), Karen debateau (la folle), Olga zoduc (la gentille), Karine ite (allez courage !), Véronique ylauda, Sylvie dechien (courage bis !), Antonio ki (l'homme qui voit rouge !). Je remercie aussi les différents membres de mon bureau, Eric dehautdorant (le bizarre !), Vincent pourcent (vas y fonce !), Laurent dezvousaveclalune (l'intellectuel belge), François zesagan (la montagne !) et Michel mabelle (dit le « vieux »). Remerciements pour les elfato boys, Johann esbourg (on déménage ou on boit un coup !), Nicolas thlete (cours Forest !). Remerciements pour Xavier (Brett Sinclair !), celui qui savait organiser les foots, pas comme Laurent dezvousraté (l'informaticien)...A ce propos, remerciements pour tous les gens avec qui j'ai pu jouer au foot, la liste est trop longue...Remerciements pour le dernier connu, Eric gamachoki (le cousin éloigné, mais alors éloigné...). Tous les jeux de mots ont été agréés par le S.J.M.P.T.B. (syndicat des jeux de mots pas très bons).

Je tiens aussi à remercier les « personnels techniques » qui ont su m'aider quand j'en avais grand besoin, comme Edmonde Pelous, Christian Peiti, Michel Perrin, Roland Hainault, Gabriel Monge, Emmanuel Levrat.

Je remercie enfin les « administratifs » : Patrick Coels, dont « l'humanité » est touchante, toutes les secrétaires !, Sylvie et Brigitte (les Bibliothèques' girls), Yvette (reprographie).

Sommaire

Sommaire	1
Introduction générale.....	8
Chapitre 1	
Structure des solutions aqueuses de soude	10
Introduction	10
1.1 Bibliographie : L'état des connaissances de la structure des solutions aqueuses de soude	12
1.1.1 La soude anhydre.....	12
1.1.1.1 La forme α	12
1.1.1.2 La forme β	13
1.1.2 Le diagramme de phases et les espèces en solution	13
1.1.3 Classification des hydrates de soude	18
1.1.4 Les structures dites « en cages » des hydrates de soude en solution.....	20
1.1.4.1 Les différentes formes	20
1.1.4.2 Les cages de solvation primaire et secondaire des ions.....	21
1.2 Etude par calorimétrie différentielle (DSC) de l'organisation moléculaire des solutions de soude.....	26
1.2.1 Partie expérimentale	26
1.2.1.1 Présentation de la DSC : principe de fonctionnement	26
1.2.1.2 La détermination de la température de l'échantillon.....	28
1.2.1.3 Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion.....	29
1.2.1.3.1 La température de fusion T_f	29
1.2.1.3.2 L'enthalpie de fusion ΔH	30
1.2.1.4 Conditions opératoires pour les mélanges binaires soude / eau	30
1.2.1.4.1 Calibration / Etalonnage de l'appareil.....	30
1.2.1.4.2 La préparation des solutions soude / eau.....	31
1.2.2 Résultats et interprétations	31
1.2.2.1 Les températures de fusion et de cristallisation du système NaOH / H ₂ O	31
1.2.2.2 Les enthalpies de fusion du système NaOH / H ₂ O	33
1.2.2.3 Le diagramme de phases du système binaire soude / eau dans la gamme de concentration [0%-20%] en soude NaOH	38
1.2.2.4 La cinétique de cristallisation de l'hydrate de soude.....	38
1.2.3 Conclusion.....	39
1.3 Etude de la structure cristalline des espèces par rayons X à froid	41
1.3.1 Partie expérimentale	41
1.3.1.1 Présentation du diffractomètre.....	41
1.3.1.2 Conditions expérimentales et préparation des échantillons.....	41
1.3.2 Résultats et interprétation	42
1.3.2.1 L'eau déminéralisée.....	42
1.3.2.2 Les solutions de soude dans l'eau.....	43

1.4 Etude de la carbonatation des solutions aqueuses de soude	46
1.4.1 Etude de la carbonatation par rayons X à froid	46
1.4.1.1 Les solutions fraîches soude / eau 8% laissées à l'air	47
1.4.1.2 Solution soude / eau 8% conservée dans un flacon fermé.....	53
1.4.1.3 Solution soude / eau 8% enrichie en carbonate de sodium.....	54
1.4.2 Etude de la carbonatation par dosage potentiométrique.....	56
1.4.3 Conclusion sur le phénomène de carbonatation	57
1.5 Etude morphologique du mélange soude / eau par microscopie à froid.....	58
1.5.1 Partie expérimentale	58
1.5.2 Résultats et interprétation	58
1.6 Rhéologie des solutions de soude dans l'eau.....	60
1.6.1 Partie expérimentale	60
1.6.2 Résultats et interprétation	60
1.7 Proposition d'un modèle structural pour les solutions soude / eau.....	62
Références	64
Chapitre 2	
Structure des mélanges et solutions cellulose / soude / eau.....	66
Introduction	66
2.1 Bibliographie.....	68
2.1.1 Présentation du matériau : la cellulose	68
2.1.1.1 Généralités	68
2.1.1.2 La structure chimique	68
2.1.1.3 L'organisation supramoléculaire des chaînes	69
2.1.1.4 Les polymorphes de la cellulose.....	71
2.1.2 Le comportement de la cellulose dans la soude	74
2.1.2.1 Le gonflement et la solubilisation.....	74
2.1.2.2 La mercerisation	77
2.1.2.3 La dégradation	79
2.1.3 La structure cristalline des soda celluloses : le diagramme de phases	79
2.1.3.1 Le diagramme de phases.....	79
2.1.3.2 La structure cristalline des soda celluloses.....	80
2.1.4 Taux de complexation des hydrates de soude à la cellulose	83
2.2 Morphologies.....	84
2.2.1 Matériaux bruts.....	84
2.2.1.1 La pâte de bois Borregaard broyée	84
2.2.1.1.1 Etude par microscopie optique	84
2.2.1.1.2 Etude par microscopie électronique à balayage	86
2.2.1.2 L'Avicel PH-101	88
2.2.1.2.1 Etude par microscopie optique	88
2.2.1.2.2 Etude par microscopie électronique à balayage	89
2.2.2 La cellulose dans la soude	90
2.2.2.1 Les mélanges Borregaard / soude / eau	90
2.2.2.2 Les mélanges Avicel / soude / eau.....	94

2.2.3 Evolution de la morphologie des mélanges cellulose / soude / eau sous cisaillement : étude rhéoptique	94
2.2.3.1 Partie expérimentale	94
2.2.3.1.1 Présentation du montage rhéoptique	94
2.2.3.1.2 Les mélanges	96
2.2.3.2 Résultats et discussion	96
2.3 Structure moléculaire des mélanges et solutions cellulose / soude / eau : étude par DSC	102
2.3.1 Partie expérimentale	102
2.3.2 Résultats et discussion.....	102
2.3.2.1 Les solutions d'Avicel / soude / eau	102
2.3.2.1.1 Les solutions d'Avicel / soude / eau concentrées à 5% dans des solutions de soude à concentrations variables [3%-11%].....	102
2.3.2.1.2 Les solutions d'Avicel / soude / eau de concentrations [0%-5%] dans des solutions de soude à concentration fixe 9%.....	104
2.3.2.1.3 Conclusion sur les solutions de cellulose Avicel dans la soude.....	110
2.3.2.2 Les mélanges Borregaard / soude / eau	110
2.3.2.2.1 Les thermogrammes de fusion des mélanges Borregaard / soude / eau	111
2.3.2.2.2 Influence du mode de mélange sur les valeurs d'enthalpies mesurées pour les mélanges Borregaard / soude / eau	112
2.3.2.2.3 Conclusion sur les mélanges de cellulose Borregaard dans la soude	113
2.3.3 Conclusion.....	114
2.4 Proposition d'un modèle d'organisation moléculaire pour les mélanges et les solutions de cellulose à basse température.....	115
2.4.1 Modèle pour une solution de cellulose Avicel à basse température (~-60°C)	115
2.4.2 Modèle pour un mélange cellulose Borregaard / soude / eau à basse température	116
Références	117

Chapitre 3 Propriétés rhéologiques des solutions cellulose / soude / eau. 120

Introduction 120

3.1 Introduction générale sur les gels de polymères	122
3.1.1 Qu'est ce qu'un gel ?.....	122
3.1.2 Les différents types de gels	123
3.1.2.1 Les gels chimiques.....	123
3.1.2.2 Les gels physiques	124
3.1.2.2.1 Formation d'un réseau par liaisons hydrogènes	124
3.1.2.2.2 Formation d'un réseau par liaisons ioniques	125
3.1.2.2.3 Formation d'un réseau par coordination.....	125
3.1.2.2.4 Formation de structures en hélices	126
3.1.2.3 Les gels temporaires	126
3.1.3 Le phénomène de gélification : les modèles	127
3.1.3.1 Le modèle « classique ».....	127
3.1.3.2 Le modèle de « percolation ».....	128
3.1.4 La rhéologie : outil d'identification du phénomène de gélification	130

3.2 Rhéologie des solutions de cellulose Avicel dans la soude aqueuse	133
3.2.1 Matériels et méthodes.....	133
3.2.2 Résultats et discussion.....	134
3.2.2.1 Rhéologie en mode continu	134
3.2.2.1.1 Influence du taux de cisaillement sur la viscosité η	134
3.2.2.1.2 Influence de la concentration en polymère sur la viscosité absolue ($T < 25^{\circ}\text{C}$)	135
3.2.2.1.3 Influence de la température sur la viscosité absolue ($T < 25^{\circ}\text{C}$).....	137
3.2.2.1.4 Influence de la température et de la concentration sur la valeur du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ ($T < 25^{\circ}\text{C}$).....	138
3.2.2.1.5 Tracé de la viscosité relative $\eta_{\text{rel}} = f(C)$, concentration en cellulose ($T < 25^{\circ}\text{C}$)..	139
3.2.2.1.6 Tracé de $(\eta_{\text{rel}} - 1) / C$ en fonction de la concentration C en cellulose	141
3.2.2.1.7 Conclusions sur la rhéologie en mode continu	143
3.2.2.2 Rhéologie en mode dynamique	144
3.2.2.2.1 Influence de la fréquence et du temps, à $T_{\text{fixe}} = +20^{\circ}\text{C}$	144
3.2.2.2.2 Influence de la température T et du temps t , à fréquence fixe $\omega = 1 \text{ rad/s}$	147
3.3 Conclusion	152
Références	153
Chapitre 4 Aspects technologiques	156
Introduction	156
4.1 Contexte industriel et questions soulevées.....	158
4.1.1 Le procédé actuel de fabrication des éponges synthétiques en matière cellulosique : le procédé « viscosé »	158
4.1.1.1 Le choix de la cellulose (1).....	158
4.1.1.2 L'obtention de la « viscosé » et l'ajout d'additifs (2).....	159
4.1.1.3 Le boudinage et le mûrissement en moules (3)	161
4.1.1.4 La coagulation (4).....	161
4.1.1.5 Le lavage, le blanchiment, le démoulage et l'essorage (5).....	162
4.1.1.6 Le séchage (6).....	162
4.1.1.7 La plastification, le découpage et le stockage (7).....	162
4.1.2 Le nouveau procédé dit procédé « soude »	163
4.1.3 Les contraintes industrielles	165
4.2 Etude des phénomènes physico-chimiques qui apparaissent au cours des étapes clés du cycle de fabrication des éponges	166
4.2.1 La DSC	166
4.2.1.1 Partie expérimentale	166
4.2.1.2 Résultats et discussion	166
4.2.1.2.1 Etude de l'effet du mûrissement à 0°C	166
4.2.1.2.2 Etude de l'effet de la congélation à -18°C	169
4.2.2 La rhéologie.....	172
4.2.2.1 Partie expérimentale	172
4.2.2.2 Résultats et discussion	174

4.2.2.2.1 Détermination du domaine linéaire	174
4.2.2.2.2 Etude de l'effet d'une congélation préalable sur l'évolution des modules G' , G'' au cours du temps à une température donnée	174
4.2.2.2.3 Mimétisme du cycle en température effectué au cours de la fabrication des éponges - Effet sur G' , G''	184
4.2.3 Discussion sur les phénomènes physico-chimiques qui apparaissent au cours des étapes clés du cycle de fabrication des éponges.....	189
4.3 Solution testée : l'ensemencement des mélanges.....	191
4.3.1 La DSC	192
4.3.2 La rhéologie.....	193
4.4 Conclusion	197
Références	198
Conclusion générale	200
Annexe 1	202
Annexe 2	204
Annexe 3	206
Annexe 4	210

Introduction générale

La cellulose est un matériau naturel, peu coûteux, qui est produit chaque année en millions de tonnes par la biosynthèse. L'homme a très vite compris les nombreux avantages que pouvaient lui procurer la cellulose, jadis sous sa plus simple expression, le bois, jusqu'aux produits innovants issus de la haute technologie industrielle d'aujourd'hui. Toutefois, ce n'est que depuis les années 1850 qu'Anselme Payen a décrit sa structure chimique polysaccharidique. Dès lors, de nombreuses recherches autour de ce polymère naturel se sont succédées jusqu'à ce jour, en particulier sur les thèmes suivants :

- son organisation structurale physique ;
- son gonflement et sa dissolution (totale ou partielle) selon différentes méthodes (i) dans divers solvants comme les acides minéraux (nitrique, phosphorique, sulfurique) ou organiques (HCOOH), (ii) les bases minérales (hydroxyde de sodium NaOH, hydroxyde de lithium LiOH) ou organiques (amines, diamines, oxydes d'amines NMMO), (iii) par la formation de complexes organométalliques (hydroxyde de cuprammonium), (iiii) par la formation de dérivés (diméthylsulfoxyde / paraformaldéhyde) ;
- sa mise en forme (films, filage...).

La mise en solution de la cellulose dans les solutions de soude aqueuse est exploitée dans de nombreuses industries. Il s'avère que le traitement basique à la soude est un moyen commode et peu onéreux pour exploiter la cellulose.

La société SPONTEX commercialise depuis 1932 des éponges synthétiques à base de matière cellulosique. Ces éponges sont fabriquées selon un procédé simple, dit «viscose ». Ce procédé consiste à solubiliser de la pâte de bois en plusieurs étapes pour obtenir une dispersion aqueuse de xanthate sodique, appelée viscose, puis à régénérer cette cellulose en lui donnant la forme et les propriétés souhaitées, selon deux modes possibles de régénération (coagulation électrique ou vapeur).

Les premières étapes du procédé « viscose » consistent à former l'alcali cellulose, qui réagit ensuite avec du sulfure de carbone CS₂ pour donner un dérivé xanthate de cellulose. Le dérivé xanthate est par la suite solubilisé dans une lessive de soude, puis mis en forme après régénération.

Le procédé « viscose » est très efficace. Il permet d'obtenir des éponges de grande qualité, et ceci pour un coût très bas. Cependant, l'utilisation de sulfure de carbone est contraignante du point de vue environnemental. Au cours des réactions mises en jeu dans ce procédé, des composés sulfurés sont libérés, comme le sulfure d'hydrogène H₂S dans l'atmosphère ou encore les oxydes de soufre dans les rivières. Ces composés sont très néfastes, car le soufre est un très bon accepteur d'oxygène. C'est pourquoi SPONTEX travaille activement sur l'aspect environnemental. Le rejet d'oxydes de soufre a été éliminé, et le rejet de sulfure d'hydrogène fortement diminué grâce à un système de filtration sur charbon. Ces résultats sont encore insuffisants, si l'on se réfère aux futures législations bientôt mises en vigueur.

A moyen terme, il faut proscrire l'utilisation du sulfure de carbone pour fabriquer des éponges cellulosiques. SPONTEX a découvert une nouvelle façon de fabriquer ses éponges, qui ne met

pas en jeu le sulfure de carbone. Ce nouveau procédé, dit « procédé soude », permet d'obtenir des éponges de très bonne qualité. La base de la fabrication consiste initialement à solubiliser partiellement la cellulose de pâte de bois dans la soude aqueuse à -6°C pendant une durée déterminée. Au cours du processus, il est nécessaire de congeler pendant 8 heures à la température de -18°C pour obtenir des éponges aux propriétés mécaniques appropriées. Ceci n'est pas viable industriellement.

Pour faire aboutir ce projet, il est essentiel de trouver un moyen d'éviter un séjour prolongé à de telles températures.

L'objectif de la thèse est multiple. Il consiste tout d'abord à comprendre comment sont organisés les mélanges soude / eau, les mélanges cellulose / soude / eau, en particulier dans des conditions proches de celles utilisées pour la préparation des éponges. Ce travail est exposé dans les chapitres 1 et 2. Le premier chapitre traite des mélanges soude / eau, le second des mélanges cellulose / soude / eau. Un modèle d'organisation structurale pour les mélanges précédemment cités est proposé, dans la gamme de température entre -60°C et $+20^{\circ}\text{C}$, pour plusieurs concentrations en polymère et en soude. Plus précisément, l'état cristallin (ou non) des espèces en présence est identifié selon la température.

Le chapitre 3 traite de la rhéologie de solutions de cellulose dans la soude. Cet aspect de notre travail permet de comprendre le comportement des solutions en écoulement (mode continu) pour différentes températures et concentrations en polymère. D'autre part, la structuration de ces solutions est suivie en fonction du temps (mode dynamique). On observera notamment des phénomènes de gélification encore non étudiés à ce jour sur les solutions cellulose / soude / eau.

Le chapitre 4 présente une observation / interprétation de la structuration des mélanges sous différentes conditions. C'est l'aspect technologique qui est ici abordé. Les étapes clés du nouveau procédé sont explorées lors de cycles en température mimant la fabrication des éponges. Il s'agit de comprendre pourquoi il est nécessaire de séjourner pendant 8 heures à -18°C . Nous verrons que des phénomènes particuliers de structuration sont mis en évidence et identifiés. La fin du chapitre 4 consiste à proposer une solution pour éviter un séjour prolongé des mélanges (blocs) à température faible. De plus, nous verrons que la rhéologie des solutions étudiées dans le chapitre 3 nous aide à interpréter certains aspects du sujet « technologique » abordé dans le chapitre 4.

Enfin, une conclusion générale rappellera les principaux enseignements de notre travail.

Diverses techniques ont été mises en œuvre lors de ce travail, comme la calorimétrie différentielle, la rhéologie, la rhéooptique, les rayons X à froid, les microscopies (optique, électronique). En raison des conditions thermodynamiques difficiles (températures très basses) et du matériau (causticité de la soude), l'adaptation des machines a été essentielle pour mener à bien cette thèse.

Chapitre 1

Structure des solutions aqueuses de soude

Introduction

Le premier chapitre traite de la structure moléculaire des solutions soude / eau. Dans la première partie, il est sujet des connaissances actuelles sur ce thème. Nous présentons le diagramme de phases et les différentes espèces existantes en fonction de la concentration en soude et de la température. En particulier, les différents types d'organisation des hydrates de soude en solution sont précisés. L'accent est mis sur le fait que la structure à faible concentration en soude [0%-20%], et particulièrement à basse température ($\sim -60^{\circ}\text{C}$), a peu été explorée jusqu'alors.

Nous avons donc tenté d'élargir le champ des connaissances dans cette gamme de concentration [0%-20%] en soude et de température, ceci à l'aide de plusieurs techniques expérimentales comme la calorimétrie différentielle à compensation de puissance (DSC), les rayons X à froid, ou encore la microscopie optique et la rhéologie. Chacun de ces outils d'expérimentation apporte un nouvel élément de réponse à nos questions, ou confirme les découvertes antérieures. La DSC permet d'identifier les états cristallins ou non des espèces en fonction de la température. De plus, la structure moléculaire de ces espèces est calculée grâce à une méthode originale qui sera proposée dans ce chapitre. Les rayons X précisent la structure cristalline des espèces étudiées aux concentrations sodiques [0%-12%]. La microscopie optique présente la morphologie des solutions aqueuses de soude 9% à basse température, alors que la rhéologie montre le comportement original des solutions soude / eau 9% en fonction de la température.

La structure de la solution à la concentration sodique de 9% est particulièrement étudiée puisqu'elle permet un gonflement optimum des fibres cellulosiques, phénomène que nous aborderons dans le chapitre 2 consacré aux mélanges et solutions cellulose / soude / eau.

Chapitre 1

Structure des solutions aqueuses de soude

1.1 Bibliographie : L'état des connaissances de la structure des solutions aqueuses de soude

1.1.1 La soude anhydre

Avant de décrire les différentes formes hydratées de la soude dans l'eau, nous rappellerons d'abord brièvement la structure de la soude anhydre NaOH. C'est une substance cristalline blanche qui absorbe facilement le dioxyde de carbone et l'humidité de l'air. NaOH est un composé très soluble dans l'eau, l'alcool et la glycérine. C'est une base forte et caustique.

L'hydroxyde de sodium anhydre NaOH existe sous deux formes cristallines, α et β , respectivement à basse et haute température.

1.1.1.1 La forme α

Ernst [ERN1946] montra le premier par diffraction de rayons X que la structure cristalline de la forme α est orthorhombédrique, structure peu répandue que possède aussi l'hydroxyde de potassium KOH de forme α . Le nombre de molécules de NaOH présentes à l'intérieur d'une maille cristalline est de 4, et les paramètres de la maille cristalline de la soude sont les suivants : $a = 3,39 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 3,39 \pm 0,03 \text{ \AA}$ et $c = 11,3 \pm 0,05 \text{ \AA}$. La figure 1.1 montre la structure cristalline de la forme α .

La structure de la forme α de NaOH anhydre consiste en des feuillets illimités empilés dans le sens de l'axe $\vec{c}$ et maintenus entre eux par des forces d'attraction de Van Der Waals. Ces feuillets sont construits par des polyèdres en forme de pyramides à base carrée, l'ion Na^+ étant situé au centre de la base. Ces pyramides se raccordent les unes aux autres de telle façon que toutes les arêtes soient partagées avec les arêtes voisines et que les bases soient toutes à la surface du feuillet. Quatre distances $\text{Na}^+ - \text{OH}^-$ sont égales à $2,41 \text{ \AA}$, la cinquième étant $2,38 \text{ \AA}$. L'indice de coordination de Na^+ est donc égal à 5.

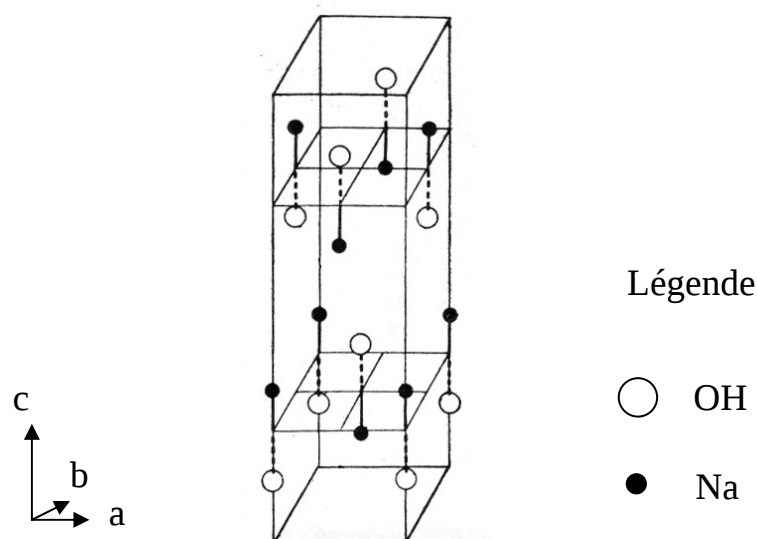


Figure 1.1 : Forme α de la soude anhydre : structure cristalline.

Les positions des atomes d'hydrogène ont aussi été localisées par Busing [BUS1955]. En s'appuyant sur les techniques de l'infrarouge et de la spectroscopie Raman, Busing a pu démontrer qu'il n'y a pas de liaisons hydrogène à l'intérieur de la structure cristallographique de la soude anhydre. Il a également suggéré que les atomes d'hydrogène sont situés entre les feuillets et que la direction du dipôle O—H est parallèle à l'axe $\vec{c}$. On peut noter que cette forme α est stable jusqu'à la température de 299°C.

1.1.1.2 La forme β

Smothers et ses collaborateurs [SMO1954] ont déterminé par diffraction X la structure cristalline de la forme β de la soude. La structure cristalline est cubique, avec les paramètres de maille suivants : $a = b = c = 11,0 \text{ \AA}$.

Les mêmes auteurs ont aussi étudié la transition entre les deux formes cristallines de la soude anhydre $\alpha \rightarrow \beta$ et montré que cette forme β est stable au-delà de 299°C, et fond à la température de 315°C. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu à 299°C, soit environ 15°C en dessous de la température de fusion. La transformation de la forme α en la forme β est donc une transition solide — solide par diffusion d'atomes. La nature des changements d'état a été identifiée à l'aide des techniques de la microscopie à haute température, de la diffraction de rayons X et de l'analyse thermique différentielle. De plus, on peut remarquer que la transition $\alpha \rightarrow \beta$ a été faite sous pression réduite. Ce traitement empêche la formation d'un mélange hydroxyde de sodium / carbonate de sodium qui masque partiellement la transition $\alpha \rightarrow \beta$ si l'hydroxyde de sodium est chauffé à l'air.

1.1.2 Le diagramme de phases et les espèces en solution

Pour former les hydrates de soude à partir de la soude anhydre, l'eau effectue une dislocation progressive de la structure de la soude anhydre au fur et à mesure que l'on augmente le degré d'hydratation. Plus précisément, les molécules d'eau pénètrent entre les feuillets de la soude anhydre.

Wunderlich [WUN1958] a émis l'hypothèse d'un premier hydrate de soude formé de 2 NaOH, 1 H₂O. Dans ce cas, les molécules d'eau pénètrent entre les feuillets de la soude anhydre sans toutefois perturber la structure de ces feuillets. Une augmentation de la concentration d'eau aboutit à la première rupture des feuillets pour donner le monohydrate NaOH, 1 H₂O. L'eau fait alors partie intégrale des feuillets. Chaque molécule d'eau rompt deux liaisons Na⁺ — OH⁻ pour former une liaison de solvation avec Na⁺ et deux liaisons hydrogène avec deux ions OH⁻. Intuitivement, nous pouvons prédire que l'arrangement des molécules d'eau autour des ions Na⁺ et OH⁻ constituant la soude hydratée est différent selon la concentration en soude de ces solutions.

Nous verrons dans la partie 1.1.3, consacrée plus précisément aux différents types de structures cristallines des hydrates de soude, ces différences d'arrangement de l'eau avec la soude. Ces différences de structure contribuent à la variation des températures de fusion et de cristallisation des hydrates en fonction de la concentration en soude.

Ubbelohde [UBB1950] a montré que près de la température de fusion, la structure du liquide et du solide sont semblables. Il existe donc de l'ordre à courte distance au moins pour les solutions près de la température de fusion / cristallisation. On imagine donc l'intérêt de connaître les structures cristallines (à basse température) des hydrates en fonction de la concentration en soude, ceci pour avoir une idée de la structure des hydrates en solution afin de mieux comprendre le rôle joué par les solutions de soude dans la mise en solution de la cellulose qui est notre sujet d'étude.

La structure des solutions aqueuses de soude est étudiée depuis de très nombreuses années. C'est Pickering [PIC1893] qui établit pour la première fois le diagramme de phases de la soude dans l'eau. Avant de décrire ses résultats, faisons ici à l'aide de la figure 1.2 un rappel sur la définition des différents termes applicables au diagramme de phase pour un mélange binaire de deux solides A et B solubles l'un dans l'autre.

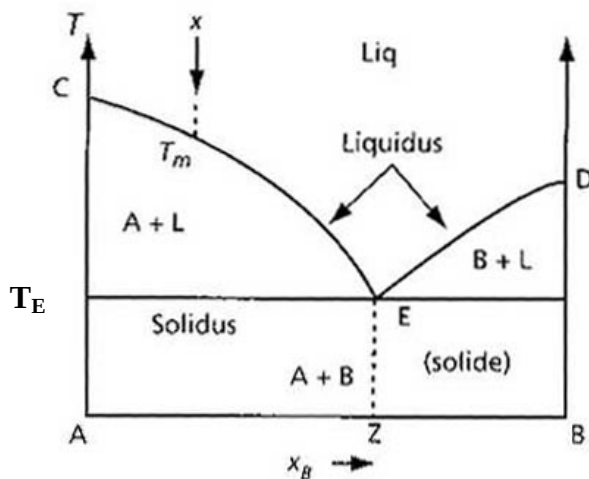


Figure 1.2 : Diagramme de phases pour un mélange binaire de deux solides [PAP1999].

Les diagrammes de phases donnent les conditions d'existence et de stabilité de systèmes multiphasiques en fonction des variables thermodynamiques comme la température, la composition ou la pression. Au point E de la figure 1.2, on a un système invariant dont la composition correspond à un mélange eutectique. La ligne CED s'appelle le liquidus. La partie inférieure du diagramme correspond à une phase solide A+B, délimitée par le solidus. Les points A et B correspondent respectivement à $X_B = 0$ et $X_B = 1$.

Si l'on refroidit le liquide à partir du point de composition X, le constituant A commence à se solidifier à la température T_m sur la courbe CE. Cette courbe de coexistence s'appelle le liquidus. En continuant d'abaisser la température, la fraction de A qui se solidifie s'accroît. On peut évaluer les fractions de A liquide / solide à l'aide de la règle dite du levier. A la température T_E , le constituant B se solidifie à son tour. E est le point eutectique, les solides purs A et B peuvent y coexister avec le liquide de composition z.

Le diagramme de phases du système soude / eau établi par Pickering en 1893 (figure 1.3) nous renseigne sur les températures de fusion des hydrates de soude dans l'eau en fonction de la concentration en soude de ces solutions.

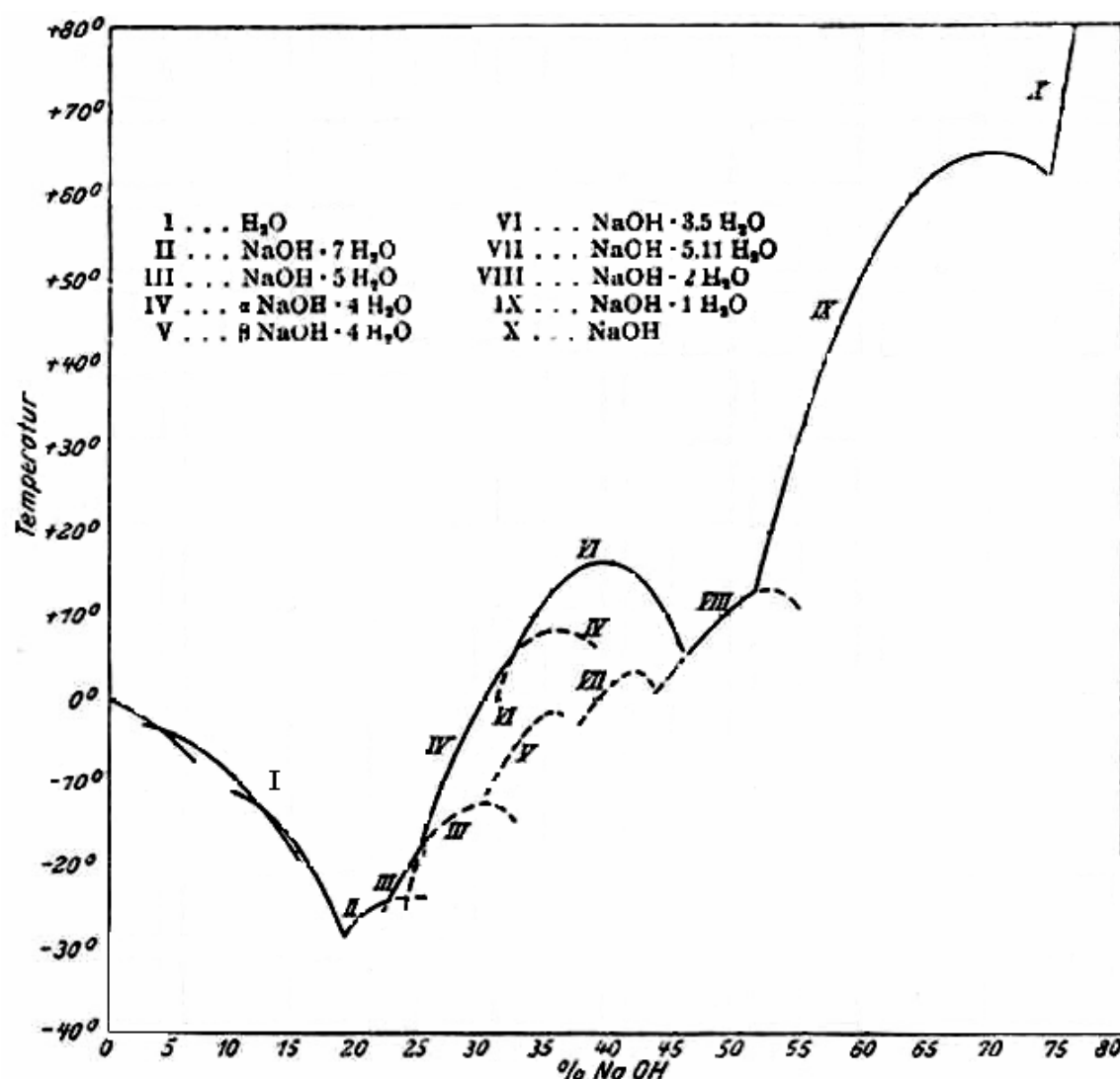


Figure 1.3 : Diagramme de phases du système binaire soude/ eau [PIC1893].

La courbe de solubilité (liquidus) montre l'existence de plusieurs hydrates de la soude cristallins en dessous de la courbe de solubilité pour les concentrations en soude supérieures à 20% en poids, le nombre de molécules d'eau autour de NaOH variant selon la concentration de l'hydroxyde de sodium. Pickering [PIC1893] a mis en évidence une série considérable d'hydrates de soude, et dressé les différentes courbes de liquidus. Il a pu identifier 8 hydrates, au nombre de 1 ; 2 ; 3,11 ; 3,5 ; 4 (2 types) ; 5 et 7 H_2O . Plus tard, Antropoff et Sommer

[ANT1926] ont ajouté au tracé de Pickering la branche de liquidus qui concerne la soude anhydre.

L'étude détaillée de ce diagramme d'équilibre a été reprise par Cohen-Adad et ses collaborateurs [COH1960] dans le but de vérifier les mesures de Pickering et de les compléter en tenant compte des paliers eutectiques. Le diagramme qu'ils ont établi est proposé sur la figure 1.4.

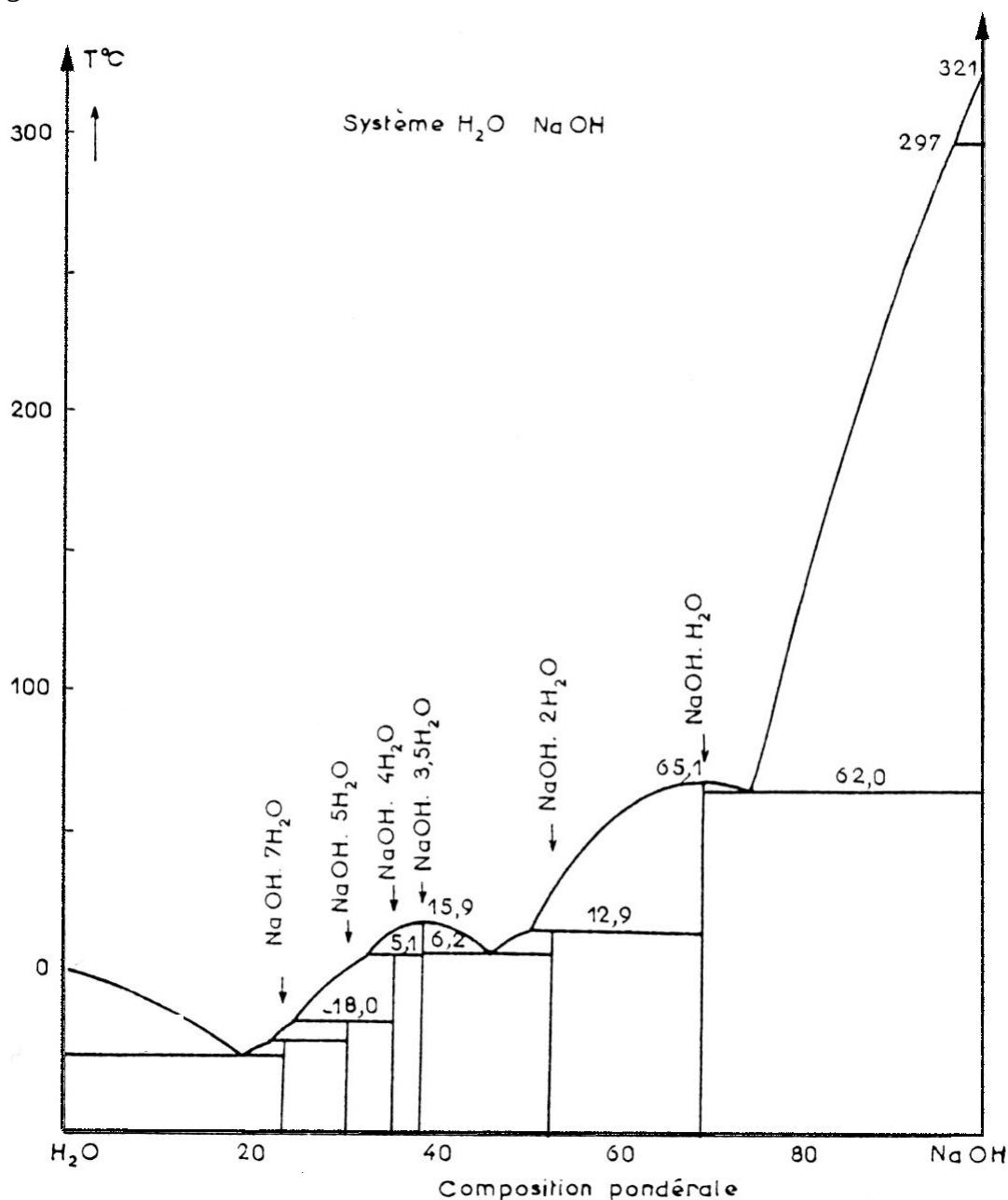


Figure 1.4 : Diagramme de phases du système binaire soude / eau [COH1960].

On remarque que, dans la zone entre 69 et 100%, il n'y a qu'une seule eutexie entre le monohydrate de soude NaOH, 1 H₂O et la soude anhydre.

Entre 30 et 45% de soude, les auteurs signalent la présence de deux hydrates métastables NaOH, 4 H₂O β et NaOH, 3 H₂O, alors que Pickering attribuait à la seconde formule NaOH, 3,11 H₂O.

Dans la région comprise entre 24 et 36%, les équilibres stables montrent une grande complexité, avec un nombre important d'eutexies et péritexies.

L'hydrate $\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}$ est stable entre l'eutexie glace vers -30°C (concentration en soude 19%) et la péritexie -24°C où il se décompose en donnant le pentahydrate. Le pentahydrate $\text{NaOH}, 5\text{H}_2\text{O}$ n'est stable que dans un petit domaine de température : entre -24°C et -18°C .

Dans le tableau 1.1, nous avons rassemblé l'ensemble des hydrates stables et métastables du mélange binaire soude / eau en précisant le domaine de stabilité en température de chacun.

hydrates stables	concentration NaOH (%p/p)	domaine de stabilité en température
$\alpha\text{-NaOH}, 0\text{H}_2\text{O}$	100	299 à 62°C
$\text{NaOH}, 1\text{H}_2\text{O}$	69	62°C à $12,9^\circ\text{C}$
$\text{NaOH}, 2\text{H}_2\text{O}$	52,6	$12,9$ à $+6,2^\circ\text{C}$
$\text{NaOH}, 3,5\text{H}_2\text{O}$	38 à 38,8	$+6,2$ à $+5,1^\circ\text{C}$
$\alpha\text{-NaOH}, 4\text{H}_2\text{O}$	34,8 à 35,7	$+5,1$ à -18°C
$\text{NaOH}, 5\text{H}_2\text{O}$	30,2 à 30,9	-18 à -24°C
$\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}$	22,8 à 24,1	-24 à -28°C
hydrates métastables	concentration NaOH (%p/p)	domaine de stabilité en température
$\beta\text{-NaOH}, 4\text{H}_2\text{O}$	30 à 37	$-7,95$ à $-2,7^\circ\text{C}$
$\text{NaOH}, 3\text{H}_2\text{O}$	37 à 44,25	$-2,7$ à $+2,2^\circ\text{C}$

Tableau 1.1 : domaines de stabilité des hydrates de soude en fonction de la température [ROL1964].

On peut remarquer que la zone de concentration en soude entre 0 et 20% (p/p) n'a pas fait l'objet d'une étude poussée. On signale l'existence d'un hydrate stable $\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}$ formant un eutectique avec la glace à une concentration de 20% en soude environ. Il y aurait un palier eutectique vers -30°C entre 0 et 20% en soude, en dessous duquel coexistent deux phases solides (glace + hydrate de soude $\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}$). Toutefois, on peut s'interroger sur le(s) espèce(s) cristallines présentes à ces faibles concentrations et basses températures, et c'est ce que nous allons traiter dans la partie expérimentale de ce chapitre consacré à la structure des solutions aqueuses de soude. Il nous est apparu nécessaire de clarifier le diagramme de phases et d'identifier les espèces cristallines présentes aux faibles concentrations en soude et basses températures dans le cadre de notre projet.

La structure cristalline de certains de ces hydrates est connue et peut être répertoriée dans le tableau 1.2. page suivante.

hydrate	Maille cristal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	angle β	Hydrates par maille
α NaOH 0 H ₂ O	ortho rombique	3,397	3,397	11,32	90°	4
NaOH 1 H ₂ O	ortho rombique	6,21	11,73	6,05	90°	8
NaOH 3 H ₂ O	ortho rombique	50	13,32	6,25	90°	4
NaOH 3,5H ₂ O	mono clinique	11,64	12,38	6,49	104°7'	4
α NaOH 4 H ₂ O	mono clinique	15,45	4,05	9,43	116°50'	4
NaOH 5 H ₂ O	mono clinique	15,78	25,22	12,90	102°18'	32
NaOH 7 H ₂ O	mono clinique	7,34	16,41	6,90	92°53'	4

Tableau 1.2 : Structure cristalline des hydrates de soude [HEM1954], [WUN1958].

Ce sont en particulier Hemily [HEM1954] et Wunderlich [WUN1958] qui ont déterminé les paramètres cristallins de certains de ces hydrates de soude.

1.1.3 Classification des hydrates de soude

Après avoir abordé brièvement à la fin de la partie précédente les structures cristallines de quelques hydrates de soude et présenté les paramètres des mailles cristallines leur correspondant, nous allons dans ce paragraphe nous consacrer à une échelle d'observation des hydrates de soude plus « grande ».

Plusieurs auteurs ont tenté d'établir une classification pour les différents types de structures cristallines, celles des hydrates en particulier. Nous ne discuterons ici que de la classification des hydrates de soude dans le cadre des systèmes proposés par Bernal [BER1953], Wells [WEL1954] et Wadsley [WAD1955].

Bernal [BER1953] a suggéré une classification purement géométrique selon que les molécules d'eau sont :

- isolées ou en petit groupe, généralement coordonnées autour d'un ion, (les nésohydrates N) ;
- disposées en chaînes, (les inohydrates I) ;
- arrangées en couches ou en feuillets, (les phyllohydrates P) ;
- liées entre elles pour former un réseau continu tridimensionnel, le cas extrême étant la structure de la glace, (les tectohydrates T).

Cette classification purement géométrique n'est pas sans faille. Ainsi, Wunderlich [WUN1958] admet que l'hydrate 2 NaOH, 7 H₂O peut appartenir à la fois à la classe N (sphère de coordination entièrement occupée par des molécules d'eau) et à la classe I

(structure bâtie en chaîne). De plus, toujours selon ces critères purement géométrique, il montre que les hydrates à 4 et 7 molécules d'eau peuvent appartenir à trois classes à la fois.

Il est donc évident que cette classification de Bernal ne s'applique pas parfaitement aux hydrates de soude. Ceci est dû au fait que ce système est fondé uniquement sur des critères géométriques sans tenir compte du rôle que joue l'eau dans les divers hydrates.

Pour combler cette lacune, Wells [WEL1954] a divisé les hydrates des oxy-sels, hydrates dont font partie les hydrates de soude, en deux classes principales, à savoir :

- Classe I : structure dans lesquelles toutes les molécules d'eau sont coordonnées au moins à un cation ;
- Classe II : structure contenant au moins une molécule d'eau qui n'est pas coordonnée aux cations.

A titre d'exemple, le monohydrate NaOH, 1 H₂O ainsi que le composé 2 NaOH, 7 H₂O appartiennent à la classe I et nous ajoutons que dans les deux cas le nombre de molécules d'eau est inférieur à l'indice de coordination du cation (= 6). Des phases plus hydratées comme NaOH, 4 H₂O ou NaOH, 7 H₂O sont des exemples de structure de la classe II.

Cette classification a un défaut majeur : aucun cas n'est prévu pour distinguer les structures en chaînes ou en feuillets de celles où les cations hydratés sont isolés les uns des autres. Ceci est pourtant d'un grand intérêt dans une série d'hydrates comme celle de la soude.

On peut considérer que les divers hydrates de soude sont des phases de formule AB_n dont les extrêmes sont NaOH (A) et la glace (B). L'excès stœchiométrique x de B formant l'hydrate AB_{n+x} est admis dans des sites quelconques pourvu que l'entourage soit favorable. Ceci peut être admis pour tous les hydrates de soude de la soude anhydre à la glace.

Wadsley [WAD1955] a classé les composés non stœchiométriques en trois catégories de structure :

- les structures en feuillets ;
- les structures en tunnels ;
- les structures en cages.

Parmi les composés en feuillets, on peut classer le monohydrate NaOH, 1 H₂O, et éventuellement l'hydrate fractionnaire 2 NaOH, 1 H₂O dont l'existence a été proposé par Wunderlich [WUN1958] bien que son existence ne semble pas avoir été vérifié par la suite. Ce composé pourrait contenir des molécules d'eau interstitielles entre les feuillets de soude.

Dans les hydrates à 4 et 7 molécules d'eau, le réseau de molécules d'eau forment des tunnels dans lesquels sont situés les ions Na⁺ et OH⁻.

Pour un degré d'hydratation plus important encore, ce sont des structures en cages qui sont formés, dans lesquelles schématiquement chaque ion Na⁺ et OH⁻ est isolé et complètement entouré d'eau.

A l'extrême, les cages ont une structure de plus en plus semblable à celle de la glace. Ceci trouve confirmation dans l'élévation graduelle du point de fusion (de 20% à 0% en soude), et l'on sait que structure cristalline et propriétés physiques sont liées.

Pour décrire la structure des hydrates de soude, c'est cette classification par Wadsley [WAD1955] qui semble la meilleure, car elle permet de suivre l'évolution du type de structure en fonction de la concentration d'eau. En effet, elle permet de distinguer nettement :

- les structures en feuillets des phases peu ou pas hydratées ($C_{\text{NaOH}} > 50\%$);
- les structures en tunnels des hydrates de moyenne teneur en eau ($20\% < C_{\text{NaOH}} < 50\%$);
- les structures en cages des phases très hydratées ($C_{\text{NaOH}} < 20\%$).

Nous avons vu la structure des hydrates de soude en fonction de la concentration en soude au cours de cette étude bibliographique, et la gamme de concentration qui nous intéresse, à savoir entre 0 et 20% en soude, contient donc des hydrates de soude ayant une structure en cages. Nous allons particulièrement développer notre étude de cette gamme de concentration dans la partie expérimentale du premier chapitre, étude reposant principalement sur des expériences inédites et originales utilisant la calorimétrie différentielle à compensation de puissance. Dans la dernière partie de cette étude bibliographique, nous allons traiter plus précisément des structures dites « en cages », tout en exposant les différentes méthodes de détermination du nombre de solvation des hydrates connus à ce jour, afin de mieux comprendre la structure de ces hydrates de soude pour les faibles concentrations. Nous développerons ensuite dans la partie expérimentale les sujets critiques sur lesquels nous nous sommes interrogés, dont l'un d'entre eux était de déterminer quels hydrates existent, sous forme cristalline ou non et à quelle température.

1.1.4 Les structures dites « en cages » des hydrates de soude en solution

1.1.4.1 Les différentes formes

Les hydrates de soude de structure dite « en cages » existent sous différentes formes, variables en fonction de la concentration en soude. En fait, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.1.3, l'eau s'insère progressivement dans la soude anhydre, et à l'extrême les ions Na^+ et OH^- finissent par être séparés et chacun entouré d'une cage de solvation.

Bartunek [BAR1954] a observé des paires d'ions séparés pour les plus faibles concentrations en soude (inférieures à 6%). Quand la concentration en soude augmente, le nombre de molécules d'eau disponibles pour former les hydrates diminue et des paires d'ions hydratés, des dipôles hydratés (solvatés ou non) sont formés, ceci avec un diamètre hydrodynamique de plus en plus faible. Les résultats de Bartunek [BAR1954] sont consignés dans le tableau 1.3 :

Type d'hydrate	Diamètre hydrodynamique (en Å)	Domaine de concentration (en %)
Dipôle hydraté	5-8	18-20%
Dipôle hydraté solvaté	8-10	15-18%
Paire d'ions hydratés	10-15	6-15%
Paires d'ions séparés	15-20	<6%

Tableau 1.3 : Les formes solvatés des ions de l'hydroxyde de sodium [BAR1954].

La figure 1.5 présente schématiquement les formes d'hydrates proposés par Bartunek.

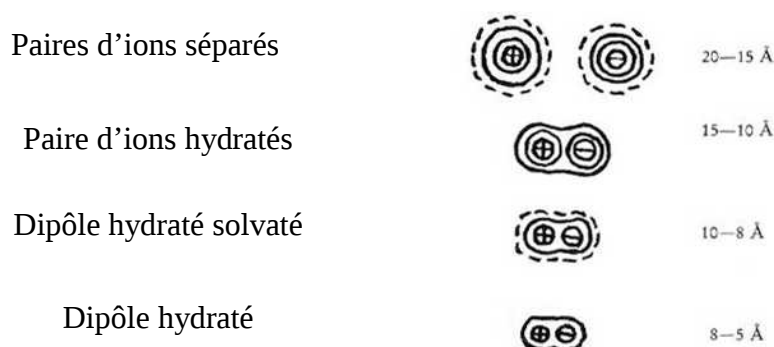


Figure 1.5 : Les formes d'hydrates de soude.

Toutefois, nous pouvons émettre quelques réserves quant au domaine d'existence précis d'un type de structure donné de ces formes hydratées en fonction de la concentration avancées par Bartunek. En effet, nous verrons plus loin que certains auteurs comme Yamashiki [YAM1988] observent des paires d'ions séparés pour une concentration de l'ordre de 9%.

On remarque ici l'importance de la connaissance détaillée de la structure des hydrates de soude pour la gamme de concentration en soude [0%-20%], gamme de concentration qui nous intéresse plus particulièrement puisque la taille des hydrates, conditionnée par leur degré de solvation par l'eau, va directement influencer sur leur capacité à pénétrer les fibres de cellulose. Nous détaillerons ceci dans le chapitre 2, partie consacrée à l'action de la soude sur la cellulose.

1.1.4.2 Les cages de solvation primaire et secondaire des ions

Les méthodes de détermination du nombre de solvation des hydrates de soude, c'est à dire du nombre de molécules d'eau entourant chaque ion en solution, sont nombreuses. Toutefois, elles n'apportent pas toutes le même genre d'information, et avec plus ou moins d'exactitude. Comme nous le verrons ici, certaines méthodes sont particulièrement utiles pour connaître la cage de solvation primaire exclusivement, tandis que d'autres nous renseignent sur une solvation plus globale des ions, à savoir la cage de solvation primaire et la cage de solvation secondaire, la somme des deux pouvant être nommée « solvation totale ».

Il est important de définir ici avec précision ce que l'on peut définir comme la cage de solvation primaire et la cage de solvation secondaire d'un hydrate. A partir du concept selon lequel les énergies d'interaction dans la solvation sont purement de type coulombienne et n'impliquent pas de liaison covalente, Bockris [BOC1949] en a fait la définition suivante :

- La cage de solvation primaire :

Ceci correspond à la liaison des molécules de solvant aux ions en solution dans le cas où l'ion et les molécules de solvant qui lui sont liées se déplacent ensemble comme une seule entité durant un transport électrolytique. De plus, ces mêmes molécules de solvant ont perdu leurs propres degrés de liberté de translation. Ces molécules de solvant ont donc une liaison physique étroite avec l'ion qu'elles solvatent.

- La cage de solvation secondaire :

On peut la définir comme l'ensemble des molécules d'eau non liées directement à l'ion mais ne possédant plus les mêmes propriétés que le solvant seul, molécules d'eau obéissant à des interactions électrostatiques ion - solvant non comprises dans la définition de la solvation primaire.

En résumé, la cage de solvation primaire contient des molécules de solvant liées fermement à l'ion, sans toutefois être liées de façon covalente, tandis que la cage de solvation secondaire englobe des molécules de solvant liées de façon plus lâche à l'ion. Dans cette cage de solvation secondaire, les interactions électrostatiques avec l'ion sont plus faibles, et on imagine qu'un échange de molécules entre la cage II et le solvant est facile.

On imagine la difficulté à définir de façon précise le nombre de solvation d'un ion selon la méthode de détermination que l'on utilise. Cette difficulté est majoritairement liée aux limites floues d'existence de la cage de solvation secondaire. Certaines méthodes sont capables d'évaluer la solvation totale des ions, et d'autres préférentiellement la solvation primaire des ions.

Ainsi, Bockris [BOC1949] rapporte que la mesure de *l'activité des solutions* utilisée dans différentes méthodes, permet d'accéder à la **solvation totale**, parce qu'elle représente un effet d'interaction totale des solutions. Elles mesurent à la fois la solvation primaire et secondaire de solutions.

Bockris rapporte que les méthodes suivantes permettent de mesurer les cages de **solvation primaire** des ions. La méthode de la *mobilité ionique* permet de calculer directement le volume de l'ion solvaté à partir de la loi de Stokes liée aux mobilités ioniques. La loi de Stokes (1850) exprime la force visqueuse sur une sphère dure dans un écoulement, sphère de rayon R. La loi est la suivante :

$$F_{\text{visqueuse}} = 6 \times \pi \times \eta_s \times R \times v_s$$

Avec : η_s = viscosité du solvant

v_s = vitesse du fluide

Ainsi il est possible d'obtenir le nombre de molécules d'eau qui migrent attachées à l'ion de façon permanente. Plus exactement, cette méthode permet de déterminer le nombre de molécules d'eau dans la cage de solvation primaire. Toujours selon Bockris, la méthode de *mesure d'entropie ionique*, qui consiste à mesurer une diminution d'entropie quand un ion gazeux passe en solution à des dilutions infinies, semble être utile pour mesurer la cage de solvation primaire des ions. Enfin, l'auteur rapporte que les méthodes de *compressibilité ionique* et l'utilisation d'*ultrasons*, semblent toutes aussi satisfaisantes pour déterminer la cage de solvation primaire d'un ion comme Na^+ . Cette méthode utilisée entre autres par Yamashiki et ses collaborateurs [YAM1988] pour déterminer le nombre de molécules d'eau solvatées par la soude repose sur un principe simple. Il faut mesurer la vitesse du son v dans la solution dans un interféromètre à ultrasons. Il faut aussi mesurer la densité de la solution étudiée. On en tire la compressibilité β en appliquant l'équation de Laplace :

$$\beta = 1 / (\rho v^2)$$

Le nombre de molécules d'eau solvatées S par mole de soude NaOH est calculé en utilisant l'équation de Passynsky [PAS1947] :

$$S = (1 - \beta / \beta_s) (100\rho - C_{a'}) / C_{a'}$$

Avec β_s = compressibilité de l'eau

$C_{a'}$ = concentration en soude NaOH (en mol/l)

Plus tard, l'utilisation d'autres méthodes comme la *résonance magnétique nucléaire* (RMN) du proton ^1H a montré de bonnes dispositions pour déterminer le nombre de solvation des cations. C'est d'abord Swift et Sayre [SWI1966] qui s'intéressèrent à la détermination de la solvation totale de cations dipolaires comme Mg^{++} en solution aqueuse par RMN du proton ^1H . Cette technique repose sur la vitesse d'échange des molécules d'eau du solvant avec celles des ions manganèse hydratés et utilise la relation entre cet échange et le temps de relaxation T_2 du proton pour de telles solutions. Ce temps de relaxation s'est montré dépendant de la nature et de la concentration des sels diamagnétiques de telle manière qu'il peut être relié au nombre de solvation primaire des cations correspondants. Swift a aussi montré que le rayon ionique de l'ion, la charge ionique ainsi que la structure du solvant ont une grande importance en ce qui concerne l'obtention d'une géométrie particulière de la cage de solvation primaire d'un ion.

Hinton et Amis [HIN1967] rapportent aussi qu'il est possible de déterminer les cages de solvations primaires et secondaires des ions à la fois dans des solvants purs mais aussi dans des mélanges de solvants grâce à la technique de *résonance magnétique nucléaire* (RMN).

En ce qui concerne les solutions de soude NaOH qui nous intéressent en particulier, l'utilisation de la *résonance magnétique nucléaire* (RMN) du proton ^1H ou du sodium ^{23}Na a permis de distinguer les cages de solvation primaire et secondaire correspondantes des ions Na^+ et OH^- .

Kunze [KUN1985] et ses collaborateurs ont déterminé par RMN du sodium ^{23}Na l'hydratation des ions Na^+ pour des solutions aqueuses de soude NaOH dans le domaine de concentration entre 3 et 40% (p/p) en soude à des températures entre -5°C et $+30^\circ\text{C}$ sans toutefois observer un rôle de la température sur la structure des solutions, leurs résultats ne permettant pas de tirer une conclusion à ce sujet. Ils ne semblent pas avoir distingué dans leur

étude le concept de cage de solvation primaire et secondaire. Leur méthode a consisté à corréler largeurs de raies, viscosité et degrés d'hydratation des solutions. Leurs résultats sont les suivants : à titre d'exemple, pour la concentration de 10% (p/p) en soude, ils trouvent 18 à 19 molécules d'eau par NaOH (ou plus précisément par Na^+), tandis que pour 20% (p/p) en soude, ils déterminent 9 à 10 molécules d'eau. Ils n'observent pas d'hydratation de OH^- pour des concentrations inférieures à 30% (p/p) en soude. Ceci n'est pas une idée suivie par Yamashiki et ses collaborateurs [YAM1988]. De plus, ces auteurs trouvent des résultats sensiblement différents en ce qui concerne le nombre de molécules d'eau qui solvatent la soude pour une concentration de 10% en hydroxyde de sodium environ.

Yamashiki et ses collaborateurs [YAM1988] ont étudié la structure de la soude de concentration 2,5 M (9% p/p) en particulier par *résonance magnétique nucléaire* (RMN) du proton ^1H et du sodium ^{23}Na , et aussi par *ultrasons*. A partir de l'ensemble de ces méthodes, ils proposent une structure schématisée sur la figure 1.6.

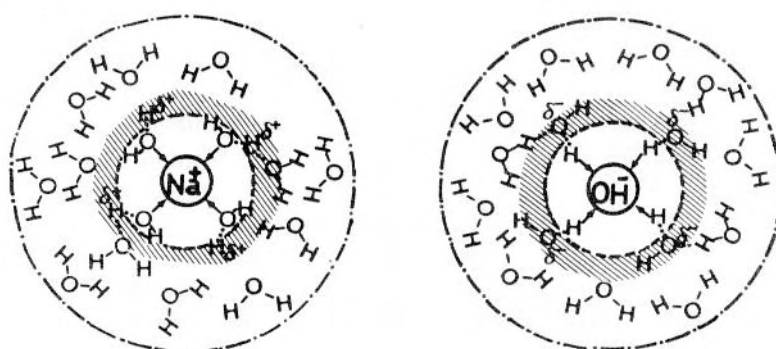


Figure 1.6 :Tentative de représentation schématique d'une solution de soude de concentration 9%(p/p) [YAM1988].

Leur modèle propose une quantité de 8 molécules d'eau solvatant les ions Na^+ et OH^- de la soude NaOH, chacun des ions étant entouré par 4 molécules d'eau, formant respectivement des masses cationiques et anioniques. Cette quantité de 8 molécules d'eau représente la cage de solvation primaire (en grisé sur la figure 1.6). Autour de ces masses ils estiment qu'il existe une cage de solvation secondaire constituée de 23 molécules d'eau environ (en blanc sur le schéma de la figure 1.6), partagée entre les deux ions. La technique des ultrasons les a principalement aidé à déterminer le nombre de molécules d'eau à l'intérieur de la cage de solvation primaire, tandis que la RMN les a renseigné plus précisément sur la force des liaisons hydrogène à l'intérieur du système NaOH / H_2O , et donc de distinguer les cages de solvation primaires et secondaires au sein de l'hydrate de soude. En fait, la solvation des molécules d'eau de la cage de solvation secondaire par Na^+ et OH^- entraîne une diminution de la densité cationique de Na^+ et affaiblit les liaisons hydrogène du système, provoquant une diminution du déplacement chimique δ_{H} , visible en RMN. Les ions H^+ et OH^- de l'eau solvatée dans la cage II sont dans une certaine mesure interchangeables avec l'eau libre du solvant. Ces molécules d'eau de la cage II peuvent donc créer de faibles liaisons hydrogène avec l'eau libre, ce qui conduit à une diminution de la valeur du temps de relaxation transversal $T_{1\text{H}}$ (spin / réseau) du système à travers des interactions dipolaires entre OH^- et H^+ .

L'ensemble des techniques qui peuvent être utilisées pour déterminer les solvations primaires et totales des solutions de soude NaOH faiblement concentrées sont regroupées dans le tableau 1.4.

Technique	Solvatation primaire (cage I)	Solvatation totale (cage I + cage II)
Activité	Non	Oui
Entropie	Oui	Non
Mobilité ionique	Oui	Non
Compressibilité	Oui	Non
Ultrasons	Oui	Non
RMN	Oui	Oui

Tableau 1.4 : techniques de détermination de la solvation des ions.

On constate donc que les méthodes de détermination de la solvation des ions sont nombreuses. Elles ont le mérite d’apporter une information précise pour la plupart, notamment la compressibilité ionique et les ultrasons, ou encore la RMN.

Cependant, peu d’auteurs se sont à ce jour penchés sur la structure des solutions de soude faiblement concentrées ($C_{\text{NaOH}} < 20\%$), alors que c’est principalement dans ce domaine de concentration que la mise en solution de la cellulose est possible. Kunze [KUN1985] et Yamashiki [YAM1988] ont étudié ce domaine, avec toutefois plus ou moins d’incertitudes, et des résultats qui diffèrent quelque peu. Notamment, Kunze ne distingue pas dans ses travaux basés sur la technique de la RMN une solvation primaire et secondaire des hydrates de soude. Cet auteur n’exprime qu’une solvation totale des hydrates, qu’il chiffre entre 18 et 19 molécules d’eau pour la concentration de 10% (p/p) en soude. Yamashiki fait part de 8+23 (soit 31 au total) molécules d’eau pour la concentration de 9% (p/p) en soude. De plus, les deux auteurs n’ont étudié la structure de ces solutions aqueuses de soude qu’à des températures entre -5°C et $+50^{\circ}\text{C}$ pour Kunze, et entre $+4^{\circ}\text{C}$ et $+20^{\circ}\text{C}$ pour Yamashiki.

L’étude de la structure des solutions aqueuses de soude faiblement concentrées ($<20\%$) constituait donc un challenge intéressant de recherche à nos yeux dans le contexte industriel plus général qui nous concerne. C’est pourquoi nous avons entrepris d’explorer l’organisation de ces solutions $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ jusqu’à des températures très basses, de l’ordre de -60°C . Notre travail a consisté à déterminer les états cristallins ou non des espèces en fonction de la température entre -60°C et $+0^{\circ}\text{C}$, et d’identifier précisément les hydrates de soude existants (solvatation primaire et secondaire). Ceci a été rendu possible principalement par l’utilisation de la calorimétrie différentielle à compensation de puissance, mais aussi grâce à l’utilisation de la technique de diffraction X à froid pour identifier les espèces cristallines, ou encore par rhéologie et microscopie optique à froid. C’est ce que nous allons détailler dans la partie suivante.

1.2 Etude par calorimétrie différentielle (DSC) de l'organisation moléculaire des solutions de soude

1.2.1 Partie expérimentale

1.2.1.1 Présentation de la DSC : principe de fonctionnement

La plupart des phénomènes physiques ou chimiques qui peuvent survenir dans un matériau, comme les changements d'état, les changements de structure cristalline ou encore les déformations, s'accompagnent d'une absorption de chaleur (le phénomène est endothermique) ou d'un dégagement de chaleur (le phénomène est exothermique).

La microcalorimétrie est la méthode employée lorsqu'on souhaite une mesure fine et sensible de ces échanges de chaleur.

Un moyen commode d'initier ces phénomènes est d'augmenter la température de l'échantillon. C'est aussi un moyen direct d'observer la tenue en température d'un matériau et d'étudier les transformations, réversibles ou non, dont il est le siège.

L'Analyse Calorimétrique Différentielle à compensation de puissance (ou Differential Scanning Calorimetry en anglais) mesure le flux de chaleur (ou encore la puissance électrique) que l'échantillon doit recevoir en plus (ou en moins) par rapport à la référence (inerte) pour suivre le même programme de température, malgré les phénomènes qui ont lieu dans la capsule contenant l'échantillon.

L'analyse calorimétrique différentielle permet de mesurer les températures de transition, les enthalpies de transition du premier ordre, la capacité calorifique d'un corps, la pureté d'un échantillon cristallin solide. Elle peut aussi nous permettre de construire le diagramme de phases de mélanges.

L'appareil utilisé, un calorimètre PERKIN-ELMER DSC-7, est composé d'une enceinte comportant deux fours isolés thermiquement, dans lesquels sont placés l'échantillon et la référence. L'échantillon est placé dans une capsule vissée étanche en acier inoxydable. La référence est constituée d'une capsule identique et vide.

Le principe de fonctionnement d'un DSC est représenté sur la figure 1.7. page suivante.

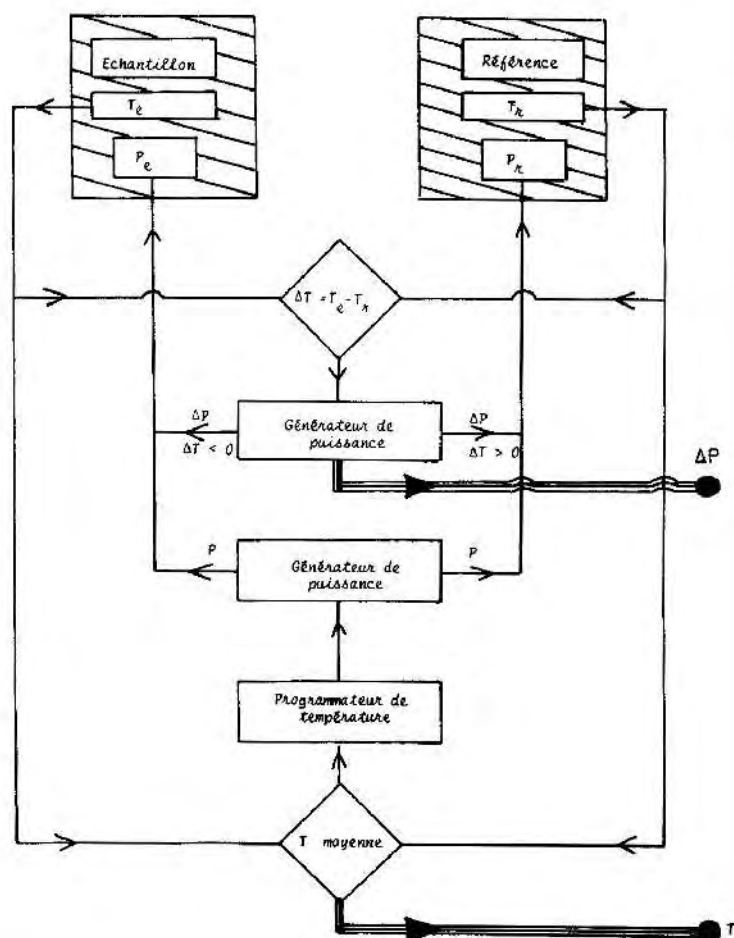


Figure 1.7 : Principe de fonctionnement du DSC [NAV1980].

Les fours contenant l'échantillon et la référence sont soumis à un même programme de température. Deux thermocouples mesurent les températures T_e du four contenant l'échantillon et T_r du four contenant la référence. La température moyenne $(T_e + T_r) / 2$ est comparée à la température théorique programmée T_p . Un générateur de puissance envoie une puissance P aux deux fours de telle sorte que $(T_e + T_r) / 2 = T_p$. Cette puissance P sert à maintenir les deux fours dans un programme déterminé de température (isotherme, chauffage ou refroidissement). La différence entre les températures T_e et T_r commande un générateur de puissance qui envoie une puissance auxiliaire ΔP au four dont la température est la plus faible, afin que $T_e = T_r$. On enregistre en abscisse le temps t ou la température moyenne $T_p = (T_e + T_r) / 2$ et en ordonnée la puissance ΔP . ΔP est donc la puissance nécessaire pour maintenir, dans un programme de température donné, la température du four contenant l'échantillon égale à celle du four contenant une référence.

En d'autres termes, il existe deux boucles de contrôle de la température. L'une sert à programmer l'augmentation de température de l'échantillon ou de la référence à une vitesse prédéterminée qui est enregistrée. La seconde boucle permet, lorsqu'un déséquilibre thermique existe entre la substance et la référence (à cause, par exemple, d'un effet exothermique ou endothermique dans l'échantillon), d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire à néant cette différence : c'est le principe de la compensation de puissance. Cet ajustement de la puissance de chauffe se fait de façon continue et automatique. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence, dH / dt , est

enregistré. On mesure simultanément la température moyenne de l'échantillon et de la référence. On enregistre la puissance de compensation, dH / dt , en fonction de la température (ou du temps t , sur le même axe).

La figure 1.8 montre les deux fours contenant l'échantillon et la référence. Ces fours sont pourvus chacun d'éléments chauffants S1 et S2.

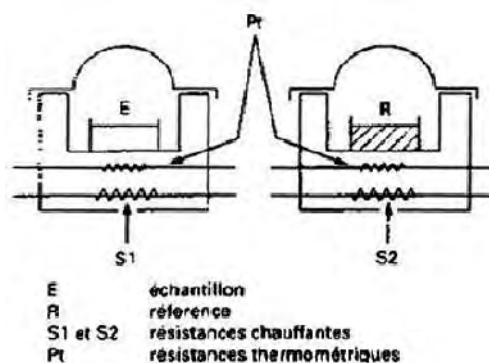


Figure 1.8 : schéma des fours d'un calorimètre à compensation de puissance.

1.2.1.2 La détermination de la température de l'échantillon

Cette détermination se fait en mesurant la différence de température qui existe entre l'échantillon et le thermocouple en platine placé dans le four. Cette différence est due aux diverses résistances thermiques présentes dans le système four / échantillon / extérieur. Ces résistances thermiques entraînent des pertes thermiques (représentées sur la figure 1.9) et donc des variations de température.

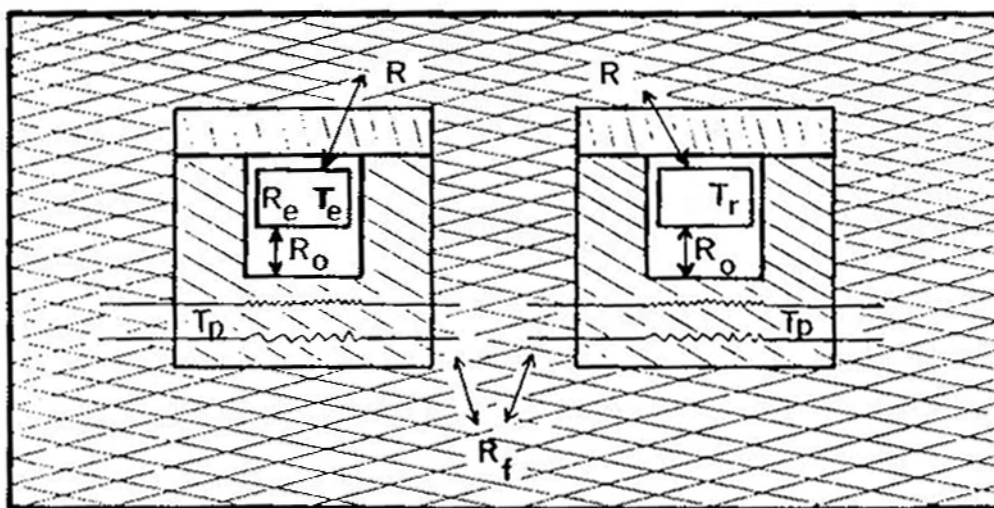


Figure 1.9 : Les différentes résistances thermiques des fours de DSC.

Les diverses résistances thermiques qui influent sur le système sont les suivantes :

- R_e : la résistance thermique de l'échantillon;
- R_o : la résistance thermique entre le bas de l'échantillon et le four;
- R_f : la résistance thermique de fuite dues aux fils de thermocouples;
- R : la résistance thermique entre le four et l'extérieur.

On peut considérer que la seule résistance thermique à prendre en considération est R_O , du moins tant que l'échantillon est de masse faible. R_O est la somme de deux résistances thermiques, qui sont le couplage thermique entre l'échantillon et la capsule, et le couplage thermique entre la capsule et le four. Une puissance ΔP envoyée à travers la résistance thermique R_O crée une différence de température ΔT aux bornes de R_O . On peut écrire la relation suivante :

$$\Delta T = R_O \cdot \Delta P = R_O \cdot (dW / dt) = R_O \cdot (dW / dT) \cdot (dT / dt)$$

$$\Delta T = R_O \cdot C_{pe} \cdot T_p$$

où C_{pe} : capacité calorifique de l'échantillon.

1.2.1.3 Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion

A partir d'un thermogramme de fusion, nous pouvons déterminer la température de fusion et l'enthalpie de fusion ΔH .

1.2.1.3.1 La température de fusion T_f

Selon que l'on a un corps pur ou impur, il faut envisager deux interprétations différentes.

Dans le cas d'un corps pur, la fusion est isotherme. T_f est déduite de l'intersection de la droite $\Delta P = C_{ps} \times \dot{T}_p$ et de la droite de montée du pic. Le thermogramme suivant (figure 1.10) de l'eau déminéralisée en est un exemple.

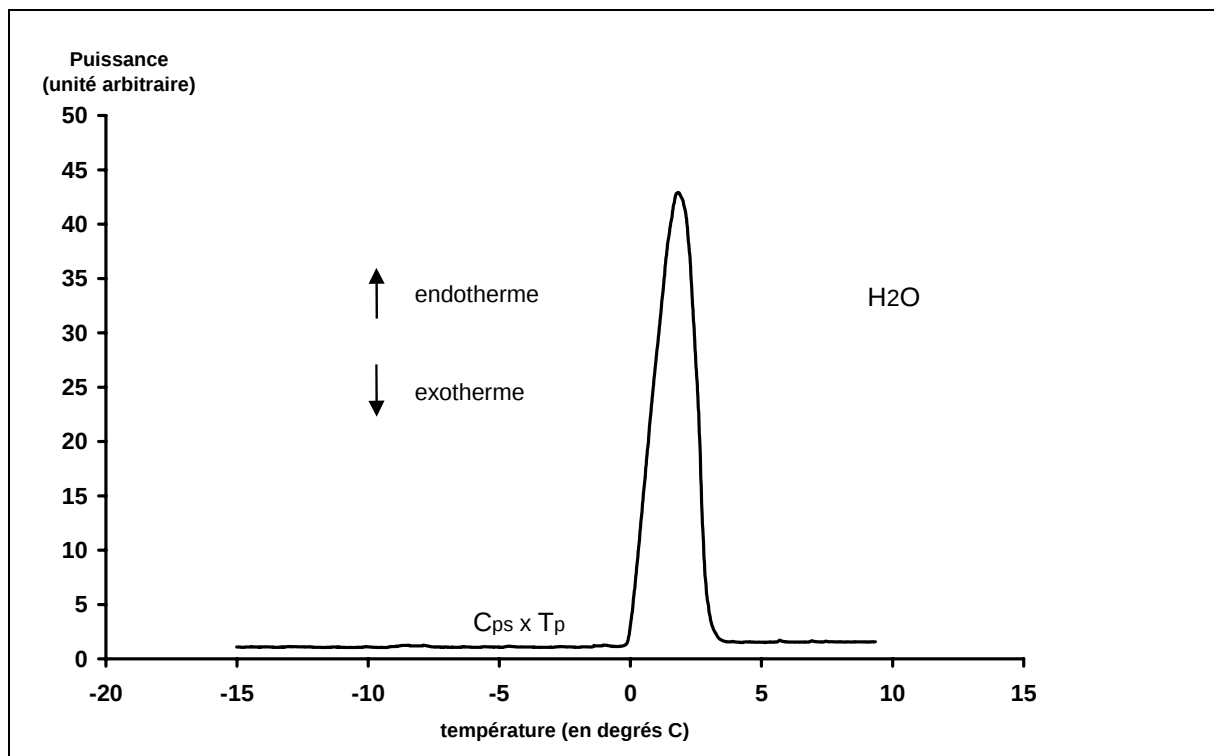


Figure 1.10 : thermogramme de fusion eau déminéralisée, vitesse de montée en température 1°C/minute.

Généralement, l'étalonnage du calorimètre se fait avec les pics de fusion d'étalons de grande pureté comme l'indium, ou encore l'eau déminéralisée.

Dans le cas d'un corps impur, la transition est anisotherme et s'effectue donc sur une plage de plusieurs degrés.

Théoriquement, il est possible de déterminer une valeur correcte de T_f en traçant à partir du sommet du pic une droite de pente T_p / R_0 . L'intersection de cette droite et de la droite $\Delta P = C_{ps} \cdot T_p$ donne T_f . Cependant dans le cas d'un corps impur, la résistance R_0 est inconnue. En pratique, on utilise donc une droite de pente T_p / R_0' , où R_0' est la résistance thermique d'un corps pur étalon, ici l'eau déminéralisée.

1.2.1.3.2 L'enthalpie de fusion ΔH

Dans le cas d'un corps pur, différentes surfaces et calculs doivent être pris en compte. Nous nous limiterons ici à décrire comment déterminer cette enthalpie pour un corps impur. La méthode la plus simple consiste à joindre par une droite le début et la fin du pic de fusion et de mesurer l'aire comprise entre cette droite et la courbe.

1.2.1.4 Conditions opératoires pour les mélanges binaires soude / eau

1.2.1.4.1 Calibration / Etalonnage de l'appareil

Toutes les expériences de DSC présentées pour le mélange binaire soude / eau ont été réalisées à la vitesse de chauffage et de refroidissement de 1 degré par minute, ceci pour les thermogrammes de fusion et de cristallisation. Le choix d'une basse vitesse a été fait pour pallier aux problèmes posés par nos capsules en acier qui sont les suivants :

- la calibration :

L'appareil de DSC est calibré pour des capsules en aluminium non adaptées à nos solutions de soude. Nous avons été contraint d'utiliser des capsules étanches en acier inoxydable, résistant à des pressions de 150 atmosphères et à des températures entre -170°C et $+400^\circ\text{C}$ (PERKIN ELMER B018-2901), car les capsules en aluminium subissent une action corrosive de la soude. Cependant, ces capsules présentent une grande résistivité thermique par rapport aux capsules en aluminium, ceci à cause de la différence d'épaisseur entre ces deux types de capsules et de la différence de résistivité thermique entre l'aluminium et l'acier. Les échanges thermiques dans les capsules en acier se font beaucoup plus lentement que dans des capsules en aluminium. C'est pourquoi nous avons choisi une vitesse de changement de température suffisamment basse pour être proche de l'équilibre thermodynamique en permanence, et obtenir des valeurs d'enthalpies et de températures acceptables.

- l'étalonnage :

L'appareil a été étalonné avec l'eau déminéralisée. Le choix de ce corps pur a été fait en raison de la gamme de température de fusion des solutions soude / eau très éloignée de la température de fusion de l'indium habituellement utilisé comme corps pur pour l'étalonnage. En outre, les résistances thermiques de l'eau et des solutions aqueuses de soude doivent être très proches. Pour chacun de nos étalonnages, on considère naturellement que l'eau

déminéralisée fond à 0°C. Ceci nous servira de référence dans la détermination des températures enregistrées.

1.2.1.4.2 La préparation des solutions soude / eau

Toutes les solutions aqueuses de soude ont été préparées de la même façon. La soude NaOH se présente sous forme de pastilles. Elle est fournie par PROLABO. Les solutions ont été préparées en mélangeant directement les pastilles dans l'eau déminéralisée. Les solutions ont été préparées dans une gamme de concentration entre 0 et 20% (poids / poids). Comme nous l'avons exprimé auparavant, nous sommes intéressés par l'organisation structurale des solutions soude / eau entre -60°C +0°C. Des cycles de températures entre ces deux températures ont donc été effectués.

1.2.2 Résultats et interprétations

1.2.2.1 Les températures de fusion et de cristallisation du système NaOH / H₂O

Les thermogrammes de fusion pour les solutions de soude concentrées à 4% (1), 9% (2), 15% (3) et 20% (4) sont rassemblées sur la figure 1.11. Ces thermogrammes présentent la puissance dégagée par le système (en unité arbitraire) exprimée en fonction de la température.

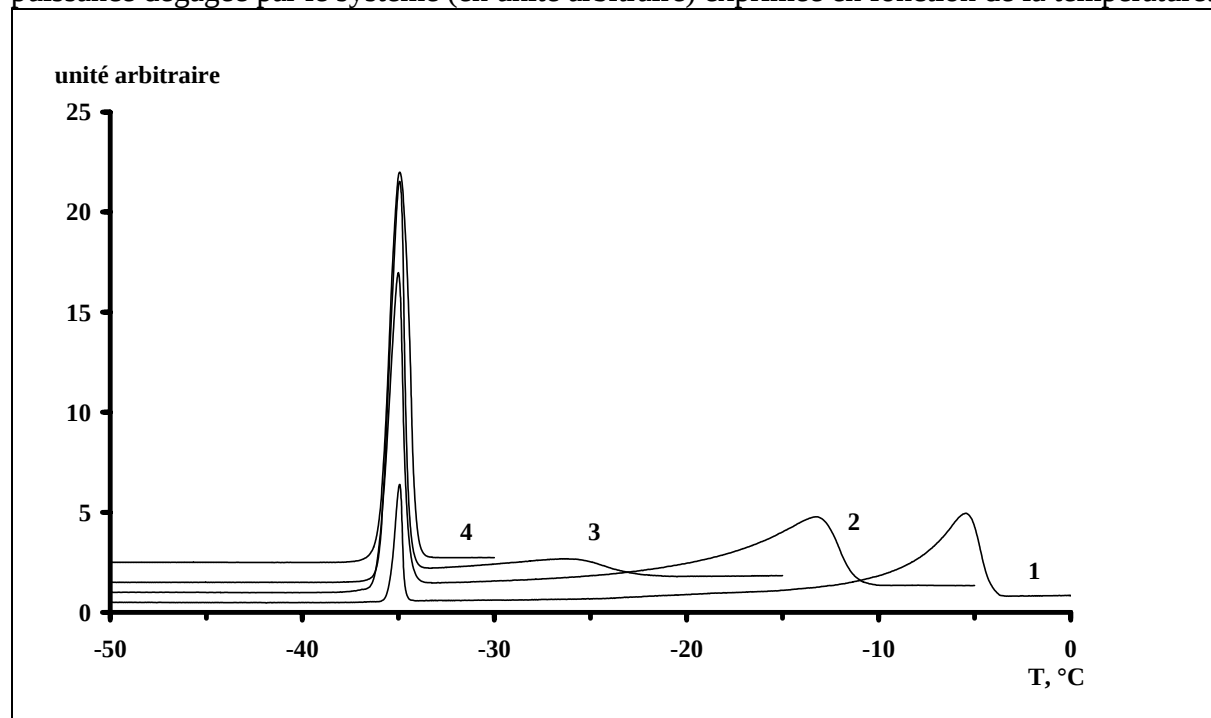


Figure 1.11 : Thermogrammes de fusion pour différentes concentrations de solutions soude / eau.

Deux types de pics sont distinctement identifiables. Comme ceci sera montré par la suite, ils correspondent aux deux composés suivants:

- la fusion de **glace libre** pour le premier pic, à haute température (>-30°C) ;
- la fusion d'un **composé eutectique** [NaOH, 7 H₂O ; 2 H₂O] à la température de -35°C environ, formé d'hydrate de soude cristallin majoritairement et d'un peu de glace.

Nous avons fait varier les concentrations en soude et étudié son influence sur les températures de fusion et enthalpies correspondant aux deux pics.

Le pic à plus haute température est large et correspond à la fusion progressive de glace libre. Pour une concentration égale à 20% en soude, on constate que ce pic disparaît et qu'il n'y a plus de glace libre. Le tableau 1.5 donne la température de fin de fusion du pic à haute température et la température de cristallisation.

C_{NaOH} , %	T_f , fin (en °C)	T_{crist} (en °C)
1	-1,2	-19
3	-2,7	-20,7
5	-7,1	-23,8
7	-8,2	-23,1
9	-12	-31,2
11	-14,1	-32,4
15	-23	Non mesuré
18	-29	Non mesuré
20	Pas de pic	Pas de pic

Tableau 1.5 : Températures de fin de fusion (pic à plus haute température) et de cristallisation pour le système NaOH / H₂O en fonction de la concentration en soude.

Les températures de fin de fusion du pic à plus haute température, qui correspondent à la branche de liquidus du diagramme de phases, proposent des valeurs similaires à celles relevées par Pickering [PIC1893]. Les températures de cristallisation sont très basses, en dessous de -20°C pour les concentrations en soude supérieures à 1%. Ceci tend à montrer qu'il y a une importante surfusion de la glace dès que l'on ajoute de la soude à celle-ci. A partir de ces observations, on peut alors envisager deux explications à l'existence de ce pic très large. Elles sont les suivantes :

- Fusion d'un corps pur (glace) contenant des impuretés

La première structure solide possible est un corps pur (l'eau) qui contient des impuretés (NaOH), avec la forme du thermogramme dépendant du pourcentage d'impuretés. Dans ce cas, la structure est homogène, et les impuretés ioniques Na^+ et OH^- sont piégées dans de la glace. Les impuretés conduisent à une dépression du point de fusion et étalent le point de fusion vers les basses températures, ce que l'on observe. Cette structure semble probable pour de très faibles concentrations en soude (inférieures à 3%). A ces concentrations, on peut considérer que la soude étant très diluée, il semble que les espèces Na^+ et OH^- ne peuvent pas acquérir une organisation ou encore se structurer d'une façon quelconque. Dans le chapitre 2 consacré à la structure de la cellulose, nous verrons que cette hypothèse de phase homogène contenant des impuretés ioniques (structure de la soude) n'est pas vraisemblable.

- Fusion de la glace entourant des inclusions liquides de complexes sodahydratés

Une deuxième hypothèse est la présence d'inclusions liquides de complexes sodahydratés dans de la glace, pour des températures supérieures à -30°C . Nous savons qu'à basse température, proche de zéro degré, des espèces sodahydratées sont stables. Ces espèces peuvent posséder un grand nombre de molécules d'eau pour une seule molécule de soude. Ces molécules d'eau sont organisées en plusieurs sphères formant des cages de solvation entourant les ions sodium et hydroxyle. L'existence de sphères ayant des diamètres importants, de l'ordre de 10 à 20 Å est liée aux basses températures. Cette hypothèse est en accord avec les données de la littérature [BAR1954]. Nos résultats amènent à penser que, même à très basse température (jusqu'à -30°C), c'est l'eau libre qui cristallise (présente en grande quantité dans cette gamme de concentration en soude), la soude hydratée formant des inclusions liquides peu mobiles au sein de la glace. Ces inclusions ont une structure proche de la glace (en cages). La surfusion de la glace est due à la présence de ces inclusions liquides d'hydrates de soude. La question qui se pose alors avec cette seconde hypothèse (inclusions de complexes sodahydratés liquides au sein de la glace) sur la structure du mélange soude / eau est l'origine de la dépression du point de fusion et son étalement. Nous pouvons imaginer que les ions entourés de leur cage d'eau immobilisée vont empêcher la formation de gros cristaux. Plus la concentration de soude va augmenter, plus les cristaux de glace seront petits. Ceci va diminuer la température de fusion de la glace (surfusion). C'est cette hypothèse qui est la plus vraisemblable pour les concentrations en soude supérieures à 3% et les températures supérieures à -30°C .

Le pic à plus basse température correspond à la fusion d'un composé eutectique $[\text{NaOH}, x \text{H}_2\text{O} ; y \text{H}_2\text{O}]$. De plus, ce composé eutectique existe pour chaque concentration en soude entre 0% et 20% (p/p) car le pic à basse température apparaît à une seule température (-35°C).

1.2.2.2 Les enthalpies de fusion du système $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$

La variation des enthalpies de fusion pour les pics à haute température (1) et les pics à basse température (2) en fonction de la concentration en soude sont présentées sur la figure 1.12 (courbes 1 et 2 respectivement). Elles sont exprimées en Joules / g.

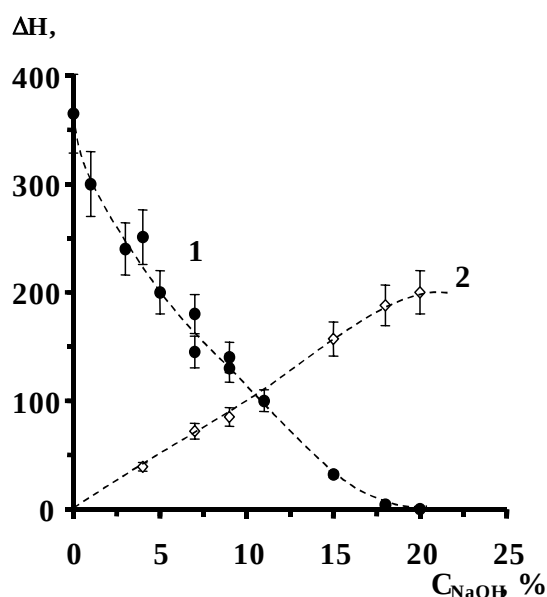


Figure 1.12 : Enthalpies de fusion des pics à haute et basse température.

L'enthalpie du pic à plus haute température diminue jusqu'à une valeur nulle (courbe 1), et l'enthalpie du second pic (courbe 2) augmente conjointement avec l'augmentation de concentration en soude. La formation d'hydrates de soude stables formés de plusieurs molécules d'eau liées à la soude NaOH avec un nombre de molécules d'eau liées qui dépend de la concentration en soude a déjà été rappelée dans plusieurs publications [YAM1988], [PIC1893], [COH1960]. Comme nous l'avons avancé précédemment, il n'existe qu'un seul type d'hydrate de soude cristallin entre 0% et 20% en soude, bien que les hydrates stables en solution possèdent une quantité variable de molécules d'eau en fonction de la concentration en soude. L'augmentation de la concentration en soude NaOH conduit à une diminution de la quantité d'eau libre (capable de cristalliser) jusqu'à une valeur nulle pour 20% en soude. Quand il n'y a plus d'eau libre, il ne subsiste qu'un seul pic qui correspond à la fusion du composé eutectique formé majoritairement de l'hydrate de soude et d'un peu de glace. Ceci correspond à un point eutectique du diagramme de phases.

Les fractions d'eau libre F_{libre} (capable de former de la glace) et d'eau liée ($F_{\text{liée}}$) à l'hydrate de soude sont présentées dans le tableau 1.6.

C_{NaOH} , % (p/p)	ΔH_1 (C_{NaOH}), J/g Pic à plus haute T	Fraction d'eau libre F_{libre} (+/- 0,02)	Fraction d'eau liée $F_{\text{liée}}$ (+/- 0,02)	$X = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{NaOH}}}$
0	365	1	0	/
3	250	0,68	0,32	23 (9+14)
5	200	0,55	0,45	19 (9+10)
7	180	0,49	0,51	15 (9+6)
9	140	0,38	0,62	14 (9+5)
11	100	0,27	0,73	13 (9+4)
15	33	0,09	0,91	11 (9+2)
18	14	0,04	0,96	10 (9+1)
20	0	0	1	9

Tableau 1.6 : Fractions d'eau libre F_{libre} (capable de former de la glace) et d'eau liée ($F_{\text{liée}}$) en fonction de la concentration en soude en % (p / p).

La fraction d'eau liée présente dans l'hydrate de soude est calculée comme étant $(1 - F_{\text{libre}})$ où F_{libre} est la fraction d'eau libre. La fraction d'eau libre F_{libre} (fusion à haute température) est calculée comme le rapport entre l'enthalpie de fusion du premier pic à une concentration donnée et l'enthalpie de fusion de l'eau pure (365 J/g). La fraction d'eau liée augmente avec la concentration en soude jusqu'à une valeur de 100% pour $C_{\text{NaOH}}=20\%$.

Le nombre de molécules d'eau qui ne participent pas au pic de fusion à la plus haute température, et donc supposées liées à NaOH, X , est donné en fonction de la concentration en soude.

Il est calculé de la façon suivante:

$$X = \frac{N_{H_2O}}{N_{NaOH}} = F_{lié} \frac{(100 - C_{NaOH})}{M_{H_2O}} \frac{M_{NaOH}}{C_{NaOH}}$$

où $M_{NaOH} = 40$ g/mole et $M_{H_2O} = 18$ g/mole sont respectivement les masses molaires de la soude et de l'eau. Le nombre de molécules d'eau par NaOH dans les hydrates de soude diminue jusqu'à la valeur limite de $9H_2O$ par NaOH, formant un complexe $NaOH, 9H_2O$. Si l'on se réfère à la bibliographie [PIC1896], il existe à la concentration 20% en soude un hydrate $NaOH, 7 H_2O$. On en déduit la composition eutectique suivante [$NaOH, 7H_2O ; 2H_2O$] à $C_{NaOH} = 20$ % quand il n'y a plus d'eau libre dans les solutions de soude. Selon la littérature [KON2001], la morphologie du solide formé à T_E est unique, ceci pour n'importe quel mélange binaire. Il existe une alternance de cristaux fins des deux espèces pures, formant un co-cristal. Les cristaux formés à plus haute température à partir de liquides d'autres compositions ne présentent pas cette morphologie, et sont plus gros.

En résumé, pour une concentration en soude de 20%, on atteint le point eutectique du diagramme de phases du mélange binaire soude / eau, point pour lequel il n'y a plus de glace libre. Il existe un composé cristallin stable, formé d'une alternance de cristaux d'hydrate de soude et de glace intimement liés, dans les proportions ($NaOH, 7H_2O$) et $2H_2O$.

Pour une concentration en soude inférieure à 20%, deux espèces sont en présence pour une température inférieure à $-35^\circ C$: la glace libre et le composé eutectique formé de $NaOH, 7H_2O$ et $2 H_2O$. Les proportions de ces deux composés varient en fonction de la concentration des deux corps purs, eau et soude. La glace est formée à partir de l'eau libre tandis que le reste de l'eau est plus ou moins lié à la soude pour former l'hydrate.

La dernière colonne du tableau 1.6 montre que le nombre moyen de molécules d'eau liées à la soude NaOH augmente avec la diminution de la teneur en soude. Si toutes ces molécules d'eau participaient à la formation d'hydrates de soude cristallins, ces hydrates devraient posséder des structures différentes et leurs températures de fusion devraient varier avec la concentration en soude. Or, l'existence d'un seul pic de fusion (pic à basse température) montre que le modèle eutectique est valable. Pour toutes les solutions de soude dans l'eau que nous avons étudiés (gamme de 0% à 20% poids / poids en soude), c'est le même composé qui fond, soit [$NaOH, 7H_2O ; 2H_2O$]. La dernière colonne de ce tableau 1.6 montre que la quantité d'eau qui ne cristallise pas est supérieure à la quantité d'eau nécessaire pour former le composé eutectique. Par exemple, on peut noter que pour une concentration en soude de 9%, 5 molécules d'eau résiduelles ne participent ni à la formation de la glace ni à la formation du composé eutectique [$NaOH, 7H_2O ; 2H_2O$]. On peut donc avancer l'existence d'eau interstitielle incapable de cristalliser même à très basse température ($\sim -60^\circ C$) entre la glace libre et le composé eutectique. La littérature [YAM1988] propose pour la structure des hydrates de soude deux cages de solvation, l'une correspondant à l'eau liée fortement à la soude (cage I), l'autre liée de façon moins forte à cette même soude (cage II). La technique de DSC donne la quantité d'eau qui cristallise en glace, et on déduit celle plus ou moins liée à la soude indirectement par calcul, c'est à dire la quantité totale d'eau formant les deux cages de solvation. Il est vraisemblable que même à très basse température, la cage de solvation II ne puisse pas cristalliser. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : la glace libre et l'hydrate de soude possèdent vraisemblablement une maille cristalline différente, ce que nous devons vérifier par la suite. Entre ces deux mailles, on peut envisager qu'il existe un espace

interstitiel au sein duquel l'organisation moléculaire n'existe pas, espace dans lequel subsiste une quantité d'eau amorphe non cristalline, même à très basse température ($\sim -60^\circ\text{C}$).

En résumé, aux basses températures, deux phases cristallines sont séparées par une phase liquide en proportion plus ou moins importante en fonction de la concentration en soude des solutions soude / eau.

Cette affirmation repose sur le fait qu'un seul hydrate de soude cristallin existe. Nous avons déjà montré ceci en observant que la présence d'un seul pic de fusion à basse température (-35°C) prouve qu'il n'existe que le composé $[\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}; 2\text{H}_2\text{O}]$ pour l'ensemble des concentrations en soude étudiées (0%-20%).

L'existence d'un seul type d'hydrate de soude capable de cristalliser peut aussi être vérifié facilement de la façon suivante. S'il est vrai que c'est uniquement la quantité de molécules d'eau amorphe (cage II) qui change en fonction de la concentration en soude, et non la phase cristalline (cage I), alors il existe une enthalpie spécifique qui correspond à l'eau liée fortement à l'hydrate de soude (cage I), qui ne dépend pas de la concentration en soude. Si cette enthalpie est la même pour toutes les solutions, alors il existe bien un seul hydrate. Cette enthalpie doit être égale à l'enthalpie mesurée pour la solution soude / eau 20% pour laquelle il n'y a plus d'eau libre, soit 200 J/g.

Une telle enthalpie spécifique a été calculée pour chaque concentration en soude, en considérant que le complexe *co-cristallin* est formé au total de $[\text{9H}_2\text{O}, \text{NaOH}]$ et que ce complexe est entouré de (X-9) molécules d'eau amorphes. Les valeurs de cette enthalpie spécifique sont consignées dans le tableau 1.7 page suivante. La méthode de calcul est la suivante :

$$\Delta H_{sp} = \Delta H_2(C_{\text{NaOH}}) \frac{m_{\text{échantillon}}}{m_{\text{9H}_2\text{OxNaOH}}}$$

où $\Delta H_2(C_{\text{NaOH}})$ est la valeur expérimentale du second pic à une concentration donnée en soude NaOH (Figure 11), $m_{\text{échantillon}}$ est la masse totale de l'échantillon (en grammes), $m_{\text{9H}_2\text{OxNaOH}}$ est la masse (en grammes) de tout $\text{9H}_2\text{OxNaOH}$ dans l'échantillon. $m_{\text{9H}_2\text{OxNaOH}}$ peut être calculée de la façon suivante:

$$m_{\text{9H}_2\text{OxNaOH}} = m_{\text{totalhydrate}}(C_{\text{NaOH}}) \frac{M_{\text{9H}_2\text{OxNaOH}}}{M_{\text{totalhydrate}}(C_{\text{NaOH}})}$$

où $m_{\text{totalhydrate}}(C_{\text{NaOH}}) = m_{\text{échantillon}} - m_{\text{glace}} = m_{\text{échantillon}} - m_{\text{échantillon}} \frac{\Delta H_1(C_{\text{NaOH}})}{\Delta H(C_{\text{NaOH}}=0)}$ est la masse

(en grammes) de tous les hydrates (somme eau liée + eau amorphe) dans l'échantillon, m_{glace} est la masse d'eau libre qui peut être calculée à partir de la masse totale de l'échantillon en prenant en compte le rapport entre l'enthalpie de fusion du premier pic $\Delta H_1(C_{\text{NaOH}})$ à une concentration en soude NaOH donnée et l'enthalpie de l'eau $\Delta H(C_{\text{NaOH}}=0) = 365 \text{ J/g}$,

$M_{9H_2OxNaOH} = 202 \text{ g/mole}$ est la masse molaire de $9H_2OxNaOH$ et $M_{\text{total hydrate}}(C_{NaOH}) = M_{9H_2OxNaOH} + (X - 9)18$ est la masse molaire totale de l'hydrate de soude (en considérant l'eau liée et l'eau amorphe, voir les valeurs de X dans le tableau 1.11).

Pour chaque concentration en soude, la valeur de l'enthalpie spécifique de $9H_2OxNaOH$ a été calculée. Avec une erreur expérimentale de 10%, c'est proche de l'enthalpie de fusion du pic à basse température obtenu dans le cas où il n'y a pas d'eau libre (200 J/g), la valeur moyenne pour 6 concentrations en soude entre 4% et 20% en soude étant 205 J/g. Ceci signifie que l'hypothèse selon laquelle il existe un "noyau" cristallin de $9H_2OxNaOH$ (en gros la cage de solvation primaire I) où 9 molécules d'eau sont liées intimement à NaOH, et une cage de solvation secondaire II de molécules d'eau amorphes dont la quantité $(X - 9)$ diminue avec l'augmentation de la concentration en soude (voir tableau 1.6) semble correct.

Concentration en soude (en %)	Enthalpie mesurée $\Delta H_2(C_{NaOH})$ (en J/g)	Enthalpie spécifique recalculée ΔH_{sp} (en J/g)
4	39	257
7	72	186
9	85	198
15	157	185
18	188	207
20	200	200

Tableau 1.7 : Enthalpies spécifiques calculées pour $9H_2OxNaOH$ à différentes concentrations en soude NaOH.

1.2.2.3 Le diagramme de phases du système binaire soude / eau dans la gamme de concentration [0%-20%] en soude NaOH

Le diagramme de phases que nous avons établi pour le système binaire soude / eau dans la gamme de concentration [0%-20%] est présenté sur la figure 1.13. La barre d'erreur est estimée à 10% (+/- 1°C).

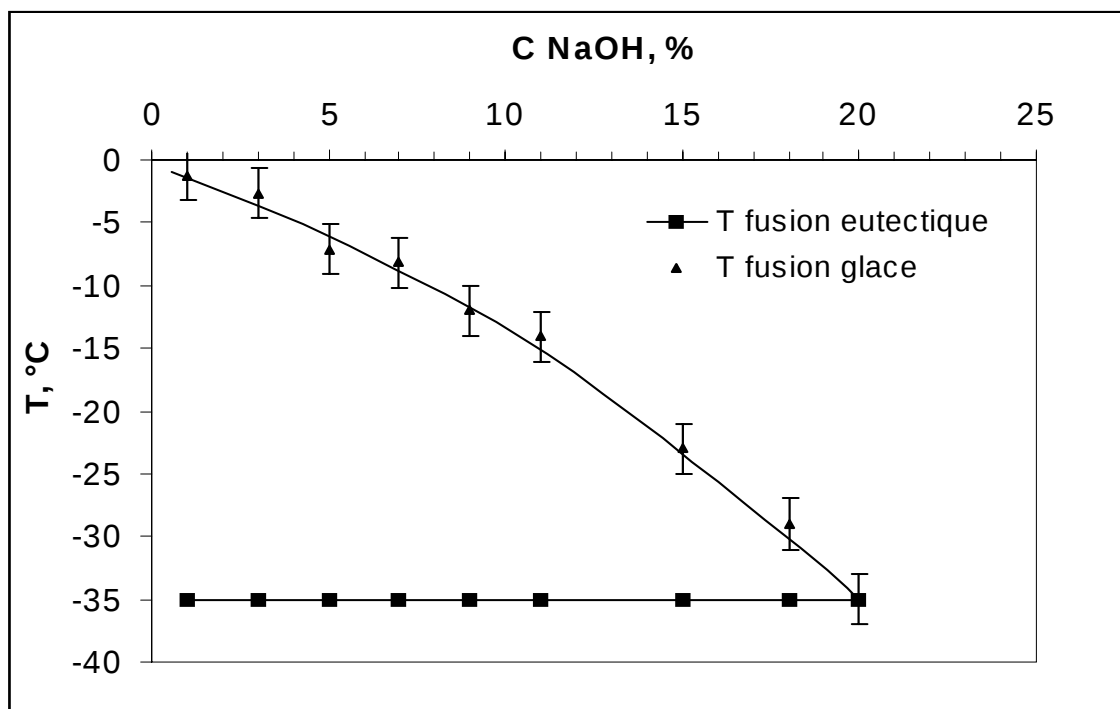


Figure 1.13 : diagramme de phases du système binaire soude / eau pour [0%-20%] en NaOH.

En dessous du palier eutectique à -35°C , deux espèces cristallines coexistent : la glace libre et l'hydrate de soude $\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}$, majoritaire dans le composé eutectique (formé d'alternance de lamelles de $\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}$ et de $2\text{H}_2\text{O}$). Nous avons aussi proposé l'existence d'eau amorphe qui ne peut pas cristalliser, piégée entre ces deux phases cristallines distinctes, même à de très basses températures. A -35°C , le composé eutectique fond instantanément, et ceci pour toutes les concentrations entre 0% et 20% en soude. Pour les températures supérieures à -35°C et jusqu'à la branche de liquidus, deux phases coexistent : une phase solide (la glace) qui fond progressivement et une phase liquide (le composé eutectique) déjà complètement fondu. Au dessus de la branche du liquidus, l'eau et l'hydrate de soude sont tous deux complètement fondus.

1.2.2.4 La cinétique de cristallisation de l'hydrate de soude

La dernière étude réalisée grâce à la technique de la DSC en ce qui concerne les solutions de soude a été d'évaluer la cinétique de cristallisation de l'hydrate de soude que nous avons identifié.

Nous avons étudié la cristallisation de la solution de soude 9% à une température donnée de -60°C (très en dessous du palier eutectique) pour différents temps de séjour à cette température. Deux types de solutions ont été étudiées, d'une part des solutions fraîchement préparées, d'autre part des solutions cristallisées puis fondues préalablement.

Les résultats sont les suivants :

- la solution fraîche de soude 9%:

Durée (en heures)	Etat Cristallin de l'eau	Etat Cristallin de l'hydrate	ΔH_f glace (J/g)	ΔH_f hydrate (J/g)	T_f glace (°C)	T_f hydrate (°C)
0,75	Oui	Non	~140	0	~-12	/
1	Oui	Oui	~140	~85	~-12	~-35
2	Oui	Oui	~140	~85	~-12	~-35
4	Oui	Oui	~140	~85	~-12	~-35
15	Oui	Oui	~140	~85	~-12	~-35

Tableau 1.8 : Cinétique de cristallisation de l'hydrate de soude pour une solution fraîche.

On observe qu'un temps de séjour d'une heure à -60°C est nécessaire et suffisant à la cristallisation de tout l'hydrate de soude dans la solution. En effet, quelle que soit la prolongation de la durée du séjour après une heure à -60°C , l'enthalpie de fusion n'augmente plus.

- la solution de soude 9% cristallisé puis fondue préalablement :

Durée (en heures)	Etat Cristallin de l'eau	Etat Cristallin de l'hydrate	ΔH_f glace (J/g)	ΔH_f hydrate (J/g)	T_f glace (°C)	T_f hydrate (°C)
0,75	Oui	Non	~140	0	~-12	/
1	Oui	Non	~140	0	~-12	/
15	Oui	Non	~140	0	~-12	/

Tableau 1.9 : Cinétique de cristallisation de l'hydrate de soude pour une solution non fraîche.

Dans chacune des expériences, la cristallisation de l'eau a été aisée mais dans aucun cas celle de l'hydrate de soude n'a pu être observée, même pour un temps de séjour de 15 heures. Ces résultats sont en corrélation avec les travaux de Wunderlich [WUN1954] sur les hydrates de soude qui montraient que des hydrates de soude cristallisés puis fondus préalablement ne pouvaient plus cristalliser par la suite, même après que les solutions aient été bouillies.

1.2.3 Conclusion

L'apport de la DSC pour la détermination de la structure des solutions aqueuses de soude est très important.

On a montré d'une manière originale et inédite que deux espèces cristallines, la glace et un autre composé formé d'alternance de fins cristaux d'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de $2\text{H}_2\text{O}$, coexistent à basse température (inférieure à -35°C). La présence d'un seul type d'hydrate de soude cristallin est prouvée notamment par une seule température de fusion T_f vers -35°C , et une enthalpie spécifique ΔH_{sp} identique pour chaque concentration en soude. On estime qu'il subsiste une quantité plus ou moins importante d'eau interstitielle entre la glace et l'hydrate de soude, variable en fonction de la concentration sodique, cette quantité d'eau ne pouvant pas cristalliser pouvant être assimilée à la sphère de solvation secondaire

(cage II) de l'hydrate de soude en solution. Il est probable que cette eau interstitielle ne peut pas s'organiser et reste à l'état amorphe en raison du fait que les mailles cristallines de la glace et de l'hydrate de soude sont suffisamment différentes pour qu'il reste un espace non organisé entre les deux espèces. Nous devons vérifier ceci dans une prochaine partie consacrée à l'identification précise des espèces cristallines et des mailles correspondantes par rayons X. Il s'agira aussi de vérifier par ce moyen si $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est bien l'hydrate cristallin présent dans les mélanges soude / eau à basse température.

Le diagramme de phases du mélange binaire soude / eau pour l'intervalle de concentration [0%-20%] a été établi en identifiant les zones d'existences des états cristallins et fondus des différentes espèces de manière précise.

Enfin, il semble que les hydrates de soude fondus ne peuvent plus recristalliser.

1.3 Etude de la structure cristalline des espèces par rayons X à froid

1.3.1 Partie expérimentale

1.3.1.1 Présentation du diffractomètre

Afin d'identifier précisément la structure cristalline des espèces en présentes dans les solutions soude / eau, des essais de diffraction de rayons X à froid ont été réalisés sur les solutions. Toutes les expériences ont été effectuées à l'aide du diffractomètre ENRAF NONIUS DELFT de type Diffractis 581 équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide. Le contrôle de température et de vitesse de descente en température est effectué par un régulateur type TTK capable de programmer des températures entre 80K et 575K. Les expériences ont été réalisées au laboratoire de cristallographie du solide, à l'université de Jussieu (Paris).

1.3.1.2 Conditions expérimentales et préparation des échantillons

Les échantillons de solutions soude / eau sont déposés sous forme liquide à température ambiante dans le porte échantillon. Le porte échantillon est en acier inoxydable, de surface 2cm x 1cm environ, et d'épaisseur 2 à 3 mm.

Le principe est le suivant : on fait le vide dans la chambre de diffraction à l'aide d'une pompe, puis on la remplit d'un gaz inerte (hélium) avant de descendre à basse température. Ainsi, on évite un problème de vaporisation éventuelle de l'échantillon au cours du temps. Le refroidissement s'effectue directement au niveau de la platine par conduction thermique entre un bloc refroidissant et le porte échantillon. Le bloc refroidissant est relié par une canne à un Dewar contenant de l'azote liquide. Cet azote liquide est vaporisé au niveau du porte échantillon.

La tension d'accélération des électrons est fixée à 40 kV, et l'intensité à 20 mA (anticathode de cuivre, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les descentes en température s'effectuent à la vitesse de 0,5K/min jusqu'à la température de -43°C . La température de -43°C a été choisi de manière à être certain que toutes les espèces ont pu cristalliser. Les échantillons étudiés sont les suivants :

- eau déminéralisée ;
- soude 4% dans l'eau ;
- soude 8% dans l'eau ;
- soude 12% dans l'eau.

Les solutions aqueuses de soude ont été préparées par dissolution de pastilles de soude dans l'eau déminéralisée.

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dès la stabilisation de la température de consigne. Ces conditions expérimentales permettent de retrouver la totalité de la solution

après retour à la température ambiante, donc d'être certain d'examiner une solution de concentration connue et constante.

1.3.2 Résultats et interprétation

1.3.2.1 L'eau déminéralisée

La figure 1.14 présente le diffractogramme de l'eau déminéralisée. L'enregistrement a été réalisé à la température de -43°C . On observe un certain nombre de raies caractéristiques de la glace de type hexagonale (I_h) [BER1933], de paramètres $a=7,82 \text{ \AA}$, $b= \text{ \AA}$, $c=7,36 \text{ \AA}$ aux intensités suivantes :

- $2\theta = 25,7$ degrés;
- $2\theta = 33,4$ degrés;
- $2\theta = 43,5$ degrés.

Seules trois raies de diffraction intenses sont identifiables sur le spectre. Ces pics de diffraction ne représentent qu'une partie du diffractogramme de poudre théorique de la glace. La présence de seulement trois pics résulte de la formation d'un petit nombre d'orientations de cristaux lors de la solidification, en raison de la croissance des cristaux de glace selon des plans privilégiés dans le porte échantillon. Il y a peu d'orientations cristallographiques différentes. Ce phénomène a lieu à la fois pour une descente rapide et une descente lente en température.

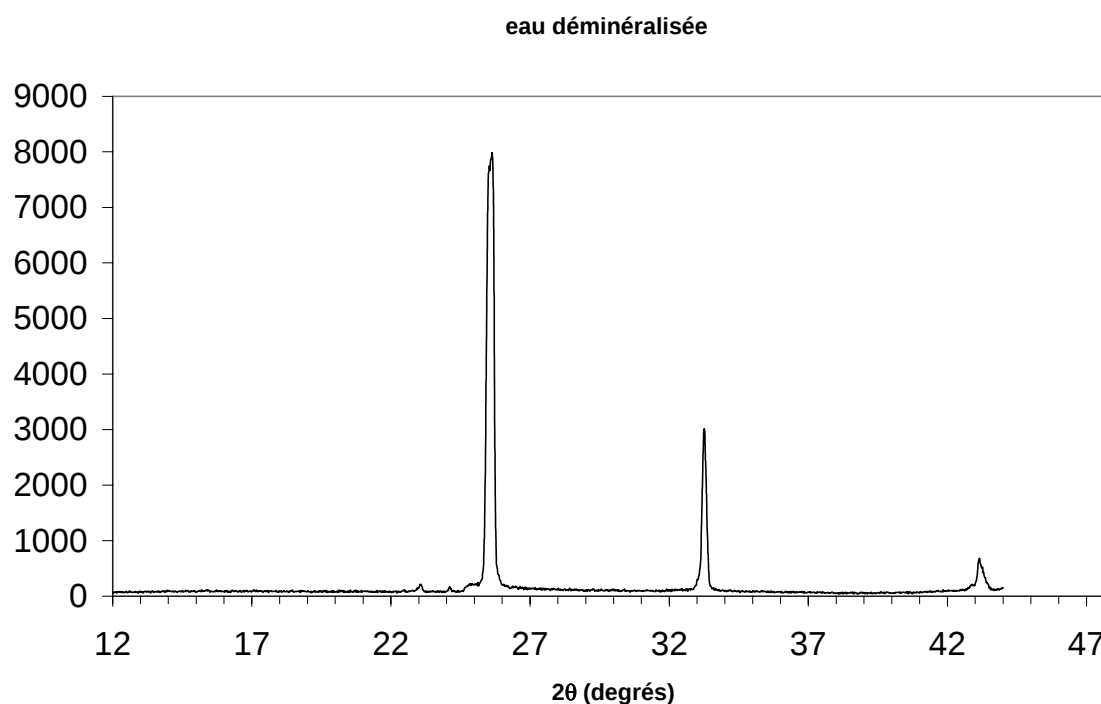


Figure 1.14 : Spectre de rayons X de l'eau déminéralisée.

De plus, les trois pics relatifs à l'échantillon sont étroits sur un fond continu faible, ce qui traduit la présence de cristaux de glace de grande taille ($>100 \mu\text{m}$) et de bonne qualité cristalline (peu de défauts).

1.3.2.2 Les solutions de soude dans l'eau

La figure 1.15 présente le spectre de diffraction X de la solution de soude à 4% dans l'eau. L'enregistrement a été réalisé à la température de -43°C .

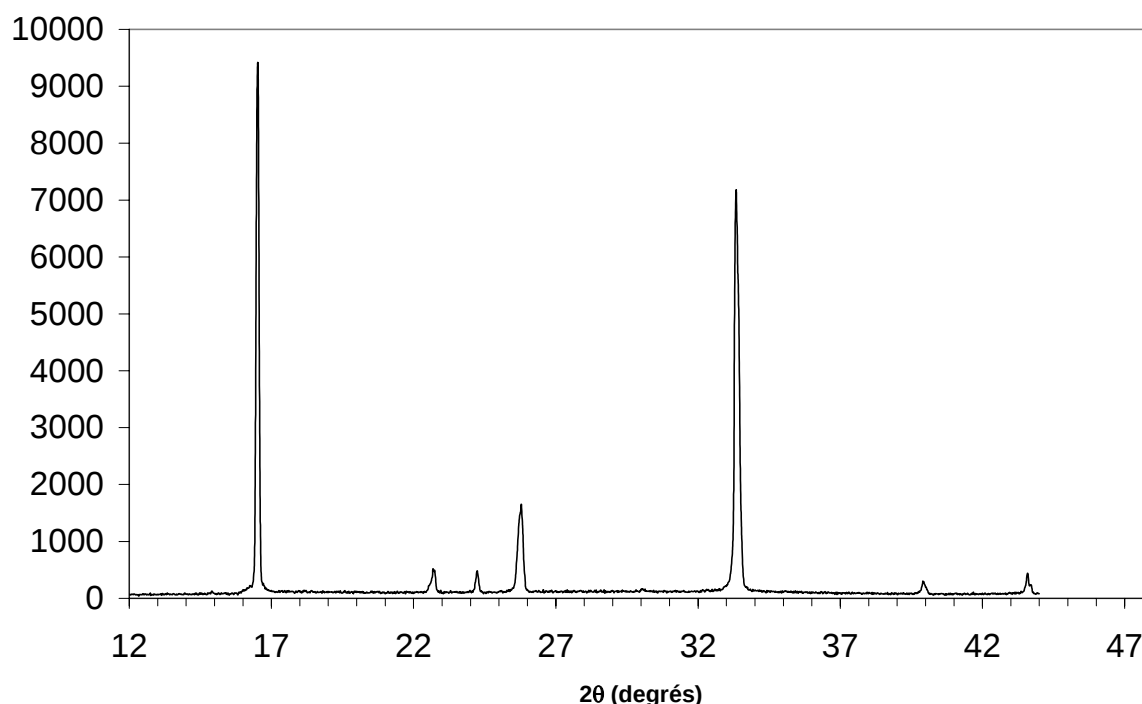


Figure 1.15 : Spectre de rayons X de la solution de soude à 4% dans l'eau.

On observe certaines raies caractéristiques de la glace de type hexagonale I_h (en nombre limité à cause d'une croissance orientée des cristaux). Ces raies apparaissent toutes supérieures à $2\theta = 22^{\circ}$.

Pour un angle 2θ de diffraction de $16,4^{\circ}$, une raie intense signale la présence de l'hydrate de soude cristallin $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($a=7,344 \text{ \AA}$, $b=16,356 \text{ \AA}$, $c=6,897 \text{ \AA}$, $\beta=92,910^{\circ}$) [MOO1994]. L'entité cristalline précise pour une solution soude / eau 4% est un hydrate possédant 7 molécules d'eau, structure identique à celle du point eutectique.

On peut noter qu'un léger décalage angulaire de la raie relative à l'hydrate de soude existe par rapport à la théorie ($16,4^{\circ}$ au lieu de $16,22^{\circ}$, cf. [MOO1994]). Ceci s'explique par le fait qu'au cours de la cristallisation, une ségrégation de la glace et de l'hydrate de soude a lieu, avec la glace en dessous du plan de focalisation et les hydrates de soude au dessus à cause du gradient de température dans le porte échantillon, d'où un décalage positif des valeurs angulaires pour l'hydrate de soude. On peut signaler qu'une descente rapide en température, de l'ordre de 20 K / min , a donné un spectre quasi identique à celui obtenu à basse vitesse ($0,5 \text{ K / min}$).

La figure 1.16 présente le spectre de diffraction X de la soude à 8% dans l'eau. Les raies sont identiques à celles obtenues pour la soude à 4% en ce qui concerne l'hydrate $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, à savoir un angle de diffraction de $2\theta = 16,4^{\circ}$. Pour la glace, les raies sont caractéristiques de la glace hexagonale I_h , avec deux raies intenses à $33,4^{\circ}$ et $43,5^{\circ}$.

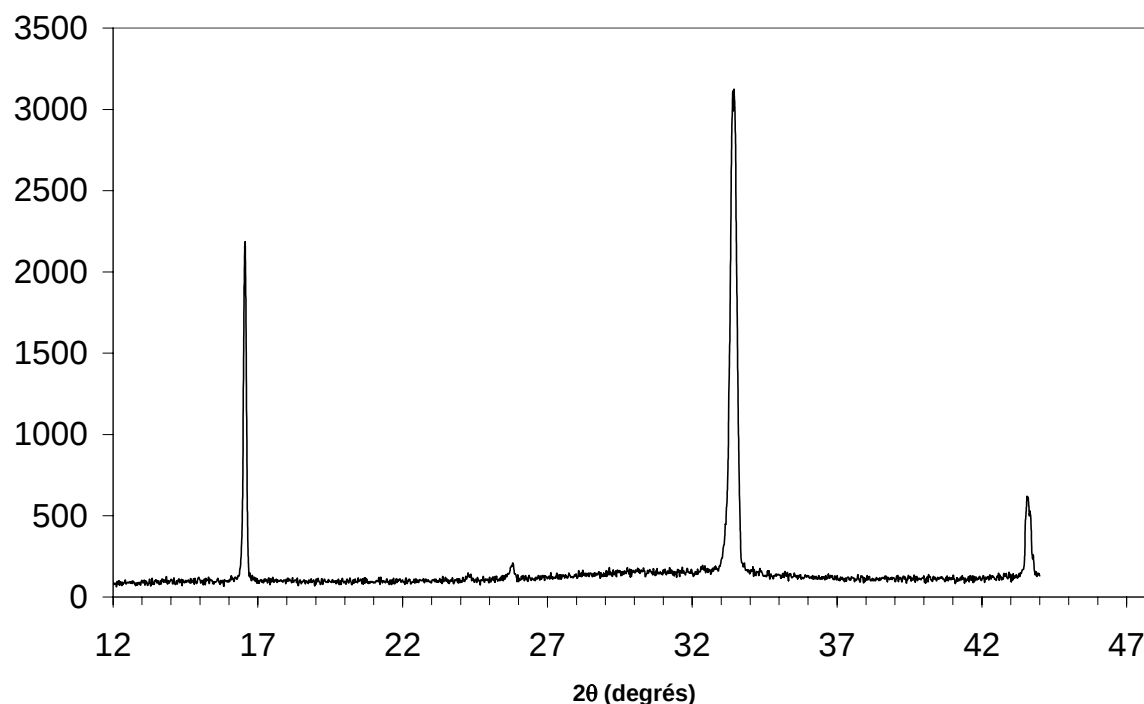


Figure 1.16 : Spectre de rayons X de la solution de soude à 8% dans l'eau.

La figure 1.17 propose le diffractogramme de la soude concentrée à 12% dans l'eau. Les raies sont identiques à celles obtenues pour les deux précédentes solutions aqueuses de soude en ce qui concerne l'hydrate $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, à savoir une raie à $16,4^\circ$. Pour la glace, trois raies sont identifiables, les deux plus intenses à $33,4^\circ$ et $43,5^\circ$ alors qu'une plus faible raie est visible à $25,7^\circ$.

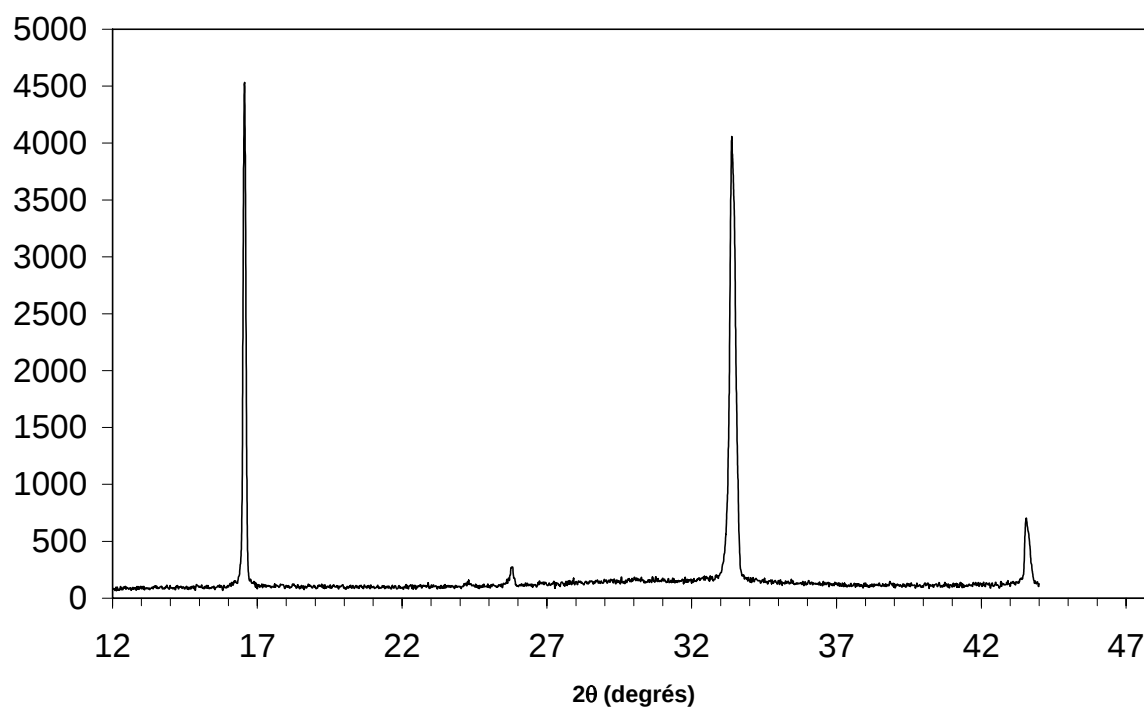


Figure 1.17 : Spectre de rayons X de la solution de soude à 12% dans l'eau.

Qualitativement, on a pu observer sur l'ensemble des solutions étudiées les raies caractéristiques de :

- la glace de type I_h de maille hexagonale; glace typique pour cette zone de température et pression, comme l'atteste le diagramme de phases de la glace [LOB1998] ;
- l'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dont la maille est monoclinique.

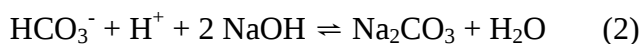
Toutes les raies identifiées sont fines et bien définies, témoignant de la formation de cristaux bien définis.

Quantitativement, les rayons X ne permettent pas de tirer de conclusions quant à la proportion de chacune des deux espèces cristallines dans le mélange soude / eau pour différentes concentrations en soude. C'est pourquoi la DSC a été très importante à ce titre.

1.4 Etude de la carbonatation des solutions aqueuses de soude

L'étude des solutions soude / eau par DSC et par rayons X a permis d'établir la structure chimique moléculaire des solutions aqueuses de soude en distinguant les phases cristallines ou non en fonction de la température et de la concentration. Cependant, nous n'avons pas jusqu'à présent émis l'hypothèse d'une carbonatation éventuelle de la soude dans nos solutions. Si Na_2CO_3 était présent dans les solutions soude / eau, ceci influencerait les calculs sur l'hydrate de soude. Nous allons montrer que nos solutions sont peu carbonatées. La carbonatation est un phénomène qui résulte de la fixation par la soude NaOH du CO_2 de l'atmosphère ou du CO_2 dissous dans l'eau.

La réaction est la suivante (1) et (2):



Des complexes de carbonate de sodium hydratés $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ peuvent se former. Il s'agit donc de déterminer si nos solutions contiennent une part non négligeable de carbonate de sodium hydratés. Nous avons donc entrepris une étude détaillée de ce phénomène à l'aide de deux moyens, les rayons X à froid (qualitatif) et la potentiométrie (quantitatif).

1.4.1 Etude de la carbonatation par rayons X à froid

L'ensemble des essais a été réalisé sur des solutions de soude concentrées à 8% dans l'eau. Ces solutions ont été préparées par mise en solution de soude en pastilles NaOH dans l'eau déminéralisée.

L'étude du phénomène de carbonatation éventuelle des solutions s'est déroulée de trois façons :

- Les solutions aqueuses de soude 8% sont exposées à l'air et des diffractions X sont effectués sur les échantillons au bout de 2, 5, 6 et 8 jours ;
- Une diffraction X est effectuée sur une solution restée en flacon fermé pendant 8 jours ;
- Une diffraction X est effectuée sur une solution restée en flacon fermé pendant 8 jours puis enrichie en carbonate de sodium Na_2CO_3 .

Pour chaque solution, on fera un enregistrement à la température de -43°C . Pour la majorité des échantillons, les vitesses de descente en température de $0,5\text{K/min}$ et 20K/min seront explorées.

Nous tenterons ici d'apporter une réponse à l'ensemble des questions suivantes :

A t-on formation systématique d'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en refroidissement lent et rapide ? Est-ce que la fixation du CO_2 de l'air par les solutions aqueuses de soude a lieu si les solutions sont laissées à l'air ? Si cette fixation a lieu, est-ce un phénomène lent, rapide ou encore instantané ? Dans quelles proportions ? La vitesse de descente en température est-elle un facteur important de formation pour les carbonates de soude ?

1.4.1.1 Les solutions fraîches soude / eau 8% laissées à l'air

- Solution exposée 2 jours à l'air / Descente lente (0,5K/min)

Une première série de mesures a été faite sur une solution soude / eau 8% exposée deux jours à l'air. Une descente en température à 230K (-43°C) est effectuée à la vitesse de 0,5°K/minute. Trois acquisitions (a, b et c) sont réalisées à la suite sur le même échantillon (figure 1.18 et 1.19).

Sur la figure 1.18, on observe les raies caractéristiques de la glace de type hexagonale I_h . Ces raies apparaissent toutes au-delà de $2\theta = 22$ degrés. Pour les raisons précédemment évoquées qui consistent à dire qu'une croissance orientée des cristaux de glace a lieu, ces raies apparaissent en nombre limité.

La figure 1.19 nous montre l'augmentation progressive du signal de l'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ au cours des 3 acquisitions successives a, b et c, à un angle de $2\theta = 16,42^\circ$. On peut noter qu'un léger décalage angulaire existe ($16,4^\circ$ au lieu de $16,22^\circ$ théorique). On peut rappeler ici la raison de ce décalage angulaire. Au cours de la cristallisation, une ségrégation de la glace et de l'hydrate de soude a lieu, avec la glace en dessous du plan de focalisation et les hydrates de soude au dessus à cause du gradient de température dans le porte échantillon. La glace cristallise en premier et chasse l'hydrate de soude dans la partie supérieure du porte – échantillon, d'où un décalage positif de l'angle de diffraction correspondant à l'hydrate de soude.

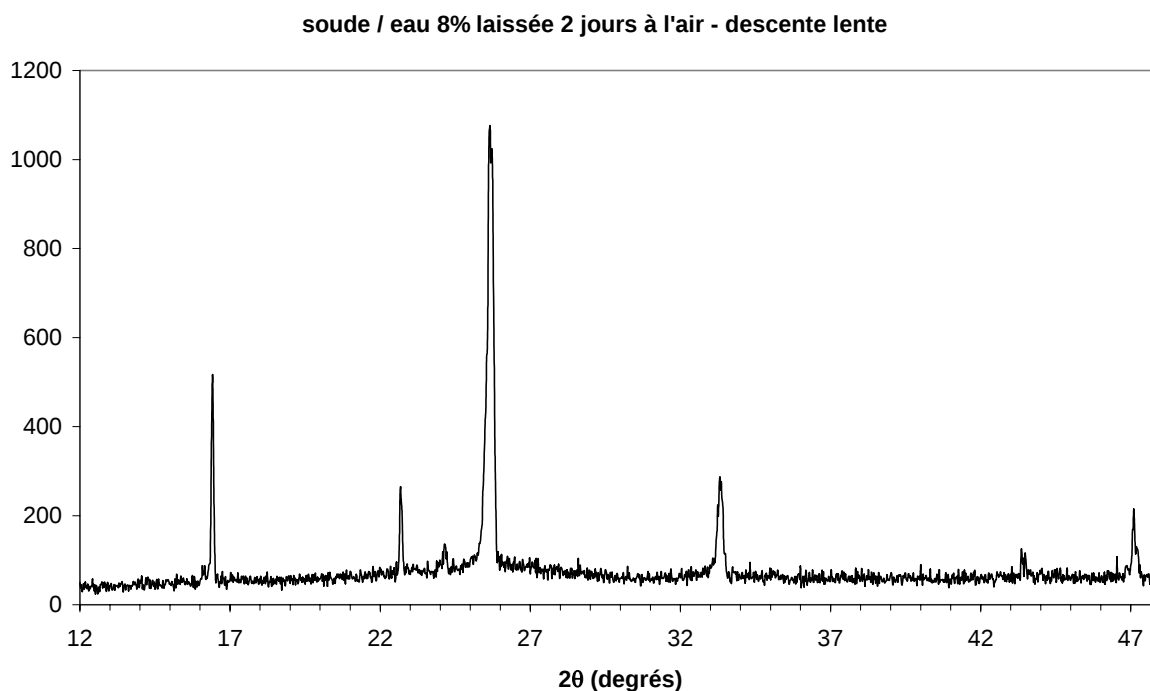


Figure 1.18 : Diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% exposée 2 jours à l'air (0,5K/min).

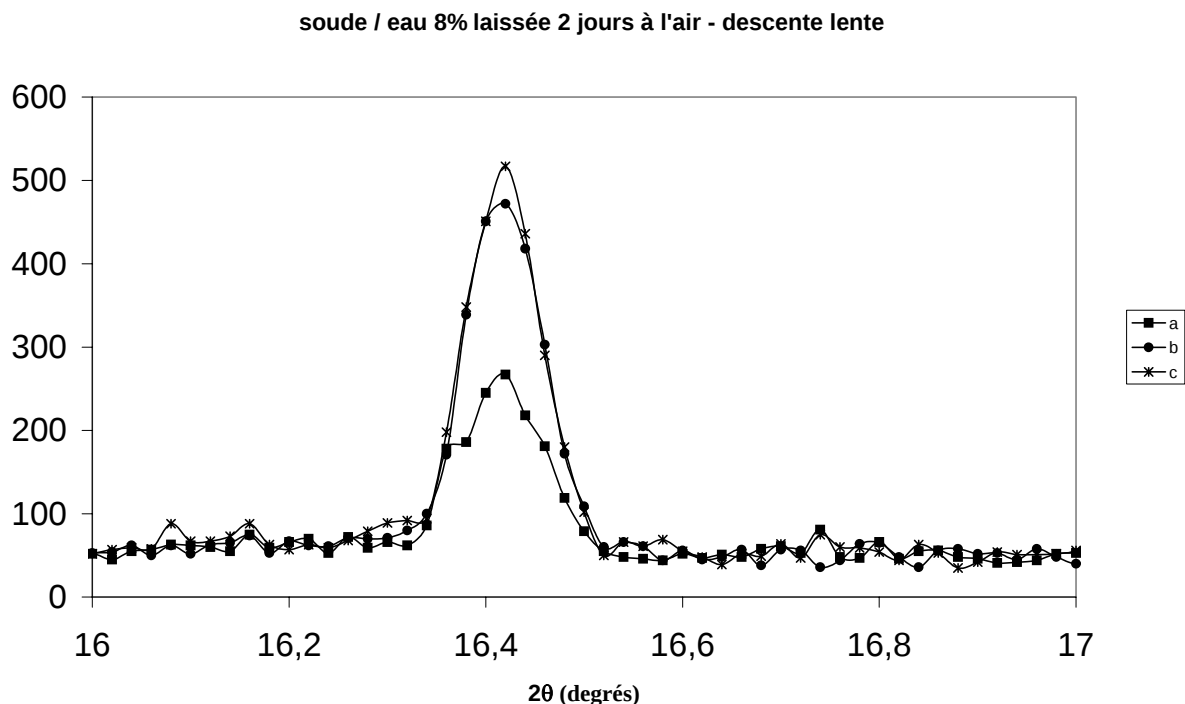


Figure 1.19 : Zone agrandie du diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% exposée 2 jours à l'air (0,5K/min).

Enfin, on peut noter qu'on ne signale pas de raies du carbonate décahydraté $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, même sur cette solution restée deux jours en contact avec l'air. On peut remarquer que l'absence totale de carbonate montre que les solutions ne contiennent pas de dioxyde de carbone CO_2 dissous à l'origine.

- Solution exposée 2 jours à l'air / Descente rapide (20K/min)

Pour une descente rapide en température, de l'ordre de 20K/minute, les résultats sont identiques à ceux obtenus en vitesse lente. à savoir que la raie de l'hydrate de soude à 7 H_2O augmente progressivement au cours des deux acquisitions, sans toutefois que l'on observe la présence d'une raie du carbonate de soude à 10 H_2O . La raie de l'hydrate de soude apparaît toutefois à un angle de $2\theta = 16,25^\circ$.

- Solution exposée 5 jours à l'air / Descente lente (0,5K/min)

La solution exposée 5 jours à l'air ne montre pas de différence significative au niveau des angles de diffraction par rapport aux solutions ayant effectué un séjour de deux jours, ceci après une descente lente en température (0,5K/min). Les figures 1.20 et 1.21 en témoignent, avec les raies caractéristiques de la glace hexagonale I_h au delà de 22° , en faible nombre car orientée (figure 1.20). Sur la figure 1.21, le détail de la zone où diffracte l'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ montre l'augmentation du signal pour trois acquisitions successives (a, b, c) à un angle de $2\theta = 16,45^\circ$, toujours avec un décalage positif. De plus, un faible signal vers $14,8^\circ$ témoigne de la présence en quantité infime d'un monohydrate $\text{NaOH} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Il n'y a pas de raie signalant la présence d'un cristal de carbonate de soude $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. On peut noter que la présence de ce carbonate serait signalée par une raie à $16,65^\circ$ si on considère qu'un décalage angulaire positif existe [TAG1969].

soude 8% laissée 5 jours à l'air - descente lente

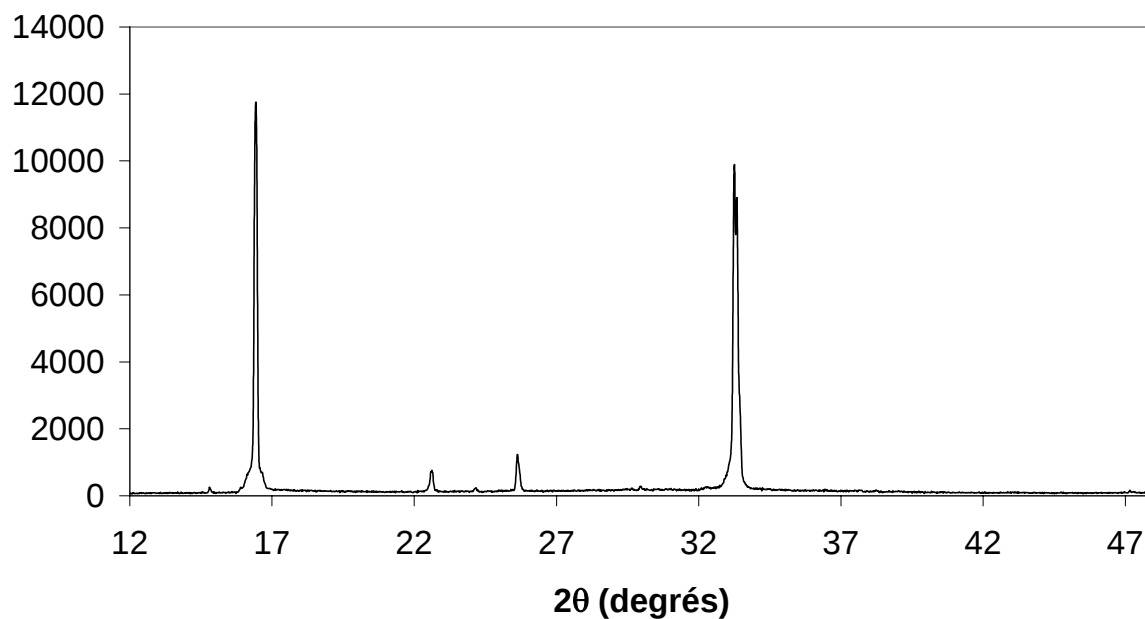


Figure 1.20 : Diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% exposée 5 jours à l'air (0,5K/min).

soude 8% laissée 5 jours à l'air - descente lente

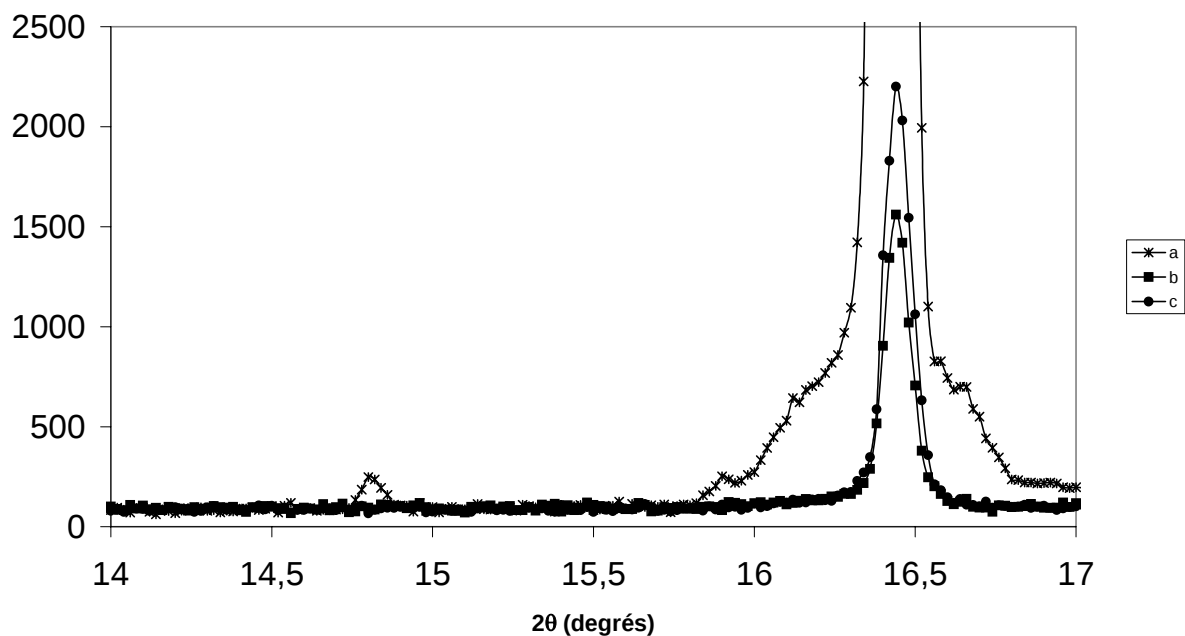


Figure 1.21 : Zone agrandie du diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% exposée 5 jours à l'air (0,5K/min).

- Solution exposée 5 jours à l'air / Descente rapide (20K/min)

La descente rapide en température présente un spectre de diffraction similaire à celui obtenu en descente lente. La figure 1.22 montre la présence de quelques raies significatives de la glace ($> 22^\circ$) et de l'hydrate de soude NaOH, 7 H₂O à $16,45^\circ$. Aucune raie représentative du carbonate de soude Na₂CO₃, 10 H₂O n'a été enregistrée.

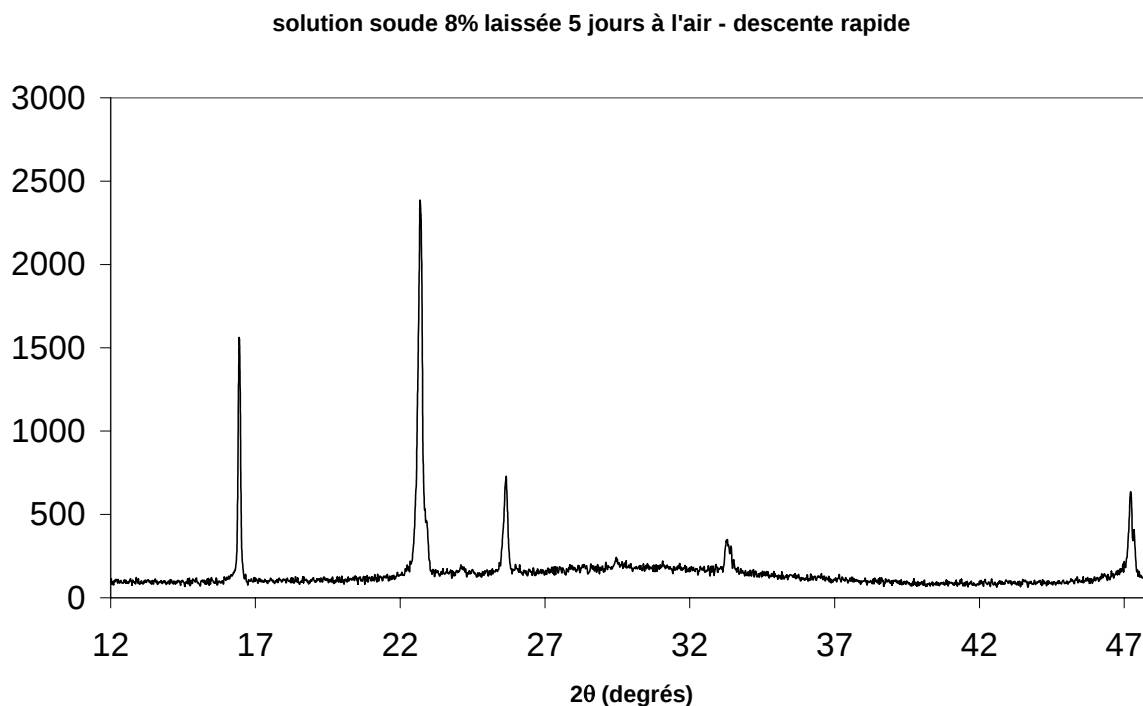


Figure 1.22 : Diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% exposée 5 jours à l'air (20K/min).

- Solution exposée 6 jours à l'air / Descente lente (0,5K/min)

Une carbonatation de la solution est observable à partir de 6 jours.

La figure 1.23, montre les signaux de la glace, ainsi que la présence de deux raies (double pic) avec des angles de diffraction très proches vers $2\theta = 16,5^\circ$. La figure 1.24 montre cette zone de double pic de façon agrandie :

La raie de plus forte intensité à l'angle de diffraction $16,45^\circ$ correspond à l'hydrate de soude NaOH, 7 H₂O ;

L'autre raie, de plus faible intensité à l'angle de diffraction $16,65^\circ$ correspond au carbonate de soude Na₂CO₃, 10 H₂O de paramètres $a=12,83 \text{ \AA}$, $b=9,026 \text{ \AA}$, $c=13,44 \text{ \AA}$ et $\beta=123$ degrés.

Deux acquisitions successives ont été effectuées (a et b, figure 1.24) montrant l'évolution des raies au cours du temps.

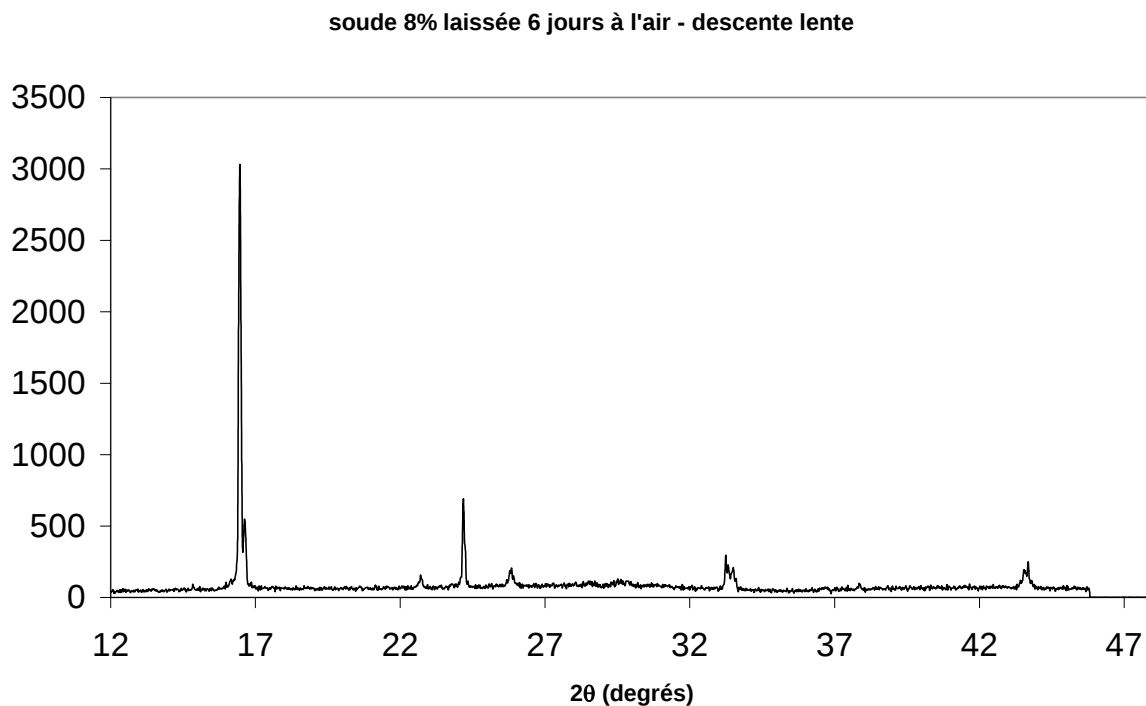


Figure 1.23 : Diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% exposée 6 jours à l'air (0,5K/min).

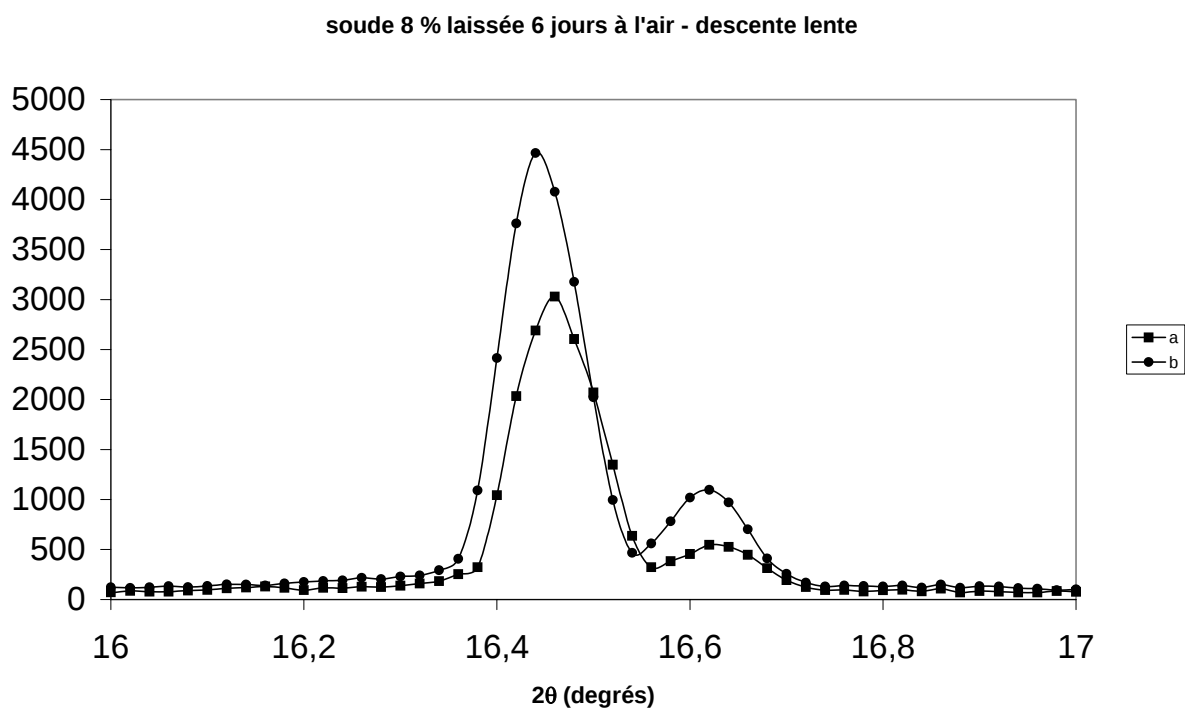


Figure 1.24 : Zone agrandie du diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% exposée 6 jours à l'air (0,5K/min).

- Solution exposée 6 jours à l'air / Descente rapide (20K/min)

Une expérience sur une autre solution exposée 6 jours à l'air est réalisée en effectuant une descente rapide en température (20K/min). On observe sur les figures suivantes 1.25 et 1.26 des résultats sensiblement différents.

La figure 1.25 présente des raies intenses pour la glace à des angles de diffraction supérieurs à $2\theta = 22^\circ$, comme pour les essais précédents. Il y a à nouveau un double pic vers $2\theta = 16,5^\circ$.

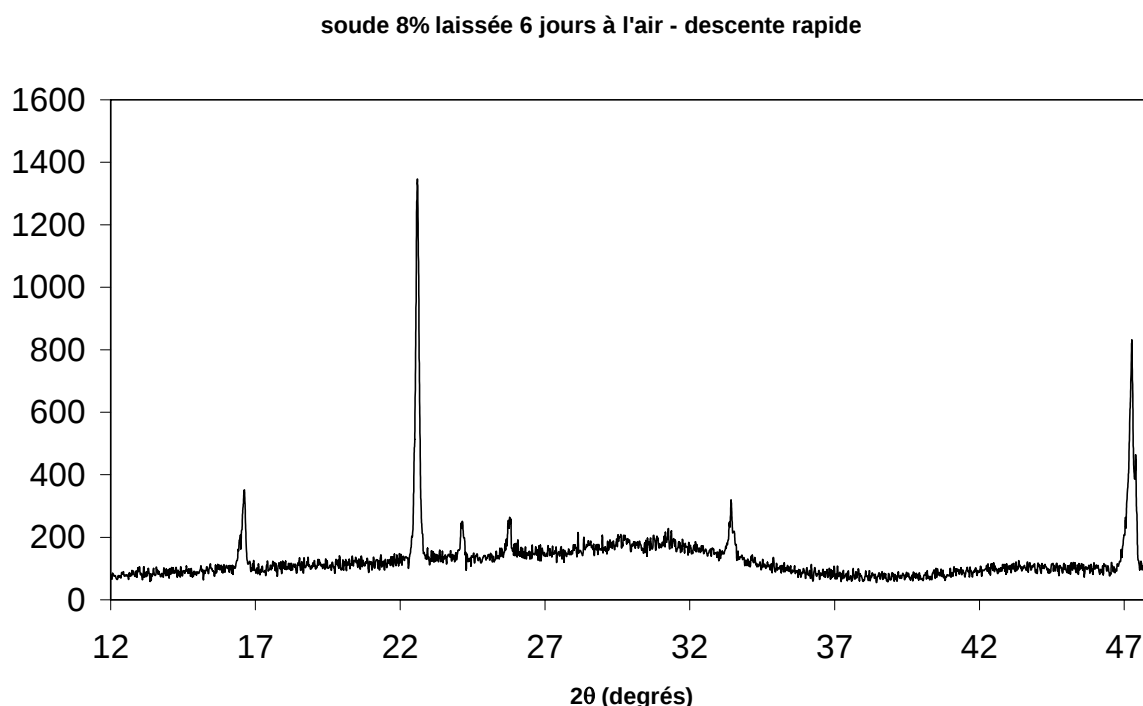


Figure 1.25 : Diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% exposée 6 jours à l'air (20K/min).

La figure 1.26 montre une zone agrandie de la région du double pic. Les deux acquisitions a et b effectuées montrent une augmentation au cours du temps de la raie du carbonate de soude $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ à $2\theta = 16,65^\circ$ beaucoup plus importante que celle de l'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ à $2\theta = 16,45^\circ$, celle-ci étant presque inexistante dans ce cas. Il semble donc que la formation d'un cristal de carbonate à $10 \text{H}_2\text{O}$ est liée de façon préférentielle à une vitesse de descente en température élevée.

Une carbonatation de la solution aqueuse de soude par le CO_2 de l'air semble donc apparaître après un séjour prolongé de 6 jours à l'air. De plus, il est possible que la formation du complexe cristallin carbonaté soit favorisée par une descente rapide en température (20K/min).

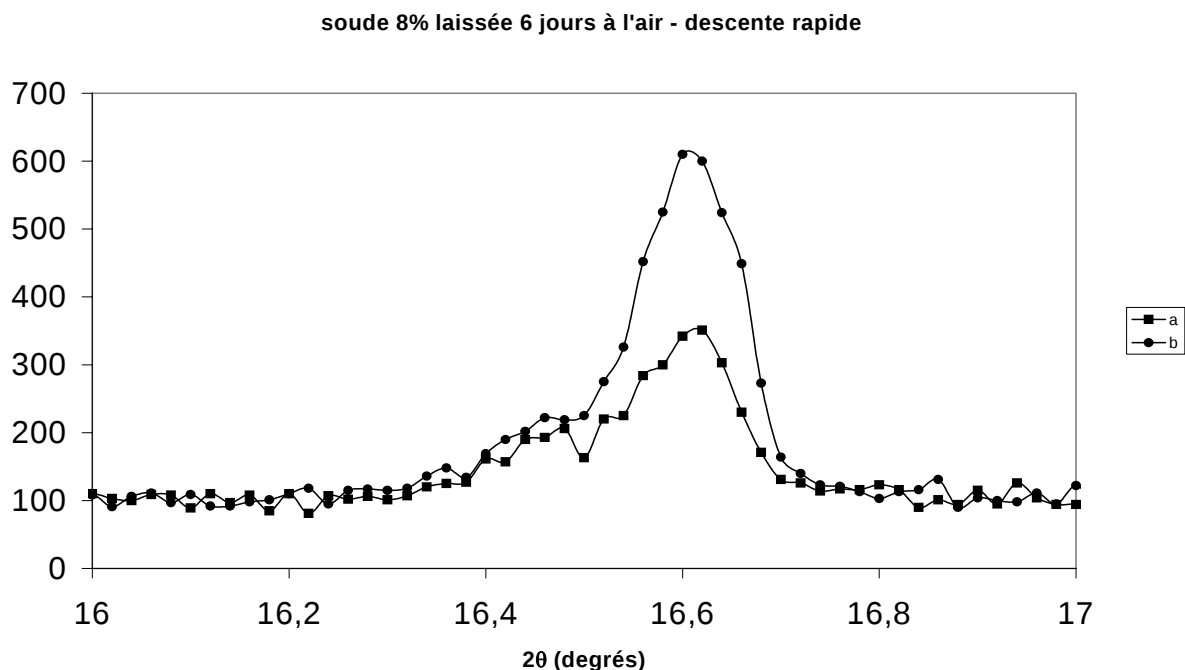


Figure 1.26 : Zone agrandie du diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% exposée 6 jours à l'air (20K/min).

1.4.1.2 Solution soude / eau 8% conservée dans un flacon fermé

Le diffractogramme d'une solution soude / eau 8% (0,5K/min) conservée à l'abri de l'air pendant 8 jours a une allure totalement différente du spectre enregistré pour une solution laissée à l'air pendant cette même durée, en ce qui concerne la région inférieure à 20° . C'est ce que montre la figure 1.27.

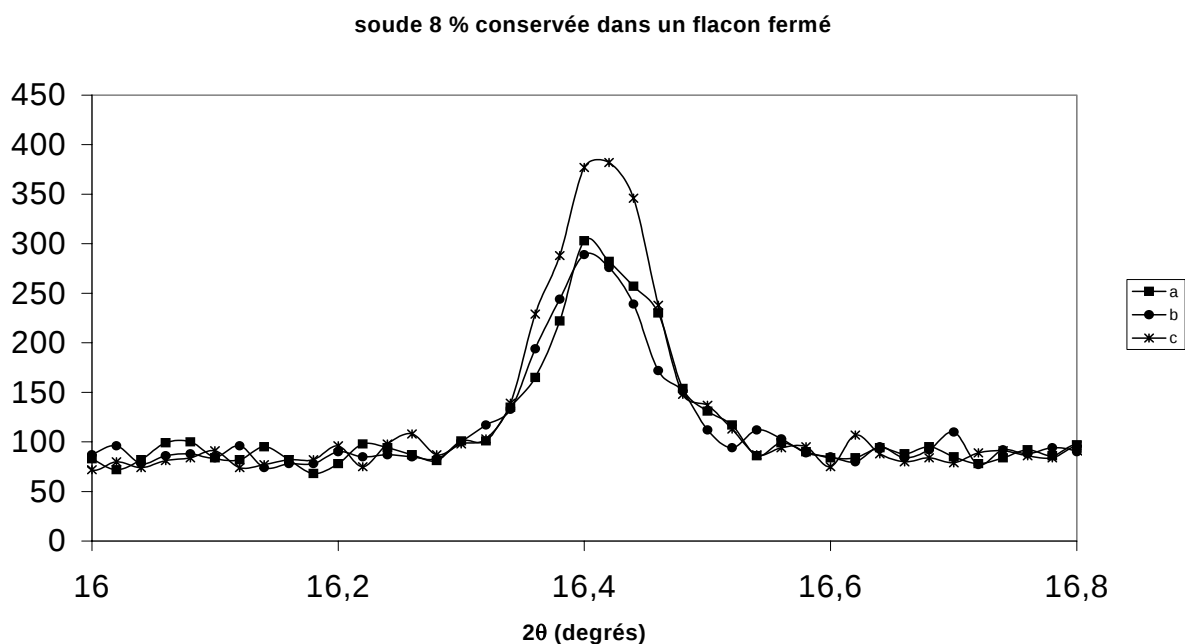


Figure 1.27 : Zone agrandie du diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% conservée à l'abri de l'air (0,5K/min).

L'agrandissement de la région de diffraction inférieure à $2\theta = 20^\circ$, illustré sur la figure 1.27, montre une raie à $16,4^\circ$ caractéristique de la présence de l'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Comme le montre les trois acquisitions successives sur l'agrandissement de la figure 1.27, l'hydrate de soude est seul représenté sur le spectre. Il n'y a pas de carbonate formé. Ce résultat est logique puisque les solutions ont été conservées à l'abri de l'air. De plus, on vérifie encore ici qu'elles sont exemptes de CO_2 dissous initialement dans l'eau.

1.4.1.3 Solution soude / eau 8% enrichie en carbonate de sodium

Une solution aqueuse de soude 8% conservée dans un flacon fermé à l'abri de l'air pendant 8 jours puis enrichie avec quelques milligrammes de carbonate de sodium Na_2CO_3 en poudre est soumise à une diffraction de rayons X.

Le spectre sur la figure 1.28 présente une raie à $16,65^\circ$, significative d'un cristal de carbonate décahydraté, comme dans le cas des solutions exposées à l'air pendant une durée supérieure à 6 jours. Il n'y a plus de signal correspondant à l'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

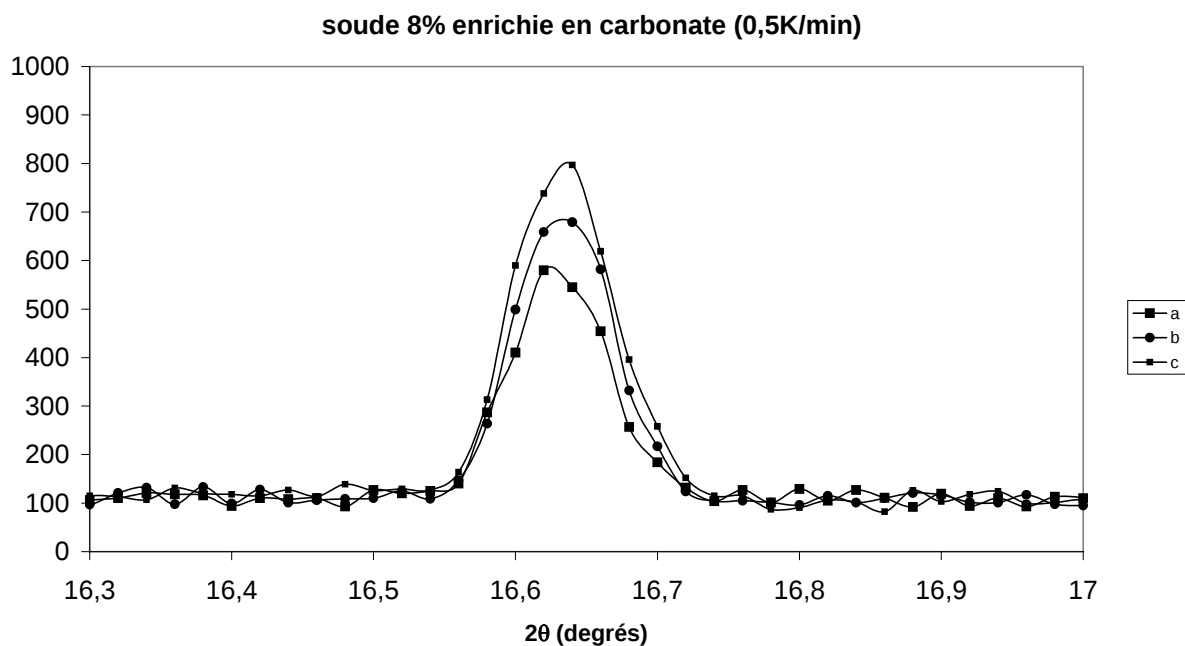


Figure 1.28 : Zone agrandie du diffractogramme d'une solution de soude / eau 8% enrichie en carbonate de sodium(0,5K/min).

- Enseignements

Le tableau suivant (tableau 1.10) récapitule l'ensemble des valeurs angulaires de diffraction pour tous les échantillons cités dans cette partie consacrée à l'étude de la carbonatation.

Echantillon	2θ	Espèce cristalline
Flacon fermé pendant 8 jours (0,5K/min)	16,4	Hydrate
Flacon fermé pendant 8 jours + 1 peu Na_2CO_3 (0,5K/min)	16,65	Carbonate
Flacon a l'air 2 jours (0,5K/min)	16,42	Hydrate
Flacon a l'air 5 jours (0,5K/min)	16,45	Hydrate
Flacon a l'air 5 jours (20K/min)	16,45	Hydrate
Flacon a l'air 6 jours (0,5K/min)	16,45/16,65	Hydrate + Carbonate
Flacon a l'air 6 jours (20K/min)	16,45/16,65	Hydrate + Carbonate

Tableau 1.10 : angles de diffraction 2θ pour l'ensemble des échantillons de soude 8% dans l'eau.

Plusieurs constatations peuvent être évoquées à partir de ces valeurs :

Pour une solution de soude 8% laissée à l'air mais non enrichie préalablement en carbonate de sodium, on observe la présence d'un carbonate décahydraté cristallin $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ à partir de 6 jours. Dans les deux cas, il y a présence de carbonate $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ et d'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. La formation de l'espèce cristalline $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ est favorisée lors d'une vitesse de refroidissement rapide;

Pour un flacon fermé pendant 8 jours, il n'y a pas de carbonate de soude cristallin $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ visible (uniquement présence d'hydrate de soude cristallin $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) ;

Pour un flacon enrichi en carbonate de sodium Na_2CO_3 , on observe la présence exclusive de carbonate décahydraté cristallin $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

En conclusion, nous avons pu vérifier par rayons X que les solutions fraîches préparées pour la DSC ne sont pas carbonatées, puisqu'il n'y a pas de pic correspondant au carbonate de soude $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ pour les solutions fraîches de soude. Ainsi, nos calculs basés sur les résultats de DSC ne sont pas erronés pour établir un modèle quantitatif des solutions soude / eau aux diverses concentrations en soude. Rappelons ici que ces calculs ne tiennent compte que de l'hydrate de soude et de la glace.

On a pu montrer que la carbonatation à l'air des solutions aqueuses de soude est un phénomène lent. Nous avons pu constater que des solutions exposées à l'air jusqu'à 6 jours ne présentent pas de carbonatation. La carbonatation apparaît au bout de 6 jours. De plus, il semble qu'un refroidissement rapide des solutions (20K/min) soit favorable à la formation de ce cristal $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, au moins pour les solutions laissées à l'air (en contact avec le CO_2 de l'atmosphère). C'est pour cela que les spectres de diffraction après 6 jours à vitesse rapide

et vitesse lente présentent des différences d'intensités. En revanche, pour des solutions enrichies en carbonate avant descente en température, la vitesse de descente n'est plus un facteur important, puisque les intensités relevées sont celles du carbonate cristallin, ceci pour les valeurs de 0,5K/min et 20K/min.

Enfin, pour des solutions conservées pendant 8 jours en flacon fermé, on observe uniquement la présence d'hydrate de soude $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Ceci confirme bien que la carbonatation des flacons laissés à l'air pendant une durée équivalente (environ 6 jours) a lieu par fixation du CO_2 de l'air par la soude, et qu'il n'y a pas initialement de dioxyde de carbone dissous dans les solutions.

Deux facteurs semblent donc favorables à la formation de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ cristallin :

- une vitesse de refroidissement rapide (de l'ordre de 20 K/min) ;
- enrichissement progressif de la solution par le CO_2 de l'air (phénomène lent) ou de la poudre de carbonate de soude.

1.4.2 Etude de la carbonatation par dosage potentiométrique

Une étude parallèle pour évaluer la carbonatation par l'air d'une solution de soude ultra pure (moins de 0,07% de carbonate initial) à 2,75N (11% en poids) dans l'eau a été faite par potentiométrie, au laboratoire du LEDDS de l'université de Grenoble.

L'expérience est réalisée de la manière suivante :

On dose un acide fort par une base forte, en l'occurrence ici la soude NaOH concentrée à 2,75N, par l'acide perchlorique HClO_4 . Un sel de fond (NaClO_4) est ajouté de manière à maintenir la force ionique constante au cours du dosage potentiométrique. Le dosage est effectué à 25°C.

La méthode de Grans consiste à tracer Φ en fonction du volume de NaOH ajouté pour titrer l'acide perchlorique HClO_4 0,999N. Sur la figure 1.29, le Φ est défini comme :

- à gauche : domaine acide, $\phi = (V_{\text{soude}} + V_{\text{acide}}) \times 10^{-\text{pH}_{\text{lu}}}$
- à droite : domaine basique, $\phi = (V_{\text{soude}} + V_{\text{acide}}) \times 10^{-\text{pH}_{\text{lu}}}$

avec V_1 l'intersection entre la courbe de gauche et l'axe des abscisses, V_2 est l'intersection entre la courbe de droite et l'axe des abscisses. Le pourcentage de carbonate est défini de la manière suivante :

$$\% \text{carbonate} = \frac{(V_2 - V_1) \times 100}{2 \times V_2}$$

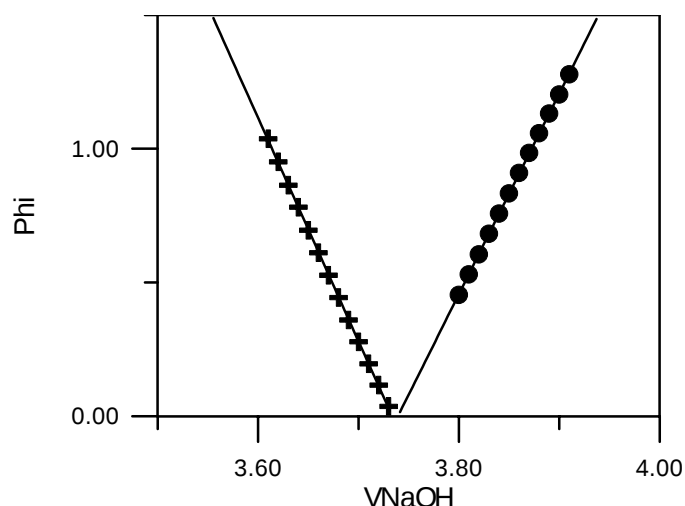


Figure 1.29 : Graphique de Grans de la soude 11% (p/p) dans l'eau.

Après 5 jours à l'air, le taux de carbonate est estimé à 1,1% en poids par rapport à la soude. Cette valeur reste très faible, confirmant que la carbonatation à l'air est lente. On rappelle que les essais de rayons X ne mettent pas en évidence une carbonatation à l'air avant 6 jours.

1.4.3 Conclusion sur le phénomène de carbonatation

Nous avons pu montrer par rayons X et par dosage potentiométrique que la carbonatation à l'air est un phénomène lent. D'autre part, nos solutions fraîches de soude aqueuses ne présentent pas de carbonatation significative. Il était important de vérifier ceci pour confirmer nos résultats et calculs issus de la DSC.

1.5 Etude morphologique du mélange soude / eau par microscopie à froid

1.5.1 Partie expérimentale

Nous avons entrepris une étude originale par microscopie optique d'une solution aqueuse de soude concentrée à 8%. La particularité de notre étude est qu'elle a été réalisée en chambre froide à la température de -18°C , à l'institut de Glaciologie de Grenoble.

- Préparation des échantillons

L'échantillon de solution soude / eau 8% est préalablement congelé à la température de -40°C , puis on découpe des cubes de 1 cm de côté. On colle cet échantillon sur une lame de verre à l'aide d'un joint de glace. Une découpe au microtome permet d'obtenir un échantillon très fin avec une surface uniforme de 2 mm environ. Il est prêt pour l'observation. Cette découpe est effectuée directement en chambre froide à -18°C .

- Observation

Elle est effectuée en chambre froide à -18°C sous loupe binoculaire. On observe en transmission entre analyseur et polariseur croisés.

1.5.2 Résultats et interprétation

Les clichés suivants (figures 1.30 et 1.31) ont été réalisés :

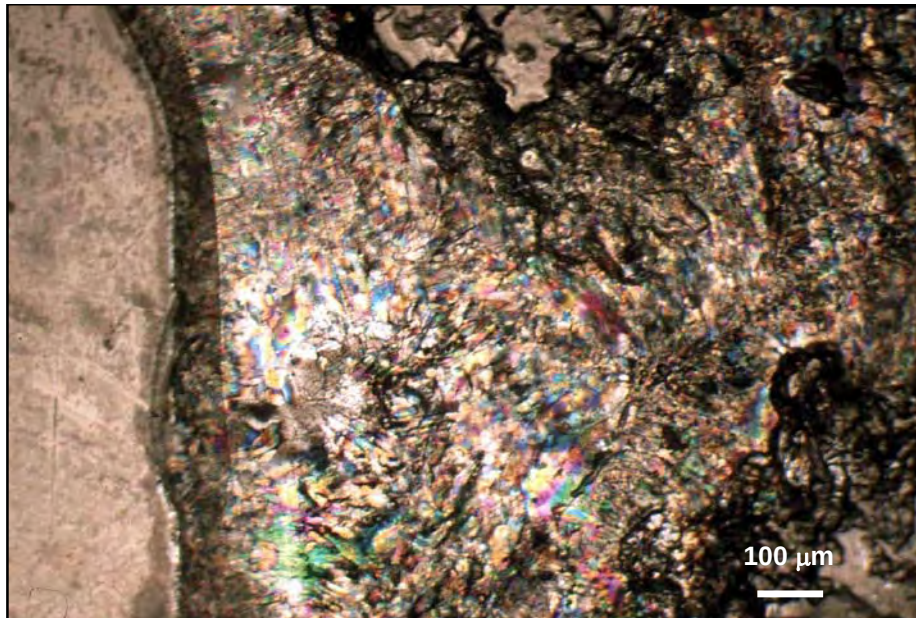


Figure 1.30 : Observation en transmission d'une solution soude/eau à 8% pour -18°C entre analyseur et polariseur croisés.

Sur la figure 1.30, et plus particulièrement sur la photographie de la figure 1.31, on distingue nettement des zones bleues caractéristiques de cristaux de glace hexagonale de type I_h . A cette température et à une pression de 1 bar, c'est un résultat logique, comme l'atteste le diagramme de phases pression / température de la glace sur la figure 1.32. Les zones jaunes sont vraisemblablement de la glace en fusion. On observe aussi quelques bulles noires qui

sont peut être des inclusions d'air dans le mélange. Il nous a été impossible de déterminer la taille des cristaux de la glace au cours de ces clichés car à cause de l'échauffement provoqué par la lumière en transmission, l'échantillon avait tendance à se liquéfier progressivement, et les cristaux de glace (zones bleues) disparaissaient. A cette température, les hydrates de soude sont fondus et ne sont pas visibles.

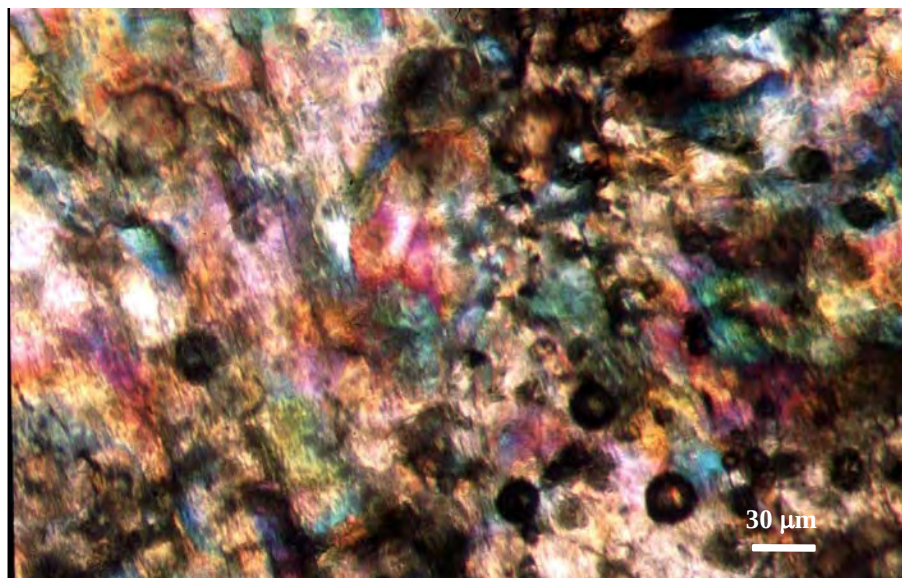


Figure 1.31 : Observation en transmission d'une solution soude / eau à 8% à -18°C entre analyseur et polariseur croisés.

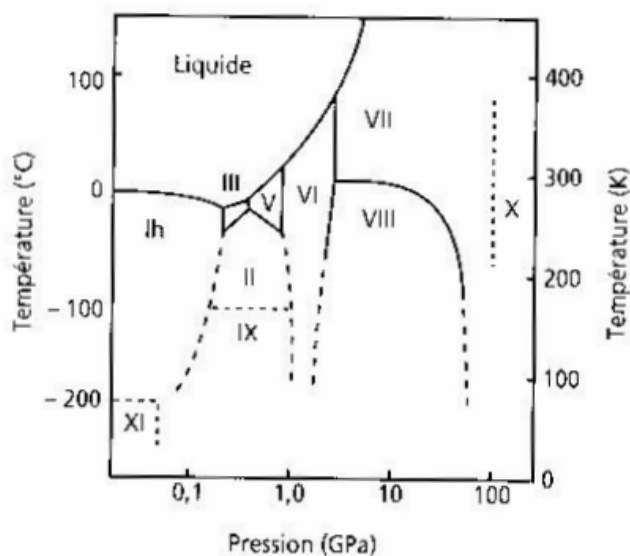


Figure 1.32 : Diagramme de phases pression / température de la glace [LOB1998].

Ces clichés illustrent bien l'identification du type de glace précédemment faite par rayons X. De plus, nous avons été sensibilisé par la surfusion de la glace provoquée par la soude en solution. La stabilité des cristaux de glace est ainsi rendue relativement mauvaise et le réchauffement provoqué par la lumière empire cet état.

1.6 Rhéologie des solutions de soude dans l'eau

1.6.1 Partie expérimentale

La viscosité des solutions aqueuses de soude dans la gamme de concentration [0%-10%] a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre capillaire du type UBBELOHDE pour les températures de 15°C et 25°C. Les solutions de soude sont préparées fraîchement avant les mesures de viscosité.

1.6.2 Résultats et interprétation

Les valeurs de viscosités relatives des solutions soude / eau sont consignées dans le tableau 1.11.

Concentration en soude, %	Viscosité relative, 15°C	Viscosité relative, 25°C
10	1,62	1,59
8	1,44	1,42
6,2	1,31	1,29
4	1,19	1,16
2	1,06	1,06
1,5	1,04	1,045
1	1,025	1,023

Tableau 1.11 : Valeurs de viscosité relative de la soude / eau en fonction de la concentration en soude.

Sur la figure 1.33, la viscosité relative de solutions de soude / eau par rapport à l'eau est exprimée en fonction de la concentration en soude. Les points noirs représentent les viscosités relatives à 15°C, alors que les points blancs sont les viscosités relatives à 25°C.

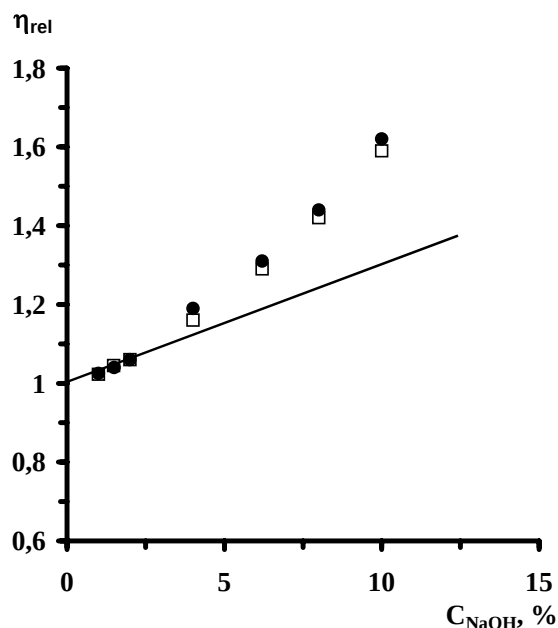


Figure 1.33 : Viscosité relative de la soude / eau en fonction de la concentration en soude.

On constate que la viscosité relative suit une loi puissance. En effet, pour des concentrations en soude supérieures à 2,5% en poids, les valeurs de viscosité relative n'augmentent plus de façon linéaire. On peut interpréter ce phénomène de la manière suivante : les solutions de soude dans l'eau se comportent comme des suspensions de sphères constituées par les hydrates de soude au sein d'une matrice d'eau. Ce résultat est en concordance avec ceux obtenus en DSC et en diffraction de rayons X. Dans ce cas, l'augmentation de la quantité d'eau qui ne cristallise pas conjointement à la diminution de la concentration en soude NaOH, phénomène observé en DSC, suggère l'existence d'un modèle plus complexe qu'un simple hydrate de soude dans l'eau.

1.7 Proposition d'un modèle structural pour les solutions soude / eau

L'ensemble des approches scientifiques abordées dans ce chapitre nous a permis d'établir un modèle structural des solutions aqueuses de soude dans la gamme de concentration [0%-20%]. La calorimétrie, les rayons X, la rhéologie ainsi que la microscopie optique apportent des résultats complémentaires et concordants à cet effet.

Ce modèle structural définit de manière à la fois qualitative et quantitative les espèces (ou phases) en présence, cristallines ou non selon la température et la concentration en soude. Pour le domaine de concentration [0%-20%], on a pu identifier trois phases :

- L'eau libre, capable de former de la glace hexagonale I_h quand elle cristallise ;
- Un composé eutectique cristallin à -35°C , formé de l'hydrate de soude $\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}$ (maille monoclinique) + $2\text{H}_2\text{O}$ cristallisée de façon intercalée, résultant de la cristallisation de la soude et de la cage de solvation primaire de celle-ci ;
- La troisième phase est constituée par de l'eau interstitielle piégée entre les deux phases précédentes, incapable de cristalliser même à très basse température, car elle ne peut pas s'organiser.

La figure 1.34 illustre de manière schématique ce modèle structural des solutions soude / eau.

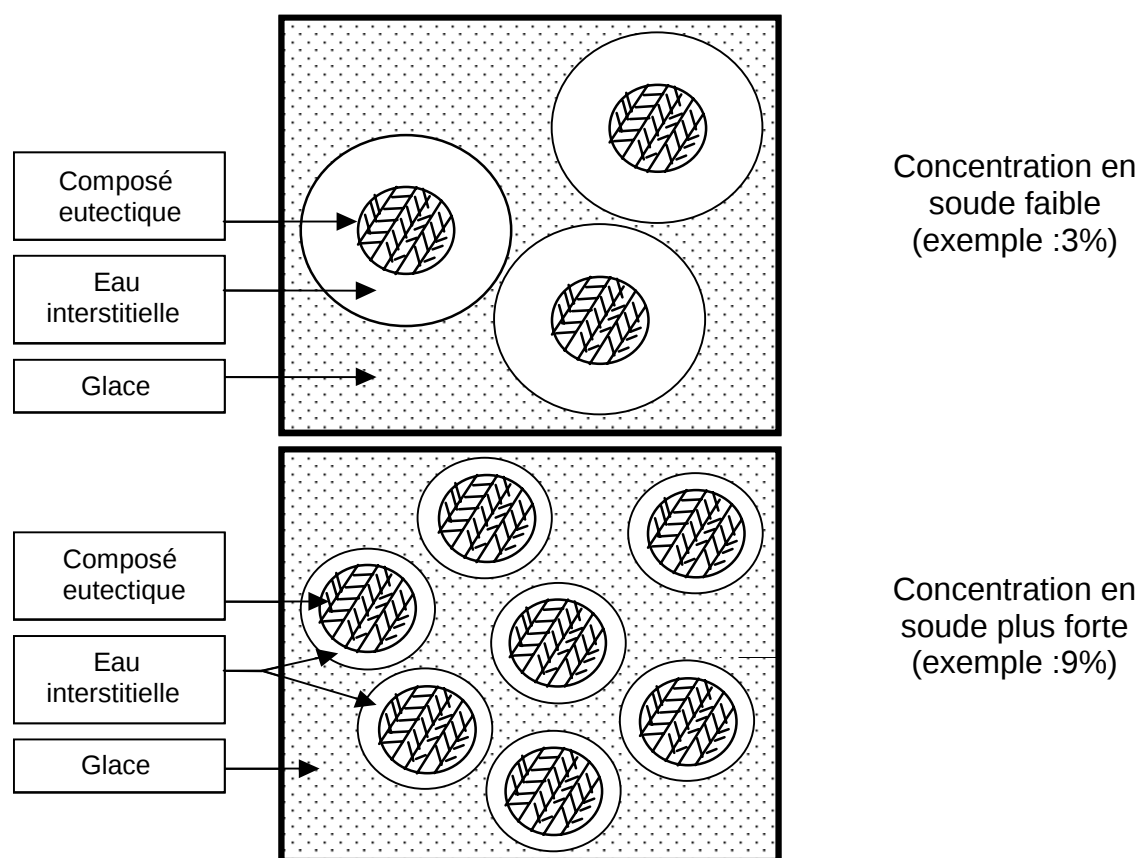


Figure 1.34 : Représentation schématique de la solution soude / eau en fonction de la concentration en soude à la température de -60°C .

A très basse température, de l'ordre de -60°C par exemple, on imagine donc que deux phases solides cristallines coexistent, séparées l'une de l'autre par une phase liquide dont la proportion varie en fonction de la concentration en soude. Plus la concentration en soude augmente, plus la quantité d'eau interstitielle diminue.

Pour une concentration de 20% en soude dans l'eau, il n'y a plus de glace libre ni d'eau interstitielle, mais uniquement un complexe eutectique formé de fins cristaux d'hydrates de soude et de glace, comme en témoigne le thermogramme de fusion correspondant obtenu en DSC (un seul pic de fusion à -35°C). Ce composé a été estimé par calcul à partir des quantités molaires comme étant l'hydrate $[\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O} ; 2\text{H}_2\text{O}]$. La diffraction de rayons X confirme l'existence d'un hydrate cristallin $\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}$. Un modèle cohérent de ces solutions aqueuses de soude pour les faibles concentrations a donc été proposé.

Nous avons montré qu'à très basse température, de l'ordre de -60°C , une certaine quantité d'eau correspondant vraisemblablement à la cage de solvation secondaire des hydrates (cage II) reste à l'état liquide, piégée entre la glace et l'hydrate de soude. La cage de solvation primaire de l'hydrate (cage I) est la seule à cristalliser. Ceci signifie que seule la cage de solvation primaire possède un arrangement moléculaire autour de la soude qui lui permet de cristalliser tandis que la cage de solvation secondaire n'est pas bien structurée puisqu'elle fait l'interface entre deux types d'organisations différents.

L'ensemble des deux cages de solvation (primaire et secondaire) sont responsables de la taille, ou plutôt du diamètre des hydrates de soude en solution. On a pu montrer que le diamètre des hydrates de soude en solution diminue quand la concentration en soude augmente (voir tableau 1.6). C'est d'une importance capitale en ce qui concerne l'action des solutions de soude sur la cellulose. On imagine qu'une taille idéale de l'hydrate existe pour pénétrer à l'intérieur du réseau cristallin de la cellulose et y développer son action. Dans le chapitre 2, l'action de solutions de soude à des concentrations variables sur la cellulose sera étudiée.

Références

Les références sont classées dans l'ordre alphabétique des noms de leurs auteurs.

[ANT1926]	ANTROPOFF, A. ; SOMMER, R. <i>Z.Phys.Chem.</i> , 123 , p.164 (1926).
[BAR1954]	BARTUNEK, R. <i>Papier</i> , 7 , p.254 (1954).
[BER1933]	BERNAL, J.D. ; FOWLER R.H. <i>J.Chem.Phys.</i> , 1 , p.515 (1933).
[BER1953]	BERNAL, J.D. <i>Journal de Chimie physique</i> , 50 , pp.37-49 (1953).
[BOC1949]	BOCKRIS, J. <i>Quarterly reviews, Chemical Society</i> , 3 , pp.173-180 (1949).
[BUS1955]	BUSING, W.R. <i>J.Chem.Phys.</i> , 23 , p.933 (1955).
[COH1960]	COHEN ADAD, R. ; TRANQUARD A. ; PERONNE, R. ; NEGRI P. ; ROLLET, A.P. <i>Comptes Rendus de l'académie des Sciences</i> , 251 , pp.2035-2037 (1960).
[ERN1946]	ERNST, T. <i>Nachr.Akad.Wiss.Göttingen, Math-Physik.</i> , p.76 (1946).
[HEM1954]	HEMILY, P.W. <i>Mem.Services.Chim.Etat Paris</i> , 38 , pp.7-58 (1954).
[HIN1967]	HINTON, J.F. ; AMIS, E.S. <i>Chem.Rev.</i> , 67 , p.367 (1967).
[KON2001]	KONINGSVELD, R. ; STOCKMAYER, W.H. ; NIES, E. <i>Polymer phase diagrams</i> . Oxford University Press, New York (2001).
[KUN1985]	KUNZE, J. ; EBERT, A. ; LANG, H. ; PHILIPP, B. <i>Z.Phys.Chemie</i> , 266 , pp.49-58 (1985).
[LOB1998]	LOBBAN, C. ; FINNEY, J.L. ; KUHS, W.F. <i>Nature</i> , 391 , p.268 (1998).
[MOO1994]	MOOTZ, D. ; RUETTER, H. ; WISKEMANN, R. <i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i> , 620 , p.1509 (1994).

[NAV1980]	NAVARD, P. ; MONASSE, B. <i>Rapport interne sur la DSC</i> . Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis (1980).
[PAP1999]	PAPON P. ; LEBLOND, J. ; MEIJER, P. <i>Physique des transitions de phases. Concepts et applications</i> . Editions Dunod, Paris, p.10 (1999).
[PAS1947]	PASSYNSKY, A. <i>Acta Physicochem. USSR</i> , 22 , pp.137 (1947).
[PIC1893]	PICKERING, S.U. <i>J.Chem.Soc.</i> , 63 , pp.890-898 (1893).
[ROL1964]	ROLLET, A.P. ; COHEN ADAD, R. <i>Revue de Chimie minérale</i> , 1 , p.451 (1964).
[SMO1954]	SMOTHERS, W.J. ; KRUH, R.F. ; CARLTON, J.K. ; CHIANG, Y. <i>J.Appl.Chem.</i> , 4 , pp.268-273 (1954).
[SWI1966]	SWIFT, T.J. ; SAYRE, W.G. <i>The Journal of Chemical Physics</i> , 44 , pp.3567-3574 (1966).
[TAG1969]	TAGA, T. <i>Acta Crystallogr.</i> , 25 , p.2656 (1969).
[UBB1950]	UBBELOHDE, A.R. <i>Quarterly reviews, Chemical Society</i> , 4 , pp.356-381 (1950).
[WAD1955]	WADSLEY, A.D. <i>Reviews of pure and applied chemistry</i> , 5 , pp.165-182 (1955).
[WEL1954]	WELLS, A.F. <i>Quarterly reviews, Chemical Society</i> , 8 , pp.380-403 (1954).
[WÜN1958]	WÜNDERLICH, J.A. <i>Thèse de Doctorat</i> (1958). Contribution à l'étude cristallographique des hydrates de la soude (Paris).
[YAM1988]	YAMASHIKI, T. ; KAMIDE, K. ; OKAJIMA, K. ; KOWSAKA, K. ; MATSUI, T. ; FUKASE, H. <i>Polymer Journal</i> , 20 , pp.447-457 (1988).

Chapitre 2

Structure des mélanges et solutions cellulose / soude / eau

Introduction

Le second chapitre traite de la structure des mélanges et solutions cellulose / soude / eau. Le début de ce chapitre est une présentation bibliographique de la structure de la cellulose sous toutes ses formes et de ses diverses transformations au cours d'un traitement par la soude, à savoir le gonflement, la solubilisation, la mercerisation et la dégradation.

L'intérêt de notre travail sur ce thème consiste à déterminer l'organisation des mélanges et solutions de cellulose dans la soude dans des conditions de gonflement et solubilisation diverses. Le domaine de température visité est entre -60°C et $+20^{\circ}\text{C}$, les gammes de concentrations sont [0%-5%] pour la cellulose et [0%-9%] pour la soude. Une étude comparative entre deux types de cellulose d'origine et de degré de polymérisation différents va nous permettre de distinguer mélanges et vraies solutions.

L'utilisation de techniques expérimentales telles que la calorimétrie différentielle à compensation de puissance apporte des informations qui nous permettent d'identifier les états cristallins ou non des différentes espèces en fonction de la concentration et de la température, ou encore de préciser leur structure moléculaire. La morphologie des matériaux bruts et des mélanges est étudiée par microscopie optique (MO) et microscopie à balayage (MEB). Enfin, la rhéoptique permet d'observer l'évolution de la morphologie des mélanges sous cisaillement continu.

Cette étude structurale est essentielle afin d'aborder l'aspect technologique de notre travail traité dans le chapitre 4.

Chapitre 2

Structure des mélanges et solutions cellulose / soude / eau

2.1 Bibliographie

2.1.1 Présentation du matériau : la cellulose

2.1.1.1 Généralités

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux, entrant pour 30 à 50% dans la composition des végétaux. La cellulose est aussi parfois présente dans le squelette de certains animaux. Elle se situe dans la membrane cytoplasmique des cellules végétales et est la substance organique la plus abondante dans la nature. A l'échelle mondiale la production de cellulose est de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{10}$ tonnes par an. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue. La cellulose est utilisée dans de nombreux domaines comme l'industrie textile, le papier, les plastiques ou encore les peintures. Les principales sources de cellulose sont le bois des conifères ou des feuillus, les pailles, les fibres de coton.

2.1.1.2 La structure chimique

La cellulose est un homopolymère linéaire composé d'unités anhydroglucopyranoses (AGU) liées entre elles par des liaisons glycosidiques en β -(1 $\rightarrow$ 4).

La figure 2.1 présente la structure moléculaire de la cellulose.

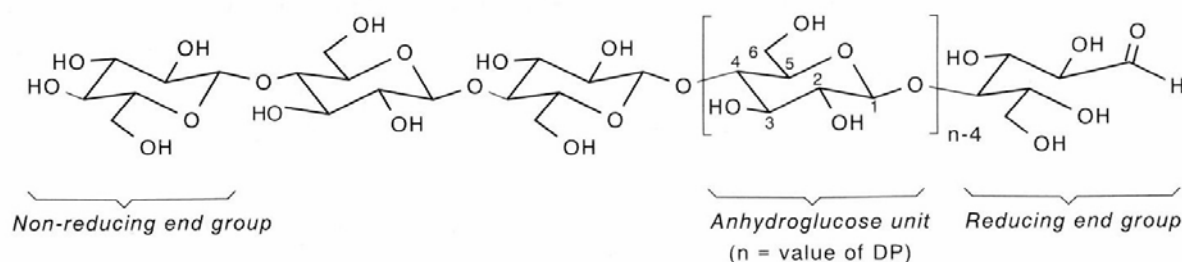


Figure 2.1 : Structure moléculaire de la cellulose.

L'unité de base est le β -(1 $\rightarrow$ 4)-anhydroglucopyranose. Le D- glucose peut être obtenu par hydrolyse acide de la cellulose en milieu aqueux. Chacun des motifs anhydroglucose possède des groupes hydroxyles en position C-2, C-3 et C-6, susceptibles d'être impliqués dans les réactions connues des fonctions alcools primaires et secondaires. Les groupes hydroxyles à chacune des deux extrémités de la chaîne ont un comportement différent, respectivement avec des propriétés réductrices (C-1 ouvert) ou non réductrice (C-4 fermé). Les atomes d'oxygène faisant le pont entre les cycles ou encore à l'intérieur des cycles sont impliqués dans des interactions intra- et intermoléculaires, principalement des liaisons hydrogène. La présence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre O3 — H et O5', ainsi qu'entre O2 — H et O6', est responsable de la rigidité de la chaîne de la cellulose isolée.

La conformation des unités anhydroglucoses est une chaise du type 4C_1 , ce qui signifie que les groupes $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{OH}$ ainsi que la liaison glycosidique sont tous en position équatoriale par rapport au plan moyen du cycle alors que les hydrogènes sont dans une position verticale (axial). La conformation du C6 (groupe CH_2OH) est dite *trans-gauche* (tg) pour la cellulose native de type I, alors que pour la cellulose II, les conformations sont toutes de type *gauche-trans* (gt). [RAY1995].

Les fibres naturelles non traitées présentent un degré de polymérisation (DP ou nombre de motifs anhydroglucose) qui peut atteindre plusieurs milliers d'unités. Le degré de polymérisation de la cellulose varie en fonction de l'origine et du prétraitement de la cellulose étudiée. La fibre de coton native peut atteindre un DP de 12000, tandis que la pulpe de bois a généralement un DP entre 500 et 1200. La cellulose native est toujours polymoléculaire, c'est à dire qu'elle consiste en un mélange de macromolécules avec des longueurs de chaînes très variables, et l'on parle dans ce cas de degré de polymérisation moyen.

2.1.1.3 L'organisation supramoléculaire des chaînes

Les chaînes de cellulose ont une forte tendance à s'agréger entre elles pour former des entités structurales très ordonnées, en raison de la constitution chimique des chaînes et de leur conformation spatiale. La base moléculaire de cette tendance à former des structures ordonnées est un réseau étendu de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires, dont nous avons déjà signalé l'existence dans le paragraphe précédent. Parmi toutes les liaisons hydrogène, c'est celle formée par O6 — H et O3' d'une autre chaîne, qui est considérée comme la plus importante d'un point de vue chimique pour la cellulose native (type I). Les liaisons hydrogène sont le facteur prédominant dans la cohésion interchaînes. Cette cohésion entre chaînes est favorisée par la grande régularité spatiale des sites de formation des liaisons

hydrogène, et par l'implication des trois groupes hydroxyles du motif anhydroglucose dans le réseau de liaisons hydrogène.

La cellulose est un matériau semi-cristallin dans lequel on distingue des zones faiblement organisées (dites amorphes) et des zones très organisées (dites cristallines). Le degré de cristallinité de différents échantillons de cellulose dépend de son origine et du traitement antérieur qu'il a pu subir.

L'arrangement cristallin de base est la microfibrille. Les microfibrilles sont constituées d'un ensemble de chaînes cellulosiques et ont une section comprise entre 2 et 20 nm, elles sont de longueur indéfinie. La biogenèse de la cellulose est le résultat d'une action coordonnée de polymérisation enzymatique, suivie de la cristallisation des microfibrilles. Les chaînes sont associées de façon parallèle.

Les microfibrilles ont des tailles et des formes variées, qui dépendent de leur origine, comme le montre la figure 2.2. Des microfibrilles avec un diamètre de 2 nm se trouvent dans la paroi primaire de certaines plantes, alors que des microfibrilles dix fois plus larges peuvent être trouvées chez dans le squelette de certains animaux marins (tuniciers).

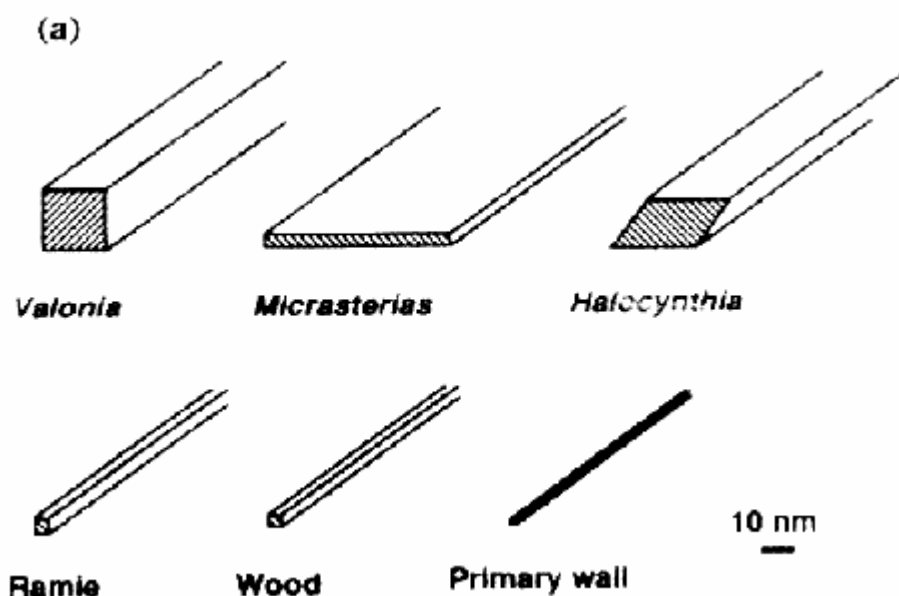


Figure 2.2 : Représentation schématique de la section transversale de microfibrilles de différentes origines [BAY1998].

Ces microfibrilles s'associent pour former des structures ordonnées plus grandes, les fibres. Les fibres sont composées de plusieurs couches de microfibrilles orientées de manière bien définie, parfois en spirale, dépendant de l'origine de la cellulose.

La figure 2.3 montre les différents niveaux de l'organisation supramoléculaire de la cellulose, à partir de la chaîne cellulodique jusqu'au bois en passant par la microfibrille et la fibre.

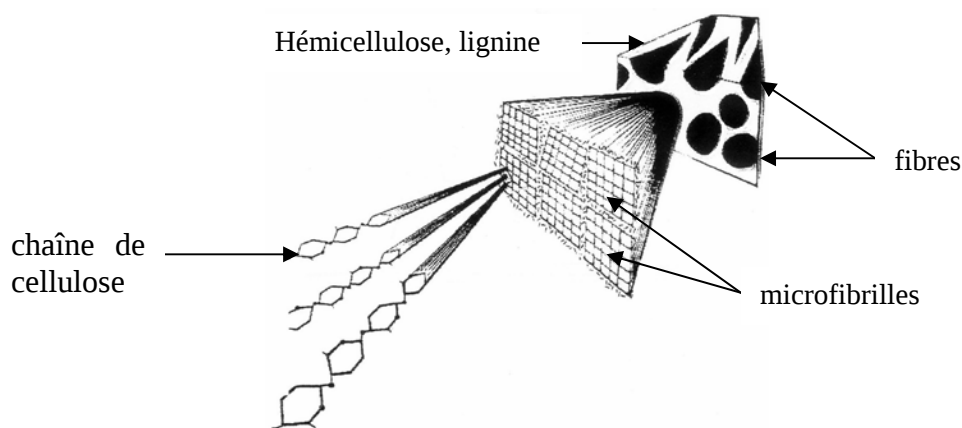


Figure 2.3 : Les différents niveaux de l'organisation supramoléculaire de la cellulose du bois.

2.1.1.4 Les polymorphes de la cellulose

La cellulose existe sous plusieurs formes cristallines, qui diffèrent par leur maille cristalline et vraisemblablement par la polarité des chaînes. Le tableau 2.1 rassemble l'ensemble des paramètres de maille cristalline de chacune des formes de cellulose.

Polymorphe	Axe a (en Å)	Axe b (en Å)	Axe c (en Å)	γ (en degrés)	source
Cellulose I	7,85	8,17	10,34	96,4	[KRA1993]
Cellulose II	9,05	8,00	10,38	116,8	[RAY2001]
Cellulose III ₁	4,48	7,85	10,31	105,1	[WAD2001]
Cellulose IV	7,9	8,11	10,3	90	[KRA1993]

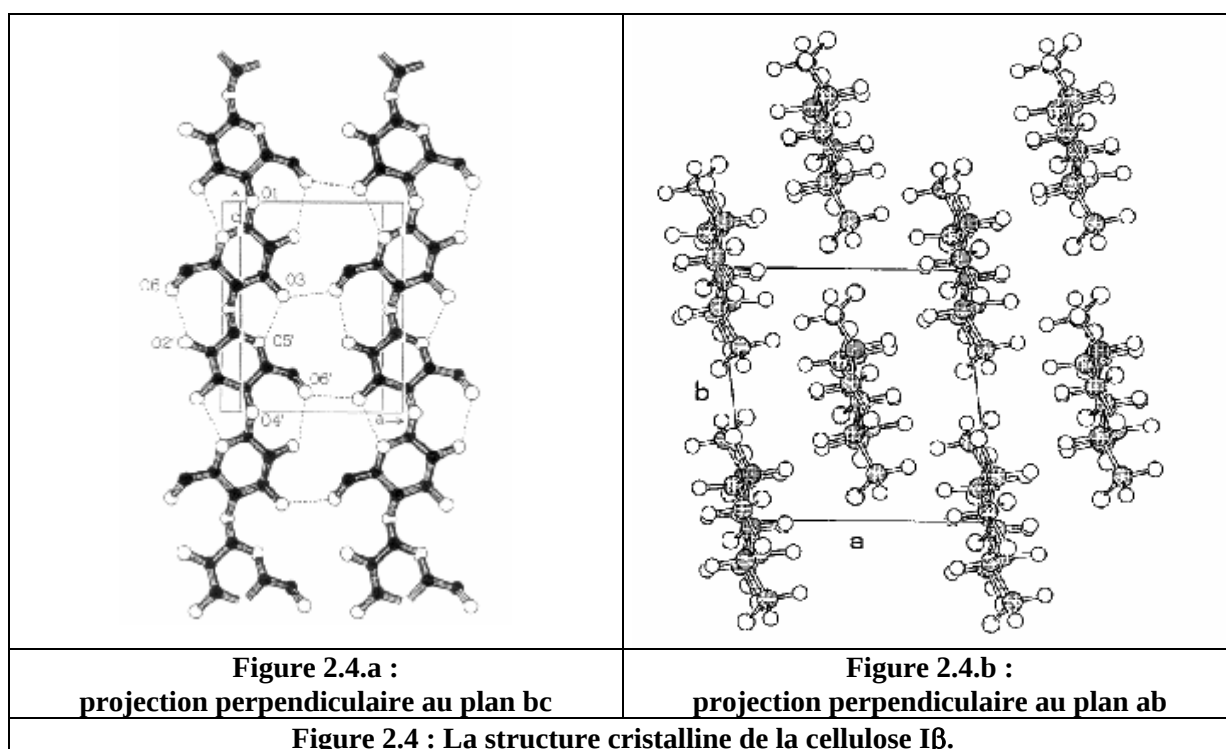
Tableau 2.1 : les paramètres des mailles cristallines des polymorphes de la cellulose.

Les interconversions entre ces différentes formes cristallines sont obtenues par divers traitements : (i) chimiques comme l'ammoniac NH_3 liquide à -30°C par exemple (conversion I $\rightarrow$ III ou II $\rightarrow$ III) ou encore par mercerisation (conversion I $\rightarrow$ II), (ii) thermiques par chauffage dans le glycérol à 206°C (conversion III $\rightarrow$ IV).

- La cellulose native I

Sarko et Muggli [SAR1974], et aussi Gardner et Blackwell [GAR1974] ont montré que les chaînes de la cellulose native de type I sont orientées parallèlement. Plus récemment, VanderHart et Atalla [VAN1984] ont montré que la cellulose native I existe sous deux formes I α et I β . Selon ces auteurs, certaines celluloses contiennent majoritairement le type α ou β de la forme I. La cellulose du bois ou du coton possèdent principalement la forme I β [ATA1999], alors que des organismes primitifs comme les bactéries produisent majoritairement de la cellulose I α . La forme I α est triclinique et contient une seule chaîne selon Sugiyama et ses collaborateurs [SUG1991], alors qu'I β est bien monoclinique et contient deux chaînes. La forme I β semble thermodynamiquement plus stable que la forme I α d'après Yamamoto et Horii [YAM1993].

La figure 2.4 présente selon deux projections différentes les chaînes parallèles typiques de la cellulose I (ici la forme I β avec sa maille monoclinique qui contient deux chaînes [ZUG2001]).



- La cellulose II

Elle peut être obtenue à partir de la cellulose I de deux façons (que nous détaillerons dans une prochaine partie) :

- la mercerisation (traitement alcalin) ;
- la régénération (solubilisation puis recristallisation).

De nombreuses études ont été menées au sujet de la structure cristalline de la cellulose II. Kolpak et Blackwell [KOL1976], ainsi que Stipanovic et Sarko [STI1976] ont proposé deux modèles semblables pour la cellulose II. La maille cristalline est monoclinique, contient deux chaînes antiparallèles, et il existe un réseau complexe de liaisons hydrogène. Une caractéristique non négligeable dans cette structure est la position des groupes hydroxyméthyl (C6). Ceci a entraîné beaucoup de controverses jusqu'à ce jour. Selon Kolpak et Blackwell, les groupes $-\text{CH}_2\text{OH}$ des chaînes « up » aux coins de la maille cristalline sont orientés *gt*, alors que les chaînes « down » au centre de la maille sont orientées *tg* [KOL1978]. Ceci s'avère faux aujourd'hui. L'argument le plus fort contre l'existence de deux types de conformation (*tg/gt*) pour les hydroxyméthyl est le suivant : par RMN ^{13}C du solide, la résonance du carbone 6 de la cellulose II ne donne qu'une seule raie à 64 ppm [ISO1989], alors qu'on devrait avoir un doublet (64 ppm, 66 ppm) si les conformations *tg* et *gt* étaient toutes les deux présentes dans la structure cristalline.

Raymond et ses collaborateurs [RAY1995] ont montré plus récemment que tous les groupes hydroxyméthyl de la cellulose II sont orientés *gt*. Cet auteur a notamment pu montrer que la chaîne à l'intérieur de la maille cristalline est décalée par rapport aux chaînes des coins de la maille d'une longueur d'un demi résidu glycosidique (figure 2.5). Les liaisons hydrogène sont symbolisées par les pointillés.

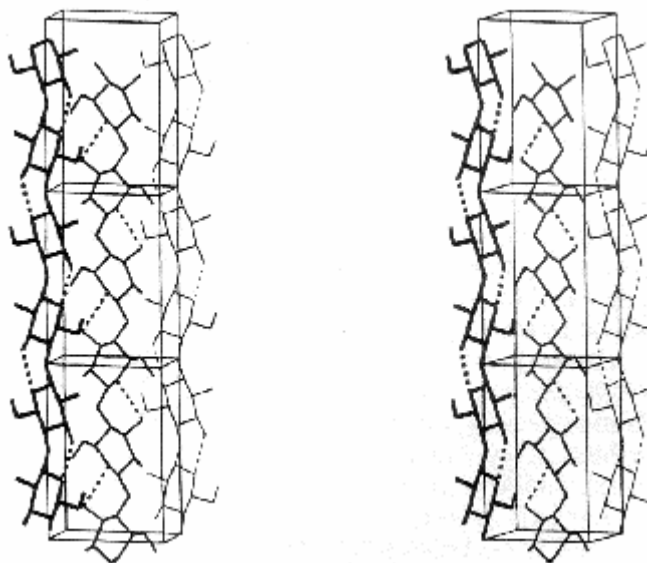


Figure 2.5 : la structure cristalline de la cellulose II [RAY1995]

- *La cellulose III*

Les deux structures cristallines III_1 et III_2 peuvent être obtenues par le même traitement à l'ammoniac liquide [ZUG2001]. Chacune de ces deux cellulose III est obtenue à partir de matériaux différents, la cellulose native (ramie, coton) pour la forme III_1 , et la cellulose mercerisée pour la forme III_2 . La cellulose III_1 peut être convertie par un chauffage léger en cellulose I aux chaînes parallèles, alors que la cellulose III_2 permet d'obtenir par le même traitement la cellulose II antiparallèle. Wada et ses collaborateurs [WAD2001] ont montré que la cellulose III_1 possède une seule chaîne par motif cristallin, contrairement à ce que proposaient précédemment Sarko et son équipe [SAR1976]. La figure 2.6 illustre de façon schématique les deux propositions de ces différentes équipes. En gras, le modèle proposé par Wada et ses collaborateurs [WAD2001] montre une maille monoclinique, plus petite que le motif cristallin proposé par Sarko [SAR1976], contenant deux chaînes et représenté en trait non gras. Une seule chaîne de cellulose est comprise dans le motif cristallin de Wada. De plus, Wada et ses collaborateurs [WAD2001] ont montré que les groupes hydroxyméthyl ont une conformation *gt*.

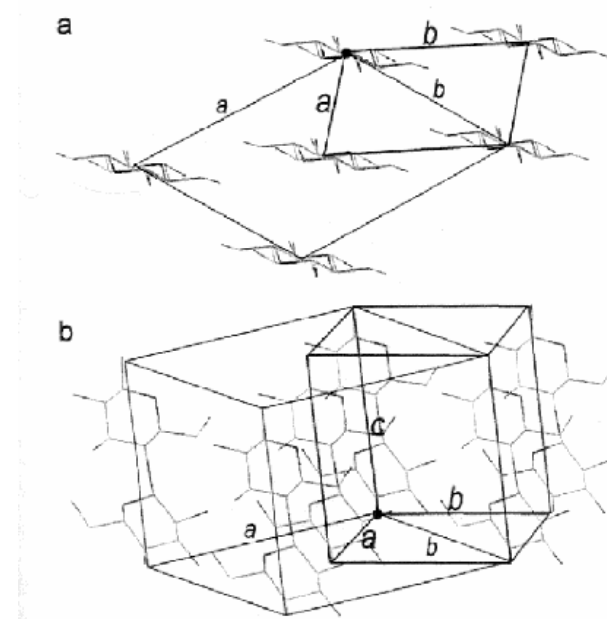


Figure 2.6 : Représentation schématique de la cellulose III₁. (a) projection perpendiculaire à l'axe de la chaîne de cellulose, (b) représentation tridimensionnelle.

- La cellulose IV

Elle est obtenue par chauffage de la cellulose III. Elle est thermodynamiquement plus stable que celle-ci. Gardiner et Sarko [GAR1985] ont montré que la cellulose IV possède un système cristallin orthogonal.

2.1.2 Le comportement de la cellulose dans la soude

L'action de la soude sur la cellulose produit des phénomènes plus ou moins interdépendants de quatre natures différentes :

- Le gonflement ;
- La solubilisation ;
- La mercerisation ;
- La dégradation.

Ces phénomènes dépendent de la concentration en soude et de la température. Nous allons expliquer pourquoi dans le prochain paragraphe.

2.1.2.1 Le gonflement et la solubilisation

La dissolution ou au moins le gonflement de la cellulose est une étape indispensable pour fonctionnaliser la cellulose de manière conséquente. En effet, sans gonflement préalable, seule une réaction de surface au niveau de la fibre (ou de la microfibrille) est possible.

Après un gonflement limité, la structure d'ensemble de la cellulose en tant que fibre est conservée en dépit d'une augmentation du volume de l'échantillon due à l'absorption de

soude par la cellulose et des changements significatifs des propriétés physiques. En revanche, la dissolution entraîne la transition d'un système biphasique à une monophasique, et la structure supramoléculaire initiale de l'échantillon est détruite.

En dépit de ces différences, les phénomènes de gonflement et de dissolution ont des caractéristiques communes, plus particulièrement d'un point de vue physico-chimique. Dans les deux cas, les forces intermoléculaires entre macromolécules sont supplantées par des interactions plus fortes des chaînes avec la soude conduisant à une perte ou une destruction de la structure supramoléculaire de la cellulose. Les processus de gonflement et de dissolution contribuent à l'augmentation de l'accessibilité des groupes hydroxycellulosiques.

Il n'y a pas de limite définie entre les processus de gonflement et de dissolution de la cellulose, et le même système (en l'occurrence ici la soude aqueuse) peut agir comme agent de gonflement ou solvant selon le degré de polymérisation (DP) et la structure de l'échantillon de cellulose. De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes de dissolution de la cellulose dans la soude aqueuse, et établi des techniques visant à améliorer cette dissolution. Yamane et ses collaborateurs [YAM1996] ont développé une méthode de préparation industrielle de cellulose – solution aqueuse de soude caustique à haute solubilité. Kamide et ses collaborateurs [KAM1984] [KAM1992] ont particulièrement étudié la dissolution de la cellulose dans la soude.

Lang et Laskowski [LAN1991] ont montré que la solubilité de pulpe de bois dans la soude à 10% (p/p) ne dépend pas du type de traitement préalable effectué mais uniquement du DP. Sur la figure 2.7, la solubilité est exprimée en pourcentage et diminue quand le DP augmente. Le rond noir symbolise un traitement thermique, le rond blanc une hydrolyse acide et le carré noir une irradiation préalable. Les points suivent la même évolution quel que soit le traitement préalable appliqué à la cellulose.

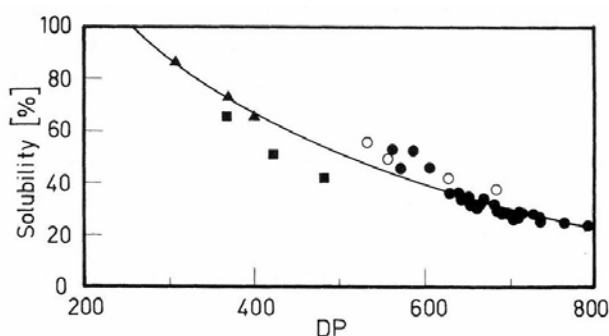


Figure 2.7 : Solubilité de cellulose de pulpe de bois en fonction du DP [LAN1991].

Des changements mineurs des conditions peuvent entraîner la dissolution ou le gonflement. On peut aussi noter que l'addition d'oxydes de zinc et d'urée favorise la dissolution de la cellulose [LAN1991]. Il est possible d'améliorer le taux de solubilité par un traitement mécanique préalable, dit « d'explosion à la vapeur », qui contribue entre autres à diminuer le DP des chaînes [YAM1990]. Il se peut que le gonflement et la dissolution aient lieu simultanément mais on préfère généralement parler d'une étape d'activation (gonflement et perte de structure physique) suivie d'une étape de dissolution.

Le gonflement de la cellulose dans les solutions aqueuses de soude a été observé depuis 150 ans et a été le sujet de nombreuses recherches depuis cette date. Saito [SAI1939] a montré qu'une concentration en soude de l'ordre de 8 à 10% (p/p) entraîne un gonflement maximum

de la cellulose. Le gonflement maximum est d'autant plus fort que la température est basse. La figure 2.8 illustre ce phénomène. Les ronds blancs correspondent à la température de 14°C, puis les autres températures sont 20, 25 et 31°C (symbolisé par les triangles blancs) à l'autre extrémité.

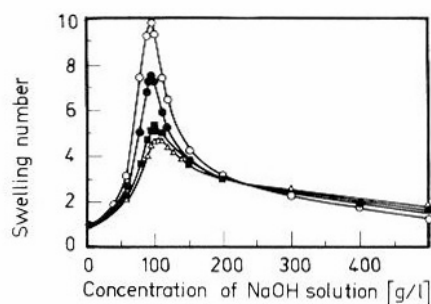


Figure 2.8 : Indice de gonflement de la cellulose dans la soude pour différentes températures en fonction de la concentration en soude [SAI1939].

Comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre, le degré d'hydratation des hydrates de soude diminue quand la concentration en soude augmente. De ce fait, l'encombrement des groupements ioniques décroît, ce qui facilite leur pénétration dans la cellulose, d'abord dans les zones amorphes puis dans les zones cristallines. Puisqu'il existe une concentration qui entraîne un gonflement maximum, ceci doit correspondre à une structure, ou plutôt une taille précise de l'hydrate de soude correspondant.

Le gonflement de la cellulose est un processus complexe qui affecte les niveaux moléculaires et supramoléculaires de la structure de la cellulose.

- *Au niveau moléculaire :*

Une interaction chimique forte entre les groupements hydroxyles et les hydrates de soude entraîne une rupture des liaisons intra- et intermoléculaires. La sphère de solvation des paires d'ions de l'hydroxyde de sodium joue un rôle important dans les interactions cellulose / soude. En dépit de leur grand nombre de molécules d'eau, ces sphères sont stabilisées à basse température. Elles agissent en tant qu'espaceur pour séparer les chaînes de cellulose. Des molécules d'eau pénètrent d'abord dans les régions les moins ordonnées de la cellulose, c'est à dire les régions peu ou pas cristallines où elles détruisent les liaisons hydrogène. Les hydrates de soude pénètrent ensuite au sein des zones cristallines et se complexent aux groupes hydroxyles des anhydroglucoses. Progressivement, la stabilisation originelle de la structure cellulosique grâce aux liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires est remplacée par des complexes d'addition entre groupements hydroxycellulosiques et des paires d'ions d'hydroxyde de sodium.

Fink et ses collaborateurs [FIN1995] ont établi le concept suivant. Ce concept est basé sur la rupture des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires à l'intérieur de la structure solide de la cellulose. Cette rupture est provoquée par l'action des paires d'ions Na^+ et OH^- hydratés, entraînant des changements conformationnels des macromolécules avec une préférence pour des inversions de la liaison glycosidique au niveau des carbones C-1 et C-4 entre deux motifs anhydroglucose. La figure 2.9 montre des possibilités variées d'interaction et les différentes liaisons hydrogène impliquées. Ces auteurs pensent que l'interaction a lieu préférentiellement au niveau des carbones C-2 et C-6 pour les plus faibles concentrations en soude (inférieures à 18%), et que l'interaction au carbone C-3 n'apparaît que pour des concentrations supérieures à 22% en soude. Ceci a été vérifié par Isogai [ISO1997] qui a étudié le système cellulose /

soude / eau par RMN ^1H et RMN ^{13}C et montré que le carbone C-3 est le plus résistant à la complexation avec la soude. Ceci signifie qu'on a deux attaques possibles par motif anhydroglucose, pour une concentration de 9% en soude.

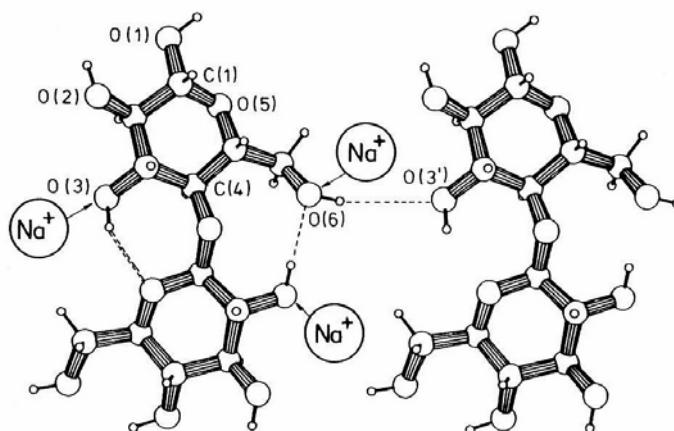


Figure 2.9 : Les interactions de Na^+ avec la chaîne cellulosique [FIN1995].

La nature précise de la liaison de NaOH aux anhydroglucoses reste cependant non connue. La réalité est certainement entre les deux extrémités que sont l'alcoolate et le complexe d'addition stabilisé uniquement par des forces de Van der Waals.

- *Au niveau supramoléculaire :*

Un changement des dimensions du réseau cristallin et de la conformation des chaînes apparaît pour la concentration où le gonflement est maximum, et l'ordre latéral diminue, mais demeure à un niveau assez élevé. Le gonflement inter- et intracristallin de la fibre dans la soude entraîne une modification des proportions cristallines et désordonnées de l'alcali cellulose formé. Cette modification de la structure cristalline de la cellulose I native peut être détectée par rayons X. Des complexes ternaires stables cellulose / soude / eau appelés soda celluloses sont formés. Il existe différentes soda celluloses (ou Na cell) en fonction des conditions de température et de concentration. Nous aurons l'occasion de développer ce point par la suite. Si on retire la soude du mélange, l'alcali cellulose formé est irréversiblement transformé en cellulose II, c'est la mercerisation.

2.1.2.2 La mercerisation

La mercerisation est un traitement à la soude qui induit la transformation irréversible de la structure cristalline de la cellulose native de type I en cellulose II, en passant par divers complexes cristallins appelés soda celluloses (Na cell). Au cours de cette transformation, le système de chaînes parallèles original de la cellulose I devient antiparallèle, caractéristique de la cellulose II.

C'est en particulier Sarko et Okano [OKA1984], [OKA1985], [SAR1987] qui ont étudié les rouages moléculaires de cette transformation. Ils ont d'abord étudié par rayons X les structures cristallines des soda celluloses identifiées, dont nous discuterons précisément dans le paragraphe consacré aux espèces de soda celluloses. Ces auteurs ont ensuite proposé un mécanisme possible de la mercerisation (figure 2.10) qui nous informe particulièrement sur les changements à l'échelle supramoléculaire de la cellulose traitée par la soude. Au cours de la première étape de cette transformation, la soude pénètre les régions amorphes qui existent

entre les cristallites. Dans un cristallite, les chaînes de cellulose sont orientées parallèlement (cellulose I), mais sont distribuées le long de la fibre dans des directions qui peuvent être opposées entre cristallites, comme le montre la représentation de la cellulose I de la figure 2.10 (les flèches indiquent une direction). Entre les cristallites, les zones amorphes contiennent des chaînes non orientées. La solution de soude qui entre dans les zones amorphes va provoquer la formation de soda cellulose I sans mouvements de chaînes importants, et initialement avec peu d'effet sur les zones cristallines. La formation de soda cellulose I aux chaînes antiparallèles est énergétiquement et entropiquement favorisée. En conséquence, les régions cristallines de cellulose I diminuent graduellement au profit de la formation de cristallites de soda celluloses I.

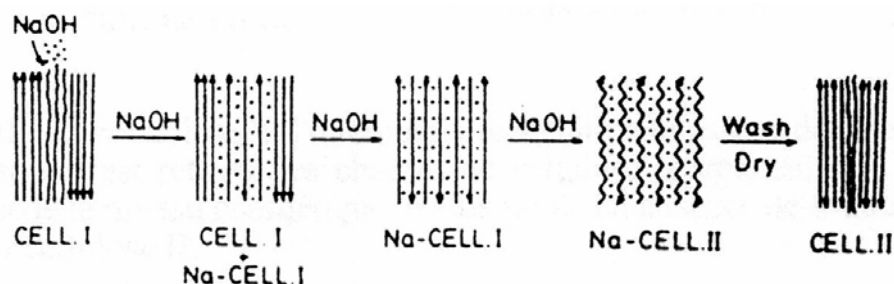


Figure 2.10 : Mécanisme possible de la mercerisation [OKA1985].

Quand la première étape est terminée, la soda cellulose I est libre d'absorber plus de soude. Elle est alors convertie en soda cellulose II, dont la structure en hélice diffère de celle de la soda cellulose I. Les anhydroglucoses de la soda cellulose II forment une hélice avec un pas d'ordre 3 (hélice droite ou gauche). Pour la soda cellulose I, on a une hélice avec un pas d'ordre 2, comme le montre la figure 2.11.

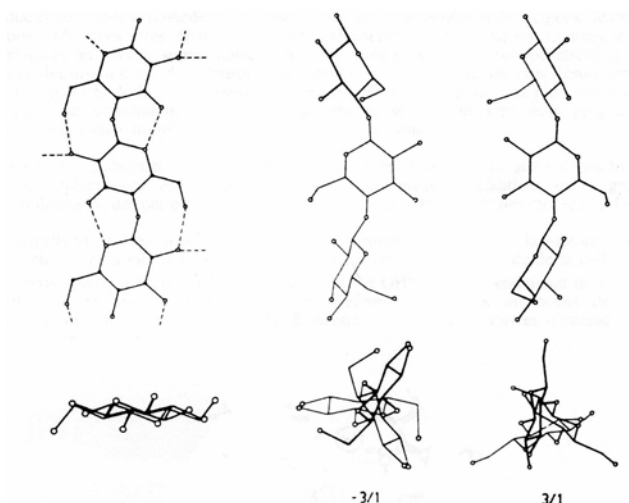


Figure 2.11 : La conformation des hélices des soda celluloses I et II [OKA1985].

Tout contact entre chaîne adjacente est alors supprimé. La structure résultante, la soda cellulose II est probablement l'intermédiaire alcali cellulosique de plus faible énergie au cours du processus de mercerisation. Finalement, quand la soude est retirée, une conformation de la chaîne de cellulose en hélice biorientée est retrouvée, car elle représente la forme la plus stable énergétiquement en absence de soude. La structure cristalline qui en résulte est la cellulose II. Plus tard, Nishimura et Sarko [NIS1991] ont ajouté la soda cellulose IV à ce mécanisme de la mercerisation. Cette soda cellulose IV serait un intermédiaire entre la soda cellulose II et la cellulose II quand on lave à l'eau la première citée. De plus, ces mêmes

auteurs [SAR1991] ont approfondi l'étude de la structure de la soda cellulose I par diffraction de rayons X.

2.1.2.3 La dégradation

Fengel et Wegener [FEN1989] ont principalement étudié ce phénomène. La cellulose se dégrade au contact de la soude, particulièrement à chaud ou en présence d'oxygène. Cette dégradation entraîne une baisse du DP et l'oxydation des groupements hydroxyles.

2.1.3 La structure cristalline des soda celluloses : le diagramme de phases

2.1.3.1 Le diagramme de phases

Le système ternaire cellulose / soude / eau est fonction de la température. Par conséquent, l'effet des solutions aqueuses de soude sur les fibres de cellulose est fonction de la température. Le diagramme de phases des différentes soda celluloses observées par Sobue et ses collaborateurs [SOB1939] est représenté sur la figure 2.12. Il est établi en fonction de la concentration en soude (0% à 45%) et de la température (-20°C à +100°C).

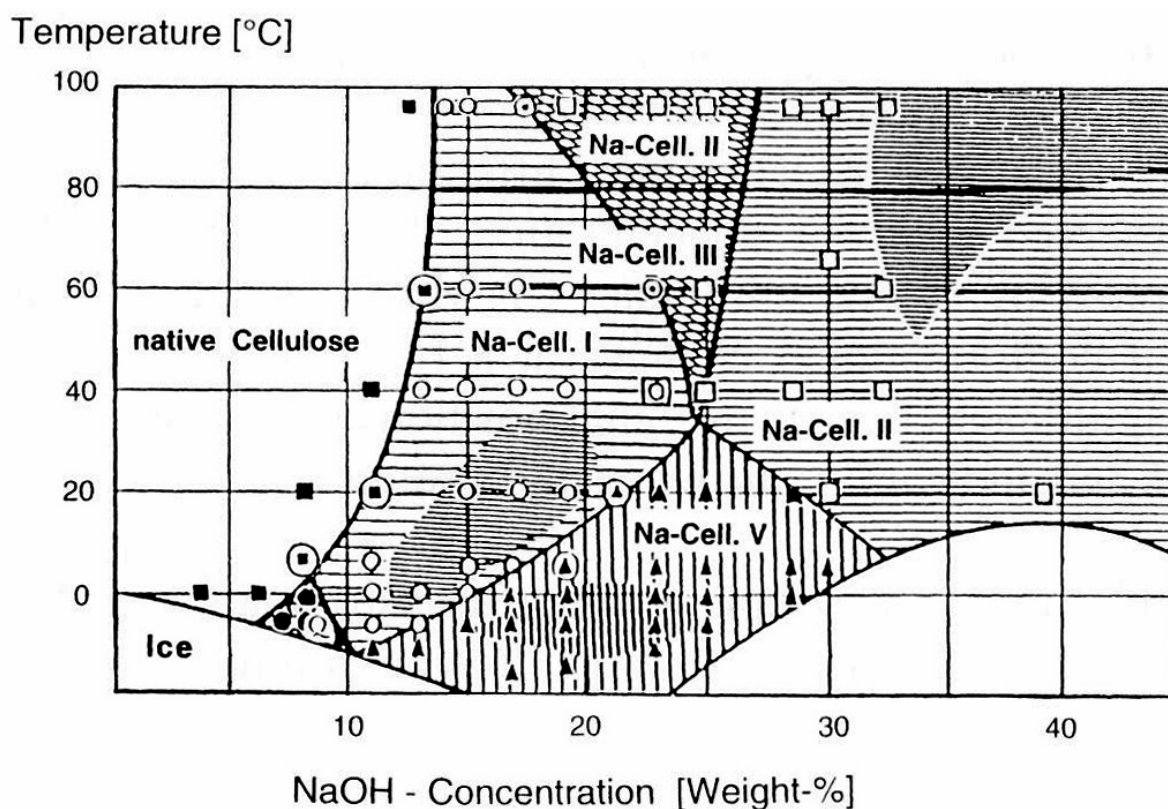


Figure 2.12 : Diagramme de phases du système cellulose / soude / eau [SOB1939].

Selon Sobue [SOB1939], ce diagramme est constitué de cinq soda celluloses, dont les limites d'existence sont plus ou moins définies. On constate la présence de soda cellulose I et II précédemment entrevues dans le mécanisme de la mercerisation. Les soda celluloses III, IV (ou Q) et V sont aussi présentes. Dans la description qui va suivre, nous ne détaillerons pas particulièrement les domaines d'existence précis pour l'ensemble des soda celluloses, ceux-ci ayant des frontières assez floues dans l'ensemble. Avant de préciser la structure cristalline de chacun de ces hydrates de cellulose, déterminée par diffraction de rayons X [SAR1987], on

peut signaler qu'il existe trois types de soda celluloses, avec deux conformations de chaînes possibles. Elles sont classées dans le tableau 2.2 selon Okano [OKA1985].

Classe 1	Classe 2	Classe 3
Na cell I et Na cell III	Na cell II et Na cell V	Na cell IV (Q)
→ Quatre chaînes / motif cristallin	→ Deux chaînes / motif cristallin	→ Deux chaînes / motif cristallin
→ Hélice avec un axe d'ordre 2	→ Hélice avec un axe d'ordre 3	→ Hélice avec un axe d'ordre 2
→ $c \sim 10\text{\AA}$ (axe de la fibre)	→ $c \sim 15\text{\AA}$ (axe de la fibre)	→ $c \sim 10\text{\AA}$ (axe de la fibre)

Tableau 2.2 : Les trois types de soda celluloses [OKA1985].

Les paramètres de la maille cristalline de chaque soda cellulose ont été déterminés par Sobue et ses collaborateurs [SOB1939], puis précisés par Sarko [SAR1987] et Nishimura [NIS1991]. Ces paramètres sont consignés dans le tableau 2.3.

Soda cellulose	Paramètre a (en $\text{\AA}$)	Paramètre b (en $\text{\AA}$)	Paramètre c (en $\text{\AA}$)	γ (en degrés)	Nombre de chaînes par motif	Type de maille cristalline
Na cell I	8,83	25,28	10,29	90	4	rhomboédrique
Na cell II	14,94	14,94	15,39	120	2	hexagonal
Na cell III	12,54	26,40	10,28	115	4	monoclinique
Na cell IV	9,57	8,72	10,35	122	2	monoclinique
Na cell V	13,95	13,95	15,3	120	2	rhomboédrique

Tableau 2.3 : les mailles cristallines des différentes soda celluloses [SAR1987].

2.1.3.2 La structure cristalline des soda celluloses

- La soda cellulose I

La structure de la soda cellulose I est complexe, et bien qu'elle ne soit pas aussi cristalline que la cellulose I native, elle possède une excellente orientation cristalline. Sa structure est caractérisée par un large motif cristallin à quatre chaînes, représenté sur la figure 2.13.

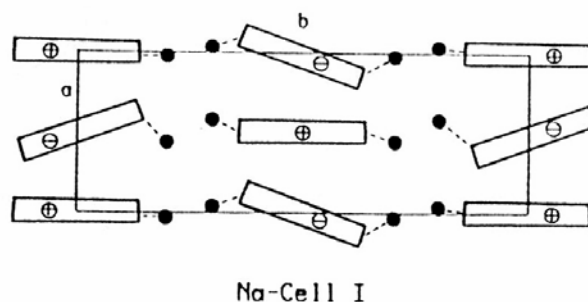


Figure 2.13 : La structure cristalline de la soda cellulose I [SAR1987].

Sarko suggère l'existence de huit paires d'ions Na^+ et OH^- (symbolisées par les points noirs sur la figure 2.13) à l'intérieur du motif cristallin, et probablement de 16 molécules d'eau. Les caractéristiques de la chaîne sont communes à celles de la plupart des celluloses cristallines, à savoir une hélice d'axe d'ordre 2, et les liaisons hydrogène intramoléculaires familières $\text{O3} \cdots \text{H}$ et $\text{O5}'$, ainsi qu'entre $\text{O2}' \cdots \text{H}$ et O6 . La présence de soude et d'eau dans la structure cristalline contribue à l'observation de différences considérables avec la cellulose native. La différence majeure entre ces deux structures est la polarité. Comme nous l'avons vu précédemment, la transformation irréversible de cellulose native en soda cellulose I entraîne la formation de chaînes antiparallèles. A cause de la formation de liaisons secondaires entre hydrates de soude et groupes hydroxycellulosiques, toutes les liaisons hydrogène interchaînes qui stabilisaient la cellulose I ont été rompues. La taille du motif cristallin a augmenté dans la direction b. Cependant, les chaînes cellulosiques sont toujours arrangées en feuillets, dans les directions a et b du motif cristallin.

- La soda cellulose II

Quand la soda cellulose I absorbe plus d'hydroxyde de sodium, une structure cristalline considérablement différente en résulte, la soda cellulose II (figure 2.14).

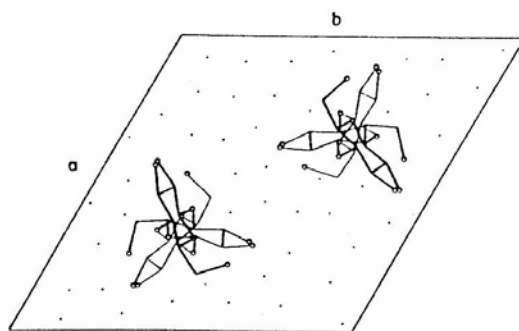


Figure 2.14 : La structure cristalline de la soda cellulose II [SAR1987].

La nouvelle conformation de chaîne est une hélice avec un axe d'ordre 3. Le motif cristallin est hexagonal et contient plus de 60% de matériel non cellulosique (soude et eau) entourant chaque hélice. La présence d'un grand nombre d'ions Na^+ (symbolisés par les petits points entre les chaînes) favorise la formation de liaisons secondaires avec les groupes hydroxyles, entraînant la rupture des dernières liaisons hydrogène intramoléculaires subsistantes. On peut noter que les hélices sont chirales, mais il n'a pas été découvert si une orientation préférentielle a lieu.

- La soda cellulose III

Hess et Troguis ont identifié la soda cellulose III en 1936 [HES1936]. Quand la soda cellulose I est séchée sans lavage préalable, on obtient la soda cellulose III. La concentration en soude augmente quand on sèche l'échantillon, ce qui entraîne la formation de la soda cellulose III.

- La soda cellulose IV

Après lavage de la soda cellulose II, mais avant séchage, un spectre de diffraction de rayons X similaire à celui de la cellulose II est obtenu. La structure cristalline de cet intermédiaire, la

soda cellulose IV, est monoclinique et possède deux chaînes. Les similarités de la soda cellulose IV avec la cellulose II sont les suivantes :

- chaînes antiparallèles ;
- liaisons hydrogène entre feuillets.

La différence majeure avec la cellulose II est la présence de deux molécules d'eau dans la structure cristalline de la soda cellulose IV (symbolisées en noir sur la figure 2.15). Selon Sarko [SAR1987], les molécules d'eau sont situées à des positions cristallographiques bien définies dans le réseau cristallin, entre les chaînes de même polarité. Par conséquent, elles participent aux liaisons hydrogène entre les chaînes dans la direction b, contribuant ainsi à une plus grande longueur de cet axe, par rapport à la cellulose II.

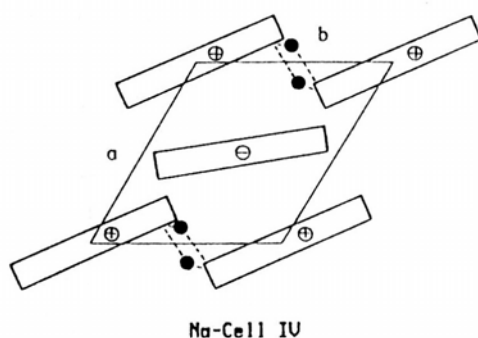


Figure 2.15 : La structure cristalline de la soda cellulose IV [SAR1987].

- La soda cellulose V

Des cristallites de structure rhomboédrique sont observés pour la soda cellulose V. Sobue [SOB1939] a montré que le cliché de diffraction de la soda cellulose V est similaire à celui de la soda cellulose II. Toutefois, la maille cristalline de la soda cellulose II est hexagonale, tandis que la soda cellulose V a pour motif cristallin le rhomboèdre. La formation de soda cellulose V est certainement due à l'incorporation d'eau dans la soda cellulose II, puisque le réseau de soda cellulose V se transforme en soda cellulose II lorsqu'il est séché.

- La soda cellulose Q

Sobue [SOB1939] décrit une forme de soda cellulose particulière qu'il appelle soda cellulose Q, Q pour Quellung en allemand, ce qui correspond à un état très gonflé de la cellulose. Elle se situe dans une très petite zone du diagramme de phases, pour une concentration en soude entre 7 et 11% (p/p) et un intervalle de température entre -5°C et $+1^{\circ}\text{C}$. Sobue a montré que la fibre de Ramie est capable de gonfler d'une valeur de 1000% dans cette zone. Il a aussi constaté que la soda cellulose Q présente peu de taches en diffraction X, parce que la fibre est dans un état très gonflé, mais elle conserve tout de même une orientation satisfaisante. Les taches de diffraction sont très proches de celles obtenues pour la soda cellulose IV. C'est pour cela que Sobue et ses collaborateurs [SOB1939] ont assimilé la soda cellulose Q à la soda cellulose IV et interprété l'allure du diagramme de rayons X obtenu comme étant dû à la présence simultanée de cellulose I non transformée et de soda cellulose IV. Ceci reste très suggestif car les autres auteurs ne font pas part de cette double identité. On peut avancer que l'état de la cellulose Q est quasi amorphe.

2.1.4 Taux de complexation des hydrates de soude à la cellulose

Nous avons pu voir précédemment que la soude se complexe de façon plus ou moins forte avec la cellulose au niveau de ses groupements hydroxyles. Certains auteurs ont essayé de quantifier le nombre de moles d'hydrates de soude par motif anhydroglucose (AGU) de la cellulose. L'une des premières études est celle de Chédin et Marsaudon [CHE1954]. Ces deux auteurs ont mesuré par titration chimique une quantité de 0,8 à 0,9 moles de soude fixées par sucre. Plus tard, Philipp et Kunze [PHI1983] ont étudié ce phénomène à la fois par titration des solutions et par RMN ^{13}C et RMN ^{23}Na . Ils ont obtenu les conclusions suivantes :

- La RMN du sodium ^{23}Na a montré que des hydrates de soude liés à la cellulose ou libres existent, et qu'ils sont interchangeables ;
- La RMN du carbone ^{13}C et la RMN du sodium ^{23}Na ont montré que la quantité d'hydrates de soude liés à la cellulose est dépendante de la température et de la concentration, ce qui est logique puisque le diagramme de phases cellulose / soude / eau fait part de l'existence de différentes soda celluloses avec un nombre défini de molécules de soude par motif cristallin (toutefois la RMN ne considère pas uniquement les parties cristallines de la cellulose) ;
- Selon la concentration en soude et la température, un rapport de 0,5 à 1,5 moles de NaOH / AGU existe (RMN du sodium ^{23}Na et titration).

Ces mesures de taux de complexation restent toutefois assez approximatives, et nous consacrerons une partie de notre étude dans ce chapitre 2 à l'évaluation du nombre de molécules de soude liées par motif anhydroglucose. La technique de calorimétrie différentielle à compensation de puissance (DSC) sera utilisée, et différents types de cellulose seront soumis à l'étude.

Nous allons d'abord faire dans la partie suivante une étude morphologique de nos matériaux afin de les présenter. Nous observerons les matériaux bruts au microscope électronique à balayage (MEB) puis l'effet produit par la soude sur la morphologie des fibres de cellulose par microscopie optique (MO). Ensuite, on se consacrera plus précisément à l'obtention d'un modèle moléculaire des mélanges et solutions de cellulose dans la soude (DSC).

2.2 Morphologies

2.2.1 Matériaux bruts

Deux types de cellulose ont été étudiées :

- La pâte de bois type Borregaard (matériau industriel servant à fabriquer les éponges) est une cellulose issue d'un conifère. Elle a un degré de polymérisation de 550 unités environ après broyage (mesure société SPONTEX) ;
- La cellulose micro cristalline Avicel PH-101 a un DP de 170 unités (mesure SPONTEX). C'est une cellulose purifiée, partiellement dépolymérisée, sous forme de poudre. Elle est fournie par FMC corporation. C'est une cellulose « modèle ».

2.2.1.1 La pâte de bois Borregaard broyée

2.2.1.1.1 Etude par microscopie optique

L'observation de la cellulose Borregaard dans l'eau a été faite en mode transmission entre analyseur et polariseur croisés. L'analyse des figures suivantes nous a permis de mieux connaître la morphologie des fibres de cellulose Borregaard à l'état brut. On peut remarquer que l'observation des fibres dans l'eau entraîne bien sûr un gonflement, mais il est limité et par conséquent des informations sur la cellulose à l'état brut sont accessibles.

D'une manière générale, la cellulose Borregaard a une organisation fibrillaire. Les fibres sont allongées, avec un rapport longueur/largeur élevé. Elles ont une distribution de taille importante, comme en témoigne les figures 2.16 (a et b). La fibre la plus longue a une longueur de l'ordre de 300µm (A), alors qu'il existe aussi des fragments très petits, de l'ordre de 30µm (B).

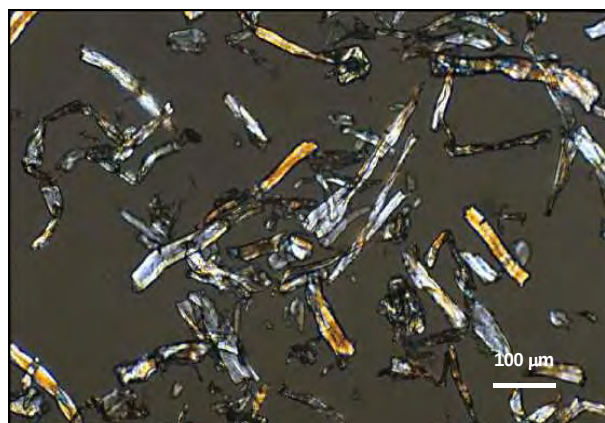


Figure 2.16.a

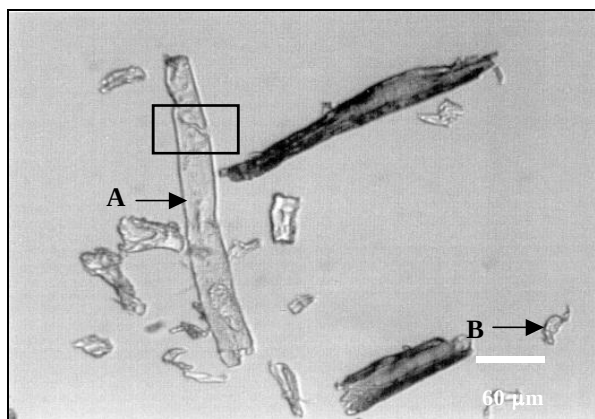


Figure 2.16.b

Figure 2.16 : Observation au microscope optique en transmission de cellulose Borregaard dans l'eau.

Plus précisément, cette pâte de bois broyée montre des zones de fracture, à la fois transversales et longitudinales :

- Les zones de fracture transversale sont nettement visibles sur la figure 2.16b (cadre noir) et sur la figure 2.19 (cercle blanc) ;
- Les zones de fracture longitudinale se distinguent sur les figures 2.17.a et 2.17.b (amorce de fracture).

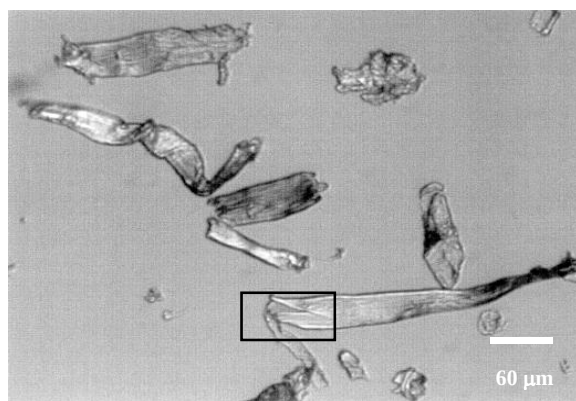


Figure 2.17.a



Figure 2.17.b

Figure 2.17 : Observation au microscope optique en transmission de cellulose Borregaard dans l'eau.

Sur les figures 2.18.a et 2.18.b, on distingue quelques pores « originels » de la fibre qui sont des points de fragilité potentiels (comme les fractures) quand on la soumet à un traitement chimique ou mécanique.



Figure 2.18.a

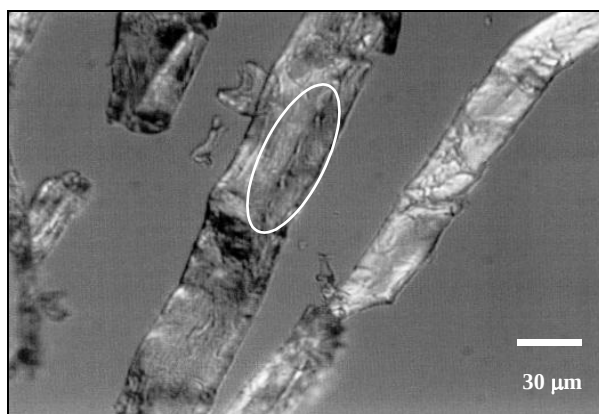


Figure 2.18.b

Figure 2.18 : Observation au microscope optique en transmission de cellulose Borregaard dans l'eau.

Il n'est pas possible d'évaluer exactement la largeur des fibres, sachant qu'elles sont fendues longitudinalement, et parfois plus ou moins repliées sur elles mêmes mais la valeur de 20 à 30µm est acceptable (figure 2.19).

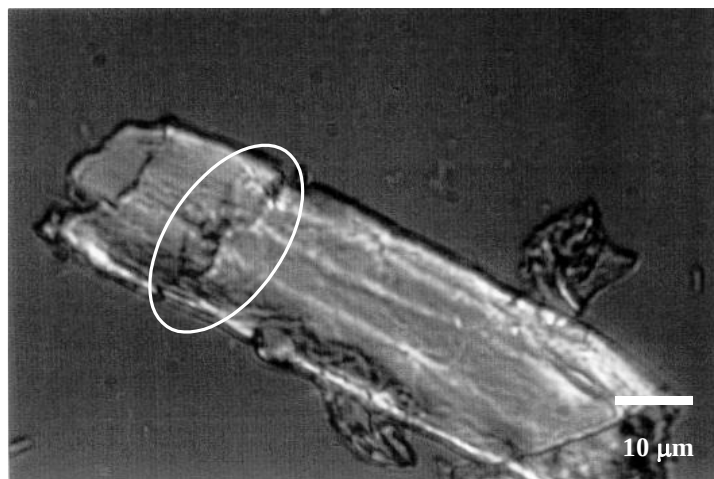


Figure 2.19 : Observation au microscope optique en transmission de cellulose Borregaard dans l'eau.

2.2.1.1.2 Etude par microscopie électronique à balayage

L'observation des fibres de cellulose Borregaard a été faite par microscopie électronique à balayage (MEB). Le mode d'observation est « environnemental ». Les échantillons sont maintenus en permanence sous atmosphère humide. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- La tension d'accélération est de 10 kV ;
- Spot = 3 à 3,5 ;
- Pression : 3,5 torrs ;
- Distance échantillon / détecteur = 10 mm environ.

Il faut remarquer ici que le taux d'humidité n'est pas contrôlé. Les fibres sont observées à différents grossissements (grossissement $\times 400$ à $\times 2000$).

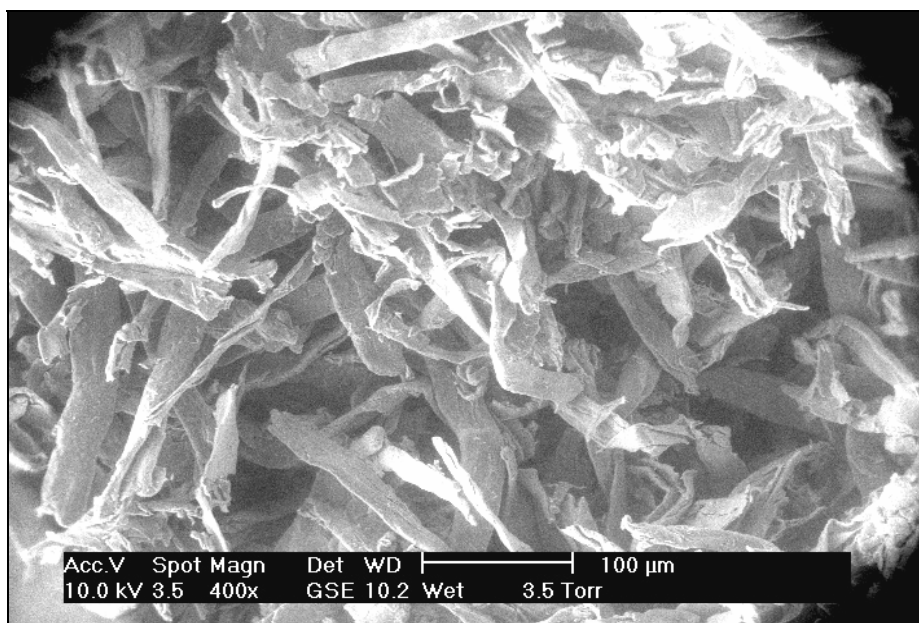


Figure 2.20 : Observation au MEB environnemental de cellulose Borregaard.

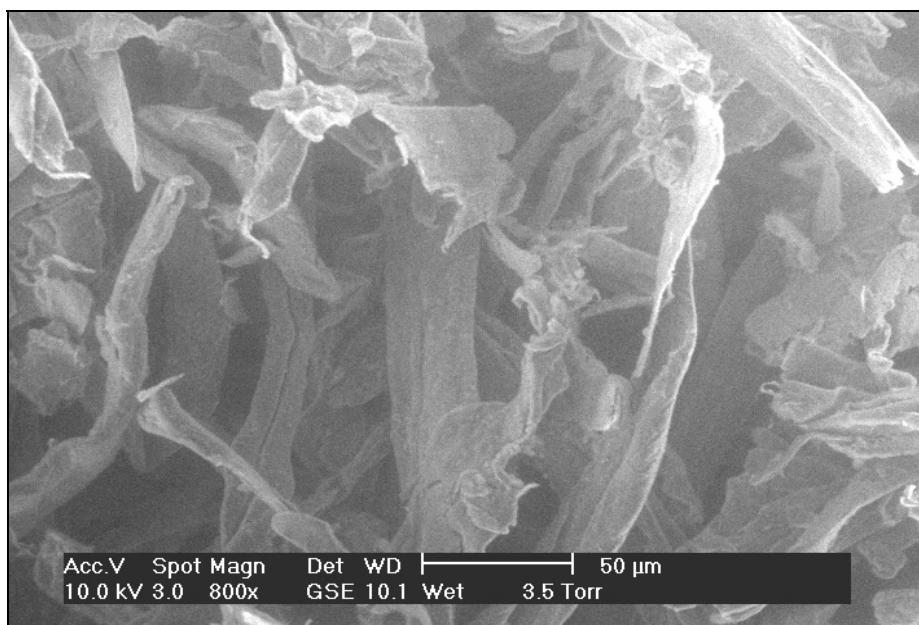


Figure 2.21 : Observation au MEB environnemental de cellulose Borregaard.

Les figures 2.20 et 2.21 confirment les résultats de la microscopie optique. La cellulose Borregaard a une structure fibrillaire. Ces fibres ont de nombreux défauts, surtout aux extrémités, ceci est sans aucun doute l'effet du broyage. Elles présentent une hétérogénéité de taille.

La figure 2.22 présente une fibre isolée en gros plan. On distingue nettement les pores (symbolisés par les flèches noires) alignés dans l'axe de la fibre. Ces pores sont ovoïdes, de longueur 4μm environ, et de largeur 1,5 à 2μm. Cependant, ces pores ne sont pas uniformes ni en taille ni en forme (plus ou moins allongés). Toutefois, par cette simple considération morphologique, on comprend que ces zones de défauts dans la structure de la fibre constituent des zones de fragilité et d'attaque possible par la soude. La largeur de cette fibre isolée est inférieure à 20μm.

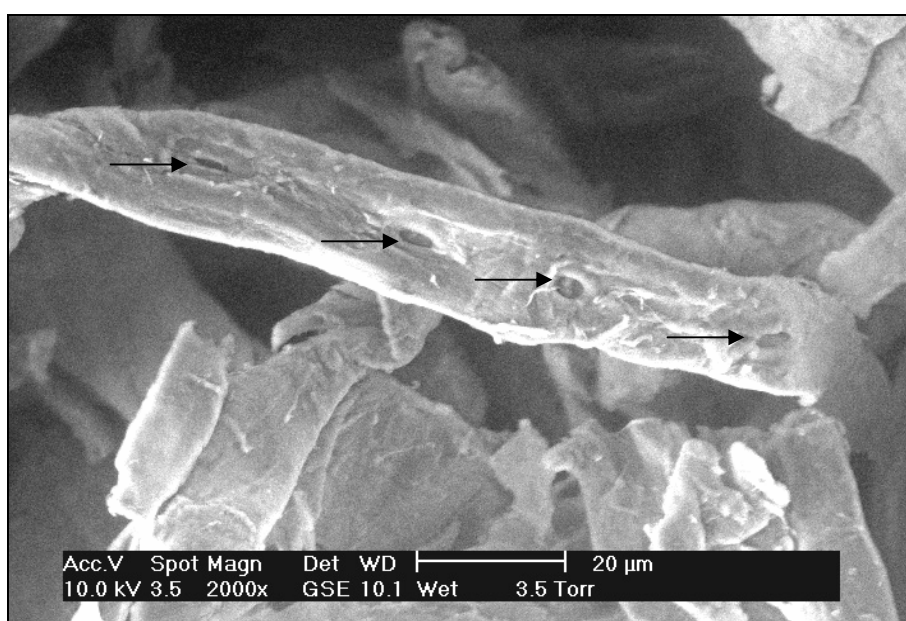


Figure 2.22 : Observation au MEB environnemental de cellulose Borregaard.

2.2.1.2 L'Avicel PH-101

2.2.1.2.1 Etude par microscopie optique

Après avoir observé la morphologie de la pâte de bois type Borregaard (DP ~ 550), le cas de la cellulose type Avicel PH-101 a été traité. Son degré de polymérisation moyen est beaucoup plus faible (~170) que celui de la pâte Borregaard.

Sur la figure 2.23, on observe une grande hétérogénéité de taille des particules entre 10 et 120µm, la plupart sont sphériques et quelques unes sont fibrillaires.

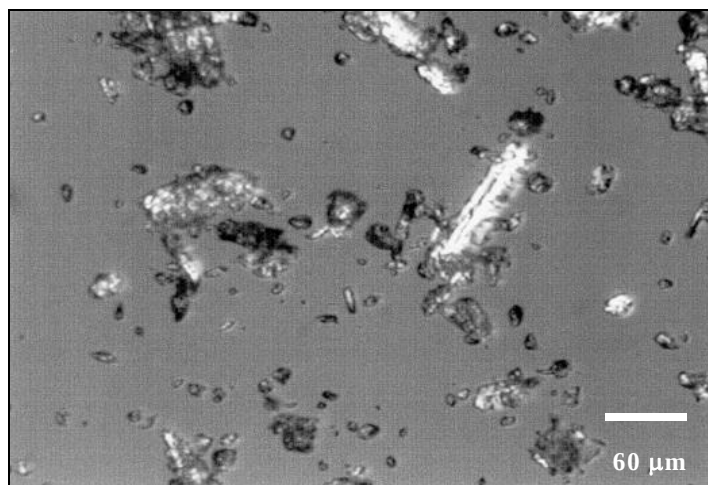


Figure 2.23 : Observation au microscope optique en transmission de cellulose Avicel dans l'eau.

La figure 2.24 montre une surface très irrégulière pour les fibres (présentes en faible quantité), avec de nombreux défauts, comme les fissures (cadres et cercles blancs).

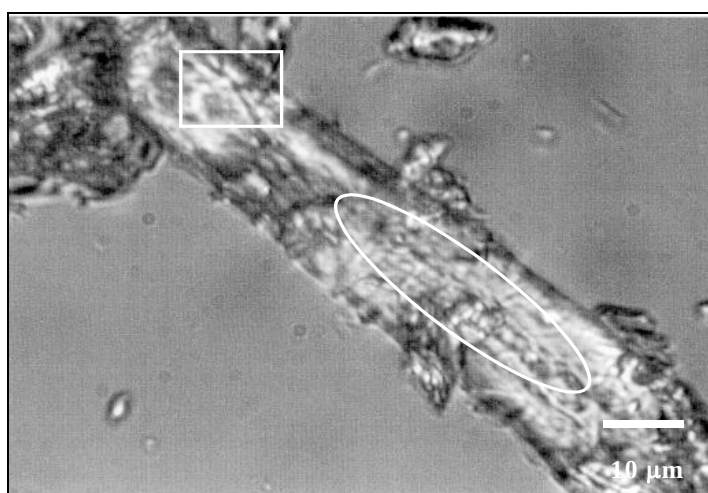


Figure 2.24 : Observation au microscope optique en transmission de cellulose Avicel dans l'eau.

Deux facteurs facilitent la mise en solution de la cellulose Avicel dans la soude :

- les nombreux pores et fissures facilitent la pénétration de la soude dans la fibre ;
- un DP faible (~170).

2.2.1.2.2 Etude par microscopie électronique à balayage

Les conditions d'observation au MEB de la cellulose Avicel sont les mêmes que celles utilisées dans le cas de la pâte de bois Borregaard. Le mode environnemental est à nouveau privilégié, avec un vide peu poussé (pression = 3,5 torrs). Le taux d'humidité n'est pas contrôlé. L'observation est faite à différents grossissements ($\times 400$ à $\times 2000$).

La figure 2.25 présente la cellulose Avicel à faible grossissement ($\times 400$). A cette échelle, aucune ressemblance avec la pâte Borregaard n'est possible. On ne distingue pas de fibres comme sur la figure 2.20, mais plutôt une masse compacte.

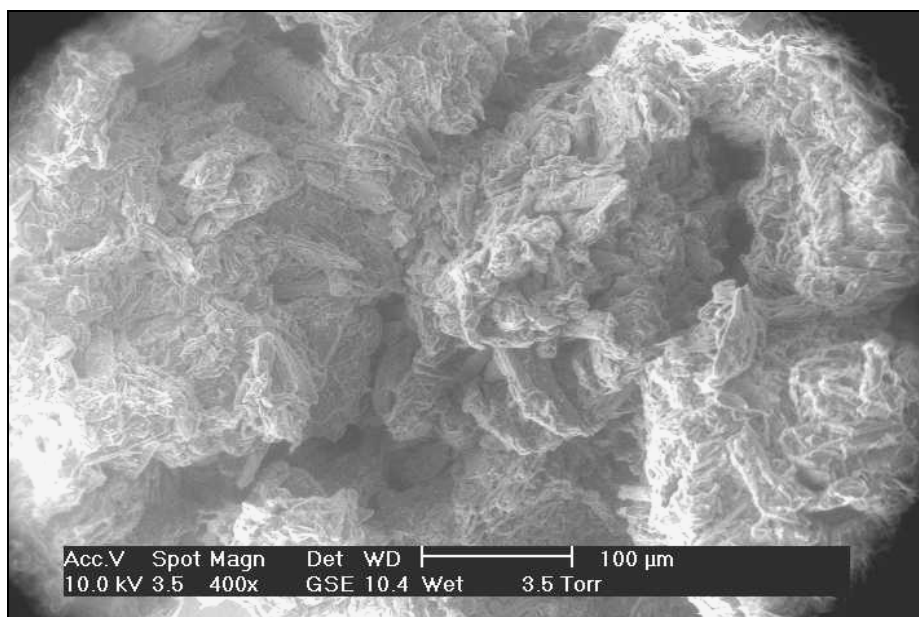


Figure 2.25 : Observation au MEB environnemental de cellulose Avicel.

Cette masse compacte est constituée de particules sphériques agglomérées, comme en témoigne la figure 2.26 (grossissement $\times 800$).

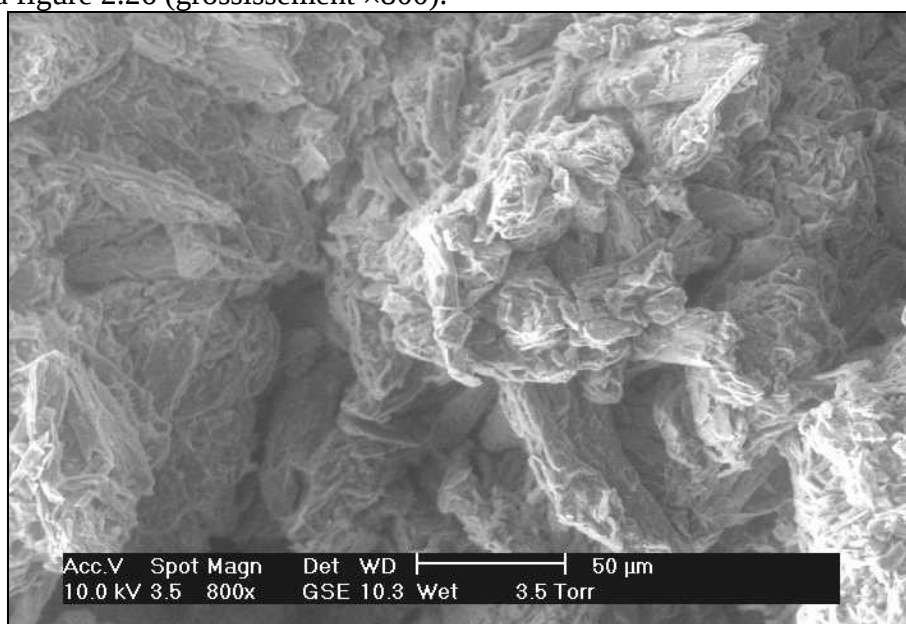


Figure 2.26 : Observation au MEB environnemental de cellulose Avicel.

La figure 2.27 à grossissement $\times 2000$ permet de vérifier que la structure de l'Avicel n'est pas ou peu fibrillaire, contrairement à la pâte Borregaard (figure 2.22).

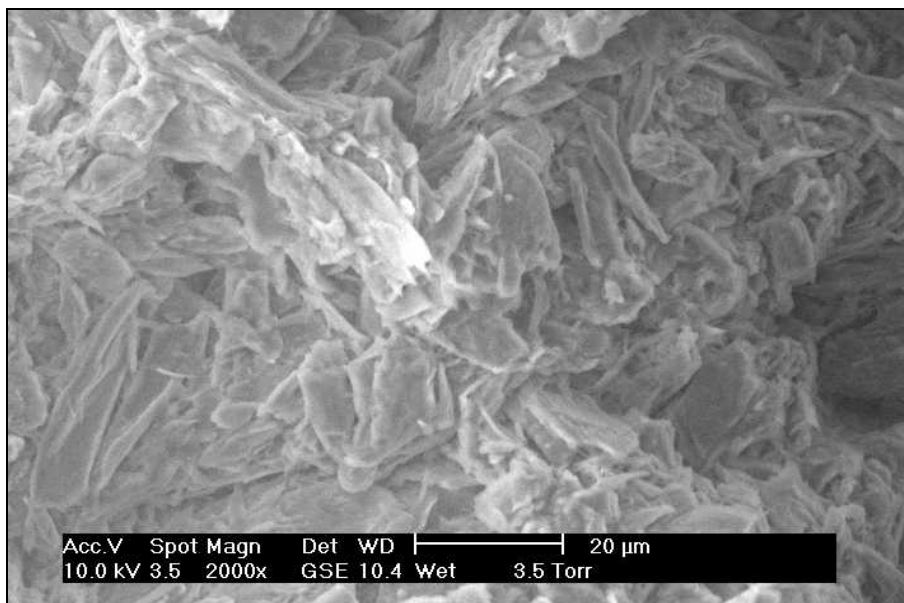


Figure 2.27 : Observation au MEB environnemental de cellulose Avicel.

2.2.2 La cellulose dans la soude

Après avoir présenté les matériaux cellulosiques Avicel et Borregaard, l'effet de la soude sur la morphologie de la cellulose est ici étudié. Les conditions expérimentales sont adéquates pour le gonflement et la solubilisation de la cellulose (cf. Partie bibliographique). La concentration en soude est de 9%. La concentration en cellulose est de 5%.

2.2.2.1 Les mélanges Borregaard / soude / eau

L'examen au microscope optique (MO) de mélanges cellulose Borregaard 5% dans la soude 9% préparés fraîchement a été réalisé à plusieurs grossissements. Les observations sont faites entre analyseur et polariseur croisés, et réalisées quelques minutes après mise en contact avec la soude.

La figure 2.28 montre une hétérogénéité de la morphologie des fibres. Certaines d'entre elles sont peu ou pas gonflées, tandis que d'autres sont à la limite de solubilité (indiquée par la flèche blanche). Il est possible qu'une partie de la cellulose ait été complètement solubilisée, mais ceci nécessite une observation à plus grande échelle. Cette photographie montre des fibres de longueur 300µm environ pour les plus grandes, mais une hétérogénéité de taille subsiste, avec des fragments très petits de l'ordre de 30 µm. Quelques fibres présentent des formes en « ballons », que nous allons étudier plus précisément par la suite.

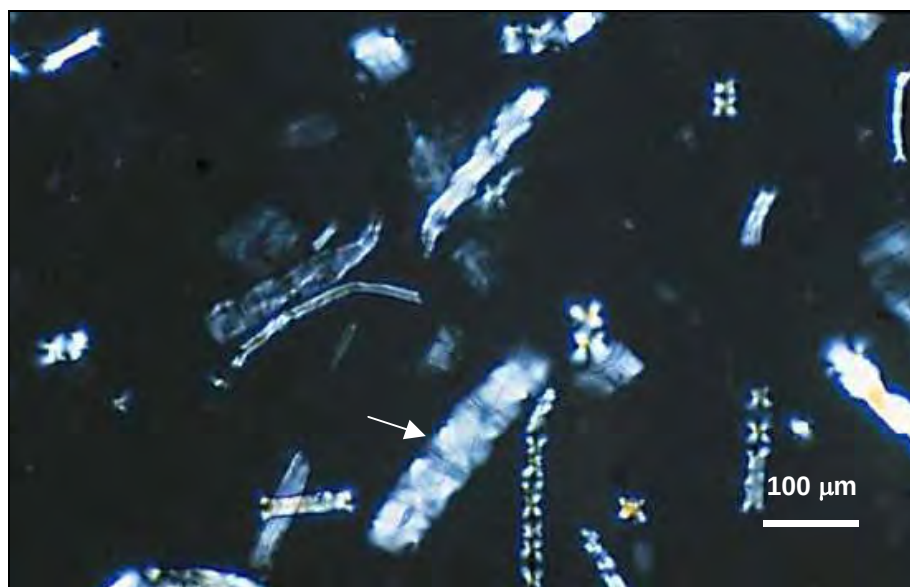


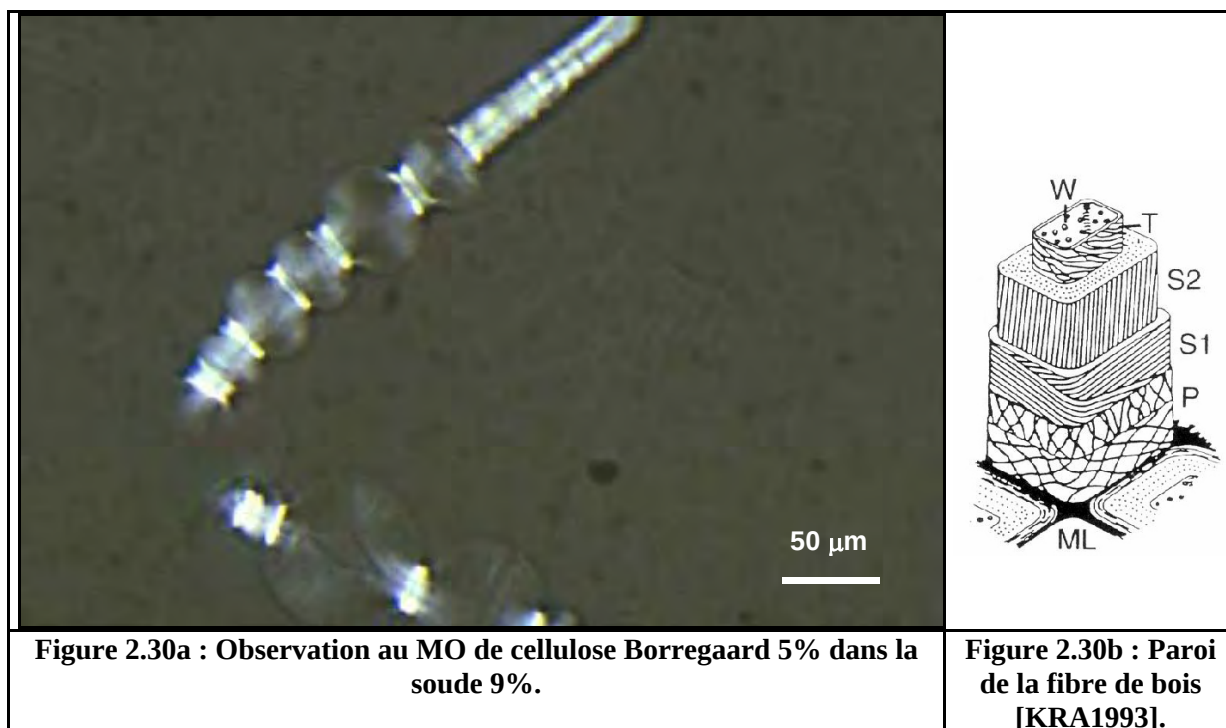
Figure 2.28 : Observation au MO de cellulose Borregaard 5% dans la soude 9%.

Sur la figure 2.29, on constate que l'effet de la soude sur la pâte de bois Borregaard est spectaculaire. Les hydrates de soude ont un rayon optimum à cette concentration pour pénétrer les fibres de cellulose et les faire gonfler. Les hydrates de soude investissent d'abord les zones amorphes préférentiellement, puisque celles-ci sont plus faciles d'accès, puis elles cassent progressivement les liaisons inter chaînes de type hydrogène dans les régions cristallines, parfois jusqu'à dissolution totale. Les régions les plus gonflées sur la fibre correspondent à des chaînes dont la structure est totalement désorganisée. La taille de ces « ballons » est variable, avec une distribution non régulière le long de la fibre. Des zones gonflées / non gonflées (amorphes / cristallines) sont intercalées le long de la fibre. L'irrégularité de la distribution des régions gonflées sur une même fibre est probablement due à une répartition inégale des zones de fragilisation comme les pores ou encore les fractures initiales. On peut noter qu'en lumière polarisée, les zones cristallines et amorphes sont noires ou blanches selon la direction de la lumière polarisée, donc facilement distinguables. On distingue un fond d'image à la texture non homogène, qui est vraisemblablement constitué de cellulose en limite de solubilité.



Figure 2.29 : Observation au MO de cellulose Borregaard 5% dans la soude 9%.

La figure 2.30a présente aussi des « ballons » comme la figure précédente, avec des tailles variables jusqu'à 100 μm de largeur. Les zones blanches en lumière polarisée, qui doivent correspondre aux régions les plus cristallines, se limitent à de simples anneaux d'étranglement.



Il est probable que les zones les plus gonflées correspondent à la paroi secondaire interne (S2) de la fibre de bois (figure 2.30b). En effet, les chaînes de cellulose y sont orientées dans la direction de l'axe longitudinal de la fibre et gonflent latéralement, provoquant des changements morphologiques spectaculaires. Les anneaux pourraient correspondre à la paroi primaire (P) de la fibre, au sein de laquelle les chaînes de cellulose sont moins orientées, ou encore à la paroi secondaire (S1), dans laquelle les chaînes sont orientées parallèlement entre elles et de façon hélicoïdale le long de la fibre. P et S1 seraient responsables d'un gonflement non homogène de la fibre de bois. Le gonflement de la paroi S2 interne pourrait ainsi provoquer l'explosion de la paroi S1 et P externes, dont les zones d'existence ne se limiteraient plus qu'à des anneaux d'étranglement résiduels cristallins, en ce qui concerne S1.

La figure 2.31 illustre l'hétérogénéité du gonflement selon les fibres. Une fibre est sujette à l'effet « ballon » (A), une fibre est presque intacte (B), tandis que d'autres sont pratiquement dissoutes (C). Enfin, le fond de l'image ne semble pas montrer une vraie solution. C'est ce que nous étudierons dans le paragraphe consacré à la rhéoptique de ces mélanges Borregaard / soude / eau.

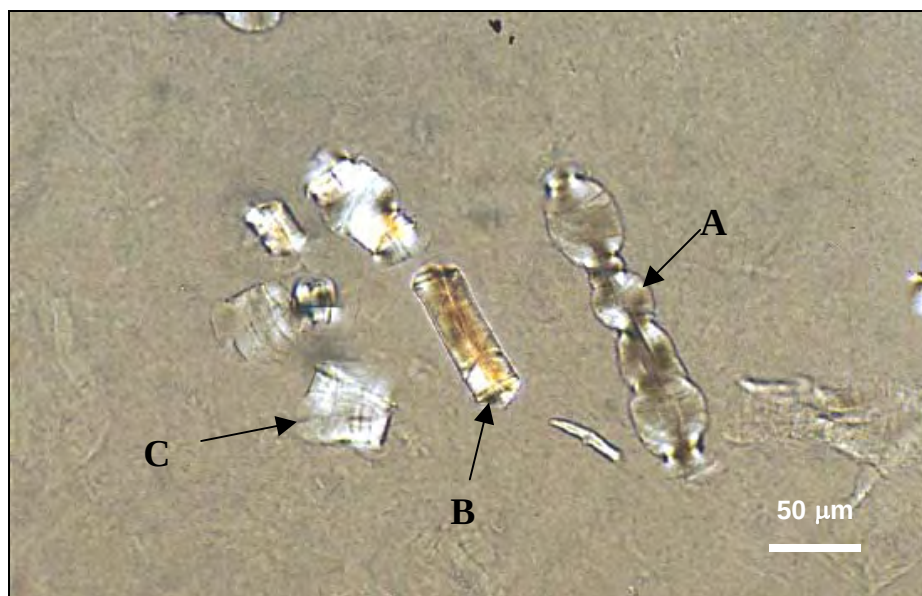


Figure 2.31 : Observation au MO en lumière blanche non polarisée de cellulose Borregaard 5% dans la soude 9%.

La figure 2.32 montre aussi l'hétérogénéité des zones de gonflement, due à l'hétérogénéité des défauts (pores, fissures) dans la structure de la fibre initiale.

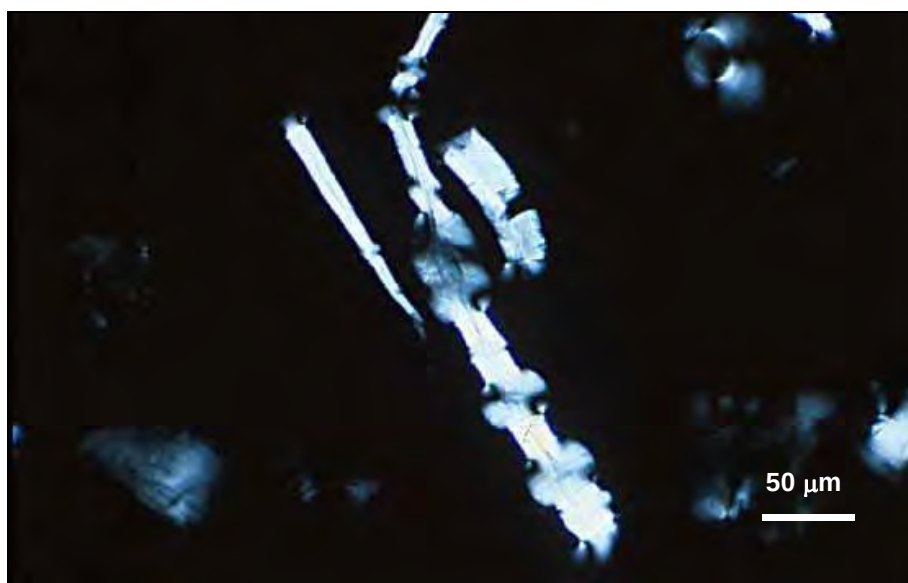


Figure 2.32 : Observation au MO en lumière polarisée de cellulose Borregaard 5% dans la soude 9%.

On peut remarquer ici que la préparation des mélanges cellulose Borregaard 5% dans la soude 9% a été réalisée de deux façons qui seront détaillées dans la partie consacrée à l'étude calorimétrique de ces mélanges. Signalons toutefois qu'un mélange avec agitation lente (agitateur à pâles 150 tours / minute) ou agitation rapide (ultraturrax 11000 tours / minute) a donné des clichés identiques en ce qui concerne la morphologie des fibres, même si le taux de dissolution de celles-ci est vraisemblablement plus élevé. C'est ce que nous devons vérifier par l'étude calorimétrique de ces mélanges puisque si le taux de dissolution est plus élevé, des changements des valeurs d'enthalpies et / ou de températures de fusion / cristallisation des différentes espèces sont probables.

2.2.2.2 Les mélanges Avicel / soude / eau

Comme pour la cellulose Borregaard, le mélange est effectué avec agitation lente (agitateur à pâles 150 tours / minute) ou agitation rapide (ultraturrax 11000 tours / minute). Il n'y a pas de différence significative entre les deux types de vitesse de mélange. La cellulose Avicel concentrée à 5% dans la soude 9% semble être une vraie solution, avec toutefois quelques particules en suspension comme en atteste les figures 2.33a et 2.33b.

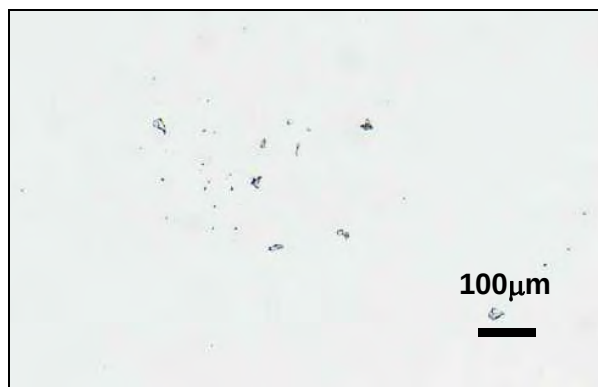


Figure 2.33.a

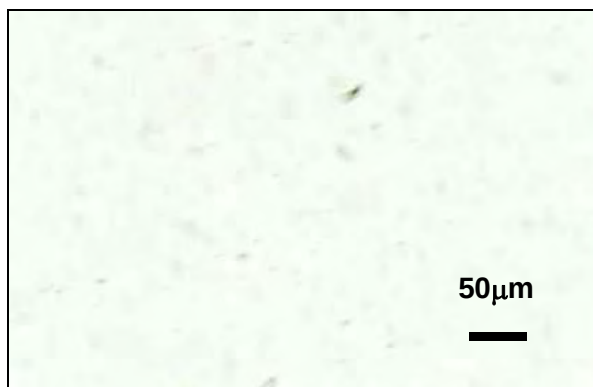


Figure 2.33.b

Figure 2.33 : Observation au MO de cellulose Avicel 5% dans la soude à 9%.

2.2.3 Evolution de la morphologie des mélanges cellulose / soude / eau sous cisaillement : étude rhéoptique

L'étude morphologique des mélanges cellulose / soude / eau par microscopie optique a montré que :

- l'Avicel semble être une vraie solution, avec quelques particules résiduelles en suspension ;
- la Borregaard montre des fibres à l'état gonflé sur un fond « flou » non identifié.

On s'interroge donc sur la nature du fond des mélanges Avicel / soude / eau et Borregaard / soude / eau. Est-ce de la cellulose complètement dissoute, ou bien de la matière en limite de solubilité (solide) et conservant des associations du type liaisons secondaires interchaînes ?

Pour répondre à cette question, des essais de rhéoptique à l'aide d'un rhéomètre transparent ont été réalisés sur divers mélanges cellulose / soude / eau afin d'observer leur comportement en écoulement sous cisaillement continu. Cette étude rhéoptique nous renseignera de manière qualitative sur la nature des mélanges cellulose / soude / eau.

2.2.3.1 Partie expérimentale

2.2.3.1.1 Présentation du montage rhéoptique

La platine de cisaillement de type LINKAM, modèle CSS450 (Cambridge Shearing System) a été utilisée pour observer l'évolution de la morphologie des mélanges sous cisaillement à température ambiante. La figure 2.34 présente la platine de cisaillement en détail.

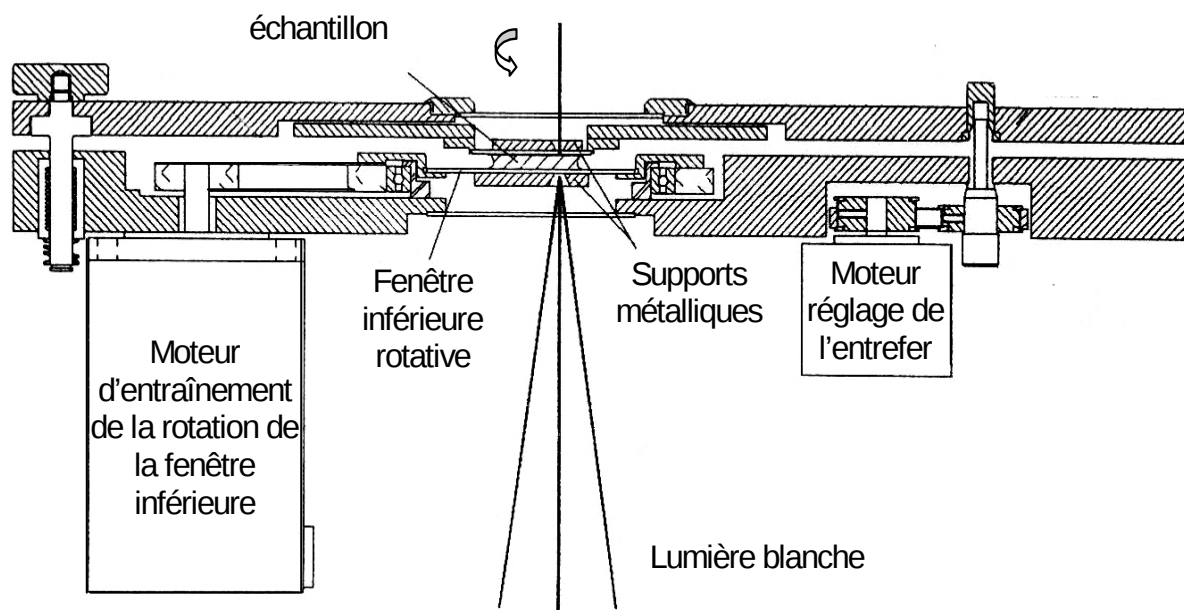


Figure 2.34 : schéma de la platine de cisaillement LINKAM (rhéomètre transparent).

L'échantillon est placé entre deux fenêtres d'observation en quartz transparent. La fenêtre inférieure située à l'intérieur de la partie basse de la platine de cisaillement, est attachée à un support métallique capable de mouvement rotatoire grâce à un moteur d'entraînement. La fenêtre supérieure est fixée à la partie supérieure de la platine et peut être retirée pour changer l'échantillon ou nettoyer la platine. Un autre moteur permet de régler la hauteur de l'entrefer entre les deux plans transparents au µm près.

La platine de cisaillement reçoit une source de lumière blanche en transmission. Cette source de lumière provient d'un microscope optique, lui même relié à un moniteur et un magnétoscope par l'intermédiaire d'une caméra vidéo CCD (Charge Coupled Device). Le montage est schématisé sur la figure 2.35. L'enregistrement sur cassette vidéo permet ensuite de faire de la capture d'images.

Pour chacun des échantillons :

- les observations sont réalisées à température ambiante ;
- l'entrefer est de 10µm ;
- le cisaillement est appliqué de façon continue ;
- le taux de cisaillement est compris entre $0,5s^{-1}$ et $50s^{-1}$.

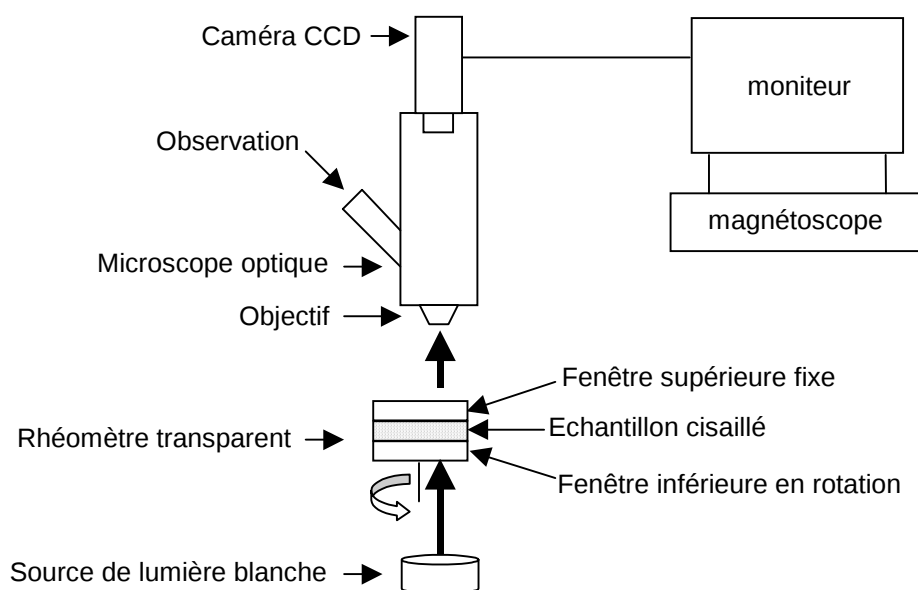


Figure 2.35 : Schéma du montage rhéoptique.

2.2.3.1.2 Les mélanges

Les essais ont été menés sur les mélanges cellulose / soude / eau de l'Avicel et de la Borregaard.

Avec le souci de comprendre comment la cellulose s'organise (et / ou est mise en solution) dans les solutions de soude en fonction du type de cellulose ou du type de mélange, nous avons observé le comportement en écoulement de :

- Borregaard 5% dans la soude à 9% fraîchement préparée, mélangée à la soude en deux étapes (mélangeur à pâles 150 tours / minute) selon le protocole 1 en annexe 1 ;
- Borregaard 5% dans la soude à 9% fraîchement préparée, mélangée à la soude en deux étapes (mélangeur Ultraturrax 11000 tours / minute) selon le protocole 2 en annexe 2 ;
- Avicel 5% dans la soude à 9% fraîchement préparée, mélangée à la soude en deux étapes (mélangeur à pâles 150 tours / minute) selon le protocole 1 en annexe 1 ;
- Avicel 5% dans la soude à 9% fraîchement préparée, mélangée à la soude en deux étapes (mélangeur Ultraturrax 11000 tours / minute) selon le protocole 2 en annexe 2 .

2.2.3.2 Résultats et discussion

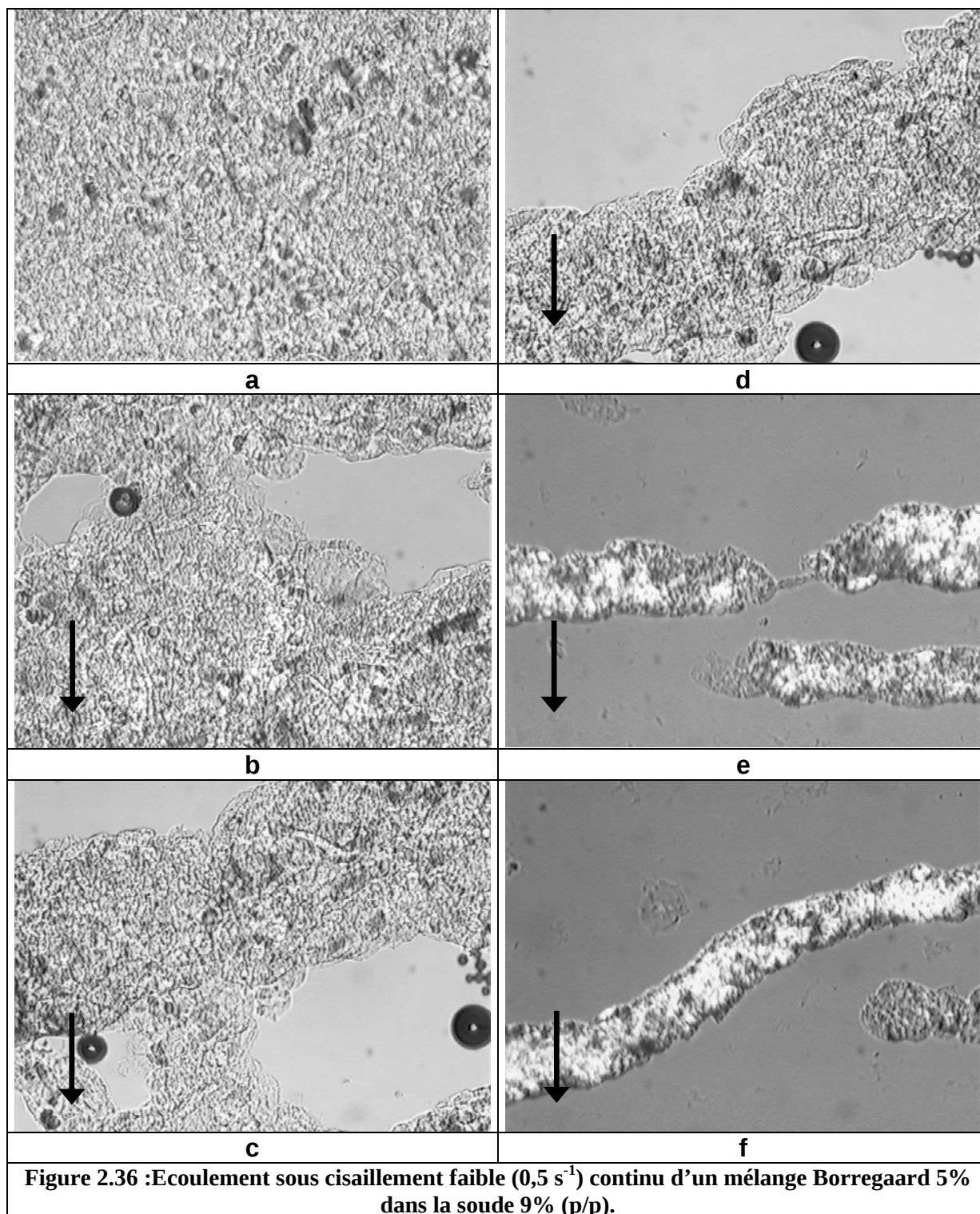
Pour chaque type de cellulose, Avicel et Borregaard, l'application du protocole 1 ou du protocole 2 n'a pas montré de différences de comportement sous cisaillement. En revanche, les comportements de l'Avicel et de la pâte Borregaard diffèrent totalement l'un de l'autre.

- Etude rhéoptique de la pâte Borregaard

Quel que soit le mode de préparation de la pâte Borregaard, l'observation des échantillons a permis de constater la même morphologie initiale, comme l'avait déjà montré l'étude en microscopie optique précédente. De plus, l'évolution en écoulement s'est révélé être la même

pour les mélanges Borregaard / soude / eau mixés préalablement à vitesse lente (150 tours / minute) ou rapide (11000 tours / minute).

Les figures 2.36 (a, b, c, d, e et f) sont tirées d'un enregistrement effectué au cours d'un écoulement d'un mélange Borregaard 5% dans la soude 9%, sous application d'un cisaillement en mode continu ($0,5 \text{ s}^{-1}$). Le sens de cisaillement / écoulement est indiqué par une flèche noire.



Les figures 2.37a, 2.37b et 2.37c représentent de manière schématique ces observations au cours d'un cisaillement continu de la pâte Borregaard dans la soude.

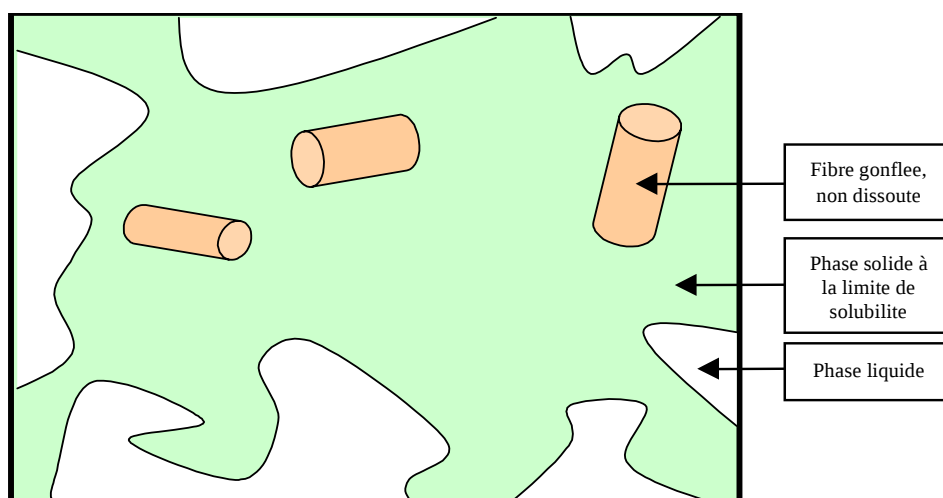


Figure 2.37a : Morphologie Borregaard / soude / eau au début du cisaillement.

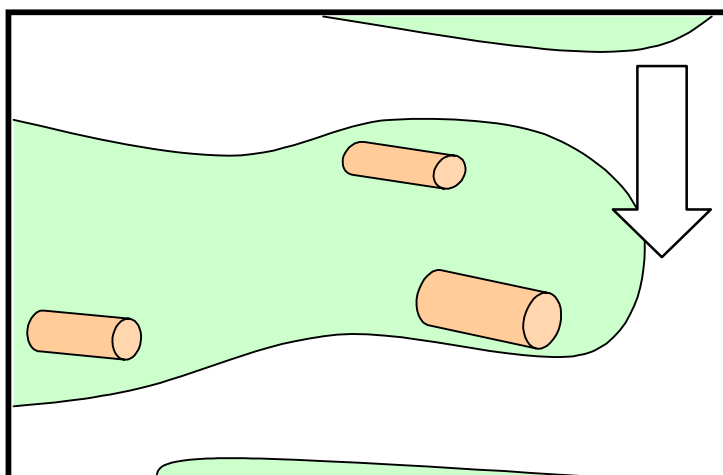


Figure 2.37b : Morphologie Borregaard / soude / eau sous cisaillement.

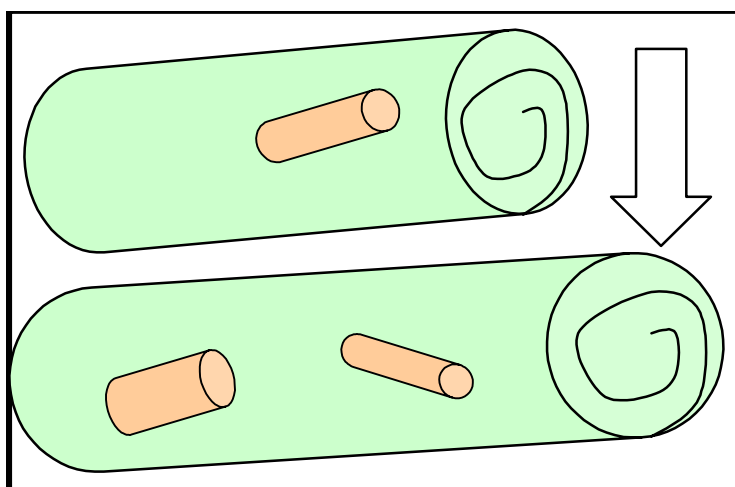


Figure 2.37c : Morphologie Borregaard / soude / eau en fin de cisaillement.
Figure 2.37 : représentation schématique de l'écoulement sous cisaillement continu d'un mélange Borregaard 5% dans la soude 9%.

Il y a séparation progressive de phases solides et liquides, montrant bien que la dissolution de la cellulose n'est que partielle.

L'application d'un cisaillement continu entraîne l'orientation des fibres gonflées non dissoutes dans une direction plus ou moins perpendiculaire à l'écoulement au sein d'une « matrice » cellulosique en limite de solubilité, avec une augmentation continue au cours du temps de la séparation de phases solide / liquide.

La figure 2.38 présente de façon détaillée la fin de cisaillement des mélanges Borregaard 5% dans la soude 9% (p/p). Le sens d'écoulement est indiqué par une flèche blanche.

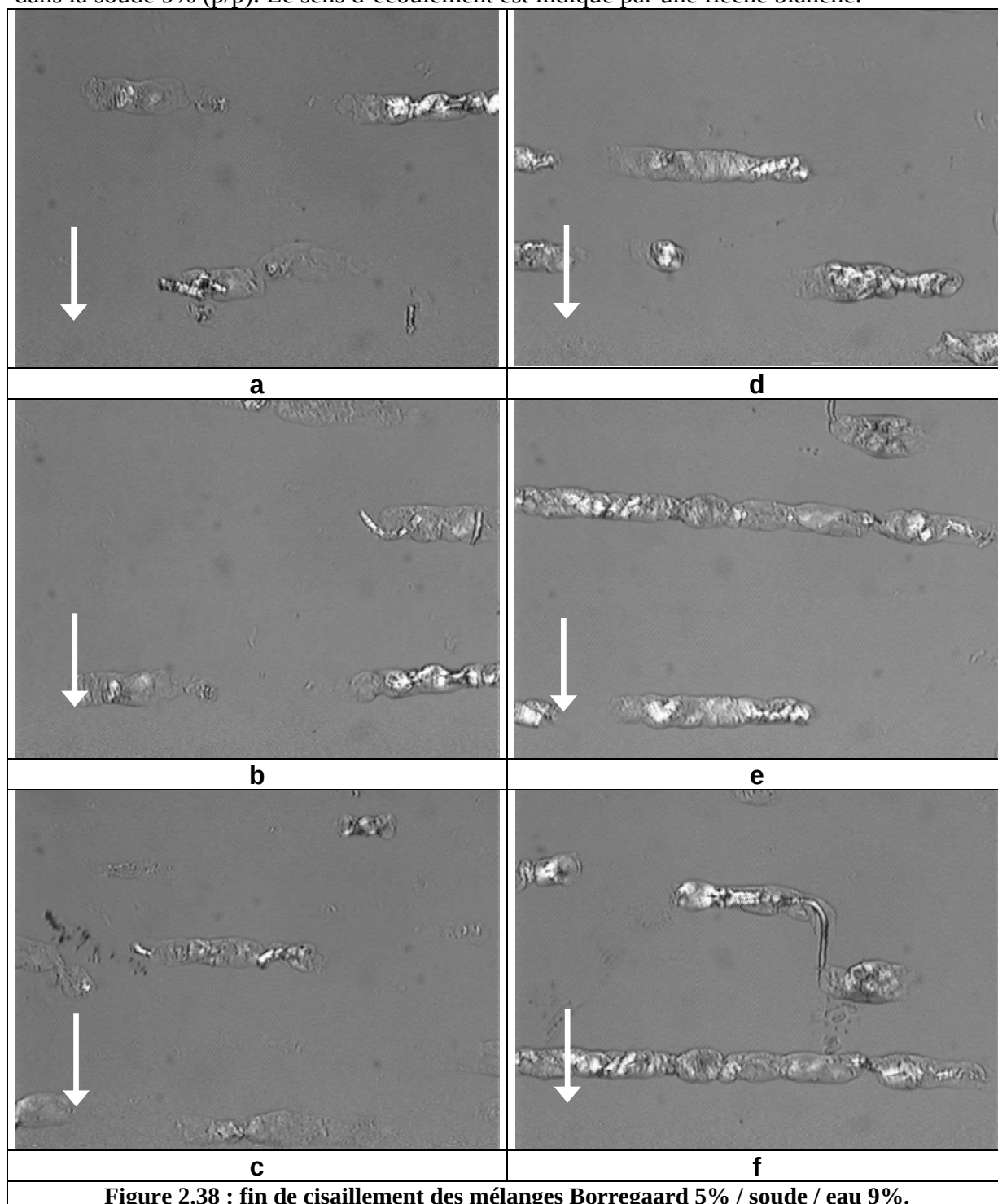


Figure 2.38 : fin de cisaillement des mélanges Borregaard 5% / soude / eau 9%.

La figure 2.38 montre que la matrice cellulosique enroule les fibres gonflées non dissoutes. On forme des sortes de « gâteaux roulés » avec des fibres orientées à l'intérieur. Autour de ces nouvelles morphologies, il y a une phase liquide. Cette morphologie subsiste même après qu'on cesse d'appliquer un cisaillement.

- Etude rhéoptique de la cellulose Avicel

Quelle que soit la préparation de cellulose Avicel observée, on a pu constater la même évolution en écoulement. L'application d'un cisaillement continu n'entraîne pas la séparation de trois phases comme pour la pâte Borregaard. En fait, il semble que la dissolution soit presque totale, même s'il subsiste quelques fibres ou particules non dissoutes et non gonflées en suspension. Les figures 2.39a, 2.39b et 2.39c représentent de façon schématique nos observations.

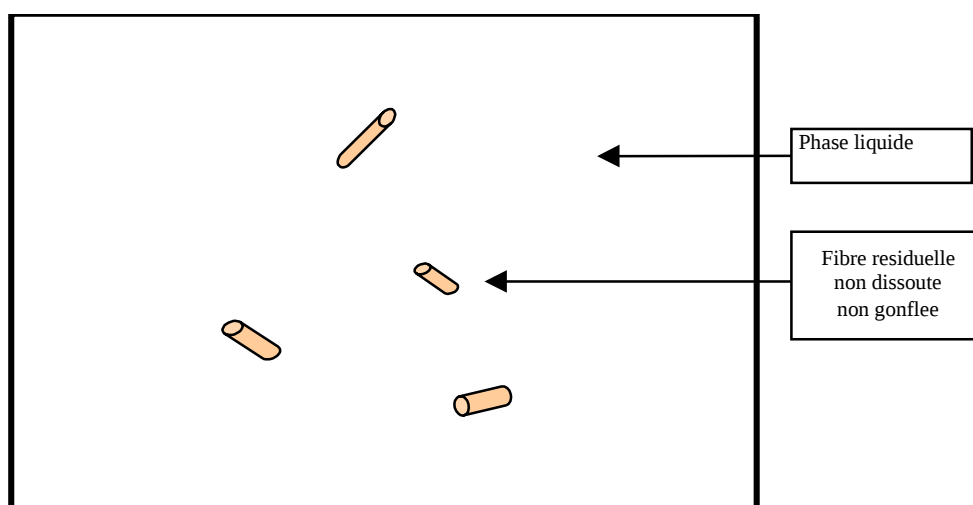


Figure 2.39a : Morphologie Avicel / soude / eau avant cisaillement.

Quand on applique un cisaillement continu (figure 2.39b), les quelques particules résiduelles non dissoutes se déplacent au sein de la phase liquide de façon continue sans qu'il y ait une orientation résiduelle de ces fibres ou particules dès qu'on cesse le cisaillement, comme le montre la figure 2.39c.

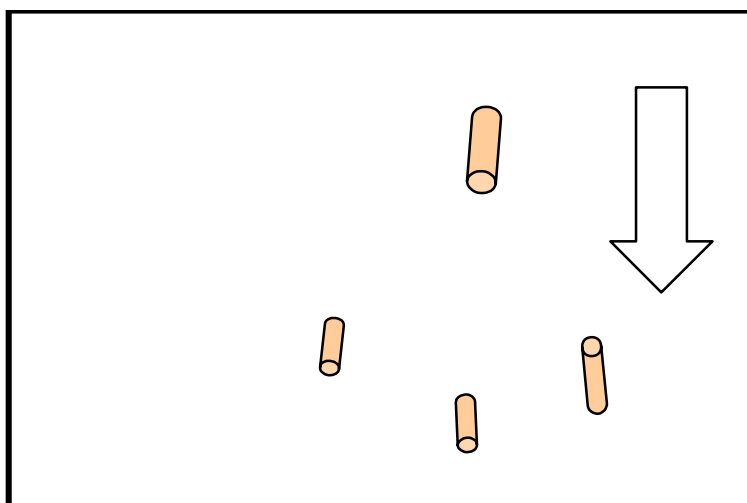


Figure 2.39b : Morphologie Avicel / soude / eau sous cisaillement.

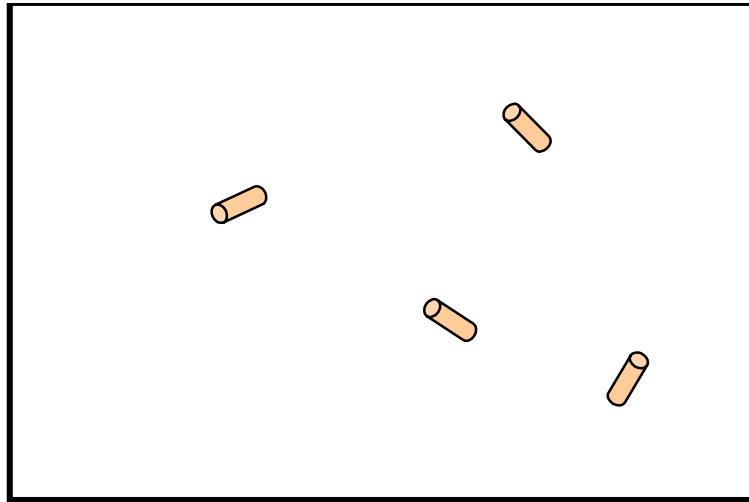


Figure 2.39c : Morphologie Avicel / soude / eau après cisaillement.

- Conclusion

Cette étude morphologique a permis de confirmer, suite à l'étude microscopique préalable, que :

- 1) les mélanges Avicel / soude / eau ont un aspect de vraies solutions, avec quelques particules résiduelles en suspension ;
- 2) les mélanges cellulose Borregaard / soude / eau ne sont pas de vraies solutions. Trois phases coexistent dans ce mélange :
 - une phase liquide : la phase cellulosique complètement dissoute ;
 - une phase solide : les fibres de cellulose gonflées ;
 - une phase à la limite de la solubilité : la « matrice » cellulosique enveloppant les fibres sous cisaillement.

2.3 Structure moléculaire des mélanges et solutions cellulose / soude / eau : étude par DSC

Après avoir abordé la morphologie des mélanges et solutions cellulose / soude / eau dans la partie précédente, nous traiterons ici de leur aspect à l'échelle moléculaire. Il s'agit de comprendre comment les solutions et mélanges cellulose / soude / eau s'organisent, quel rôle jouent les hydrates de soude, qu'est ce qui est lié à la cellulose. Pour cela, nous détaillerons les cas de l'Avicel et de la pâte Borregaard, et nous étudierons l'influence du mode de préparation sur la structure des mélanges. Les gammes de concentration en soude et cellulose seront respectivement [0%-11%] pour la soude et [0%-5%] pour la cellulose. Nous proposerons finalement un modèle de l'organisation de ces mélanges.

2.3.1 Partie expérimentale

Les conditions expérimentales de mesure calorimétrique sont exactement les mêmes que dans le chapitre 1 traitant des solutions soude / eau. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de un degré par minute, ceci afin d'être proche de l'équilibre thermodynamique. L'étalonnage est effectué à l'aide de l'eau déminéralisée. Les capsules utilisées sont les capsules PERKIN ELMER B018-2901 en acier inoxydable.

2.3.2 Résultats et discussion

2.3.2.1 Les solutions d'Avicel / soude / eau

L'Avicel PH-101 forme de vraies solutions, comme nous avons pu le constater précédemment. L'étude de l'influence de l'ajout de cellulose aux solutions de soude est ici abordée.

2.3.2.1.1 Les solutions d'Avicel / soude / eau concentrées à 5% dans des solutions de soude à concentrations variables [3%-11%]

L'influence de la cellulose sur les températures et les enthalpies de la partie du thermogramme des solutions soude / eau correspondant à la glace libre (pic au plus haute température) a d'abord été étudiée.

La figure 2.40 présente les thermogrammes de fusion pour des cycles en température entre – 30°C et +20°C de solutions d'Avicel 5% dans la soude à 3%, 5%, 9% et 11%.

On constate :

- la dépression du point de fusion quand la concentration en soude augmente ;
- l'étalement des pics de fusion quand la concentration en soude augmente.

Ce comportement des pics de fusion est similaire à celui des solutions du système soude / eau. L'allure du thermogramme de fusion du système Avicel / soude / eau est la même que celle du système soude / eau.

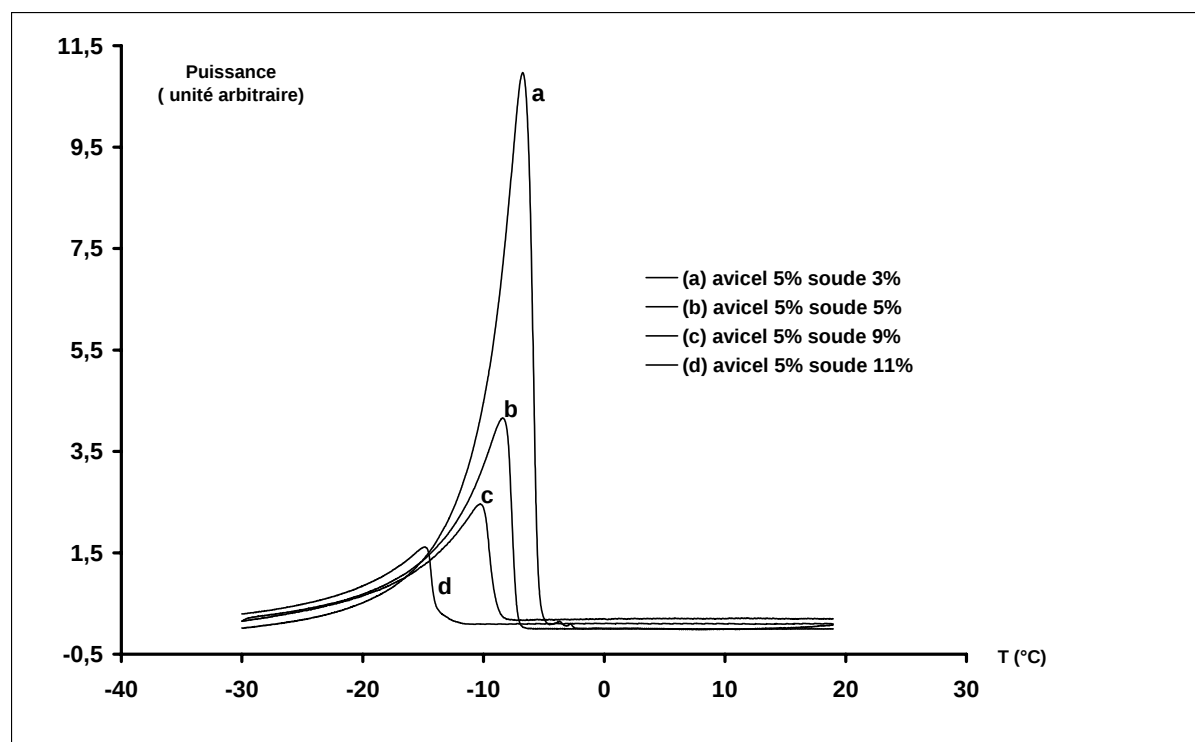


Figure 2.40 : Partie à haute température du thermogramme de fusion des solutions d'Avicel à 5% pour différentes concentrations en soude [3%-11%].

Les valeurs des températures de fusion T_F , des températures de cristallisation T_C et des enthalpies de fusion ΔH_F pour la gamme de température $[-30^\circ\text{C} ; +20^\circ\text{C}]$ des solutions Avicel / soude / eau sont reportées dans le tableau 2.4 suivant. Afin de comparer les valeurs calorimétriques des systèmes NaOH / H_2O et Avicel / NaOH / H_2O , les valeurs correspondantes de températures et d'enthalpies des solutions soude / eau sont aussi notées.

C_{NaOH} , %	T_F , cell+NaOH+ H_2O (°C)	T_F , NaOH+ H_2O (°C)	T_C , cell+NaOH+ H_2O (°C)	T_C , NaOH+ H_2O (°C)	cell+NaOH+ H_2O ΔH_F (C_{NaOH}), (J/g)	NaOH+ H_2O ΔH_F (C_{NaOH}), (J/g)
3	-7,4	-2,7	-23,5	-20,7	250	240
5	-10,7	-7,1	-26,4	-23,8	180	200
7	-11,3	-8,2	-27,6	-23,1	165	180
9	-11,5	-12,5	-26,2	-31,2	140	140
11	-14,9	-14,1	-31,4	-32,4	110	100

Tableau 2.4 : Valeurs des températures T_F , T_C et des enthalpies ΔH_F du système Avicel 5%, soude [3%-11%].

On remarque que :

- il n'y a pas de variations des températures de fin de fusion T_F et de cristallisation T_C correspondant au pic de la glace quand on ajoute la cellulose au système ;
- les enthalpies de fusion ne varient pas non plus.

Il n'y a pas donc pas d'influence de la cellulose sur la fusion de la glace libre du système soude / eau, au moins pour les concentrations en soude supérieures à 3% (p/p). Les chaînes de

cellulose ne perturbent pas les zones où se situe la glace libre. La cellulose semble être sélectivement (ou majoritairement) présente dans les régions riches en hydrates de soude.

2.3.2.1.2 Les solutions d'Avicel / soude / eau de concentrations [0%-5%] dans des solutions de soude à concentration fixe 9%

L'influence de la cellulose sur les températures et les enthalpies de la partie du thermogramme des solutions soude / eau correspondant majoritairement à l'hydrate de soude (pic à plus basse température) est ici étudiée. On considérera le mélange eutectique $[\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}]$ comme l'espèce stable capable d'interagir avec la cellulose, que nous appellerons commodément « hydrate de soude ».

Pour étudier cette influence de la cellulose sur le pic à basse température (-35°C) du système binaire soude / eau correspondant à l'hydrate de soude, on a fait varier la concentration en cellulose [0%-5%] pour une concentration en soude fixe de 9% (p/p). Le choix de la concentration de 9% (p/p) en soude est volontairement fait car il correspond, d'après la bibliographie, à la concentration idéale de gonflement et dissolution de la cellulose. L'influence du mode de mise en solution est aussi explorée (mélangeur à pâles 150 tours / minute ou Ultraturrax 11000 tours / minute).

- Avicel préparée au mélangeur à pâles (selon le protocole 1)

La figure 2.41 présente les thermogrammes de fusion des solutions Avicel / soude / eau concentrées à 1%, 3% et 5% dans la soude à 9% (p/p) entre les températures -60°C et 0°C , solutions préparées selon le protocole 1 en annexe (mélangeur à pâles).

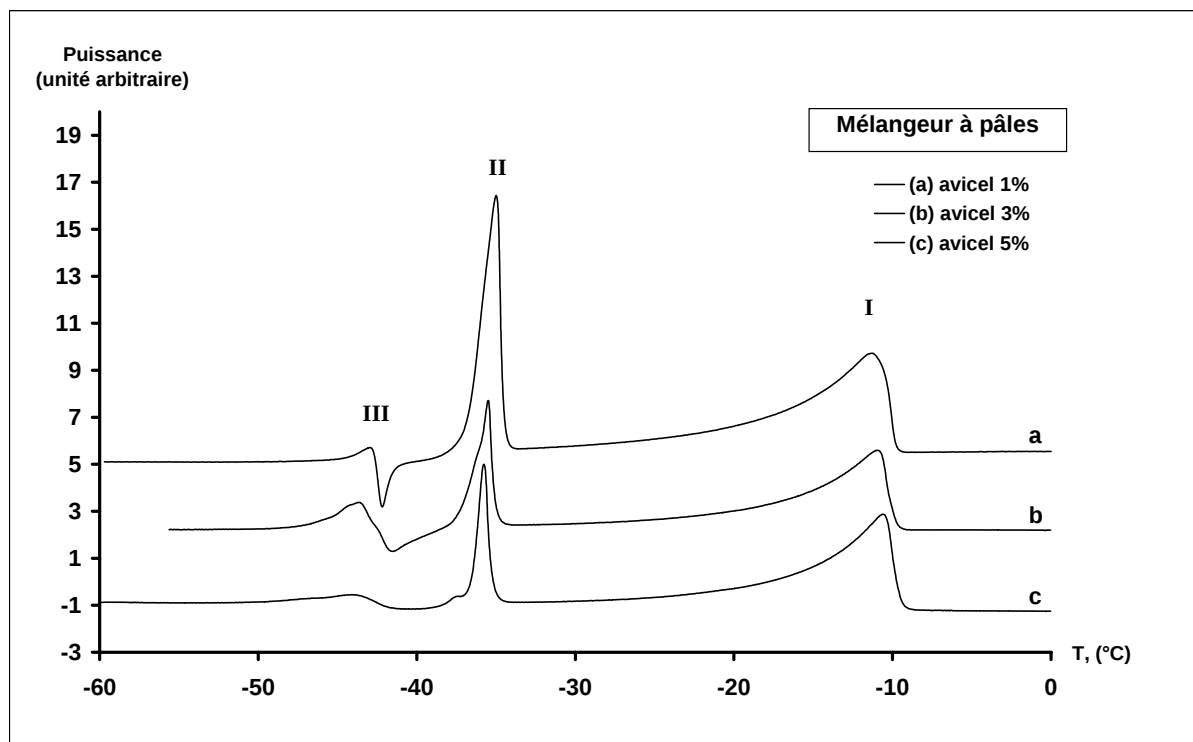


Figure 2.41 : Thermogramme de fusion des solutions Avicel / soude / eau concentrées à 1%, 3% et 5% dans la soude à 9% (p/p), Mélangeur à pâles.

On observe trois régions particulières sur ces thermogrammes présentés sur la figure 2.41 (**I**, **II** et **III**). Les pics de fusion de la région **I** et **II** ont une allure similaire à ceux obtenus pour les solutions soude / eau, alors qu'un pic de fusion / recristallisation est caractéristique de la région **III** du thermogramme. Les valeurs d'enthalpies et de température de fusion sont présentées dans le tableau 2.5.

$C_{\text{cell}}, \%$	Pic à haute température (fusion glace) (I)		Pic à basse température (fusion hydrate de soude) (II)	
	$T_F, (^\circ\text{C})$ cell+NaOH+H ₂ O	$\Delta H_F (C_{\text{cell}}),$ J/g	$T_F, (^\circ\text{C})$ cell+NaOH+H ₂ O	$\Delta H_F (C_{\text{cell}}),$ J/g
0	-12,5	140	-35	85
1	-12	150	-35	79
3	-12	149	-35	55
5	-11,5	151	-35	48

Tableau 2.5 : Valeurs des températures T_F et des enthalpies ΔH_F du système Avicel [0%-5%] dans la soude à 9% (p/p), Mélangeur à pâles.

Comme on l'a déjà montré dans le paragraphe 2.3.1.1.1, il n'y a pas d'influence de la cellulose sur les températures et les enthalpies de fusion du pic à plus haute température (**I**) correspondant à la glace libre. En revanche, l'ajout de cellulose doit agir sur la structure de l'hydrate de soude, puisque celui-ci est l'agent principal du gonflement et de la solubilisation de la cellulose.

On constate qu'il y a toujours un pic relatif à la fusion du complexe cristallin eutectique de composition NaOH, 9H₂O (**II**) sur la figure 2.41, complexe que nous appellerons « hydrate de soude » pour plus de commodité. Ce pic est situé exactement à la même température que dans le cas du système soude / eau, et ne change pas même lorsqu'on augmente la concentration en cellulose. Ceci montre que les chaînes de cellulose ne perturbent pas tout l'hydrate. Une certaine quantité d'hydrate de soude reste libre de l'influence de la cellulose, et par conséquent cette fraction d'hydrate de soude cristallise et fond comme dans le binaire soude / eau. Cependant, l'enthalpie de ce pic **II** diminue quand la concentration en cellulose augmente, signifiant que la quantité d'hydrate de soude cristallin libre, c'est à dire sans influence de la cellulose, diminue.

En conséquence, on en déduit qu'une fraction d'hydrates de soude est liée à la cellulose, et ne peut plus cristalliser. Le pic **II** correspond exactement au même type cristallin d'hydrate de soude que celui identifié dans les solutions soude / eau. Cette quantité d'hydrate de soude lié / libre va pouvoir être quantifié de façon originale grâce aux enthalpies de fusion relevées pour les différents corps purs. Nous verrons ceci par la suite.

La principale différence de l'allure du thermogramme de fusion entre les systèmes soude / eau et cellulose / soude / eau es la présence à très basse température, de l'ordre de -40°C à -45°C , d'un pic de fusion / recristallisation, pic **III**.

Ce pic **III** est la signature d'une espèce très instable qui fond à très basse température et recristallise immédiatement sous une autre forme. Puisque ce phénomène de fusion / recristallisation diminue d'amplitude lorsque la concentration en cellulose augmente, cela signifie que les énergies enthalpiques libérées lors de cette transformation ne sont pas dues une organisation cristalline quelconque de la cellulose, sinon le signal serait proportionnel à la quantité de cellulose. En revanche, c'est bien à cause de la cellulose que ce phénomène

apparaît, puisqu'il n'a pas lieu dans le cas de la fusion du système soude / eau à une concentration quelconque. On peut avancer que cette structure est une forme complexe d'hydrate de soude très instable, dont l'existence est rendue possible par la présence de cellulose.

Il est possible que :

- cette espèce cristalline possède de nombreux défauts à cause de la proximité des chaînes de cellulose ;
- ou bien encore qu'elle soit le produit d'une association fragile entre plusieurs hydrates de soude, au motif cristallin mal défini.

Nous pouvons cependant noter que ceci ne perturbe pas l'évaluation des quantités d'hydrates de soude liés à la cellulose ou libres que nous allons faire par la suite, puisque cette espèce recristallise immédiatement sous une autre forme. Une interprétation correcte de cette structure nécessiterait d'effectuer de la diffraction de rayons X à froid, ce que nous n'avons pas fait pour ce produit.

- Avicel préparée au mélangeur Ultraturrax (selon le protocole 2)

L'influence du mode de mélange est aussi étudiée afin de déterminer si celui-ci a un rôle particulier dans l'organisation des solutions Avicel / soude / eau.

La figure 2.42 montre les thermogrammes de fusion des solutions Avicel / soude / eau concentrées à 1%, 3% et 5% dans la soude à 9% (p/p) entre les températures -60°C et 0°C , solutions préparées selon le protocole 2 en annexe (mélangeur Ultraturrax).

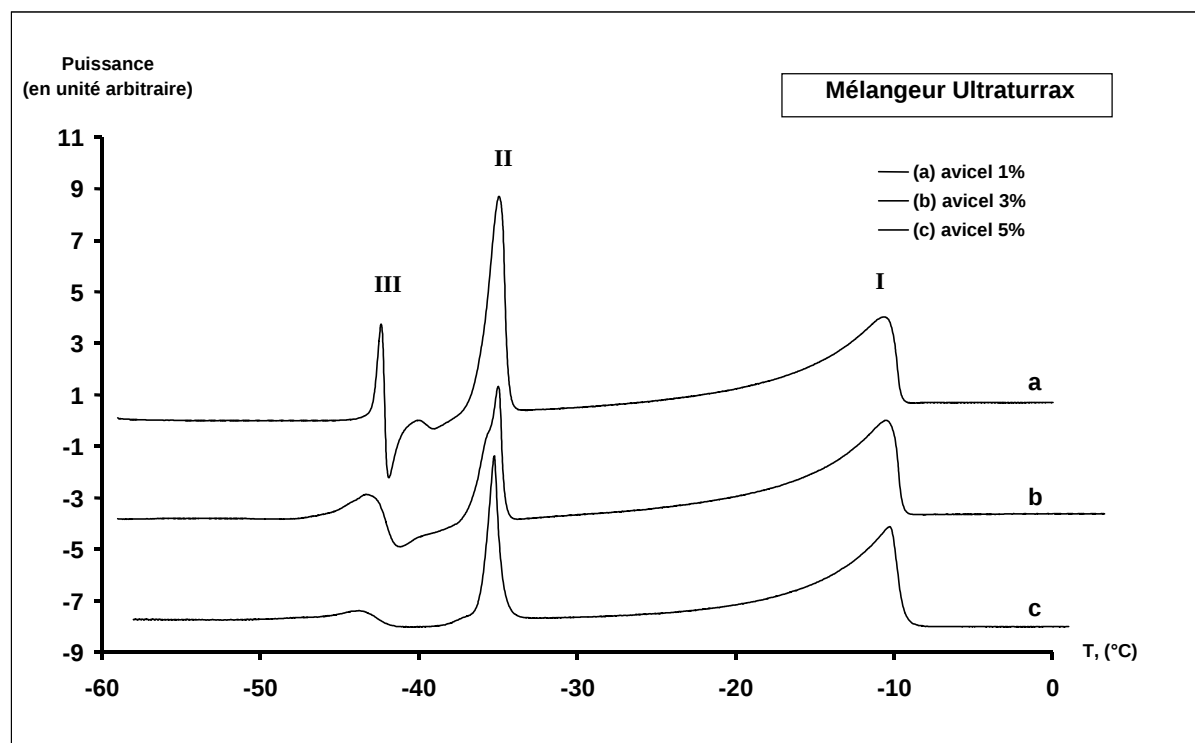


Figure 2.42 : Thermogramme de fusion des solutions Avicel / soude / eau concentrées à 1%, 3% et 5% dans la soude à 9% (p/p), Mélangeur Ultraturrax.

L'allure des thermogrammes de fusion est exactement la même que dans le cas de l'utilisation du mélangeur à pâles. Les trois mêmes « régions » de fusion sont identifiables. Ainsi, il ne semble pas y avoir d'influence du mode de mélange sur l'organisation des solutions.

C _{cell} , %	Pic à haute température (fusion glace) (I)		Pic à basse température (fusion hydrate de soude) (II)	
	T _F , (°C) cell+NaOH+H ₂ O	ΔH ₁ (C _{cell}), J/g	T _F , (°C) cell+NaOH+H ₂ O	ΔH ₂ (C _{cell}), J/g
0	-12	140	-35	85
1	-12	145	-35	78
3	-11,5	155	-35	52
5	-11	151	-35	49

Tableau 2.6 : Valeurs des températures T_F et des enthalpies ΔH_F du système Avicel [0%-5%] dans la soude à 9% (p/p), Mélangeur Ultraturrax.

On note de très faibles différences de valeurs d'enthalpies de fusion de l'hydrate de soude qui fond à -35°C. Ceci prouve que la proportion d'hydrate de soude libre / lié dans les solutions d'Avicel / soude / eau est la même quel que soit le type de mélange, signe d'une accessibilité des chaînes celluloses par la soude similaire dans les deux cas. C'est ce que nous allons maintenant préciser dans le prochain paragraphe.

- Evaluation de la quantité d'hydrates de soude liés / libres dans les solutions d'Avicel / soude / eau

La proportion des différentes espèces cristallines ou non dans les solutions Avicel / soude / eau peut être estimée à l'aide de leurs enthalpies de fusion correspondantes, consignées dans les tableaux 2.5 et 2.6.

On distinguera :

- La fraction d'hydrate de soude libre F (Free en anglais) qui fond à -35°C ;
- La fraction d'hydrate de soude lié à la cellulose B = 100% - F(%) avec B pour Bound en anglais ;
- La fraction de glace libre.

Les résultats obtenus à partir des valeurs d'enthalpies de fusion mesurées pour les solutions d'Avicel / soude / eau mixées à basse vitesse (mélangeur à pâles) ou à haute vitesse (ultraturrax) sont consignés dans le tableau 2.7. La méthode de calcul est expliquée ici.

Calcul de la proportion d'hydrate de soude cristallin NaOH, 9H₂O (ou NaOH, 7H₂O+2H₂O)

L'expression pour calculer la proportion d'hydrates de soude cristallin (libre) F est la suivante :

$$F = \frac{m_{\text{libre}}}{m_{\text{hydrate}}}$$

où m_{libre} est la masse (en grammes) d'hydrates de soude libre cristallin dans l'échantillon et m_{hydrate} est la masse totale (en grammes) de tout l'hydrate de soude dans la solution Avicel / soude / eau.

Si on considère que le nombre de molécules d'eau amorphes autour de NaOH, 9H₂O est le même à la fois dans les solutions aqueuses de soude et dans les solutions cellulose / soude / eau, alors les calculs faits en considérant seulement le « noyau » NaOH, 9H₂O ou bien (NaOH, 9H₂O + 5 H₂O) sont identiques. Ces valeurs sont tirées du chapitre 1 (tableau 1.6) donnant cette composition pour l'hydrate de soude à une concentration de 9% (p/p), considérant une cage de solvation primaire et secondaire pour l'hydrate. Ces calculs diffèrent d'un facteur de :

$$\frac{M_{9H_2O, NaOH}}{M_{9H_2O, NaOH + 5H_2O}} = 0.7$$

où $M_{9H_2O, NaOH} = 202$ g/mol et $M_{9H_2O, NaOH+5H_2O} = 292$ g/mol sont les masses molaires respectives du « noyau » et de l'hydrate total (avec phase amorphe).

Nombre de groupes OH par anhydroglucose liés à l'hydrate de soude	B*, %	B pour le mélange à basse vitesse, %	B pour le mélange à haute vitesse, %
	<u>C_{Avicel} = 1 %</u>		
1	3	5	8
2	6		
3	9		
	<u>C_{Avicel} = 3 %</u>		
1	9	32	33
2	17		
3	26		
	<u>C_{Avicel} = 5 %</u>		
1	15	37	36
2	30		
3	45		

Tableau 2.7 : Fraction d'hydrates de soude liés à la cellulose dans les solutions d'Avicel / soude / eau pour deux modes de mélanges (rapide et lent).

La masse d'hydrates de soude libre m_{libre} cristallin peut être calculée à partir de valeur de l'enthalpie spécifique de cet hydrate (obtenue dans le chapitre 1) selon l'expression suivante :

$$m_{\text{libre}} = m_{\text{échantillon}} \times \frac{\Delta H_2 (C_{\text{cell}})}{\Delta H_{\text{sp}}}$$

où $m_{\text{échantillon}}$ est la masse totale de l'échantillon (en grammes), $\Delta H_2(C_{\text{cell}})$ est la valeur d'enthalpie de fusion mesurée pour le pic à -35°C de la solution Avicel / soude / eau à une certaine concentration en cellulose, et $\Delta H_{\text{sp}} = 202$ J/g est l'enthalpie spécifique de l'hydrate de soude (9H₂O, NaOH).

Calcul de la masse totale d'hydrate de soude NaOH, 9H₂O

Le calcul précis de la masse totale de l'hydrate de soude « noyau » NaOH, 9H₂O, soit m_{hydrate} dans les solutions Avicel / soude / eau, est donné par l'expression suivante :

$$m_{\text{hydrate}} = \frac{M_{9\text{H}_2\text{OxNaOH}}}{M_{9\text{H}_2\text{OxNaOH} + 5\text{H}_2\text{O}}} m_{\text{totale hydrate}} = \frac{M_{9\text{H}_2\text{OxNaOH}}}{M_{9\text{H}_2\text{OxNaOH} + 5\text{H}_2\text{O}}} (m_{\text{échantillon}} - m_{\text{glace}} - m_{\text{cell}})$$

m_{glace} étant la masse d'eau libre (en grammes) dans les solutions d'Avicel / soude / eau, calculée à partir du ratio entre l'enthalpie du pic à plus haute température $\Delta H_1(C_{\text{cell}})$ et l'enthalpie de la glace pure $\Delta H(C_{\text{NaOH}}, C_{\text{cell}} = 0) = 365 \text{ J/g.}$, ΔH_1 mesuré dans chaque expérience à une concentration donnée en cellulose. L'expression est la suivante :

Calcul de la masse de glace

$$m_{\text{glace}} = m_{\text{échantillon}} \frac{\Delta H_1(C_{\text{cell}})}{\Delta H(C_{\text{NaOH}}, C_{\text{cell}} = 0)}$$

Comparaison des valeurs obtenues par l'expérience avec la théorie

Les résultats obtenus lors de l'évaluation à partir des enthalpies mesurées de la proportion d'hydrates de soude B liés à la cellulose pour les mélanges à haute et basse vitesse de rotation ont été comparés avec les valeurs hypothétiques de proportion d'hydrate de soude liés selon lesquelles un, deux ou trois groupements hydroxyles –OH par motif anhydroglucose sont occupés par les hydrates. On rappelle ici à cette occasion qu'il existe trois groupements hydroxyles par motif anhydroglucose.

Dans ce cas, la fraction d'hydrates de soude liés à la cellulose B* est calculée à partir de quantités molaires selon l'expression suivante :

$$B^* = \frac{N_g n}{N_{\text{NaOH}}}$$

où N_g est le nombre de moles de glucopyranose dans les solutions Avicel / soude / eau, n le nombre de groupements –OH liés aux hydrates de soude par motif anhydroglucose, et N_{NaOH} est le nombre total de moles de NaOH dans les solutions Avicel / soude / eau. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.7.

La comparaison entre B et B* montre qu'en moyenne, deux à trois groupements hydroxyles par motif anhydroglucose peut se complexer aux hydrates de soude. C'est un résultat probant, bien que les proportions trouvées soient un peu plus fortes que celles relevées par Fink [FIN1995] lors de ses travaux de résonance magnétique nucléaire.

On a aussi montré qu'il n'y a pas d'influence du mode de mélange sur le taux de complexation des hydrates de soude à la cellulose.

2.3.2.1.3 Conclusion sur les solutions de cellulose Avicel dans la soude

L'étude par calorimétrie de solutions de cellulose pour des concentrations $C_{\text{NaOH}} = [0\%-20\%]$ et de cellulose $C_{\text{cel}} = [0\%-5\%]$ entre les températures 0°C et -60°C a montré qu'elles sont composées de trois espèces différentes :

- La glace qui fond sur une plage de température entre -1°C et -14°C , dépendante de la concentration en soude ;
- Les hydrates de soude composés (i) d'un noyau $\text{NaOH}, 9\text{H}_2\text{O}$ (précisément $\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O} ; 2\text{H}_2\text{O}$) capable de cristalliser et fondre à la température de -35°C avec une enthalpie spécifique égale à 205 J/g , et (ii) d'une cage de solvation secondaire constituée d'eau amorphe incapable de cristalliser, même à très basse température, variable en fonction de la concentration en soude ;
- Les hydrates de soude liés à la cellulose, incapables de cristalliser même à -60°C .

Une quantité de deux à trois hydroxyles par anhydroglucose est occupée par les hydrates de soude selon la concentration en soude.

Enfin, la proportion de glace libre formée est la même dans les solutions de soude / eau et les solutions cellulose / soude / eau, ceci montrant que la cellulose n'interagit que dans les zones où se trouve les hydrates de soude.

On peut avancer que ces estimations sont valables pour n'importe quel type de cellulose en solution. Evidemment, la concentration en soude nécessaire pour une bonne mise en solution va dépendre du type de cellulose, et en particulier de son DP (degré de polymérisation).

2.3.2.2 Les mélanges Borregaard / soude / eau

La cellulose Borregaard possède un degré de polymérisation égal à 550 environ (mesure Spontex) très supérieur à celui de l'Avicel ($\text{DP} \sim 170$). L'étude morphologique comparative entre la cellulose Borregaard et l'Avicel dans la soude a montré que la Borregaard est incomplètement dissoute. Il subsiste des fibres plus ou moins gonflées dans le mélange, et c'est pourquoi on ne qualifie pas les mélanges Borregaard / soude / eau de « solution ». Ceci est lié au fait que la solubilité de la cellulose est inversement proportionnelle à son degré de polymérisation.

Nous avons réalisé sur la cellulose Borregaard des expériences de calorimétrie identiques à celles faites précédemment dans le cas de la cellulose Avicel. Après un refroidissement lent à la vitesse de un degré par minute jusqu'à -60°C et un séjour de quelques heures à cette température, une fusion est réalisée à la même vitesse entre -60°C et 0°C . Les mélanges Borregaard / soude / eau sont étudiés pour les concentrations en cellulose 1%, 5% dans la soude à concentration unique 9% (p/p). Deux types de mélange (mélangeur à pâles et Ultraturrax) sont encore effectués selon les protocoles 1 et 2.

L'objectif de cette étude est de comparer les résultats obtenus pour les deux types de cellulose. A partir des données de la calorimétrie, mesures d'enthalpies et de température, allures des thermogrammes, nous tenterons d'interpréter les différences observées, s'il y en a.

2.3.2.2.1 Les thermogrammes de fusion des mélanges Borregaard / soude / eau

La figure 2.43 présente conjointement les thermogrammes de fusion de la pâte Borregaard aux concentrations de 1%, 5% dans la soude à 9% pour les deux types de mélange (rapide et lent).

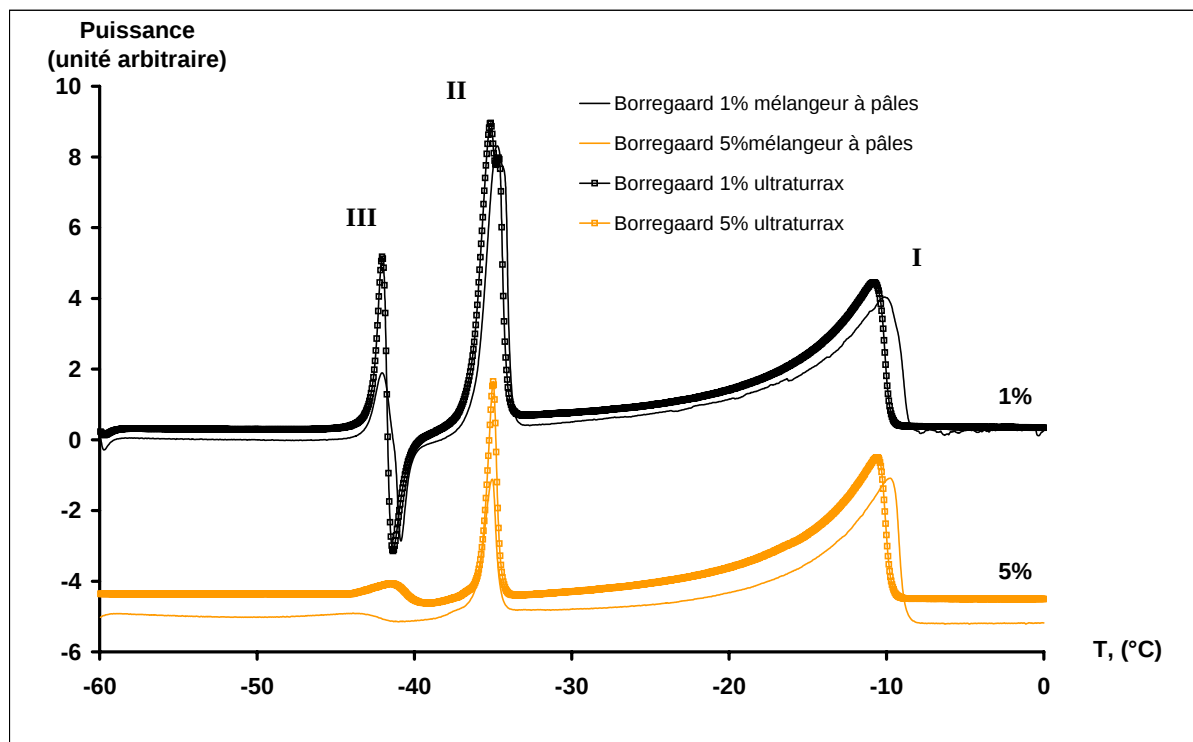


Figure 2.43 : Thermogramme de fusion des solutions Borregaard / soude / eau concentrées à 1% et 5% dans la soude à 9% (p/p), Mélangeurs à pâles et Ultraturrax.

Les thermogrammes de fusion ont une allure tout à fait similaire à celle obtenue dans le cas des solutions d'Avicel / soude / eau. On observe à nouveau trois domaines d'existence de pics de fusion.

On en déduit que les espèces en présence dans les mélanges Borregaard / soude / eau sont les mêmes que pour les solutions Avicel / soude / eau. La région **I** correspond à fusion de la glace, la région **II** à la fusion du composé $[\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O} ; 2\text{H}_2\text{O}]$ que nous appellerons encore « hydrate de soude » alors que la région **III** montre toujours un phénomène de fusion / recristallisation quasi simultané, vraisemblablement caractéristique d'un hydrate de soude très instable. L'organisation semble donc être la même, bien que les morphologies soient très différentes. Il faut donc approfondir notre réflexion afin de préciser l'organisation des mélanges Borregaard / soude / eau. C'est pourquoi nous allons analyser attentivement les valeurs des enthalpies et températures de fusion relevées pour les différents mélanges.

2.3.2.2.2 Influence du mode de mélange sur les valeurs d'enthalpies mesurées pour les mélanges Borregaard / soude / eau

Les tableaux 2.8 et 2.9 présentent les valeurs d'enthalpies et de températures de fusion de mélanges Borregaard / soude / eau concentrés à 1% et 5% dans la soude à 9%. Le mélangeur à pâles est utilisé selon le protocole 1, le mélangeur Ultraturrax est utilisé selon le protocole 2.

- *Mélangeur à pâles (lent)*

$C_{\text{cell}}, \%$	Pic à haute température (fusion glace) (I)		Pic à basse température (fusion hydrate de soude) (II)	
	$T_F, (^{\circ}\text{C})$ cell+NaOH+H ₂ O	$\Delta H_1 (C_{\text{cell}}),$ J/g	$T_F, (^{\circ}\text{C})$ cell+NaOH+H ₂ O	$\Delta H_2 (C_{\text{cell}}),$ J/g
0	-12	140	-35	85
1	-11,5	152	-35	77
5	-12	140	-35	23

Tableau 2.8 : Valeurs des températures T_F et des enthalpies ΔH_F du système Borregaard [0% ; 1% ; 5%] dans la soude à 9% (p/p), Mélangeur à pâles.

- *Mélangeur Ultraturrax (rapide)*

$C_{\text{cell}}, \%$	Pic à haute température (fusion glace) (I)		Pic à basse température (fusion hydrate de soude) (II)	
	$T_F, (^{\circ}\text{C})$ cell+NaOH+H ₂ O	$\Delta H_1 (C_{\text{cell}}),$ J/g	$T_F, (^{\circ}\text{C})$ cell+NaOH+H ₂ O	$\Delta H_2 (C_{\text{cell}}),$ J/g
0	-12	140	-35	85
1	-12	150	-35	79
5	-12	151	-35	45

Tableau 2.9 : Valeurs des températures T_F et des enthalpies ΔH_F du système Borregaard [0% ; 1% ; 5%] dans la soude à 9% (p/p), Mélangeur Ultraturrax.

Les observations sont les suivantes :

- Les températures et les enthalpies de fusion caractéristique de la glace libre sont les mêmes que celles relevées pour les solutions d'Avicel, quel que soit le type de mélange (rapide ou lent) ;
- La température de fusion de l'hydrate de soude est la même pour chaque concentration et mélange, et elle est égale à celle notée pour l'Avicel ;
- L'enthalpie de fusion de l'hydrate de soude dépend fortement du type de mélange pour la concentration Borregaard 5%.

A partir de ces valeurs, nous avons calculé les proportions d'hydrates de soude liés / non liés en fonction de la concentration en Borregaard selon le même principe que pour la cellulose Avicel. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.10.

Nombre de groupes OH par anhydroglucose liés à l'hydrate de soude	B*, %	B pour le mélange à basse vitesse, %	B pour le mélange à haute vitesse, %
	<u>C_{Borregaard} = 1 %</u>		
1	3	7	5
2	6		
3	9		
	<u>C_{Borregaard} = 5 %</u>		
1	15	72	41
2	30		
3	45		

Tableau 2.10 : Fraction d'hydrates de soude liés à la cellulose dans les mélanges Borregaard / soude / eau pour deux modes de mélanges (rapide et lent).

Les résultats du tableau 2.10 montrent que pour la concentration en cellulose de 1% (p/p), les proportions d'hydrates de soude **B** liés à la cellulose sont convenables (**B** tiré des valeurs expérimentales) et comparables à **B***, pourcentages théoriques calculé à partir des quantités molaires en considérant qu'un, deux ou trois groupes hydroxyles par anhydroglucose sont occupés par un hydrate de soude. Il semble qu'une proportion de deux hydrates de soude soit liée à la cellulose.

Pour une concentration en cellulose Borregaard de 5%, les résultats diffèrent totalement. La quantité d'hydrates de soude non cristallins est beaucoup plus importante que dans le cas de l'Avicel (voir tableau 2.7). De plus, les valeurs obtenues ne sont pas « raisonnables ». Il est impossible d'affirmer que tous ces hydrates non cristallins sont liés à la cellulose. En effet, le chiffre de 72% d'hydrates non cristallins pour le mélange à basse vitesse est beaucoup plus fort que les 45% correspondant au maximum d'occupation des sites –OH par la soude.

2.3.2.2.3 Conclusion sur les mélanges de cellulose Borregaard dans la soude

Il y a certainement une relation entre la morphologie des mélanges Borregaard / soude / eau et les chiffres présentés ici. L'explication est peut être la suivante : une certaine quantité d'hydrates de soude, bien que non liés directement aux chaînes de cellulose, ne peut pas cristalliser. Il est possible que les hydrates de soude soient piégés à l'intérieur des fibres gonflées non dissoutes, ou encore dans la matrice cellulosique plus ou moins gélifiée. Par conséquent, ces hydrates ont peut être une structure plus ou moins désorganisée qui ne leur permet pas de cristalliser. Il y a vraisemblablement trois types d'hydrates de soude à l'intérieur des mélanges Borregaard / soude / eau :

- Les hydrates de soude cristallins piégés dans la glace, non liés à la cellulose ;
- Les hydrates de soude non cristallins, liés aux groupements hydroxyles de la cellulose, à hauteur de 2 à 3 hydrates par motif anhydroglucose ;
- Les hydrates de soude non cristallins, non liés à la cellulose mais incapables de cristalliser même à –60°C car ils sont piégés au sein du réseau fibrillaire.

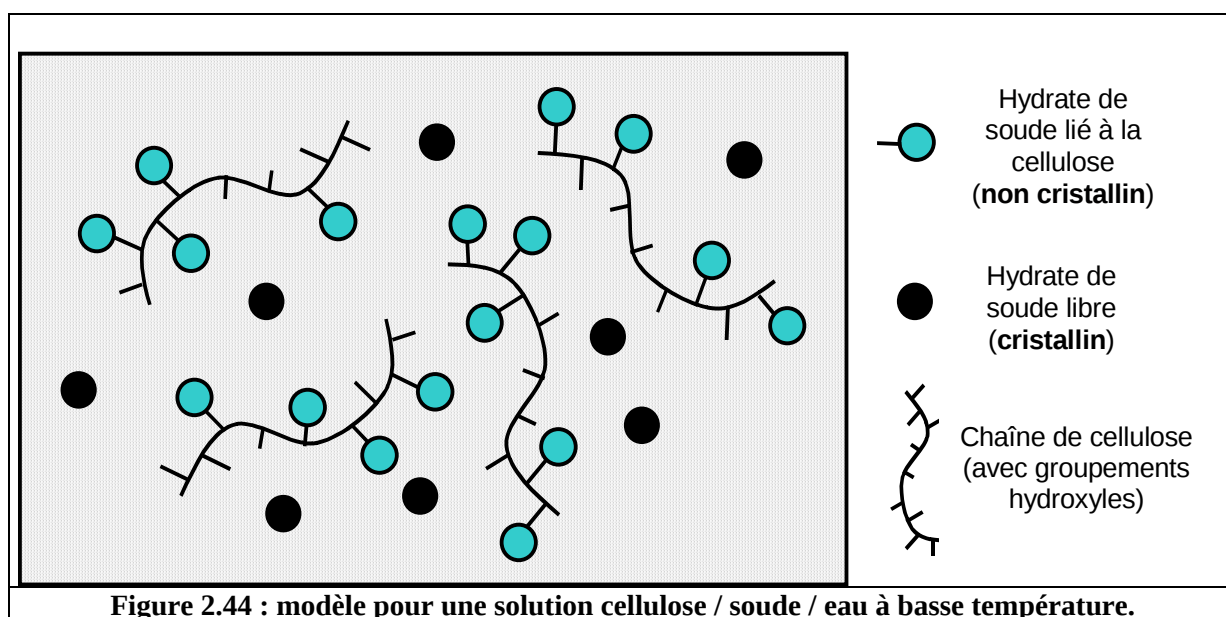
2.3.3 Conclusion

La structure moléculaire des mélanges Borregaard / soude / eau diffère donc de celle des solutions Avicel / soude / eau, comme l'étude morphologique le laissait pressentir. Notamment, les fibres non dissoutes et la « matrice cellulosique » déjà entrevue en rhéooptique ont un rôle essentiel en ce qui concerne la possibilité que des espèces ont à cristalliser à basse température.

2.4 Proposition d'un modèle d'organisation moléculaire pour les mélanges et les solutions de cellulose à basse température

2.4.1 Modèle pour une solution de cellulose Avicel à basse température ($\sim -60^{\circ}\text{C}$)

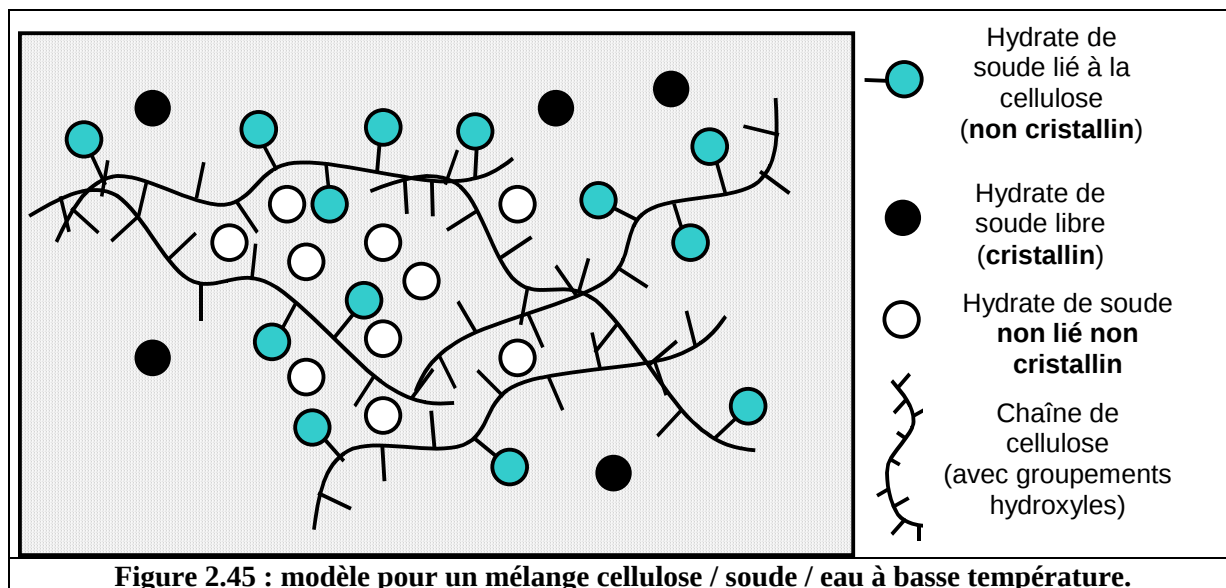
Le modèle que nous proposons pour les solutions d'Avicel à basse température ($\sim -60^{\circ}\text{C}$) est applicable pour toute cellulose en solution dans la soude. La figure 2.44 présente ce modèle.



Les chaînes de cellulose sont individualisées. Elles n'interagissent pas physiquement entre elles quand elles sont au repos. On distingue deux types d'hydrates de soude, (i) cristallins non liés et (ii) non cristallins complexés aux fibres. Les hydrates de soude cristallins sont piégés dans la glace et possèdent une sphère d'hydratation secondaire non cristalline (eau amorphe), même à très basse température ($\sim -60^{\circ}\text{C}$) comme on a pu le montrer dans le chapitre 1. De plus, le nombre de molécules d'eau amorphes dans cette cage de solvation secondaire a été déterminée de façon précise en fonction de la concentration en soude. Les hydrates de soude complexés à la cellulose au niveau des groupements hydroxyles sont quantifiés entre deux et trois par motif anhydroglucose. En revanche, on ne connaît pas le nombre de molécules d'eau résiduelles à l'intérieur de la cage de solvation secondaire après complexation des hydrates de soude à la cellulose. Il est vraisemblable qu'une ou plusieurs molécules d'eau soient expulsées de la cage de solvation secondaire au cours de la complexation.

2.4.2 Modèle pour un mélange cellulose Borregaard / soude / eau à basse température

Le modèle que nous proposons pour les mélanges Borregaard / soude / eau à basse température ($\sim -60^{\circ}\text{C}$) est applicable pour toute cellulose mélangée dans la soude, et incomplètement dissoute. La figure 2.45 présente ce modèle.



Les chaînes cellulosiques sont volontairement symbolisées plus grandes que dans le cas traitant des solutions d'Avicel, puisque la cellulose Borregaard a un DP égal à 550, alors que celui de l'Avicel n'atteint que 170 environ. Ces chaînes sont en interaction directe entre elles et forment un réseau enchevêtré montrant un état plus ou moins aggrégé, témoin d'une dissolution incomplète du polymère dans son solvant. Cet état correspond à la « matrice cellulosique » déjà entrevue lors des essais de rhéoptique, et aux fibres non dissoutes.

Les hydrates de soude appartiennent à trois catégories différentes, comme nous l'avons précisé précédemment, (i) les hydrates de soude libres cristallins, (ii) les hydrates de soude liés non cristallins et (iii) les hydrates de soude piégés dans le réseau de chaînes de polymère, dont la cristallisation est empêchée bien qu'ils ne soient pas physiquement liés à la cellulose.

Références

Les références sont classées dans l'ordre alphabétique des noms de leurs auteurs.

[ATA1999]	ATALLA, R.H. ; VANDERHART, D.L. <i>Solid state nuclear magnetic resonance</i> , 15 , pp.1-19 (1999).
[BAY1998]	BAYER, E.A. ; CHANZY, H. ; LAMED, R. ; SHOHAM, Y. <i>Current opinion in Structural Biology</i> , 8 , pp.548-557 (1998).
[CHE1954]	CHEDIN, J. ; MARSAUDON, A. <i>Mem.Serv.Chim.Etat</i> , 33 , pp.115-160 (1954).
[FEN1989]	FENGEL, D. ; WEGENER, G. <i>Wood Chemistry</i> . Eds Walter de Gruyter, Berlin, p.297 (1989).
[FIN1995]	FINK, H.P. ; WALENTA, E. ; KUNZE, J. ; MANN, G. <i>In Cellulose and Cellulose Derivatives, Physico-chemical Aspects and Industrial Applications</i> . Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Williams, P.A., Piculell, L. (Eds),: Woodhead Publ.Ltd., Cambridge USA, pp.523-528 (1995).
[GAR1985]	GARDINER, E.S. ; SARCO, A. <i>Can.J.Chemistry</i> , 63 , pp.173-180 (1985).
[GAR1974]	GARDNER, K.H. ; BLACKWELL, J. <i>Biopolymers</i> , 13 , pp.1975-2001 (1974).
[HEA1958]	HEARLE, J.W.S. <i>J.Polym.Sci.</i> , 28 , p.432 (1958).
[HES1936]	HESS, K. ; TROGUS, C. <i>Zeitschrift für Elektrochemie</i> , 42 , pp.704-709 (1936).
[ISO1997]	ISOGAI, A. ; USUDA, M. ; KATO, T. ; URYU, T. ; ATALLA, R.H. <i>Macromolecules</i> , 22 , p.3168 (1989).
[ISO1997]	ISOGAI, A. <i>Cellulose</i> , 4 , pp.99-107 (1997).
[KAM1984]	KAMIDE, K. ; OKAJIMA, K. ; MATSUI, K. ; KOWSAKA, K. <i>Polymer Journal</i> , 16 , pp.857-866 (1984).
[KAM1992]	KAMIDE, K. ; OKAJIMA, K. ; KOWSAKA, K. <i>Polymer Journal</i> , 24 , pp.71-86 (1992).

[KLE1998]	KLEMM, D. ; PHILIPP, B. ; HEINZE, T. ; HEINZE, U. ; WAGENKNECHT, W. <i>Comprehensive Cellulose Chemistry volume 1.</i> WILEY-VCH, Weinheim, Germany (1998).
[KOL1976]	KOLPAK, F.J. ; BLACKWELL, J. <i>Macromolecules</i> , 9 , pp.273-278 (1976).
[KOL1978]	KOLPAK, F.J. ; WEIH, M. ; BLACKWELL, J. <i>Polymer</i> , 19 , pp.123-131 (1978).
[KRA1993]	KRASSIG, H.A. <i>Cellulose – Structure, accessibility and reactivity.</i> Krassig, H.A. (Ed). Gordon and Breach (1993).
[LAN1991]	LANG, H. ; LASKOWSKY, I. <i>Cellulose Chemistry and Technology</i> , 25 , pp.143-153 (1991).
[MEY1937]	MEYER, K.L. ; MISCH, L. <i>Helv.Chim.Acta</i> , 20 , pp.232-244 (1937).
[NIS1991]	NISHIMURA, H. ; SARKO, A. <i>Macromolecules</i> , 24 , pp.771-778 (1991).
[OKA1984]	OKANO, T. ; SARKO, A. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 29 , pp.4175-4182 (1984).
[OKA1985]	OKANO, T. ; SARKO, A. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 30 , pp.325-332 (1985).
[OSU1997]	O’SULLIVAN, A.C. <i>Cellulose</i> , 4 , pp.173-207 (1997).
[PHI1983]	PHILIPP, B. ; KUNZE, J. ; BRANDT, A. <i>Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium</i> , 37 , p.393-405 (1983).
[RAY1995]	RAYMOND, S. ; KVICK, A. ; CHANZY, H. <i>Macromolecules</i> , 28 , pp.8422-8425 (1995).
[ROC1981]	ROCHE, E. ; CHANZY, H. <i>Int.J.Biol.Macromol.</i> , 3 , pp.201-206 (1981).
[SAI1939]	SAITO, G. <i>Kolloid Beihefte</i> , 49 , p.365 (1939).
[SAR1976]	SARKO, A. ; SOUTHWICK J. ; HAYASHI, J. <i>Macromolecules</i> , 9 , pp.857-863 (1976).

[SAR1987]	SARKO, A. ; NISHIMURA, H. ; OKANO, T. <i>J.Am.Chem.Soc.</i> , 97 , pp.170-176 (1987).
[SAR1991]	SARKO, A. ; NISHIMURA, H. ; OKANO, T. <i>Macromolecules</i> , 24 , pp.759-768 (1991).
[SOB1939]	SOBUE, H. ; KIESSIG, H. ; HESS, K. <i>Z.Physik.Chem.</i> , 43 , pp.309-328 (1939).
[STI1976]	STIPANOVIC, A.J. ; SARKO, A. <i>Macromolecules</i> , 9 , p.851 (1976).
[SUG1991]	SUGIYAMA, J. ; VUONG, R. ; CHANZY, H. <i>Macromolecules</i> , 24 , pp.4168-4175 (1991).
[VAN1984]	VANDERHART, D.L. ; ATALLA, R.H. <i>Macromolecules</i> , 17 , pp.1465-1472 (1984).
[WAD2001]	WADA, M. ; HEUX, L. ; ISOGAI, A. ; NISHIYAMA, Y. ; CHANZY, H. ; SUGIYAMA, J. <i>Macromolecules</i> , 34 , pp.1237-1243 (2001).
[YAM1993]	YAMAMOTO, H. ; HORII, F. <i>Macromolecules</i> , 26 , pp.1313-1317 (1993).
[YAM1996]	YAMANE, C. ; SAITO, M. ; OKAJIMA, K. <i>Sen'I Gakkaishi</i> , 52 , pp.310-317 (1996).
[YAM1990]	YAMASHIKI, T. ; MATSUI, T. ; SAITOH, M. ; OKAJIMA, K. ; KAMIDE, K. <i>British Polymer Journal</i> , 22 , pp.73-83 (1990).
	YAMASHIKI, T. ; MATSUI, T. ; SAITOH, M. ; OKAJIMA, K. ; KAMIDE, K. <i>British Polymer Journal</i> , 22 , pp.121-128 (1990).
	YAMASHIKI, T. ; MATSUI, T. ; SAITOH, M. ; OKAJIMA, K. ; KAMIDE, K. <i>British Polymer Journal</i> , 22 , pp.201-212 (1990).
[ZUG2001]	ZUGENMAYER, P. <i>Prog.Polym.Sci.</i> , 26 , pp.1341-1417 (2001).

Chapitre 3

Propriétés rhéologiques des solutions cellulose / soude / eau.

Introduction

Le chapitre 3 est consacré à l'étude des propriétés rhéologiques des solutions cellulose / soude / eau. La mise en solution et la mise en forme de la cellulose sont deux thèmes d'exploration scientifique intense, et de nombreux travaux y ont été consacré à ce jour. Plusieurs solvants dans lesquels la cellulose peut gonfler et se dissoudre ont été découverts, comme par exemple l'oxyde de N-méthylmorpholine, le mélange thiocyanate d'ammonium / ammoniac ou encore le mélange paraformaldéhyde / diméthylsulfoxyde. De plus, l'écoulement et la rhéologie dynamique de ces solutions ont été étudiés. La plupart du temps, un régime non newtonien ainsi qu'une gélification des solutions semi-diluées ont été observés. L'influence sur de telles solutions de paramètres tels que le taux de cisaillement, la température, le degré de polymérisation de la cellulose et la concentration a déjà été discutée.

Aux solvants déjà cités précédemment, nous pouvons ajouter les solutions de soude aqueuse dans lesquelles la dissolution a lieu dans une toute petite partie du diagramme de phases, avec des conditions de température et concentrations en soude étroites. Un travail intensif de compréhension du comportement de la cellulose dans des solutions aqueuses de soude a montré que la solubilité maximale de la cellulose de faible degré de polymérisation a lieu dans une solution soude / eau de concentration 8%-10%. Nous avons proposé un modèle de la structure des solutions cellulose / soude / eau (chapitre 2). Cependant, il n'existe pas à ce jour de publications sur les propriétés rhéologiques de ces solutions. C'est pourquoi nous avons fait dans ce chapitre 3 une étude rhéologique de ces solutions cellulose / soude / eau, à la fois en mode continu (écoulement) et dynamique (phénomène de gélification). Une présentation bibliographique de la notion de « gel » et de la rhéologie comme « outil d'identification » de ce phénomène est abordée au début de ce chapitre.

Chapitre 3

Propriétés rhéologiques des solutions cellulose / soude / eau.

Etude du phénomène de gélification.

3.1 Introduction générale sur les gels de polymères

3.1.1 Qu'est ce qu'un gel ?

Un gel consiste en un réseau polymère tridimensionnel de chaînes flexibles dans un milieu (la plupart du temps liquide, mais parfois gazeux), avec la structure générale possible illustrée sur la figure 3.1 [GEN1979].

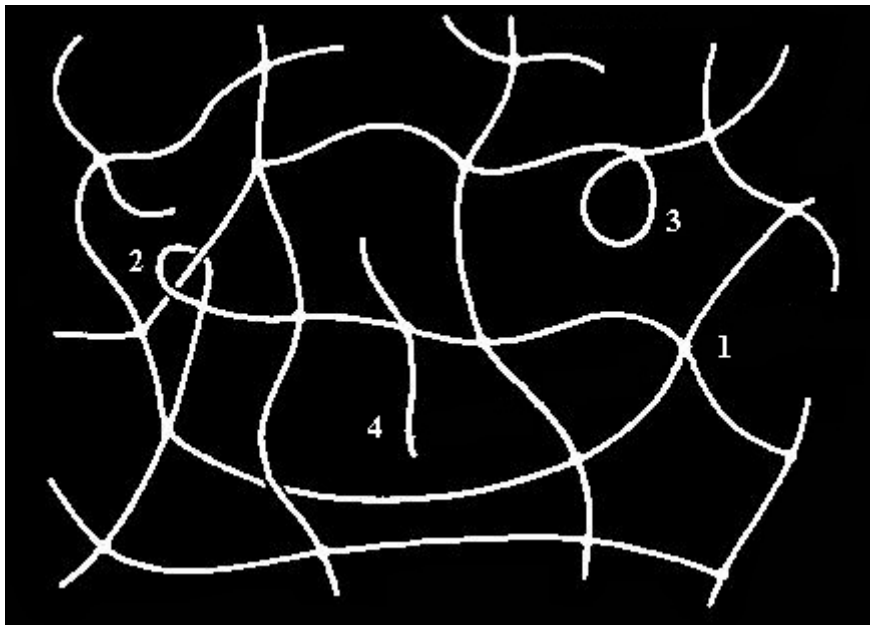


Figure 3.1 : Structure générale d'un gel de polymère [GEN1979].

Plusieurs structures peuvent être observables sur la figure 3.1 : des nœuds de réticulation dans le cas d'un gel chimique (1), des enchevêtrements de chaînes (2), des boucles (3) ou encore des chaînes pendantes (4).

On considérera que les gels sont des réseaux 3D de polymères gonflés par des liquides (solvants), gonflement qui a lieu jusqu'à un certain degré sans dissolution [YAM2001]. L'état d'un gel ayant absorbé une grande quantité de solvant se situe entre solide et liquide, et ses propriétés changent du liquide visqueux au solide élastique en fonction de la composition chimique. La gélification est le résultat de liaisons plus ou moins fortes entre chaînes de polymères. Ces liaisons peuvent être de nature chimique ou physique selon le type de gel observé.

3.1.2 Les différents types de gels

Plusieurs méthodes de classification des gels existent [OSA2001]. Elles sont au nombre de trois :

- classification basée sur les liquides qui remplissent le réseau tridimensionnel ;
- classification basée sur les polymères qui forment le gel ;
- classification basée sur le type de liaisons qui forment le réseau polymère.

C'est ce dernier type de classification que nous développerons ici. Les deux grands types de liaisons capables de former un réseau polymère sont de nature chimique et physique. C'est pourquoi on parle généralement de « gel chimique » et de « gel physique ». Les gels chimiques sont obtenus par réaction chimique formant des liaisons covalentes, alors que les gels physiques peuvent résulter de liaisons hydrogène, de liaisons ioniques ou encore d'enchevêtrements de chaînes de polymères. Enfin, une troisième catégorie est appelée « gel temporaire » et correspond à un réseau formé par des jonctions non permanentes. Elle peut recouvrir la catégorie des gels physiques.

3.1.2.1 Les gels chimiques

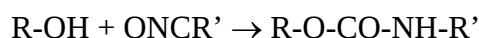
Les gels formés par liaisons chimiques covalentes sont irréversibles car ils ne peuvent pas être détruits.

La création de réseaux polymères par liaison chimique covalente peut être effectuée selon deux méthodes différentes :

- formation de réseau et polymérisation simultanées **(a)** ;
- formation de réseau par réaction chimique après synthèse de chaînes polymères linéaires **(b)**.

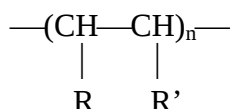
Deux mécanismes de réaction propres peuvent entraîner la formation d'un gel chimique selon **a** : (1) polymérisation par *addition* radicalaire ou anionique de composés vinyliques ; (2) *polycondensation* de composés multifonctionnels. Dans le cas de la réaction d'addition, c'est généralement la polymérisation radicalaire qui est utilisée.

Un exemple de formation de gel chimique par *polycondensation* d'unités polyfonctionnelles est la réaction entre un trialcool et le diisocyanate. Chacune des fonctions peut réagir de la façon suivante :



Si la réaction est conduite pendant suffisamment longtemps, chacune des fonctions trialcools va devenir un point de branchement pour CNOR' et donner une liaison amide [ALL1975].

Une réaction d'*addition* peut par exemple mettre en jeu des monomères vinyliques de formule $\text{R-CH=CH-R}'$, et par un mécanisme radicalaire les doubles liaisons sont ouvertes pour former des chaînes linéaires du type suivant :



Si une fraction du dérivé divinylique $\text{CH}_2=\text{CH-R}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ est ajoutée au mélange [FLO1941], les doubles liaisons vont participer à la construction de deux chaînes distinctes, et $\text{---R}_2\text{---}$ devient alors un pont entre deux chaînes. On remarque ici que l'on peut contrôler la longueur du pont entre deux chaînes en changeant R_2 . Un exemple de formation de réseau après synthèse de chaînes polymères (**b**) est celui de la vulcanisation du caoutchouc, mettant en jeu le polyisoprène et du sulfure de carbone.

3.1.2.2 Les gels physiques

Un réseau qui utilise des forces secondaires (liaisons hydrogène, force ionique, formation de chélates) est facile à créer, mais il manque généralement de stabilité. En fait, ils ne sont stables que dans une condition thermodynamique donnée. Dans la plupart des cas, les gels physiques forment des gels dits « réversibles », car ils peuvent être détruits par simple changement de température [HAQ1993] [KOB1999], pH, ou composition du solvant. De nombreux gels de polymères naturels appartiennent à cette catégorie. Par exemple, l'Agar ou encore la gélatine gélifient quand la température est abaissée, mais reprennent un état de solution au chauffage.

3.1.2.2.1 Formation d'un réseau par liaisons hydrogènes

Un gel possédant d'excellentes propriétés mécaniques et une grande capacité à absorber l'eau peut être obtenu par formation de liaisons hydrogènes entre chaînes de polymères suite à une lyophilisation [NAM1982]. L'alcool polyvinylique en est un exemple marquant (figure 3.2).

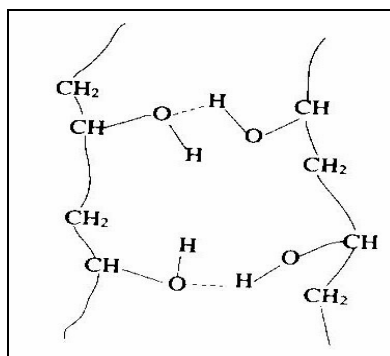


Figure 3.2 : Formation d'un réseau par liaisons hydrogène. Exemple de l'alcool polyvinylique.

3.1.2.2.2 Formation d'un réseau par liaisons ioniques

Le mélange de deux solutions de polyélectrolytes de charges opposées conduit à la formation d'un gel polyélectrolytique. L'association de l'acide polyacrylique et du calcium en est un exemple (figure 3.3).

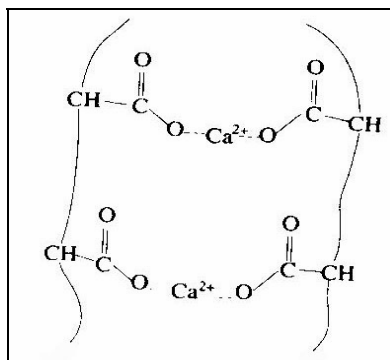


Figure 3.3 : Formation d'un réseau par liaisons ioniques. Exemple de l'acide polyacrylique.

La formation du gel dépend du type de solvant, de la force ionique, du pH et de la concentration en polymère. En ajustant ces paramètres par changement d'interaction statique, il est possible de choisir le degré de gonflement d'un gel et son module. Quand le taux de polycation et polyanion est 1/1, un gel neutre est formé.

3.1.2.2.3 Formation d'un réseau par coordination

C'est le cas de la poly 4-vinyl pyridine (figure 3.4). Cette liaison fait intervenir un état hydraté des ions métalliques. Il y a une corrélation entre le rayon de l'ion hydraté et la force de liaison. Plus le rayon d'hydratation est faible, plus le gel se forme facilement à cause de l'augmentation de l'interaction électrostatique. La gélification dépend aussi du degré de polymérisation du polymère, de sa concentration et de la concentration en sels. Quand la concentration en polymères est trop faible, ou si le DP est trop petit, le polymère ne gélifie pas.

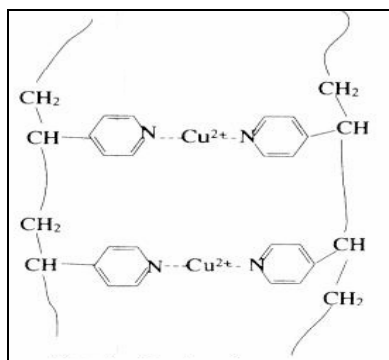
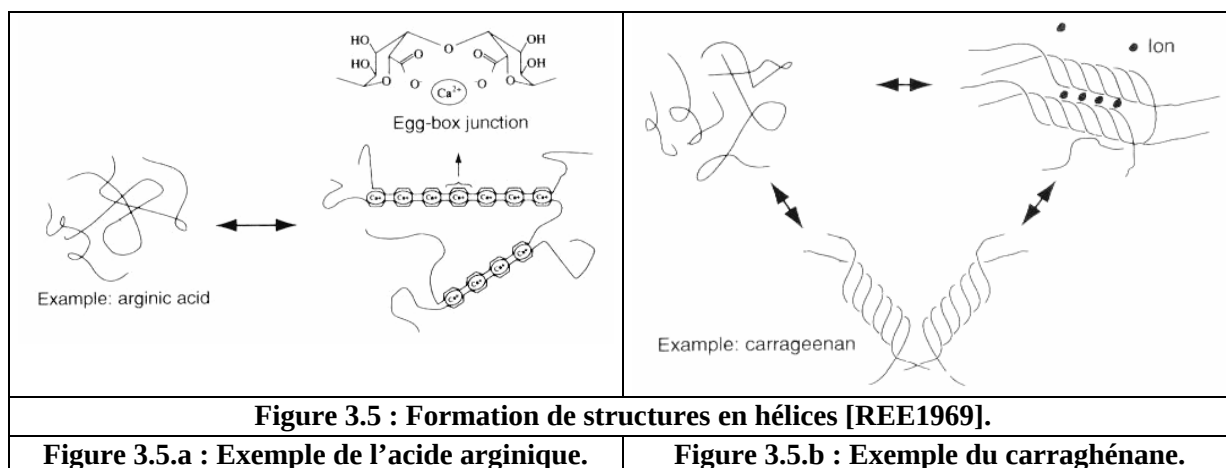


Figure 3.4 : Formation d'un réseau par coordination. Exemple du poly (4-vinyl pyridine).

3.1.2.2.4 Formation de structures en hélices

L'acide arginique et le carraghénane (constitué par un enchaînement de galactoses +/- sulfatés, liés en 1→3 et en 1→4) sont des exemples de polymères formant des gels à structures en hélices (figure 3.5).



L'acide arginique, un polysaccharide polyélectrolyte, forme un gel par liaison entre deux chaînes polysaccharidiques grâce à l'ion calcium Ca^{++} . Une structure dite en « boîte à œufs » est obtenue (figure 3.5.a).

Un des mécanismes possibles de gélification du carraghénane implique d'abord une formation de liaisons entre chaînes de polymères, puis des domaines en double hélice apparaissent (figure 3.5 .b). Enfin, des contre ions comme le potassium K^+ entraînent l'agrégation des doubles hélices, achevant ainsi la gélification.

La gélification de l'agar et de l'agarose semble aussi résulter de la formation de structures en hélices, et d'associations entre elles.

3.1.2.3 Les gels temporaires

Deux chaînes de polymères très longues peuvent s'interpénétrer et former un réseau temporaire élastique. Ce sont les réseaux les moins stables, comparativement aux gels chimiques irréversibles ou encore aux gels physiques stables dans des conditions thermodynamiques données.

3.1.3 Le phénomène de gélification : les modèles

Après avoir décrit la structure des différents types de gels, nous allons développer ici les deux principales approches permettant de décrire le phénomène de gélification. Empiriquement, on sait que l'apparition de nouvelles propriétés physiques du gel, en particulier mécaniques, sont directement liées à la formation du réseau. Il est donc apparu nécessaire de trouver un modèle qui rende compte du changement progressif de ces propriétés quand on passe d'une phase liquide (sol) à solide (gel). Certains auteurs se sont interrogés sur l'existence de lois universelles qui rendent compte du phénomène de gélification indépendamment des processus microscopiques et de la nature des gels. Flory et Stockmayer ont d'abord développé le modèle « classique », puis de Gennes [GEN1979] et Stauffer [STA1976] ont proposé le modèle de « percolation ». Il faut noter que ces modèles sont valables dans le cas de gels forts, représentés majoritairement par les gels chimiques. Ces modèles sont applicables aussi pour une petite proportion de gels physiques.

3.1.3.1 Le modèle « classique »

Cette théorie de la gélification est due à Flory [FLO1941] et Stockmayer [STO1944]. Elle considère un système composé de monomères portant f groupes fonctionnels. La gélification est traitée ici comme un simple problème combinatoire, le processus est aléatoire. Les fonctionnalités de même type sont équiréactives et réagissent indépendamment (la réactivité d'une des f fonctionnalités ne dépend pas de l'état des $f-1$ autres fonctionnalités). Une réaction peut se produire entre deux groupes fonctionnels s'ils n'appartiennent pas à la même molécule (la cyclisation est interdite). ρ est la proportion de liaisons formées entre monomères et caractérise le taux d'avancement de la réaction. ρ_c est le point de gel, là où apparaît un amas infini (phase gel).

Quand $\rho < \rho_c$, seuls des agrégats existent et constituent la phase sol, alors que pour $\rho > \rho_c$, il existe une phase gel.

On peut caractériser le polymère réticulant des deux façons suivantes :

- $DP_n = 1 / (1 - \rho f/2)$ est le degré de polymérisation moyen en nombre ;
- $DP_w = 1 + \rho f / [1 - \rho(f-1)]$ est le degré de polymérisation moyen en masse.

Ce modèle classique de la gélification peut être représenté par une illustration à « structure d'arbre », comme sur la figure 3.6.

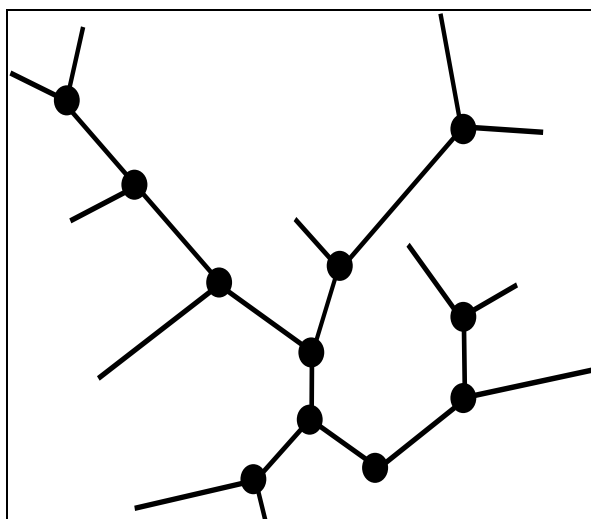


Figure 3.6 : Le modèle classique de la gélification. La structure d'arbre.

L'avantage de ce modèle est qu'il permet de prédire, à partir des paramètres caractérisant le système initial, le point de gel et l'évolution des différents paramètres moléculaires du système au cours de la formation du réseau, excepté au voisinage du point de gel, c'est à dire dans le domaine critique dominé par les fluctuations.

Ce modèle présente des inconvénients. En effet, certaines hypothèses précitées ne sont pas vérifiées dans les systèmes réels. Elles sont les suivantes :

- Les fonctionnalités ne sont pas équiréactives et indépendantes. On observe souvent des effets de substitution. La réactivité d'un groupe fonctionnel dépend de l'état des autres groupes fonctionnels du monomère ;
- La cyclisation intervient dans les molécules de taille finie. Elle a pour conséquence de retarder le point de gel en consommant des sites réactifs au détriment des réactions conduisant à l'accroissement de la taille des agrégats ;
- Les effets de volume exclus et d'encombrement stérique ne sont pas pris en compte. En effet, les molécules n'ont pas de localisation spatiale ;
- Tous les groupes fonctionnels sont théoriquement accessibles, on attribue à toutes les molécules, quelle que soit leur taille, une mobilité infinie. On ne tient pas compte du fait que la diffusion dépend de la taille des molécules.

3.1.3.2 Le modèle de « percolation »

Nous avons vu que le modèle « classique » de la gélification ne prend malheureusement pas en compte l'effet de volume exclu, qui varie pendant la réticulation, ni la possibilité de former des cycles. De plus, le modèle « classique » ne permet pas de décrire l'évolution des différents paramètres moléculaires au voisinage très proche du point de gel. C'est pourquoi une nouvelle approche théorique du problème de la gélification a été proposée par de Gennes et Stauffer en 1976. Elle consiste à appliquer la théorie dite de la « percolation », développée par Hammersley [PAP1999]. Cette théorie permet de décrire une situation géométrique statistique : un fluide passe à travers un réseau de canaux répartis au hasard au sein d'un

solide et dont certains sont bouchés. Le fluide percole à travers ce réseau pour se frayer un passage.

On peut transposer ce modèle de la percolation pour décrire les effets liés à l'augmentation du nombre de connexions dans un milieu désordonné (un solvant et un polymère) qui forme petit à petit un réseau lors de la gélification. D'après ce modèle, il apparaît une transition brutale quand le nombre de connexions entre les particules ou ensembles moléculaires dépasse un seuil critique. Le phénomène de percolation peut être représenté en imaginant un réseau régulier plan constitué de carrés de traits de liaisons joignant les nœuds du réseau constitué par les sites (monomères), comme représenté sur la figure 3.7.

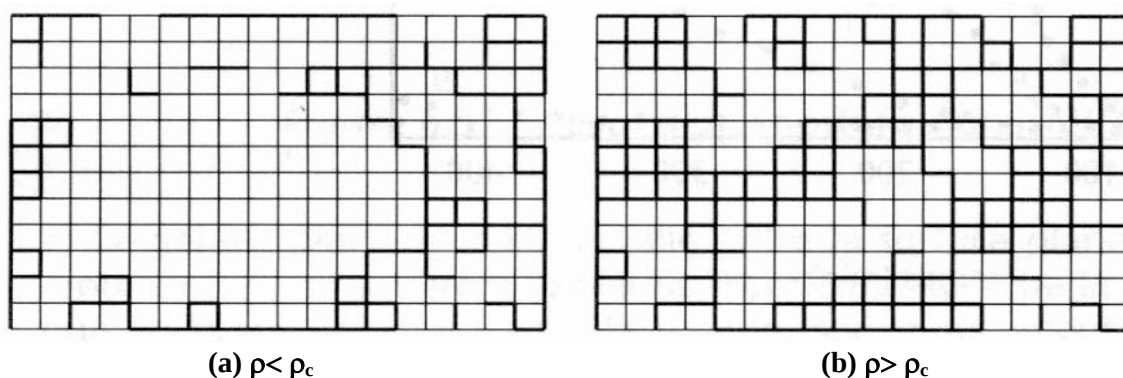


Figure 3.7 : Percolation [PAP1999].

Sur le réseau de mailles, tous les sites sont occupés par des monomères. On distribue une fraction p de liens entre ces sites (liaisons chimiques) et, en augmentant p , on atteint le seuil d'un amas infini qui correspond à un état de gel. Cette approche fait appel à la notion d'exposants critiques, qui décrivent comment les grandeurs mesurables se comportent au voisinage de la transition. Plus particulièrement, cette approche s'intéresse aux quantités qui deviennent nulles ou infinies au voisinage du point de gel. Nous ne les développerons pas ici, mais notons tout de même que les exposants critiques sont des quantités universelles, dans le sens où ils sont indépendants des détails (moléculaires) du matériau ou du modèle (structure du réseau, fonctionnalité).

En **a** sur la figure 3.7, tous les sites sont supposés occupés sur le réseau. On crée des liaisons progressivement entre voisins. Quand $\rho < \rho_c$, il apparaît uniquement des agrégats de taille finie. En **b**, quand $\rho > \rho_c$, un réseau infini se crée, les quatre côtés du réseau sont alors en connexion.

En résumé, quand peu de liaisons sont formées, on observe uniquement des amas de petites taille. Lorsque p augmente, un nombre croissant de sites vont se trouver connectés. Au delà d'un certain seuil critique ($\rho > \rho_c$), on forme un amas « infini » qui relie les quatre bords du réseau.

Le modèle de la percolation a été validé dans le cas de la polycondensation de monomères multifonctionnels.

Les deux modèles précédents supposent que la formation de liaisons est aléatoire et négligent l'aspect cinétique du processus de gélification. C'est pourquoi des modèles « cinétiques » prenant en compte l'histoire de l'échantillon ont été proposés. De plus, les simulations

numériques permettent d'avoir une information quantitative sur les prédictions théoriques. Lorsqu'on utilise un modèle théorique affiné (réaliste), la simulation permet de donner des résultats qui prennent en compte les spécificités du système étudié comme : la géométrie de l'espace réel, les cinétiques réactionnelles, la diffusion, la cyclisation, les effets de substitution, les réactions initiées.

3.1.4 La rhéologie : outil d'identification du phénomène de gélification

Nous avons abordé dans les paragraphes précédents la notion de gel, plus particulièrement l'aspect de la formation d'une telle structure, qui consiste à former un réseau tridimensionnel solide à partir d'une solution. Ceci entraîne un changement des propriétés physiques d'un état visqueux à un état élastique. La rhéologie est un outil parfaitement adapté pour étudier ces changements de propriétés physiques. C'est ce que nous allons développer ici.

Les grandeurs suivantes sont souvent vues dans les tests de rhéologie :

- G^* , appelé module de cisaillement, est une grandeur rhéologique qui caractérise l'état viscoélastique d'un matériau. G^* s'exprime sous la forme complexe suivante :

$$G^* = G' + i G''$$

avec G' la composante élastique du matériau ; G'' la composante visqueuse (en Pa).

- η est la viscosité (en Pa.s).

Winter et Chambon [WIN1986] [CHA1985], ou encore plus récemment Frey et ses collaborateurs [FRE1996] ont particulièrement étudié ces variations de propriétés, notamment autour du point de gélification. Selon Winter et Chambon, deux méthodes d'expériences sont « acceptables » pour mettre en évidence une gélification :

- La première méthode consiste à effectuer le test suivant : une solution de polymère est soumise à un cisaillement. Le résultat est présenté sur la figure 3.8.

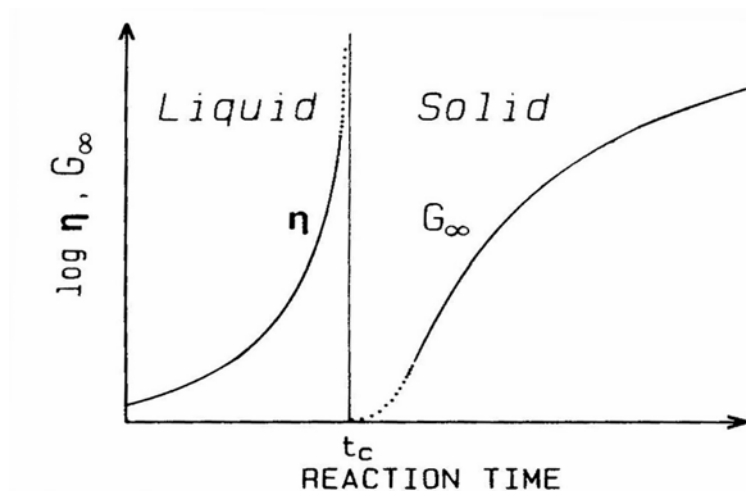


Figure 3.8 : Evolution de la viscosité η et du module G au cours d'une gélification [WIN1986].

La viscosité η augmente au cours de la réaction de réticulation jusqu'à ce que la contrainte atteigne la limite de l'instrument, ou bien que l'échantillon casse. Pour caractériser l'échantillon au delà du point de gélification (solide), on applique une déformation et on mesure le module G . La transition se caractérise par un comportement singulier de la viscosité proche du point de gélification ($\eta \rightarrow \infty$) qui n'est pas accessible (excepté par extrapolation). Cette méthode ne donne pas une mesure précise du temps correspondant au point de gel.

- La seconde méthode donne G' , G'' en fonction du temps sous un cisaillement faible, à fréquence ω fixe ou variable. La figure 3.9 présente G' et G'' au cours du temps à une fréquence fixe (0,5 rad/s) pour le polydiméthylsiloxane (PDMS).

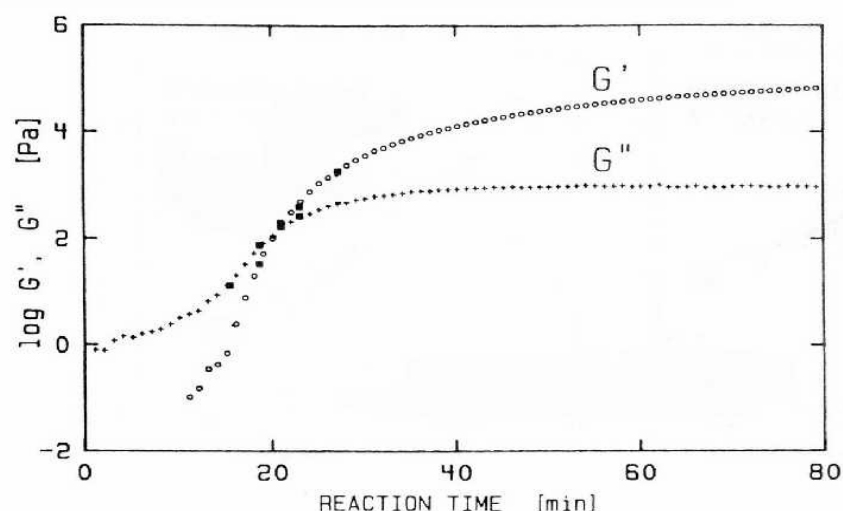


Figure 3.9 : Evolution de G' , G'' au cours du temps à une fréquence constante (0,5 rad/s) pour un polymère PDMS (polydiméthylsiloxane) [CHA1985].

Ce test permet d'observer l'évolution au cours du temps des deux composantes (élastiques et visqueuses) du module complexe G^* . Initialement, la composante visqueuse G'' est grande tandis que G' est presque négligeable. G'' augmente ensuite progressivement alors que G' augmente de façon spectaculaire, jusqu'à ce que les valeurs de G' et G'' se croisent. G'' atteint alors un plateau, G' continuant d'augmenter pendant un certain temps avant d'atteindre aussi à son tour un seuil. Quand la réaction est terminée, G' et G'' sont stables, avec $G' > G''$.

Cette méthode a pour avantage de montrer une évolution continue des propriétés viscoélastiques au cours d'une gélification. Tung et Dynes [TUN1982] ont affirmé que le croisement des valeurs G' et G'' correspond au temps de gel. Cependant, il a été montré que le point de croisement est fonction de la fréquence utilisée lors de l'expérience. Ceci conduit à penser que le temps de gel est certainement très proche de ce point d'intersection entre G' et G'' , mais en aucun cas ce croisement est une valeur exacte de la transition physique sol-gel. En effet, le temps de gel est strictement lié à l'échantillon, et n'est pas dépendant de la fréquence du test rhéologique.

Un autre essai (proche de la seconde méthode) consiste à observer le comportement de G' et G'' au cours du temps lors d'un balayage en fréquence. Cette expérience a d'abord été réalisée par Chambon et Winter [CHA1985] sur le PDMS ($\rightarrow$ gel chimique). Plus proche de nous, c'est Frey [FRE1996] qui a effectué ce test sur un mélange cellulose / ammoniac /

thiocyanate d'ammonium ($\rightarrow$ gel physique). Le résultat de ce test est présenté sur la figure 3.10. Bien que les gels étudiés par Frey aient une structure qui ne contient ni liaisons covalentes ni zones cristallines, leur comportement rhéologique au niveau du point de gel est le même que celui observé pour les gels chimiques. Winter et Chambon ont proposé une loi puissance applicable au point de gel, selon laquelle $G', G'' \sim \omega^{1/2}$. Cette loi serait valable à la fois pour les gels physiques et les gels chimiques.

Sur la figure 3.10 sont présentés quatre stades de la réaction de gélification. Le changement progressif de G' et G'' au cours du temps est le même que celui entrevu sur la figure 3.9, avec un croisement de G' et G'' , G' devenant plus grand que G'' après gélification. Ceci montre bien une transition d'un état de liquide visqueux vers un état de solide élastique.

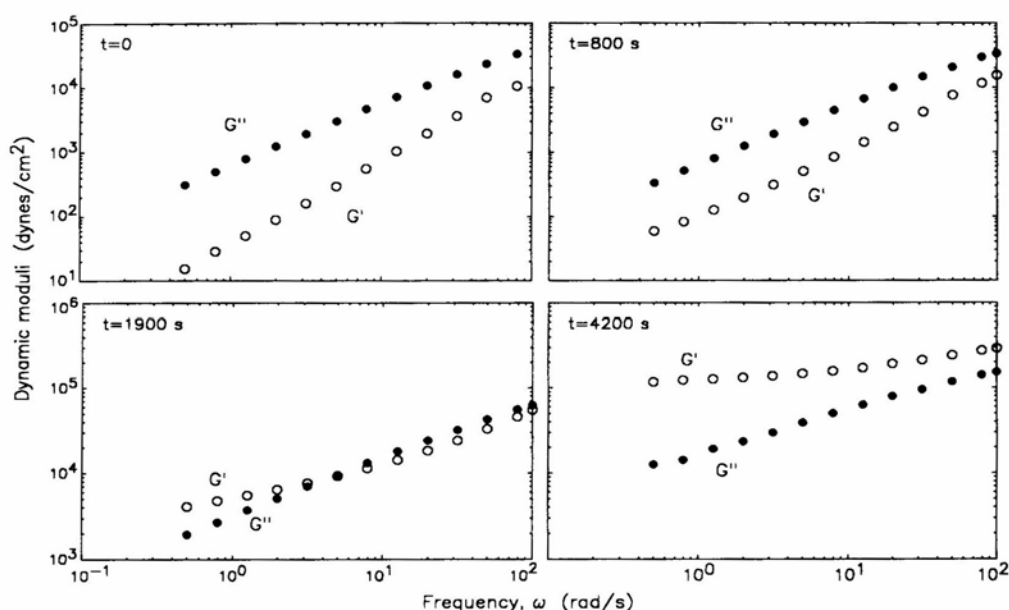


Figure 3.10 : Evolution de G' , G'' au cours du temps en fonction de la fréquence ω pour une solution de cellulose dans le thiocyanate d'ammonium [FRE1996].

Au cours de la gélification, le module élastique G' augmente beaucoup plus vite que le module visqueux G'' . G' croise ensuite G'' . Pour 1900 secondes, on observe une superposition de G' et G'' sur une large plage de fréquence, montrant que le point de gel est atteint (et sa pente s'aplanit à basse fréquence). Si G' et G'' se croisent à un temps donné, quelle que soit la fréquence, cela signifie que l'affirmation de Tung et Dynes [TUN1982] selon laquelle le croisement de G' et G'' coïncide avec le point de gel est très proche de la réalité, même pour une expérience à fréquence fixe.

En conclusion, la rhéologie des gels en général a fait l'objet d'études approfondies ces dernières années. Des tests simples permettent de mettre en évidence un phénomène physique complexe. Ces tests sont valables pour des gels chimiques, comme ceux étudiés par Winter et Chambon [WIN1986], mais aussi pour des gels physiques, comme l'a montré Frey [FRE1996]. Nous allons mettre à profit ces études antérieures afin d'approfondir nos connaissances des solutions de cellulose Avicel dans la soude aqueuse. Ce thème est l'objet de la prochaine partie. Il s'agit notamment de mieux comprendre la structure d'une vraie solution de cellulose / soude / eau, ainsi que sa structuration sous cisaillement faible.

3.2 Rhéologie des solutions de cellulose Avicel dans la soude aqueuse

A ce jour, les nombreuses recherches rhéologiques sur la cellulose concernent les dérivés cellulosiques, ou encore la cellulose dans des solvants tels que la NMMO (oxyde de N-méthylmorpholine) [PET2001] [BLA1998] [NAV1986] et des mélanges ammoniacés [FRE1996]. Ces solutions ont montré une réelle aptitude à la gélification pour des conditions de concentration, température et poids moléculaire données.

Suite aux propriétés gélifiantes affichées par les solutions de dérivés cellulosiques dans divers solvants, il nous a semblé intéressant d'explorer la rhéologie des solutions de cellulose dans la soude aqueuse puisque c'est un domaine scientifique encore inexploré. Les résultats exposés dans le chapitre 2 au sujet de la structure de divers mélanges cellulose / soude / eau ont montré que la cellulose Avicel peut former de vraies solutions dans la soude aqueuse concentrée à 9%. C'est pourquoi la cellulose choisie pour la rhéologie est l'Avicel PH-101, de degré de polymérisation ~170 (mesure SPONTEX selon le procédé standard présenté en annexe 3).

L'étude rhéologique en mode continu et en mode dynamique des solutions Avicel dans la soude aqueuse à 9% est exposée ici. La gamme de concentration en cellulose Avicel est [0,1% ; 5%] en poids.

3.2.1 Matériels et méthodes

- Choix des machines / Contrôle de la température

Les essais sont conduits sur deux types d'appareils :

-Les expériences sur les solutions *semi-diluées* (c'est à dire pour lesquelles il y a interaction polymère / polymère) et sur certaines solutions *diluées* sont effectuées avec le rhéomètre StressTech (Reologica instruments) à contrainte imposée. L'outil utilisé est le Couette double entrefer, formé de deux cylindres concentriques (entrefer = 2 mm). Le volume de solution chargée est de 24 millilitres. La température est contrôlée par un bain thermorégulateur muni d'un circuit liquide composé d'un mélange eau + propylène glycol. La précision de la mesure est de +/- 1°C dans l'intervalle [0°C ; +30°C] ;

-Les mesures de viscosité sur les solutions *diluées* (pas d'interactions entre chaînes) sont réalisées avec un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde. Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un bain d'eau thermorégulateur avec une précision de +/- 0,2°C dans l'intervalle [10°C ; 40°C].

- Choix des grandeurs rhéologiques observées

Les modules élastiques de conservation G' (en Pa), visqueux de perte G'' (en Pa), ainsi que la viscosité η (relative, intrinsèque, spécifique ; en Pa.s) sont les paramètres pris en considération lors des expériences réalisées.

- Préparation des solutions Avicel / soude / eau

Afin d'obtenir de vraies solutions homogènes, un procédé de dissolution en deux étapes est suivi, selon le protocole 2 en annexe. Ce procédé fait appel au mélangeur Ultraturrax. La concentration de la solution soude / eau est fixée à 9%, la concentration en cellulose varie entre 0,1% et 5% (p/p). Les solutions sont préservées de l'oxygène de l'air.

3.2.2 Résultats et discussion

3.2.2.1 Rhéologie en mode continu

Les premières expériences ont consisté à déterminer le comportement en écoulement de solutions cellulose – 9% soude ; l'influence de la température et de la concentration en cellulose a particulièrement été suivie.

3.2.2.1.1 Influence du taux de cisaillement sur la viscosité η

La mesure de la viscosité absolue en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est effectuée pour différentes températures et concentrations en cellulose. Comme nous le verrons dans la partie consacrée au « mode dynamique », les solutions *semi-diluées* ont tendance à gélifier dans des délais très courts pour une température supérieure à +25°C. C'est pourquoi la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les solutions *semi-diluées* sera suivie pour les températures inférieures à +25°C, alors que les solutions *diluées* font l'objet de mesures dans l'intervalle [0°C ; +40°C]. La concentration critique C^* en cellulose qui correspond à la transition entre régimes solution *diluée* $\rightarrow$ solution *semi-diluée* est déterminée dans les expériences qui suivent.

La figure 3.11 présente la viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et de la température pour les solutions [avicel 0,2% ; soude / eau 9%] (1) et [avicel 3% ; soude / eau 9%] (2). Le détail de toutes les concentrations en avicel explorées, à savoir 0,2% ; 0,5% ; 1% ; 1,5% ; 2% ; 3% et 5% sont présentées en annexe 4.

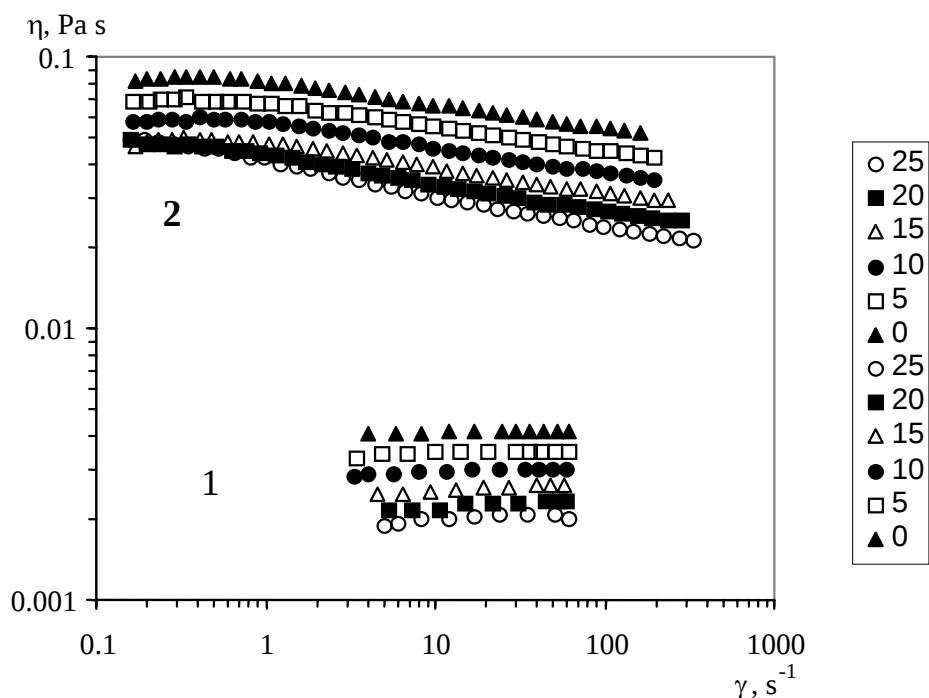


Figure 3.11 : viscosité en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour Avicel 0,2% et Avicel 3%.

Nous allons maintenant examiner l'influence croisée de la concentration en cellulose et de la température sur ces courbes afin de comparer les résultats à ce qui est connu des solutions de polymères.

3.2.2.1.2 Influence de la concentration en polymère sur la viscosité absolue ($T < 25^{\circ}\text{C}$)

Les valeurs de viscosité absolue les plus importantes sur la figure 3.11 sont bien entendu celles de la cellulose concentrée à 3%, de l'ordre de 0,4-0,9 Pa.s pour les températures entre 0 et $+25^{\circ}\text{C}$. Les valeurs comprises entre 0,002 et 0,004 Pa.s sont celles de la cellulose 0,2% pour les mêmes températures.

Les solutions diluées, jusqu'à 0,8% - 1,2% (valeur de C^* comme nous le verrons plus tard) ont un comportement typique de fluide newtonien. En revanche, dans l'intervalle de cisaillement $[0,1\text{s}^{-1} ; 300\text{s}^{-1}]$, les solutions concentrées à 3% et 5% en cellulose présentent deux profils différents : un plateau newtonien pour les faibles $\dot{\gamma}$, suivi d'un régime non newtonien pour de plus forts cisaillements.

Les solutions diluées ne présentent pas d'interactions entre chaînes. Dans la plupart des cas, les taux de cisaillement accessibles ne permettent pas d'influer sur la conformation des chaînes, et ce d'autant plus que la masse molaire est faible, ce qui est notre cas. Nous obtenons donc un comportement newtonien.

Dans le cas des solutions semi-diluées, qui peuvent être enchevêtrées si la solution est une vraie solution, la situation est différente. Généralement, le comportement des solutions de polysaccharides en régime semi-dilué est celui décrit par Morris et ses collaborateurs [MOR1981]. Les chaînes de cellulose changent leur conformation sous l'action d'un

cisaillement, provoquant ainsi une diminution de la viscosité. Ceci est la conséquence d'un phénomène observé pour la plupart des polysaccharides. Dans le cas d'une solution très concentrée, le volume hydrodynamique des chaînes individuelles est supérieur au volume de solution disponible (pour $C > C^*$), ce qui conduit à l'interpénétration des chaînes. A faible taux de cisaillement, les enchevêtrements détruits par la déformation imposée sont immédiatement remplacés par des interactions entre de nouveaux partenaires, sans changement du taux d'interactions, et par conséquent sans changement de la viscosité. Ceci correspond au plateau newtonien. Quand la déformation imposée détruit plus d'interactions qu'il ne s'en crée, alors dans ce cas la viscosité diminue. Le degré de chevauchement de chaînes augmente conjointement à la concentration, et le degré de liberté de mouvement diminue progressivement. La conséquence directe est une augmentation du temps nécessaire pour former de nouveaux enchevêtrements pour remplacer ceux qui sont détruits. En conséquence, la valeur du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ pour lequel on observe une transition entre régime newtonien – non newtonien est de plus en plus faible. A cette explication, il faut ajouter les contributions modernes de la rhéologie des polymères flexibles comme la reptation, les fluctuations du chemin primitif et le relâchement des contraintes par la convection, qui permettent d'interpréter la dynamique et la rhéologie des solutions concentrées de polymères.

Cependant, dans le cas de notre étude, on peut remarquer que les valeurs de pente relevées pour la région non newtonienne sont très faibles, et augmentent de façon monotone avec la température. Elles sont de l'ordre de 0,09 à 0,12 pour une concentration en cellulose de 3%, et de l'ordre de 0,13 à 0,17 pour [cellulose] = 5%. De si faibles valeurs ne sont pas typiques de solutions « normales » de polymères, ou encore de systèmes « gels de polysaccharides ». De plus, Morris [MOR1984] [MOR1990] a montré que certains polysaccharides hydrophiles formant des enchevêtrements, obéissent à une loi puissance de la forme $\eta = f(\eta\dot{\gamma}^p)$. C'est notamment le cas de la pectine, des alginates (avec $p=0,76$) ou encore de la méthylcellulose (avec $p=0,56$). Aucun de ces exposants p ne donne une évolution linéaire de $\eta = f(\eta\dot{\gamma}^p)$ pour une solution de cellulose 5% dans la soude 9%.

C'est pourquoi ce comportement non typique des solutions [cellulose-9%NaOH] signifie que ces produits ne sont pas véritablement des solutions homogènes.

Les « solutions » [cellulose-9%NaOH] se comportent plus comme des suspensions. En fait, des études de diffusion de la lumière sur les solutions cellulose - NMMO, la viscose ou encore des dérivés cellulosiques ont déjà montré de fortes agrégations (micelles) entre chaînes de cellulose [SCH2000]. Il semble donc que la faible valeur de pente pour les solutions cellulose-9% NaOH soit une preuve indirecte d'une organisation en micelles.

3.2.2.1.3 Influence de la température sur la viscosité absolue ($T < 25^{\circ}\text{C}$)

Quelle que soit la concentration en cellulose, on constate que l'augmentation de température contribue à diminuer la valeur de viscosité absolue, comme le montre la figure 3.11.

-Tracé de $\ln \eta = f(1/T)$: Evaluation de l'énergie d'activation des solutions

Pour l'ensemble des solutions cellulose [0% ; 5%]- soude / eau 9%, la viscosité à taux de cisaillement nul a été extraite à partir des mesures de la viscosité absolue en fonction de $\dot{\gamma}$ vues auparavant, ceci pour les températures de 0°C , $+5^{\circ}\text{C}$, $+10^{\circ}\text{C}$, $+15^{\circ}\text{C}$, $+20^{\circ}\text{C}$ et $+25^{\circ}\text{C}$. Selon la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation est donnée par :

$$E_a = R \times T \times \ln \eta$$

avec E_a en J/mol, R la constante = $8.32 \text{ J/mol/}^{\circ}\text{K}$, T la température en $^{\circ}\text{K}$, et η la viscosité exprimée en Pa.s

Or, si pour chaque concentration en cellulose, on trace le logarithme népérien $\ln \eta$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), on obtient :

$$\ln \eta = \left(\frac{1}{T} \right) \times \left(\frac{E_a}{R} \right)$$

Si on trace une courbe de tendance de régression linéaire (automatique sous Excel) à partir des points de mesures, la pente de la droite obtenue vaut alors E_a / R et il est aisé de calculer E_a . L'allure des droites obtenues est présentée sur la figure 3.12.

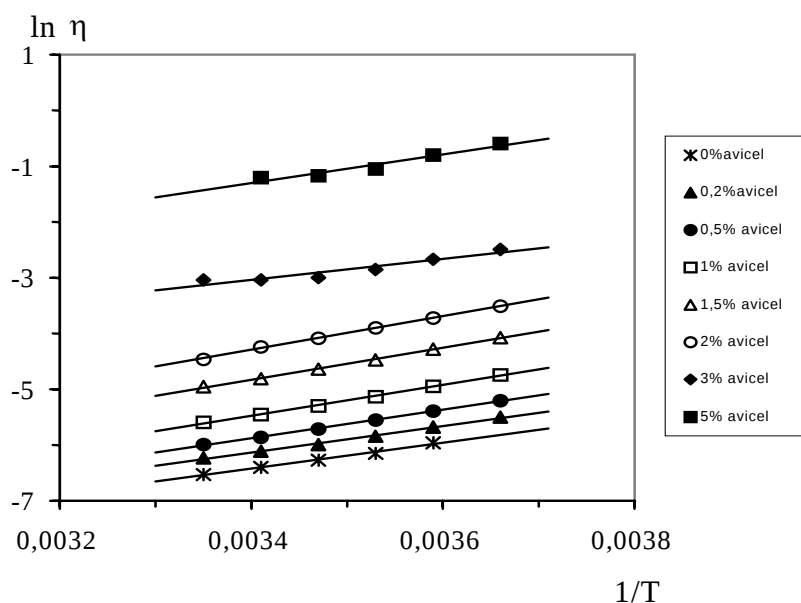


Figure 3.12 : Tracé de $\ln \eta$ en fonction de $1/T$. Evaluation de l'énergie d'activation pour des solutions de concentrations en cellulose [0% ; 5%] dans la soude à 9%.

D'une manière générale, il semble que la pente soit du même ordre pour l'ensemble des concentrations en cellulose, et par conséquent l'énergie d'activation qui lui est associée aussi.

En particulier, on constate que jusqu'à une concentration en cellulose égale à 2% (droites 2 à 6 sur la figure 3.12), la pente est la même que pour celle de la solution aqueuse de soude 9% (droite 1), ceci pour chaque température entre 0°C et +25°C. En revanche, les solutions de cellulose 3% et 5% (droites 7 et 8) montrent une légère déviation de la pente pour la température de +25°C, pour atteindre un plateau. Ceci est probablement dû au fait que l'on est proche du point de gélification aux températures de +25°C et +30°C, puisque ce phénomène apparaît rapidement à ces températures, comme nous le verrons plus tard. C'est pourquoi on ne prend pas en compte les températures supérieures à 20°C pour 3% et 5% en cellulose pour calculer E_a .

Le tableau 3.1 présente les valeurs d'énergie d'activation pour l'ensemble des solutions calculées à partir des pentes des droites de la figure 3.12.

% cellulose dans soude aqueuse 9%	Energie d'activation E_a (kJ/mol)
0%	19
0,2%	20
0,5%	21
1%	24
1,5%	24
2%	24
3%	23
5%	25

Tableau 3.1 : Energie d'activation calculée pour cellulose [0% ; 5%]-soude 9%.

L'addition de cellulose aux solutions de soude aqueuse 9% n'entraîne pas une modification de la valeur de l'énergie d'activation E_a calculée pour une solution aqueuse de soude 9%. Comme le montre le tableau 3.1, E_a vaut 22 +/- 2kJ/mol, valeur proche de celle de la soude aqueuse pure 9% (19 kJ/mol). Puisque E_a est indépendant de C , on est pas en présence d'une solution de polymères.

3.2.2.1.4 Influence de la température et de la concentration sur la valeur du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ ($T < 25^\circ\text{C}$)

- On ne constate pas a priori d'influence de la température sur $\dot{\gamma}_c$, témoin du passage entre régime newtonien et zone pseudo plastique.
- Plus la concentration en cellulose est élevée, plus la valeur du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ pour laquelle il y a transition entre comportement newtonien / non newtonien est faible. C'est ce qu'indique les figures en annexe 4 pour l'ensemble des concentrations en cellulose entre 0,2% et 5%. Ainsi, on constate que $\dot{\gamma}_c$ vaut environ 10s^{-1} pour [Avicel]=2%, 1s^{-1} pour [Avicel]=3% et $0,1\text{s}^{-1}$ à $0,2\text{s}^{-1}$ pour [Avicel]=5%. Ces valeurs sont assez approximatives car difficiles à lire avec précision. Toutefois, les temps de relaxation des chaînes ($1/\dot{\gamma}_c$) sont compatibles avec la taille des agrégats. Les temps de

relaxation sont plus grands quand la concentration en cellulose est plus grande (0,1 s pour C = 2%, 10 s pour C = 5%).

3.2.2.1.5 Tracé de la viscosité relative $\eta_{rel} = f(C)$, concentration en cellulose ($T < 25^\circ\text{C}$)

La figure 3.13 présente l'évolution de la viscosité relative η_{rel} en fonction de la concentration en cellulose.

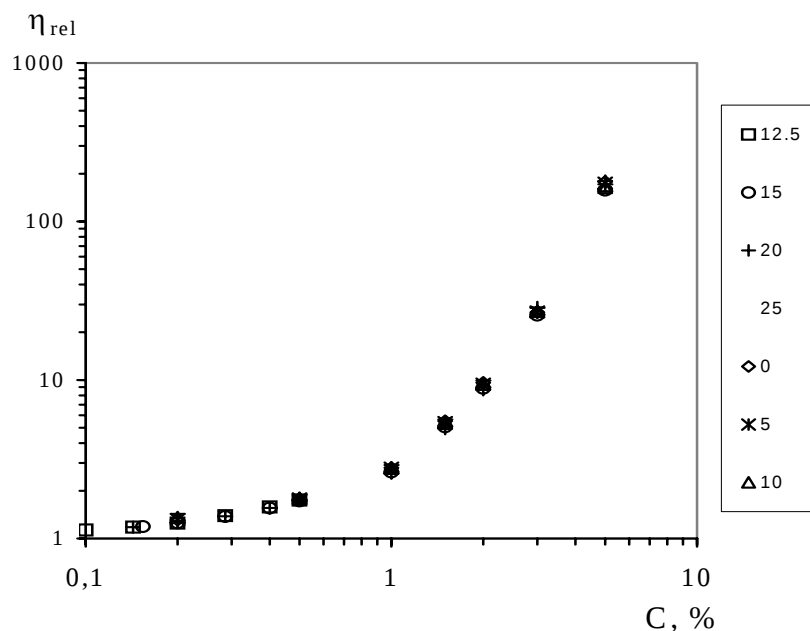


Figure 3.13 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la concentration en cellulose [0% ; 5%] pour les températures entre 0 et +25°C.

Remarquons ici que le détail des valeurs de viscosité relative pour les faibles concentrations est proposé sur la figure 3.14, en raison du nombre de points (ou températures) importants pour ces concentrations.

La viscosité relative est calculée afin d'exclure l'effet de la température sur la viscosité du solvant, en l'occurrence ici la solution soude / eau 9%. Tous les résultats ont été obtenus à partir de mesures effectuées sur les viscosimètres Ubbelohde (capillaire) et Stresstech (rotation). Ce sont les viscosités absolues à taux de cisaillement nul qui servent au calcul de la viscosité relative.

Toutes les valeurs s'inscrivent sur une courbe maîtresse typique de la dépendance de la viscosité en fonction de la concentration pour des solutions de polymères. Une loi puissance est suivie. La pente de la courbe dans l'intervalle de concentration [2% ; 5%] est de 3,5 ; caractéristique de la région semi-diluée.

La figure 3.14 propose le détail de la courbe $\eta_{rel} = f(C)$ pour quelques concentrations du régime dilué des solutions de cellulose Avicel (entre 0 et 0,5%), pour les températures de 0°C à +40°C.

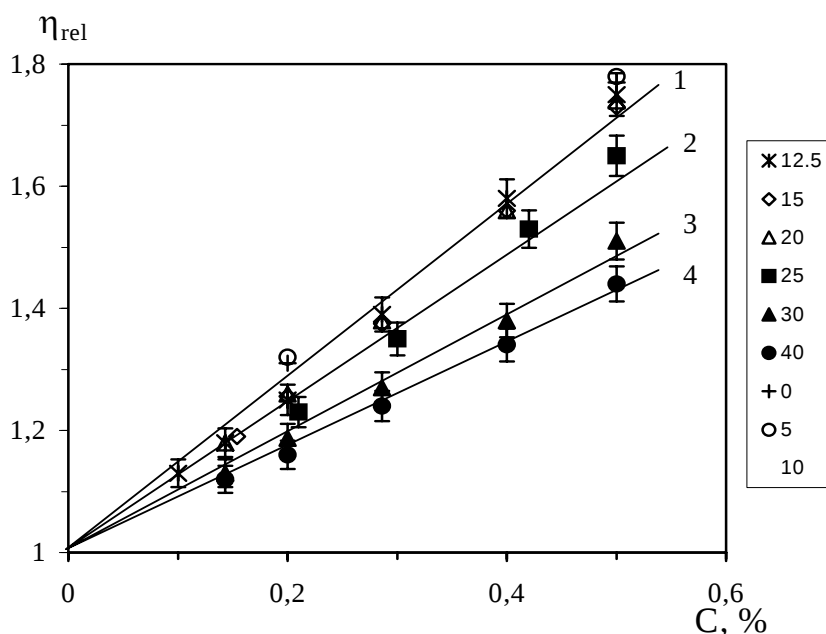


Figure 3.14 : Détail de l'évolution de la viscosité relative en fonction de la concentration en cellulose [0% ; 0,5%] pour les températures entre 0 et +40°C.

Deux comportements se distinguent sur la figure 3.14 :

- Pour les températures de 0°C à +20°C, les valeurs de la viscosité relative η_{rel} suivent une droite de tendance (1 sur la figure 3.14) ;
- L'augmentation de température entre +25°C et +40°C entraîne une diminution significative de la viscosité relative (2 à 4 sur la figure 3.14). Ceci montre qu'un phénomène physique particulier apparaît pour $T > 20^\circ\text{C}$.

On peut remarquer ici que *l'augmentation de température* conduit à des changements de viscosité irréversibles. Par exemple, si on effectue les cycles en température :

- +30°C → +20°C → +30°C, alors la viscosité relative à +30°C est la même avant et après le cycle ;
- +20°C → +30°C → +20°C, alors la viscosité relative finale à +20°C est toujours plus faible à celle relevée initialement pour cette même température, de l'ordre de 10 à 15%.

C'est ce que nous montrent les valeurs de viscosités relatives consignées dans le tableau 3.2. Un séjour d'une heure à chaque température est respecté avant de mesurer la viscosité.

Cycle en température 1		Cycle en température 2	
Température (°C)	Viscosité relative	Température (°C)	Viscosité relative
30	1,7	20	1,75
20	1,64	30	1,7
30	1,7	20	1,62

Tableau 3.2 : Evolution des viscosités relatives après 2 cycles en températures différents pour une solution Avicel 0,5% ; soude / eau 9%.

3.2.2.1.6 Tracé de $(\eta_{rel} - 1) / C$ en fonction de la concentration C en cellulose

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ représente le volume occupé par le polymère (ici la cellulose) par gramme de solution. $[\eta]$ s'exprime généralement en décilitre par gramme (dl/g).

Afin de déterminer la viscosité intrinsèque, on peut tracer $(\eta_{rel} - 1) / C$ en fonction de la concentration C en cellulose, avec $(\eta_{rel} - 1)$ la viscosité spécifique η_{spec} . La viscosité intrinsèque est obtenue en faisant une extrapolation à concentration nulle.

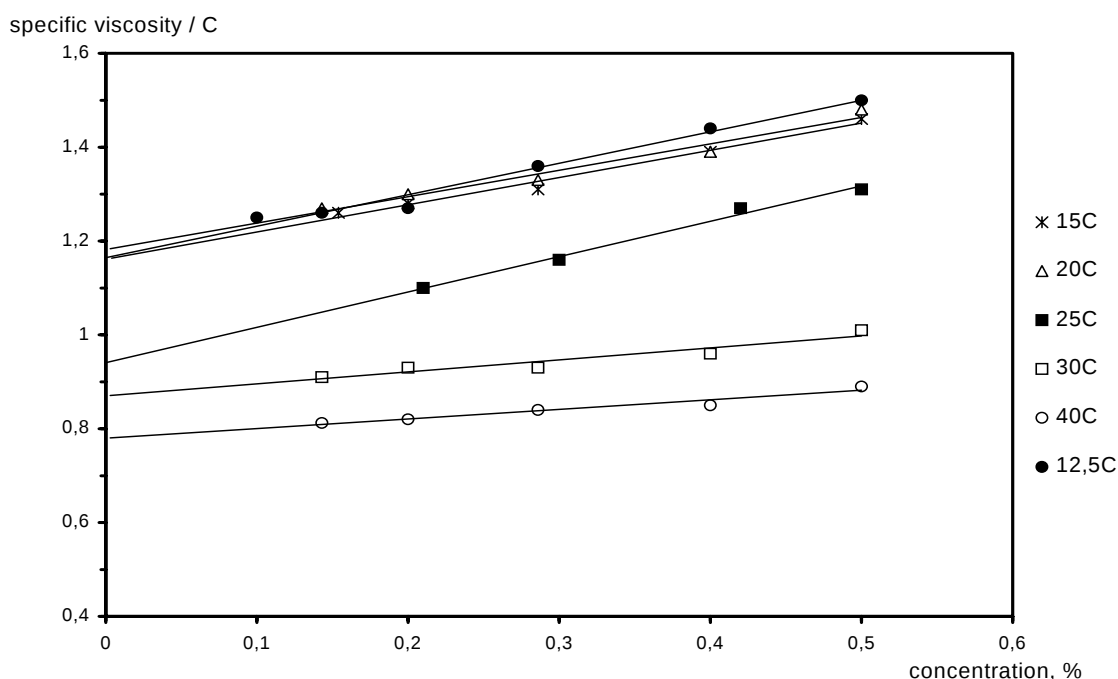


Figure 3.15 : Evolution de η_{spec} / C en fonction de la concentration en cellulose (en %).

La figure 3.15 représente les valeurs de η_{spec} / C en fonction de C des concentrations en Avicel 0,15% à 0,5%, ceci pour les températures entre +12,5°C et +40°C. Une courbe de tendance linéaire sous Excel nous permet d'obtenir la viscosité intrinsèque pour chaque température.

On constate que pour $T \leq 20^\circ\text{C}$, la viscosité spécifique ne dépend pas de la température. En revanche, pour $T \geq 20^\circ\text{C}$, l'augmentation de température entraîne une diminution conjointe de la viscosité spécifique.

Après avoir relevé les valeurs de viscosité spécifique η_{spec} extrapolées à une concentration nulle en cellulose, on exprime l'évolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la température sur la figure 3.16, avec une erreur expérimentale estimée à 5%. $[\eta]$ évolue de la même façon que η_{spec} , c'est à dire qu'une chute importante de la viscosité intrinsèque a lieu quand la température est supérieure à +20°C. En conséquence, la concentration critique C^* , qui est un paramètre important pour l'étude des phénomènes de gélification, est dépendante de la température. Ainsi, pour $T \leq 20^\circ\text{C}$, $C^* = 1/[\eta] = 0,83\%$; alors que pour $T \geq 20^\circ\text{C}$, $C^* = 1,25\%$.

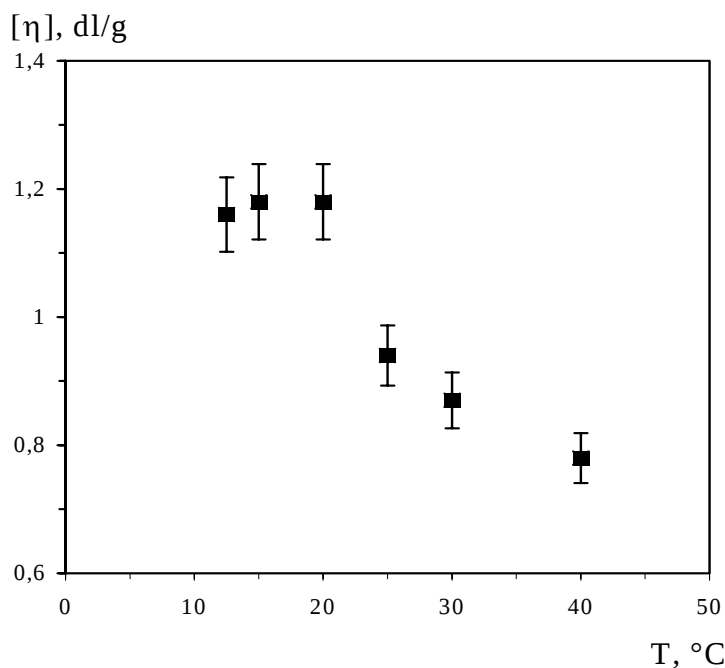


Figure 3.16 : Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ (en dl/g) de la cellulose Avicel en fonction de la température entre +12,5°C et +40°C.

Physiquement, la baisse de la viscosité intrinsèque correspond à une diminution du volume occupé par chacune des chaînes de cellulose en solution. Cette diminution de volume peut s'expliquer de deux façons :

- la macromolécule cellulose est partiellement détruite sous l'action de la température ;
- la formation d'agglomérats compacts dus au développement de liaisons hydrophobes interchaînes.

Afin d'identifier le phénomène physique, et s'il y a destruction partielle des chaînes avec le temps et / ou la température, des mesures du degré de polymérisation (DP) ont été effectuées sur des échantillons d'Avicel dans différentes conditions. Ces mesures (selon la société SPONTEX / procédé en annexe 3) sont présentées dans le tableau 3.3.

Echantillon Avicel	Degré de polymérisation DP
Avicel PH 101 poudre sèche	167
Avicel 5% soude 9% fraîche	125
Avicel 5% soude 9% conservée 24heures à +5°C	128
Avicel 5% soude 9% conservée 24heures à +25°C	123

Tableau 3.3 : DP de cellulose Avicel ayant subi divers traitements.

Après dissolution de la cellulose dans la soude, il y a une diminution immédiate du degré de polymérisation de 167 à 125. La chute immédiate de DP de la cellulose en solution dans la soude est un phénomène bien connu pour les solutions portées à haute température [FEN1989]. Cependant, dans notre cas, cette diminution apparaît lors de la mise en solution à froid, ce qui est étrange. L'information importante à nos yeux est qu'aucune variation supplémentaire de DP n'a été constatée suite aux différentes méthodes de stockage (24 heures à +5°C ou +25°C). En conséquence, la baisse constatée de viscosité intrinsèque lors de l'augmentation de la température ne correspond pas à une destruction partielle des chaînes de cellulose.

3.2.2.1.7 Conclusions sur la rhéologie en mode continu

Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- 1) Le comportement de la viscosité des solutions diluées et semi-diluées ($C < 5\%$) ne correspond pas à celui d'une solution de polymères :

- La transition entre le régime newtonien et non-newtonien ne dépend pas de la température ;

- la zone non-newtonienne a des valeurs de pente beaucoup plus faibles que pour les solutions de polymères ;

- l'énergie d'activation de la viscosité est indépendante de la concentration en cellulose, et est cinq fois plus faible que pour des solutions de cellulose de concentrations identiques dans d'autres solvants. E_a est ici caractéristique d'un fluide de petites molécules (E_a pour l'eau est égal à ~ 16 kJ/mol).

- 2) La température a un effet sur la rhéologie :

- en dessous de $T = 20^\circ\text{C}$, la rhéologie n'est influencée que par la variation de la température du solvant (courbe maîtresse pour $\eta_{\text{rel}} = f(C)$, $\dot{\gamma}_c$ indépendant de T , E_a indépendant de C) ;

- au dessus de $+20^\circ\text{C}$, pour les solutions semi-diluées, un phénomène nouveau apparaît, qui est une gélification, comme nous le verrons dans la partie consacrée à la rhéologie en mode dynamique.

Tous ces résultats montrent que les « solutions » de cellulose dans la soude ne sont pas de vraies solutions, mais des suspensions de particules qui sont des chaînes agrégées. Ceci est d'autre part mis en évidence par des mesures récentes de diffusion de la lumière effectuées à Gölm, en Allemagne. La taille des agrégats croît avec la concentration. Le fait que les solutions soient des suspensions est en accord avec le modèle développé dans le chapitre 2. En effet, nous avons fait l'hypothèse que la cellulose n'allait que dans les zones riches en soude, laissant une phase continue riche en eau. C'est cette structure complexe, proche d'une suspension, qui conduit à avoir le comportement rhéologique décrit ci-dessus.

3.2.2.2 Rhéologie en mode dynamique

Comme nous l'avons déjà expliqué dans la partie bibliographique de ce chapitre, la rhéologie dynamique est un outil d'identification intéressant des phénomènes de gélification (paragraphe 3.1.4). On peut étudier facilement le rôle du temps, de la température et de la fréquence ω sur la gélification, en suivant par exemple l'évolution de G' et G'' .

Nous allons effectuer deux types d'étude rhéologique pour identifier ce phénomène de gélification.

Premièrement, on fixe la température T à $+20^\circ\text{C}$, et on regarde l'influence de la fréquence ω et du temps t .

Deuxièmement, on fixe la fréquence d'oscillation ω à la valeur de 1 rad/s (voir pourquoi ci-dessous), et on étudie l'influence de la température T et du temps t .

Afin de réaliser des études correctes du processus de gélification chez les polysaccharides, Clark et Ross Murphy [CLA1987] ont précisé que la fréquence d'oscillation ω doit être plus faible que l'inverse du temps de relaxation déterminé à partir des expériences en mode continu. En d'autres termes, la fréquence doit être plus faible que le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ qui correspond à la fin du plateau newtonien. Pour la cellulose 5% soude 9%, $\dot{\gamma}_c$ vaut 1s^{-1} , à la température de $+20^\circ\text{C}$. De plus, cette fréquence ne doit pas être trop faible de manière à solliciter tous les enchevêtrements de chaînes.

3.2.2.2.1 Influence de la fréquence et du temps, à $T_{\text{fixe}} = +20^\circ\text{C}$

- Suivi de G' , G'' en fonction de la fréquence pour Avicel 5% soude 9%, $T=20^\circ\text{C}$ à un temps donné

Les figures 3.17 à 3.19 (pages suivantes) présentent l'évolution de G' , G'' en fonction de la fréquence pour trois instants différents (1 heure, 8 heures et 26 heures à $+20^\circ\text{C}$) au cours de la gélification.

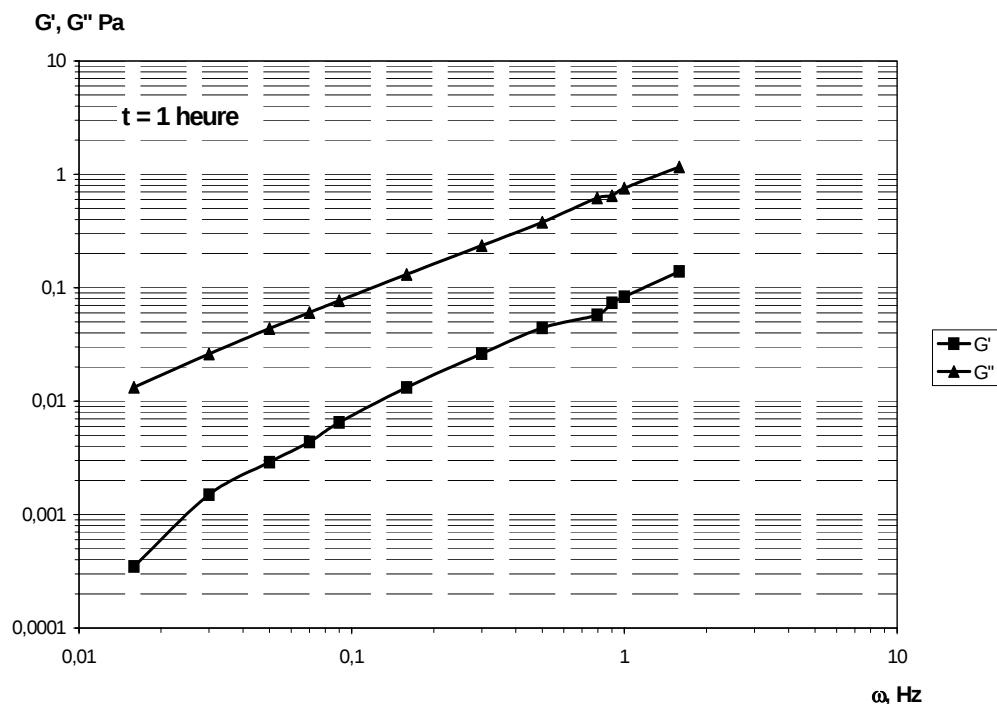


Figure 3.17 : Evolution de G' , $G'' = f(t, \omega)$ pour Avicel 5% soude 9% (après 1heure à +20°C).

Après une heure de séjour à +20°C (figure 3.17), l'échantillon se comporte toujours comme un liquide visqueux. Le module élastique G' est plus faible que G'' , et G' a une pente plus forte (surtout aux très basses fréquences).

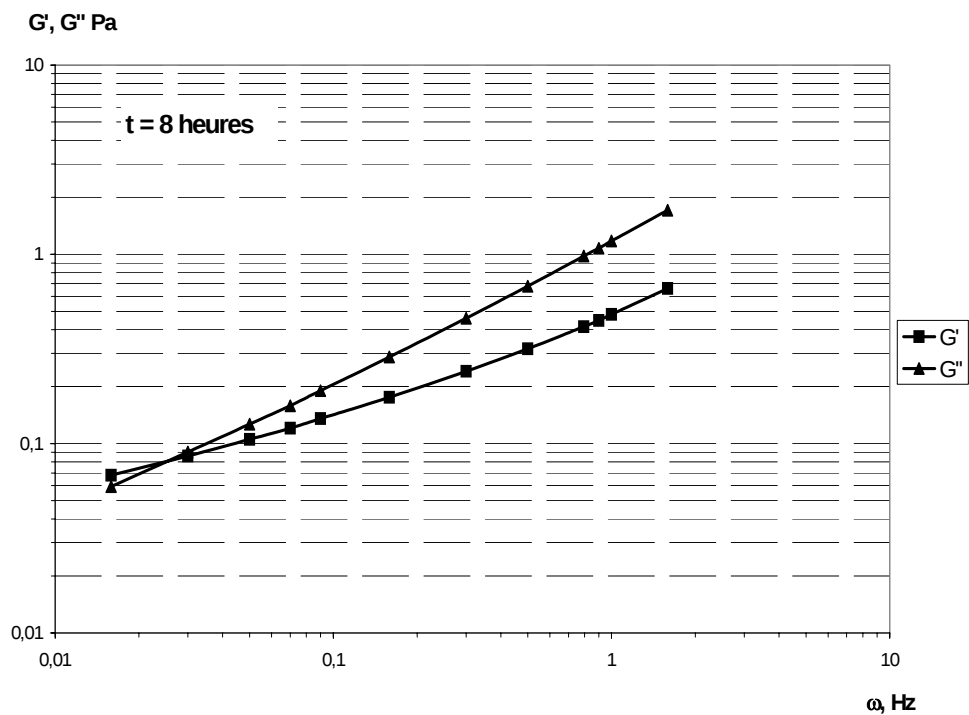


Figure 3.18 : Evolution de G' , $G'' = f(t, \omega)$ pour Avicel 5% soude 9% (après 8heures à +20°C).

Au cours du phénomène de gélification, G' progresse plus vite que G'' . Après un séjour de 8 heures à $+20^{\circ}\text{C}$, on constate que G' croise G'' et devient plus grand, dans la région des très basses fréquences (figure 3.18).

Après 26 heures de séjour à $+20^{\circ}\text{C}$, G' est plus grand que G'' sur l'ensemble de la gamme en fréquence. La gélification a eu lieu. La valeur du module élastique devient presque constante, indépendante de la fréquence et considérablement plus grande que la valeur du module visqueux G'' . L'ensemble de ces constatations est caractéristique d'un matériau ayant un état de gel très avancé. Ce phénomène est représenté sur la figure 3.19. On peut remarquer que les gels formés présentent une certaine opacité.

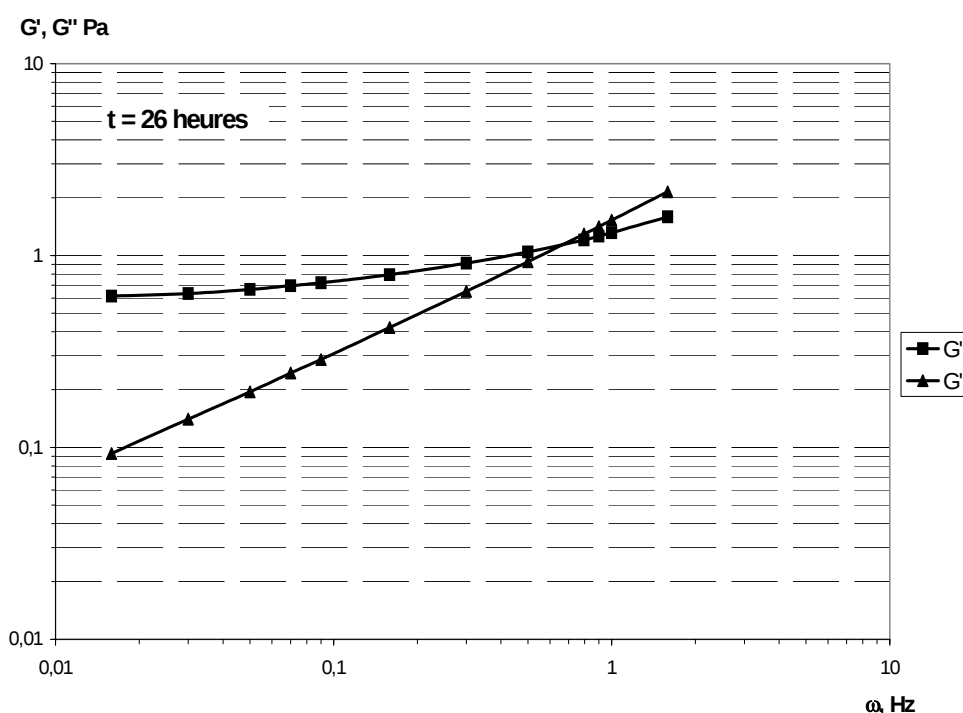


Figure 3.19 : Evolution de G' , $G'' = f(t, \omega)$ pour Avicel 5% soude 9% (après 26 heures à $+20^{\circ}\text{C}$).

Selon la théorie de la gélification proposé par Winter et Chambon [WIN1986], $G' \sim \omega^a$ et $G'' \sim \omega^b$, et le point de gel est atteint lorsque $a = b = 0,5$. De plus, en fin de gélification, $a = 0$ et $b = 1$.

L'évolution dans le temps des pentes de $G' = f(\omega)$ et $G'' = f(\omega)$ a été suivie. Dans notre cas, nous avons pu constater que :

- l'exposant a diminue avec le temps pour atteindre une valeur finale de 0,2 après 26 heures, ce qui indique qu'on approche lentement le cas où G' est constant ;
- l'exposant b diminue également avec le temps et devient égal à 0,7 après 26 heures.

Ceci signifie que pour cet intervalle de fréquence, on ne peut pas analyser nos valeurs expérimentales en utilisant l'approche de Winter et Chambon. En particulier, il n'est pas possible d'utiliser la condition $a = b$ pour déterminer le point de gélification. Les temps de relaxation impliqués sont probablement grands et en conséquence, l'intervalle de fréquence

visité devrait être étendu vers de plus basses fréquences (de quelques décades), ce qui est impossible dans notre cas à cause des faibles valeurs de modules mesurées.

- Suivi de η^* en fonction de la fréquence pour Avicel 5% soude 9%, $T=20^\circ\text{C}$ à un temps donné

L'évolution de la viscosité dynamique η^* en fonction de la fréquence ω est mesurée chaque heure (entre 1 et 26 heures) sur la figure 3.20. La courbe subit une inflexion progressive au cours du temps. Le changement de pente correspond à peu près au point de gel de l'expérience, soit ici pour la solution Avicel 5% soude 9% à $+20^\circ\text{C}$ après 5 heures.

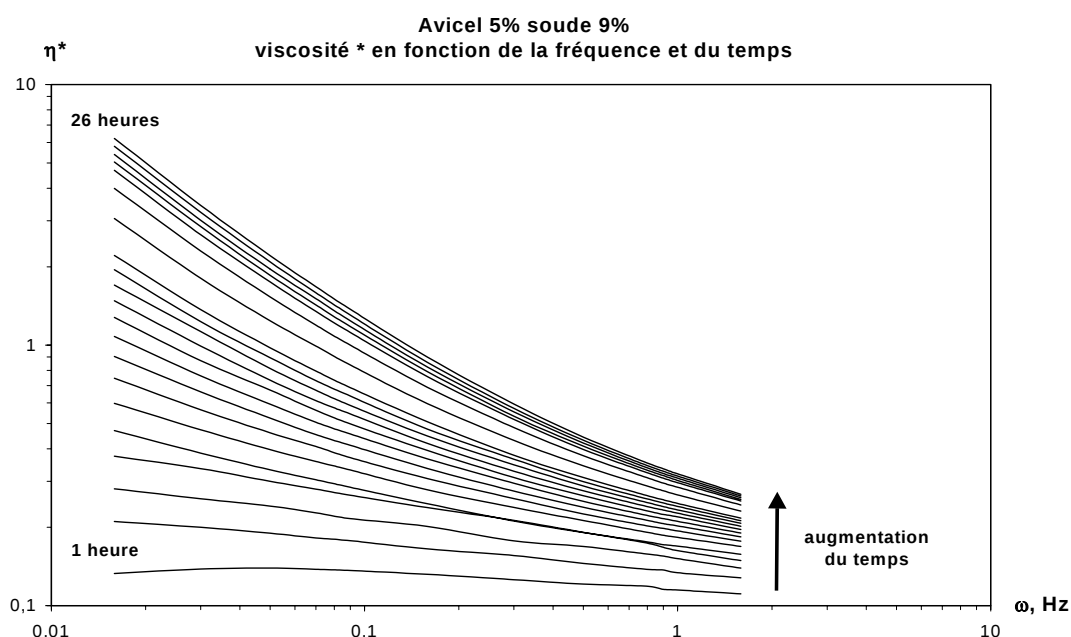


Figure 3.20 : Evolution pendant 26heures à $+20^\circ\text{C}$ de $\eta^* = f(\omega)$ pour Avicel 5% soude 9%.

3.2.2.2 Influence de la température T et du temps t , à fréquence fixe $\omega = 1 \text{ rad/s}$

Après avoir étudié l'influence de la fréquence et du temps sur la gélification, nous allons maintenant observer les effets de la température et du temps sur ce phénomène, ceci pour la fréquence de 1 rad/s .

L'influence de la température sur le procédé de gélification du système [cellulose 5%-soude/eau 9%] a été étudiée en mesurant l'évolution des modules G' et G'' pour différentes températures entre 15°C et $+30^\circ\text{C}$. Quelle que soit la température, la gélification a lieu. De plus, elle se montre plus rapide aux plus fortes températures.

La figure 3.21 montre le comportement des modules G' et G'' au cours du temps pour le mélange [cellulose 5% ; soude / eau 9%] à la température de $+25^\circ\text{C}$.

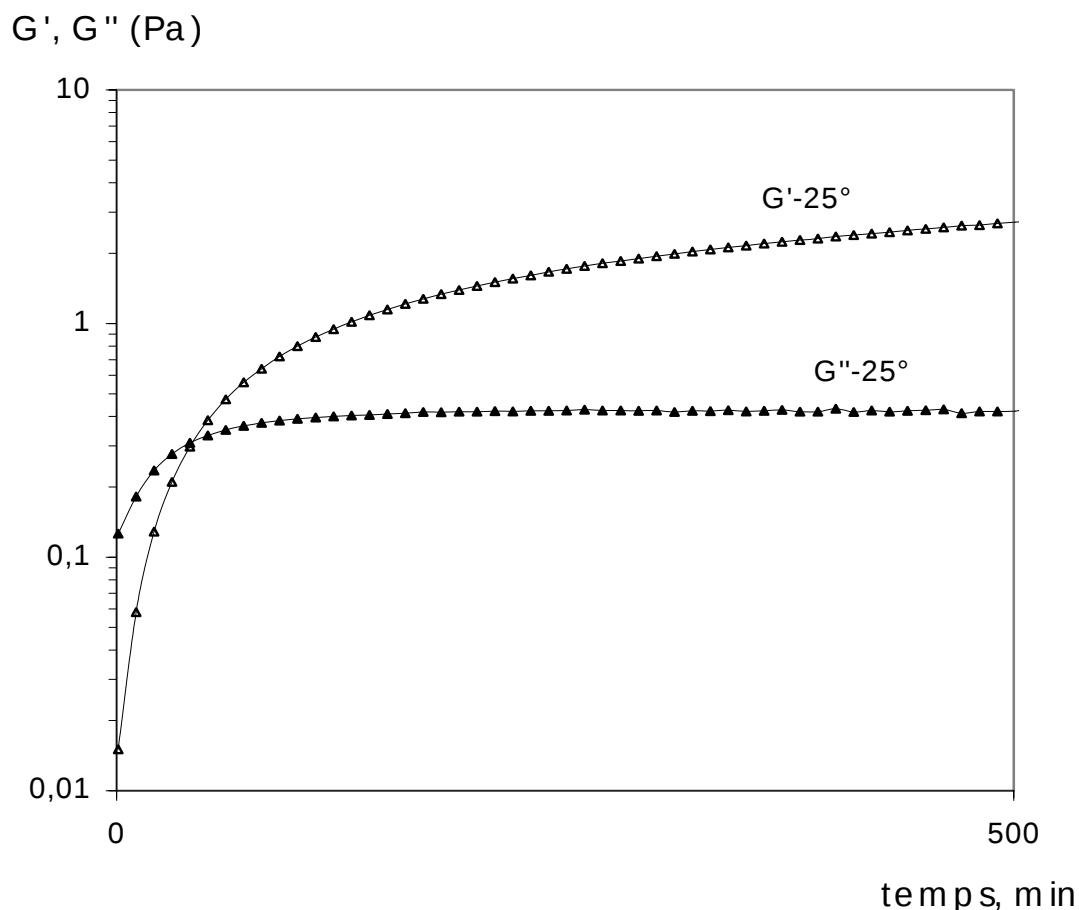


Figure 3.21 : Evolution de G' , G'' au cours du temps à la température de $+25^{\circ}\text{C}$ ($\omega=1$ rad/s).

L'évolution de G' et G'' est typique d'un système qui subit une gélification [WIN1986]. G' est d'abord inférieur à G'' puis le croisement des deux modules s'effectue au point de gel. G' devient alors beaucoup plus grand que G'' . Le système se transforme progressivement d'un liquide visqueux en un réseau élastique. La figure 3.21 illustre l'allure de chacune des expériences que nous avons pu réaliser entre $+15^{\circ}\text{C}$ et $+30^{\circ}\text{C}$. Le temps de gélification (ou de croisement de G' et G'') varie en fonction de la température. On constate que la gélification est plus rapide à plus grande température. Ceci montre que les solutions cellulose – 9% NaOH se comportent ainsi de façon similaire aux solutions aqueuses de méthylcellulose. Cependant, contrairement aux solutions de méthylcellulose, les gels formés à partir des solutions cellulose – 9% NaOH ne sont pas thermoréversibles. En effet, après un refroidissement jusqu'à la température de dissolution de la cellulose dans la soude (-6°C), les gels formés ne sont pas détruits. Nous avons déjà signalé cette absence de thermoréversibilité pour les solutions diluées (voir partie consacrée à l'écoulement), où la viscosité relative après chauffage (supérieur à 25°C) puis refroidissement ne retrouve pas sa valeur initiale. Le mécanisme responsable de ces changements irréversibles n'est pas encore identifié. Si la gélification ne mettait en jeu que des liaisons hydrophobes, comme dans le cas de la méthylcellulose, alors il devrait y avoir réversibilité du phénomène. Dans le cas des solutions cellulose – 9% NaOH, un gel formé à 30°C ne se dissout pas ni à température ambiante, ni à -6°C . Après trois semaines, le gel devient encore plus solide.

La figure 3.22 montre l'évolution du module élastique G' (qui caractérise l'élasticité du système) en fonction du temps pour différentes températures.

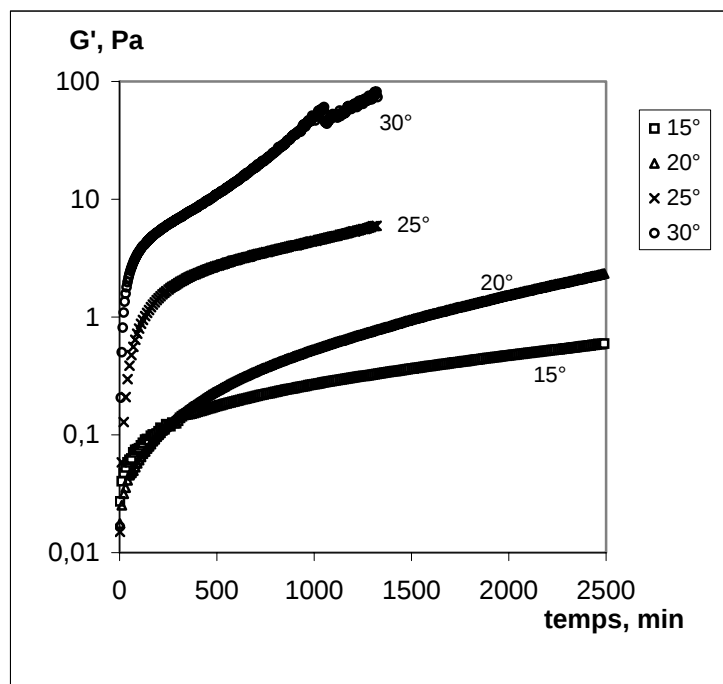


Figure 3.22 : Evolution de G' en fonction du temps pour $T = [+15^{\circ}\text{C} ; +30^{\circ}\text{C}]$ ($\omega = 1 \text{ rad/s}$).

On constate que l'augmentation de la température de gélification entraîne une augmentation conjointe du module élastique G' . C'est un résultat intéressant, puisque pour ce système réactif, la température agit non seulement sur l'aspect cinétique de la gélification, mais aussi sur la valeur finale du module élastique G' . Notamment, après 1500 secondes environ, un facteur 100 sépare $G'_{30^{\circ}\text{C}}$ de $G'_{20^{\circ}\text{C}}$.

L'évolution du module élastique au cours du temps montre que G' n'atteint pas une valeur constante, quel que soit le temps de gélification. Ceci n'est pas typique des systèmes gélifiants « normaux », où l'état final du gel est caractérisé par G' constant. La gélification des solutions cellulose – 9% NaOH s'accompagne probablement d'autres processus, comme par exemple la microséparation de phases. Un comportement similaire a déjà été observé pour des solutions de méthylcellulose [KOB1999].

La figure 3.23 présente en détail l'aspect cinétique de la gélification des solutions [cellulose 5% ; soude / eau 9%]. Le temps de gel (croisement de G' et G'') est exprimé en fonction de la température à laquelle l'expérience a lieu.

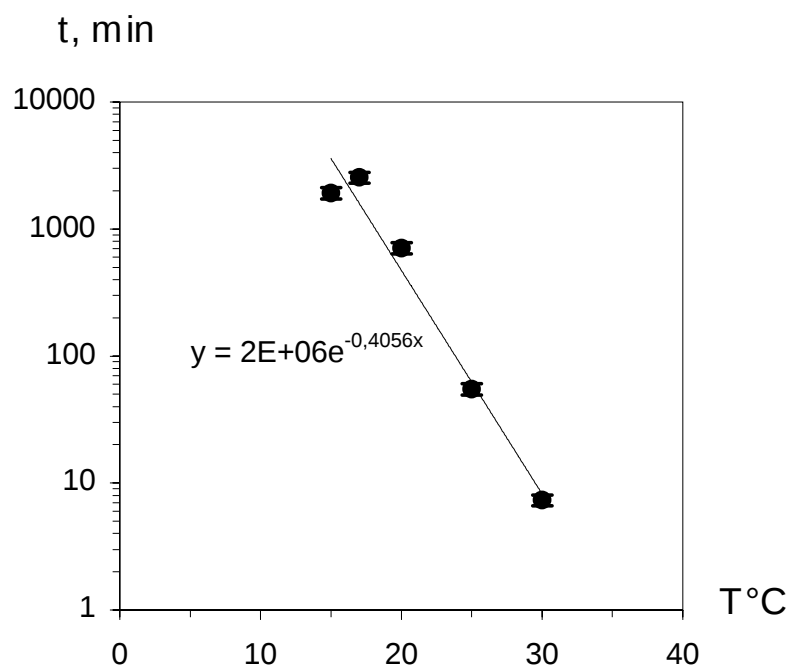


Figure 3.23 : Temps de gel (en minutes) en fonction de la température ($\omega=1$ rad/s).

L'évolution est exponentielle. Plus la température est faible, plus le temps nécessaire pour gélifier le système est long. Nous avons donc un gel de solution cellulose / soude / eau thermoactivé, ce qui est cohérent avec l'idée que le gel est dû à des interactions hydrophobes.

La figure 3.24 présente la valeur du module G au point de gel ($G' = G'' = G_{gel}$) pour l'intervalle de température entre $+15^{\circ}\text{C}$ et $+30^{\circ}\text{C}$.

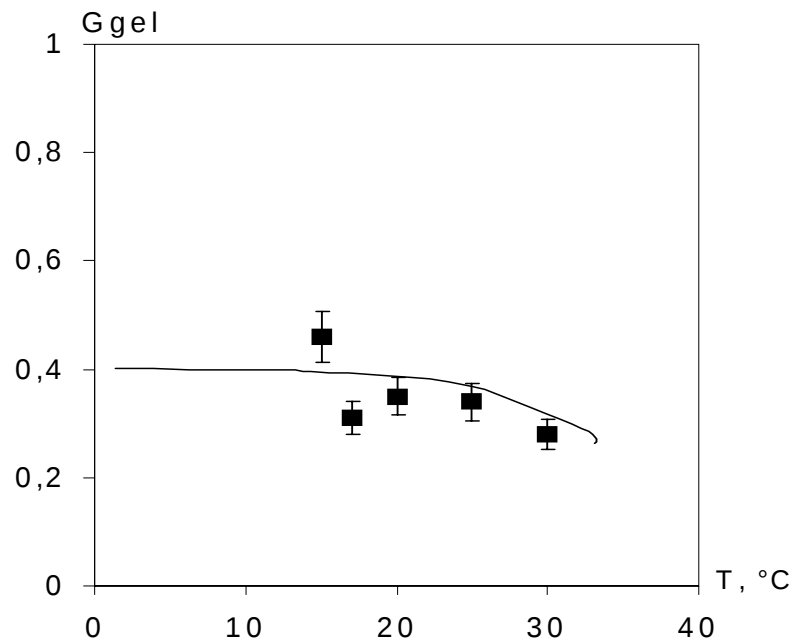


Figure 3.24 : Module G_{gel} en fonction de la température ($\omega=1$ rad/s).

On peut considérer que la valeur du module G_{gel} au point de gel est constante pour cette intervalle de température entre $+15^{\circ}\text{C}$ et $+30^{\circ}\text{C}$. Ceci peut s'expliquer en considérant qu'au point de gel, la structure est la même, quelle que soit la température, et donc le module est constant. Le faible intervalle de température implique une faible différence de kT , qui ne se voit pas ici. Des résultats proches ont été observés par Kobayashi [KOB1999] pour le système méthylcellulose.

3.3 Conclusion

Ce travail est, à notre connaissance, la première approche de la rhéologie des solutions cellulose / soude / eau. Deux aspects physiques ont été étudiés. Le premier concerne les solutions à basse température ($<20^{\circ}\text{C}$), et il a consisté en une étude rhéologique en mode continu. Le second concerne l'influence de la température sur la réponse dynamique, à haute température ($+20^{\circ}\text{C}$ à $+40^{\circ}\text{C}$).

En mode continu, nous avons montré, grâce à diverses expériences, interprétations et confrontations, que « les solutions » de cellulose dans la soude ne sont pas de vraies solutions, mais plutôt des suspensions de particules (chaînes agrégées). Ceci a été confirmé par des mesures (non publiées et non incluses dans ce texte) de diffusion de la lumière.

En mode dynamique, nous avons étudié principalement les effets du temps et de la température sur la rhéologie des « solutions » [cellulose 5% -soude / eau 9%]. On a pu montrer un phénomène de gélification irréversible, dont les caractéristiques rhéologiques sont proches de celles relevées dans la littérature pour d'autres solutions de polysaccharides. En régime semi-dilué, les agrégats décrits précédemment interagissent et forment alors un gel. Dans notre cas, l'augmentation de la température est un facteur essentiel :

- elle est déterminante en ce qui concerne l'aspect cinétique de la gélification, puisque le temps de gel diminue fortement quand la température augmente ;
- elle est déterminante en ce qui concerne l'élasticité du gel final (caractérisée par G'), puisque G' augmente avec la température.

En revanche, la température n'a pas d'influence sur la valeur de G au point de gel (G_{gel}), puisque celle-ci est quasi constante dans l'intervalle $[+15^{\circ}\text{C} ; +30^{\circ}\text{C}]$. Nous n'avons pas pu constater d'influence de la température sur G_{gel} probablement à cause d'un intervalle de températures visitées trop petit.

De plus, on peut envisager qu'un phénomène de microséparation de phases a lieu au cours du temps puisque G' n'atteint pas une valeur constante, même après un temps très long.

Une interprétation physique plus détaillée de la gélification est difficile car la plage de fréquences accessibles est trop élevée.

Enfin, la relation avec le procédé de fabrication des éponges est intéressante. Le chauffage des mélanges réactionnels et l'exploitation des propriétés élastiques résultantes sont peut être une alternative au problème actuel, qui nécessite de refroidir beaucoup pour avoir des propriétés mécaniques convenables du produit fini.

Références

Les références sont classées dans l'ordre alphabétique des noms de leurs auteurs.

[ALL1975]	ALLEN, G. ; EGERTON, P. ; WALSH, D. <i>Polymer</i> , 17 , p.65 (1975).
[BLA1998]	BLACHOT, J.F. ; BRUNET, N. ; NAVARD, P. ; CAVAILLE, J.Y. <i>Rheol.Acta</i> , 37 , pp.107-114 (1998).
[CHA1985]	CHAMBON, F. ; WINTER, H.H. <i>Polymer Bulletin</i> , 13 , pp.499-503 (1985).
[CLA1987]	CLARK, A.H. ; ROSS MURPHY, S.B. <i>Advances in Polym.Sci.</i> , 83 , pp.60-189 (1987).
[FEN1989]	FENGEL, D. ; WEGENER, G. <i>Wood Chemistry</i> . Eds Walter de Gruyter, Berlin, p.297 (1989).
[FLO1941]	FLORY, P.J. <i>J.Am.Chem.Soc.</i> , 63 , p.1097 (1941).
[FRE1996]	FREY, M. ; CUCULO, J.A. ; KHAN, S.A. <i>Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics</i> , 34 , pp.2375-2381 (1996).
[GEN1979]	DE GENNES, P.G. <i>Scaling Concepts in Polymer Physics</i> . Cornell University Press, Ithaca, New York, pp.128-162 (1979).
[HAQ1993]	HAQUE, A. ; MORRIS, E.R. <i>Carbohydrate Polymers</i> , 22 , pp.161-173 (1993).
	HAQUE, A. ; MORRIS, E.R. <i>Carbohydrate Polymers</i> , 22 , pp.175-186 (1993).
[KOB1999]	KOBAYASHI, K. ; HUANG, C. ; LODGE, T.P. <i>Macromolecules</i> , 32 , pp.7070-7077 (1999).
[MOR1981]	MORRIS, E.R. ; CUTLER, A.N. ; ROSS MURPHY, S.B. ; REES, D.A. <i>Carbohydrate Polymers</i> , 1 , pp.5-21 (1981).
[MOR1984]	MORRIS, E.R. <i>In Gums and Stabilisers for the food industry 2</i> . Eds. G.O. Philips, D.J.Wedlock, P.A.Williams, Oxford, UK, pp.57-78 (1984).
[MOR1990]	MORRIS, E.R. <i>Carbohydrate Polymers</i> , 13 , pp.85-96 (1990).

[NAM1982]	NAMBU, M. <i>Japan Tokyo Kokai</i> , 82-130543 (1982).
[NAV1986]	NAVARD, P. ; HAUDIN, J.M. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 32 , pp.5829-5839 (1986).
[OSA2001]	OSADA, Y. <i>In Gels Handbook 1</i> . Academic Press, London, UK, pp.13-25 (2001).
[PAP1999]	PAPON P. ; LEBLOND, J. ; MEIJER, P. <i>Physique des transitions de phases. Concepts et applications</i> . Editions Dunod, Paris, p.190 (1999).
[PET2001]	PETROVAN, S. ; COLLIER, J.R. ; NEGULESCU, I.I. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 79 , pp.396-405 (2001).
[REE1969]	REES, D.A. <i>Adv.Carbohydr.Chem.Biochem.</i> , 24 , p.267 (1969).
[SCH2000]	SCHULTZ, L. ; SEGER, B. ; BURCHARD, W. <i>Macromol.Chem.Phys.</i> , 201 , pp.2008-2022 (2000).
[STA1976]	STAUFFER, D. <i>Transactions of the Faraday Society</i> , 72 , p.1354 (1976).
[STO1943]	STOCKMAYER, W. <i>J.Chem.Phys.</i> , 11 , p.45 (1943).
[STO1944]	STOCKMAYER, W. <i>J.Chem.Phys.</i> , 12 , p.125 (1943).
[TUN1982]	TUNG, C. ; DYNES, P.J. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 27 , pp.569-574 (1982).
[WIN1986]	WINTER, H.H. ; CHAMBON, F. <i>Journal of Rheology</i> , 30 , pp.367-382 (1986).
[YAM2001]	YAMAUCHI, A. <i>In Gels Handbook 1</i> . Academic Press, London, UK, pp.4-12 (2001).

Chapitre 4

Aspects technologiques

Introduction

Dans le chapitre 2, un modèle thermodynamique des mélanges cellulose / soude / eau a été proposé, pour une cellulose « modèle » (Avicel) et pour la cellulose « industrielle » (Borregaard). Cette étude comparative entre deux celluloses a consisté en l'identification et la quantification des espèces cristallines ou non selon la température, au sein des mélanges.

Le chapitre 3 a consisté à étudier la rhéologie de la cellulose « modèle » Avicel dans la soude, sous l'influence de divers facteurs comme la température et la concentration. Nous avons alors pu mettre en évidence une structuration, précisément un phénomène de gélification des mélanges Avicel / soude / eau, au cours du temps.

Nous consacrons le chapitre 4 à l'aspect technologique de notre travail. La première partie de ce chapitre rappelle le procédé actuel de fabrication des éponges synthétiques en matière cellulosique (à base de pâte Borregaard), procédé dit « viscose ». Une présentation du nouveau procédé « soude » nous conduit à faire une comparaison entre les deux méthodes de fabrication, avec leurs avantages et inconvénients respectifs. Le nouveau procédé est particulièrement intéressant d'un point de vue environnemental, puisqu'il ne met pas en jeu de sulfure de carbone. En revanche, il est non viable industriellement puisqu'un séjour prolongé à très basse température est essentiel pour obtenir des éponges possédant de bonnes qualités, essentiellement d'un point de vue mécanique.

Ces constatations nous ont amené à essayer de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui apparaissent lors des différentes étapes « clés » du cycle de fabrication des éponges selon le nouveau procédé (avec la cellulose Borregaard), notamment les étapes dites de « mûrissement » et de « congélation ». Les moyens techniques mis en œuvre dans cette quête sont la calorimétrie différentielle et la rhéologie.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avançons quelques idées pour améliorer le procédé, en essayant d'augmenter la température de congélation des mélanges. Des essais expérimentaux mettant en œuvre des agents de germination de la glace sont conduits.

Chapitre 4

Aspects technologiques

4.1 Contexte industriel et questions soulevées

4.1.1 Le procédé actuel de fabrication des éponges synthétiques en matière cellulosique : le procédé « viscose »

L'usine SPONTEX fabrique des éponges synthétiques par le procédé viscose. Ce procédé consiste à solubiliser de la cellulose pour obtenir une dispersion aqueuse de xanthate sodique, appelée viscose, à laquelle on peut ajouter des fibres de renfort, un agent porophore ou encore un colorant. La cellulose est ensuite régénérée en lui donnant la forme et les propriétés souhaitées selon différents modes de régénération.

Nous allons décrire ici les étapes de la fabrication de ces éponges cellulosiques [CHE1995]. La figure 4.1 illustre de façon schématique les différents stades de la fabrication.

4.1.1.1 Le choix de la cellulose (1)

La première étape (1 sur la figure 4.1) consiste à choisir et traiter le matériau. La cellulose utilisée est sous forme de pâte de bois (type Borregaard par exemple). Rappelons que le bois est constitué de 40% de cellulose, 25 à 30% d'hémi celluloses et 20 à 25% de lignine. Ces pourcentages varient d'une espèce à l'autre. Le reste est constitué de résines, tannins ou encore de minéraux. La préparation des pâtes de bois permet d'éliminer les substances non cellulosiques. Deux procédés sont principalement utilisés à cette fin :

- le procédé « bisulfite » en milieu acide ;
- le procédé « Kraft » en milieu basique (agents actifs NaOH et Na₂S).

Les deux procédés comportent des étapes de blanchiment. La cellulose peut être broyée ou utilisée en feuilles, selon que l'on suit un procédé viscose « directe » ou « classique » respectivement.

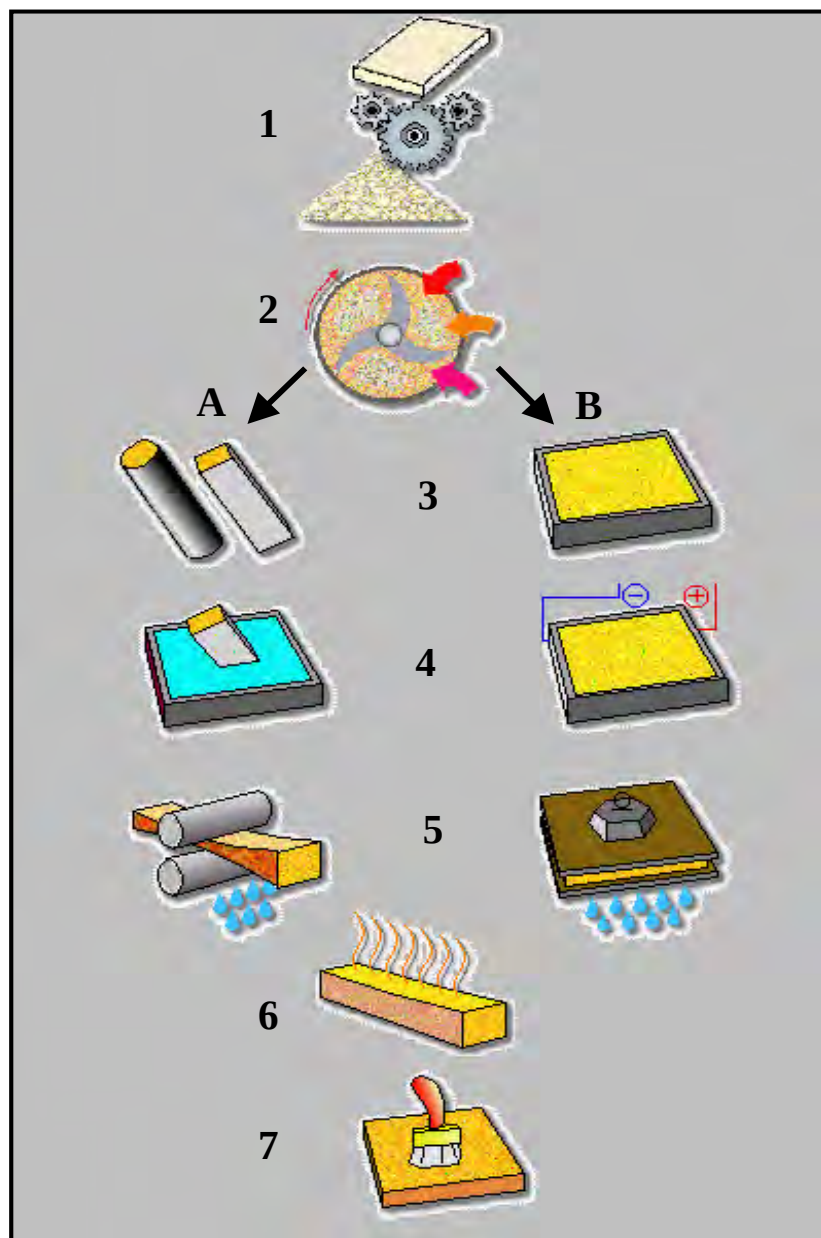
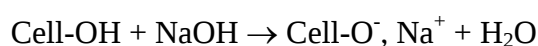


Figure 4.1 : Les étapes de la fabrication des éponges cellulosiques selon le procédé viscosé.

4.1.1.2 L'obtention de la « viscosé » et l'ajout d'additifs (2)

La seconde étape (2 sur la figure 4.1) du procédé consiste à solubiliser la cellulose dans la soude de façon à pouvoir la transformer aisément par la suite. Ce stade de la fabrication se découpe en plusieurs sous étapes :

- La formation de l'alcali cellulose selon la réaction :

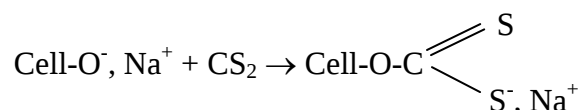


La cellulose est imprégnée par la soude et les fibres subissent un gonflement qui les rendent plus accessibles à d'autres réactifs, comme le sulfure de carbone dans l'étape suivante de xanthation. La différence entre procédé viscosé « directe » ou « classique » réside

principalement dans la formation de l'alcali cellulose. L'alcalinisation a lieu en capacités fixes munies d'organes d'agitation à température ambiante pendant cinq minutes à une heure (viscose directe) ou en presse trempouse à 60°C pendant dix minutes à une heure (viscose classique).

- Le xanthate de cellulose :

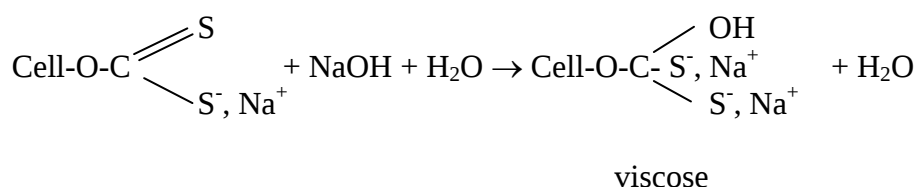
Après formation de l'alcali cellulose, la sulfuration par le sulfure de carbone CS₂ est possible selon la réaction suivante :



Le CS₂ doit diffuser sous forme gazeuse ou liquide à travers la solution de soude ainsi qu'à l'intérieur de l'alcali cellulose pour réagir avec les groupements hydroxyles. On obtient le xanthate de cellulose. Le xanthate est un composé caoutchouteux orangé qui va être solubilisé dans une solution de soude faiblement concentrée. La xanthation s'effectue dans des barattes tournantes ou dans des capacités fixes, pendant une durée d'une à quatre heures dans une gamme de températures entre 20 et 40°C.

- La viscose :

Le xanthate de cellulose est solubilisé dans la soude faiblement concentrée et conduit à la formation de la viscose. Cette opération est réalisée par une agitation vigoureuse à température ambiante. La viscose est suffisamment fluide pour pouvoir être moulée par la suite. La réaction est la suivante :



- L'ajout de fibres de renfort :

On ajoute alors un agent de renfort (fibres longues de coton, lin, sisal ou pâte de bois) au xanthogénate formé pour améliorer les propriétés mécaniques finales de l'éponge. Les fibres sont incorporées à l'état humide. Elles sont mouillées à l'eau ou encore mises en pulpe avec une solution de soude diluée. Un mûrissement qui consiste à laisser reposer la viscose pendant une durée pouvant aller jusqu'à 48 heures est conduit dans des trémies. Le mûrissement entraîne une homogénéisation des mélanges et provoque l'aptitude à la coagulation de la viscose.

- Le mélange :

C'est une étape cruciale au cours de laquelle on ajoute à la viscose des cristaux de sulfate de sodium décahydraté Na₂SO₄, 10H₂O jouant le rôle de porophore (responsable de la structure alvéolaire des éponges). Le colorant qui donnera la couleur de l'éponge finale est ajouté simultanément au mélange. Le mélange dure de 10 à 40 minutes à température ambiante et peut être effectué dans une capacité fixe munie d'organes d'agitation.

4.1.1.3 Le boudinage et le mûrissement en moules (3)

Le boudinage consiste à remplir des moules avec la pâte préparée au mélange (3 sur la figure 4.1). Le boudinage s'effectue à température ambiante. Deux voies de fabrication sont alors possibles, par coagulation vapeur ou électrique.

Le procédé par coagulation vapeur (**voie 3A** sur la figure 4.1) utilise des moules longs de faible section (un mètre de long par 150 cm² de section). Le boudinage est réalisé horizontalement par extrusion à travers un outil dit « nez de boudinage ». Une striction est située à l'extrémité de l'outil pour désorienter les fibres.

Le procédé par coagulation électrique (**voie 3B** sur la figure 4.1) emploie des moules parallélépipédiques, de côté pouvant atteindre 1,20 mètre. Le boudinage s'effectue toujours verticalement, par simple gravité. Une répartition aussi isotrope que possible des fibres est réalisée à l'aide de divers systèmes.

Le mûrissement en moules est une phase de repos de la pâte avant coagulation. Le rôle et les mécanismes du mûrissement en moules sont encore mal connus à ce jour, notamment son impact sur la qualité des produits finaux. Cependant, on peut affirmer qu'il s'agit de la poursuite de la réaction de la soude et du sulfure de carbone sur la cellulose, réaction lente, faible et réversible. Il correspond aussi surtout au début de l'inversion de cette réaction qui se poursuivra lors de la coagulation.

4.1.1.4 La coagulation (4)

Après mûrissement, la pâte est soumise à la coagulation pour donner la cellulose régénérée dans sa forme définitive. Il y a alors décomposition du xanthogénate (retour à l'état solide de la cellulose) et fonte des cristaux presque simultanément. La cellulose a précipité autour des cristaux et ceux-ci fondent (température supérieure à 32°C), créant une porosité directement dépendante de la taille des cristaux (entre 100 µm et 3 mm).

La coagulation vapeur (**4A**) consiste à plonger les moules dans une solution aqueuse de sulfate de soude progressivement portée à 100°C. La coagulation de la pâte dure environ huit heures.

Pour la coagulation électrique (**4B**), une tension électrique de 20 à 120 Volts est appliquée sur deux parois opposées du moule. L'échauffement de la pâte est provoqué par effet Joule jusqu'à ébullition. La durée de la coagulation électrique est d'environ trois heures.

Au terme de la coagulation, les réactions physico-chimiques qui permettent la fabrication des éponges cellulosiques sont terminées. Les blocs doivent être nettoyés pour permettre leur stockage dans de bonnes conditions.

4.1.1.5 Le lavage, le blanchiment, le démoulage et l'essorage (5)

Les opérations de lavage et de blanchiment permettent à la fois la récupération du sulfate de soude présent dans les éponges et la destruction des dérivés sulfurés qui donnent une coloration noirâtre aux blocs.

Pour la ligne de coagulation vapeur (A), les blocs sont d'abord lavés à l'eau permutée chaude (80°C). Ce premier lavage permet de récupérer le sulfate de sodium encore contenu dans les éponges. Puis les blocs sont lavés à l'acide sulfurique pour détartre les moules. Ce traitement est suivi d'une neutralisation à la soude. Les blocs subissent ensuite un traitement de blanchiment par lavage à l'eau de javel suivi d'un rinçage final à l'eau. Les blocs sont ensuite démoulés (à l'aide de buses reliées à une pompe à vide) et subissent une opération de calandrage (5A) pour éliminer la majorité de l'eau.

Pour la ligne de coagulation électrique (B), les blocs sont démoulés avant le lavage. Le moule est complètement retourné pour démouler le bloc par gravité. Après lavage, les blocs sont comprimés sous 50 bars pendant quelques minutes grâce à une presse à plateaux (5B) pour éliminer l'eau.

4.1.1.6 Le séchage (6)

Les blocs sont ensuite séchés (6 sur la figure 4.1) sur des plateaux perforés dans de vastes étuves pendant une durée de 24 heures à environ 80°C.

4.1.1.7 La plastification, le découpage et le stockage (7)

Les blocs d'éponge subissent un traitement antifongique et plastifiant (7) au chlorure de magnésium $MgCl_2$ après avoir été découpés en plaques. Les éponges sont prêtes pour le conditionnement.

Le procédé « viscosé » s'avère très efficace. Cependant, il repose sur une modification chimique de la cellulose. Comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe 4.1), ladite cellulose, tout d'abord transformée en alcali cellulose, réagit avec le sulfure de carbone pour donner le xanthate de cellulose soluble dans le milieu. La cellulose modifiée est ensuite régénérée. Pour obtenir la modification chimique de la cellulose, l'usage de sulfure de carbone est nécessaire dans le procédé « viscosé ». Le sulfure de carbone est très polluant. Il est aussi à l'origine de produits également polluants comme les sulfures et thiosulfates en solution aqueuse ou encore d'hydrogène sulfuré sous forme de gaz.

Le procédé viscosé peut donc entraîner :

- une pollution des eaux par des composés soufrés réducteurs qui provoquent un appauvrissement des eaux en oxygène ;
- une pollution atmosphérique composée de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré qui est malodorant à de très faibles concentrations et génère une gêne du voisinage.

L'optimisation et l'amélioration du procédé « viscosé » ont été réalisées de manière à réduire les nuisances et minimiser la quantité de sulfure de carbone utilisée dans le procédé.

Notamment, la totalité des polluants en phase aqueuse est aujourd'hui recyclée sans aucun rejet d'eau polluée vers le milieu naturel. De plus, le traitement des gaz permet de recycler par adsorption sur charbon actif jusqu'à 70% du sulfure de carbone utilisé au cours du procédé. A l'heure actuelle, les rejets sont limités à environ 10% du sulfure de carbone employé. Ils sont constitués pour partie de CS_2 et pour partie d' H_2S . Toutefois, les techniques de traitement des phénomènes de pollution restent très coûteuses et la viabilité économique du procédé viscosé est mise en péril. C'est pourquoi de nouveaux procédés de fabrication d'éponges sans mise en œuvre de modification chimique de la cellulose par le sulfure de carbone sont envisagés, comme la mise en solution partielle de la cellulose dans la soude.

4.1.2 Le nouveau procédé dit procédé « soude »

Au niveau des réactions chimiques, le procédé « soude » ressemble au procédé « viscosé » mais diffère principalement de celui-ci par l'absence de réaction de la cellulose avec le sulfure de carbone. Ses différentes étapes importantes sont les suivantes :

- (1) la dissolution au moins partielle d'une matière première cellulosique dans la soude aqueuse dûment concentrée ($T=-5^\circ\text{C}$) ;
- (2) l'incorporation avec agitation de l'agent porophore (sulfate de sodium décahydraté) dans le mélange résultant, pour générer une macro- et une microporosité ($T=-5^\circ\text{C}$) ;
- (3) la gélification de la masse pâteuse homogène obtenue [mûrissement ($T=0^\circ\text{C}$) et congélation ($T=-18^\circ\text{C}$)] ;
- (4) le traitement de ladite masse gélifiée dans des conditions où la cellulose dissoute précipite et l'action de l'agent porophore se développe [régénération par coagulation ($T=90^\circ\text{C}$)].

Le cycle de temps / température mis en œuvre au cours du procédé est représenté sur la figure 4.2.

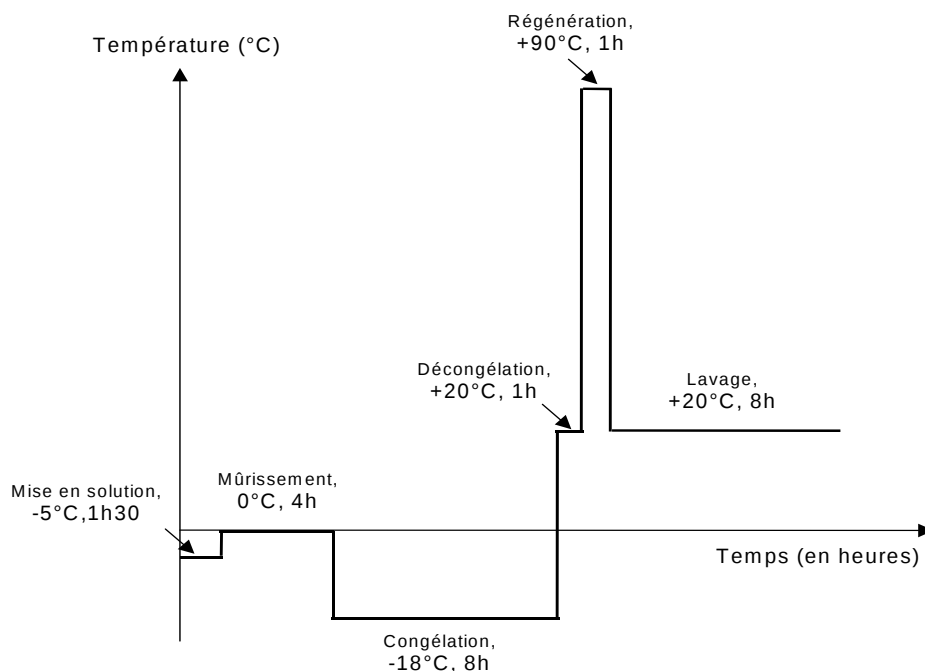


Figure 4.2 : Cycle temps / température effectué au cours du procédé « soude ».

D'un point de vue thermodynamique, les différences entre les deux procédés précités sont énormes. Le nouveau procédé met en jeu des températures très basses, jusqu'à -18°C . En fait, un véritable cycle en température est effectué lors du procédé.

La première étape de dissolution consiste à incorporer la matière première cellulosique (de concentration 5% en poids) dans une solution aqueuse de soude de concentration finale 9% (p/p), préférentiellement refroidie à la température de -5°C environ. Cette étape dure environ 1h30 et s'effectue sous agitation à l'aide d'un agitateur à pâles à la vitesse de 150 tours / minute. Il s'agit d'obtenir un mélange cellulosique qui comporte une fraction de cellulose dissoute dans la solution aqueuse de soude et une fraction de cellulose non dissoute. On a en général une fraction de cellulose dissoute idéalement entre 30 et 50% en masse. Elle peut varier selon l'origine de la cellulose et son traitement d'activation préalable éventuel facilitant sa mise en solution, traitement pouvant être un broyage mécanique, une microfibrillation ou encore une explosion vapeur. Le mélange est utilisé sans séparation des phases dissoutes / non dissoutes dans la suite du procédé.

Dans un second temps, on ajoute au mélange (ou suspension) cellulosique l'agent porophore solide $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, appelé communément « sel de Glauber ». On peut aussi ajouter des fibres de renfort, naturelles comme le coton ou le lin, ou encore artificielles comme la rayonne ou encore le polyamide, fibres qui augmenteront les caractéristiques mécaniques du produit fini. Des pigments pour colorer le produit fini sont aussi ajoutés à ce stade de l'élaboration. Cette pâte est préparée par mélange, avec agitation, des ingrédients la constituant, toujours à une température de -5°C .

La masse pâteuse homogène obtenue est ensuite mise en forme (boudinage et mûrissement en moules). Elle est alors soumise à une étape de mûrissement à la température de 0°C pendant une durée de 4 heures. Ce mûrissement entraîne un début de gélification de la pâte.

La gélification se poursuit par refroidissement du mélange à la température de -18°C pendant une durée de 8 heures. Cette étape de congélation s'avère essentielle pour l'obtention du produit final (éponge) aux propriétés requises. Après congélation, on laisse la pâte revenir à température ambiante.

La dernière étape du procédé (dite de coagulation / régénération) consiste à traiter la masse pâteuse gélifiée afin de :

- précipiter la majeure partie, voire la totalité de la cellulose dissoute dans le solvant ;
- de faire agir l'agent porophore pour créer la structure finale de l'éponge.

Cette étape consiste à plonger les blocs d'aspect gélifié dans un bain d'eau chaude (coagulation vapeur) à la température de 90°C pendant 1 heure au moins, ou encore par coagulation électrique. La cellulose dissoute précipite de façon presque simultanée avec la fusion des cristaux de sulfate de sodium décahydraté qui provoquent la formation des alvéoles. Dans le cas de la coagulation vapeur, le bain peut être légèrement acidifié de manière à neutraliser le mélange.

Un lavage des blocs formés à l'eau froide (20°C) est ensuite recommandé pendant une durée de 8 heures. On obtient alors un produit fini, matériau alvéolaire cellulosique qui va pouvoir être conditionné.

4.1.3 Les contraintes industrielles

Ce procédé s'avère très efficace [CHE1997]. En effet, il permet la fabrication d'éponges de qualité similaire à celles issues du procédé viscosé. D'autre part, il est non polluant. Cependant, les températures mises en jeu au cours des différentes étapes, notamment au cours de la congélation des blocs (-18°C) font que le procédé est à ce jour industriellement non viable.

La première étape de notre travail (résultats présentés dans les chapitres 1 et 2) a consisté à établir un modèle des mélanges et solutions cellulose / soude / eau en fonction du type de cellulose utilisée (cellulose modèle et cellulose industrielle), de la température et des conditions de mise en œuvre.

Dans le chapitre 3, la structuration de la cellulose « modèle » Avicel a été étudiée sous l'influence de divers facteurs (comme la température et le temps), et nous avons montré qu'une gélification des mélanges a lieu.

Il s'agit maintenant de comprendre les mécanismes de restructuration des mélanges cellulose Borregaard / soude / eau, notamment lors des changements de température (congélation / décongélation). C'est ce que nous allons aborder dans le paragraphe 4.2 suivant. Ceci est nécessaire afin d'envisager d'optimiser par la suite le procédé de fabrication en terme de coût et de durée.

4.2 Etude des phénomènes physico-chimiques qui apparaissent au cours des étapes clés du cycle de fabrication des éponges

La compréhension des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu au cours des étapes clés de la fabrication des éponges, phénomènes correspondant à une restructuration des mélanges, a été possible grâce à l'utilisation des techniques suivantes :

- calorimétrie différentielle à compensation de puissance (DSC) ;
- rhéologie.

Nous avons particulièrement étudié les étapes dites « de mûrissement » (0°C) et de « congélation » (-18°C) des blocs.

4.2.1 La DSC

4.2.1.1 Partie expérimentale

Les expériences de DSC ont été effectuées sur des échantillons de cellulose Borregaard (matériau industriel) concentrée à 5% dans la soude à 9% (poids / poids), afin que les paramètres soient identiques à ceux du nouveau procédé. La cellulose est mise en solution en deux étapes, par préimprégnation de la pâte dans la soude à 6% pendant 30 minutes, puis ajout de soude 15% (1 heure) pour obtenir une concentration finale de cellulose 5% dans la soude 9% en poids. La durée totale de mélange est 1 heure 30 minutes, à la température de -6°C.

Deux modes d'investigation sont suivis au cours de cette étude, précisément les modes anisotherme et isotherme. Les vitesses de descente et montées en température au cours des essais en mode anisotherme sont de 1°/minute (cycles entre -30°C et +0°C). L'étalonnage est réalisé à l'aide de l'eau déminéralisée selon la méthode présentée dans le premier chapitre. Pour les essais en mode isotherme, la température de séjour est de -18°C, et les vitesses de descente / montée sont de 1°/minute.

4.2.1.2 Résultats et discussion

4.2.1.2.1 Etude de l'effet du mûrissement à 0°C

Des cycles de descente et montée en température entre 0°C et -30°C sont effectués sur des mélanges de cellulose Borregaard 5% dans la soude 9% préalablement mûris pendant une durée de 0, 2, 4 et 24 heures à 0°C.

Les figures 4.3 et 4.4 présentent respectivement les thermogrammes de cristallisation et de fusion pour ces mélanges. Les valeurs des enthalpies et températures de fusion / cristallisation correspondantes sont regroupées dans le tableau 4.1.

La figure 4.3 présente les thermogrammes de cristallisation obtenus pour une descente en température à la vitesse de 1°/minute. L'allure des thermogrammes est la même pour chacun des échantillons, quelle que soit la durée de mûrissement préalable. C'est la cristallisation de

l'eau en glace que l'on détecte ici, avec une importante surfusion due à la soude concentrée à 9% en poids dans le mélange.

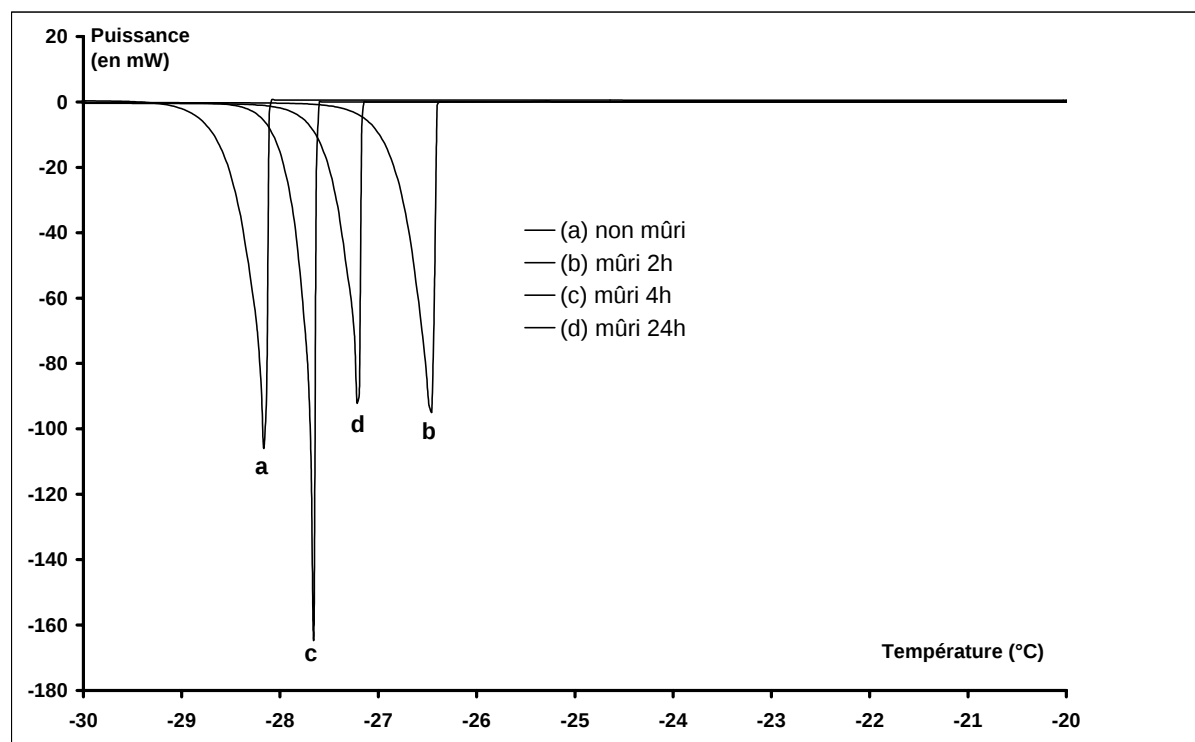


Figure 4.3 : Thermogrammes de cristallisation des mélanges Borregaard / soude / eau préalablement mûris pendant 0, 2, 4 et 24 heures à la température de 0°C.

Le tableau 4.1 indique des valeurs de températures de cristallisation comprises entre $-26,4^{\circ}\text{C}$ et $-28,1^{\circ}\text{C}$ pour l'ensemble des quatre échantillons. Ceci montre qu'un mûrissement (0°C) préalable au cycle en température n'influe pas sur la température de cristallisation, ceci quelle que soit la durée du mûrissement, entre 0 et 24 heures.

Temps de mûrissement préalable (en heures)	T_c (en $^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (en J / g)	T_F (en $^{\circ}\text{C}$)	ΔH_F (en J / g)
0	-28,1	156	-11	155
2	-26,4	153	-11,5	160
4	-27,6	139	-11,5	145
24	-27,1	137	-11	148

Tableau 4.1 : Valeurs des enthalpies et températures de fusion / cristallisation de la cellulose Borregaard 5% dans la soude 9% pour différents temps de mûrissement préalable.

Dans ce tableau 4.1, on peut noter que les températures de cristallisation sont très proches de celles présentées précédemment dans la partie consacrée à l'étude structurale par calorimétrie des mélanges cellulose / soude / eau abordée dans le chapitre 2 (tableau 2.4), conformément à ce qu'on pouvait attendre.

De plus, les enthalpies de cristallisation sont similaires à celles indiquées dans l'étude calorimétrique du chapitre 2 (tableau 2.4), de l'ordre de 140 à 150 J/g dans ce domaine de concentration.

Des températures et enthalpies de cristallisation similaires pour l'ensemble des échantillons témoignent de phénomènes de fusion / cristallisation identiques au cours du refroidissement dans cette gamme de température (entre +0°C et -30°C), avec ou sans mûrissement préalable. Ceci nous permet d'avancer que le mûrissement à 0°C a un effet très faible, voire nul, sur ces phénomènes.

La figure 4.4 présente les thermogrammes de fusion obtenus pour une montée en température entre -30°C et +0°C à la vitesse de 1°/minute. Une nouvelle fois, l'allure des thermogrammes est la même pour chacun des échantillons, quelle que soit la durée de mûrissement préalable [0h-24h].

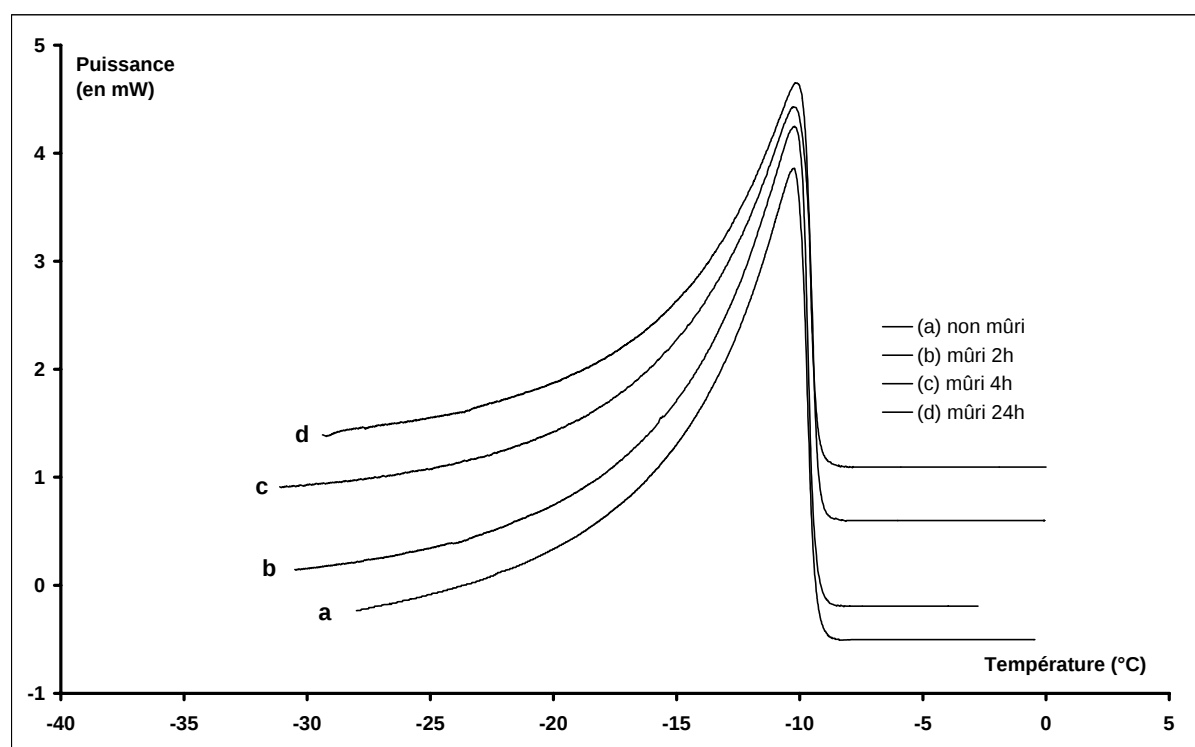


Figure 4.4 : Thermogrammes de fusion des mélanges [Borregaard 5% soude 9%] préalablement mûris pendant 0, 2, 4 et 24 heures à la température de 0°C.

Le tableau 4.1 présente également des températures et enthalpies de fusion presque égales pour chacun des mélanges mûris précédemment entre 0 et 24 heures. Ces valeurs sont aussi identiques à celles relevées dans l'étude calorimétrique du chapitre 2 (tableau 2.4).

L'ensemble des résultats présentés dans ce paragraphe semblent montrer qu'un mûrissement (0°C) préalable à un cycle en température n'a pas d'effet notable sur les phénomènes physico-chimiques qui apparaissent dans les phases de descente et montée en température. Si toutefois le mûrissement contribue à une réorganisation des chaînes en solution avant congélation, ceci n'est pas détecté en DSC. Même s'il y a réorganisation, ceci n'influe aucunement sur les phénomènes de cristallisation et fusion, à la fois de façon qualitative et quantitative.

4.2.1.2.2 Etude de l'effet de la congélation à -18°C

Dans le nouveau procédé, une étape considérée comme essentielle pour l'obtention de produits finis de bonne qualité consiste en la congélation des blocs obtenus après mélange de la cellulose dans la soude, congélation réalisée à la température de -18°C pendant une durée de 8 heures.

C'est pourquoi nous avons décidé d'entreprendre une étude calorimétrique des mélanges de pâte Borregaard concentrée à 5% dans la soude à 9%. Les préparations sont réalisées en deux étapes selon la méthode déjà exposée dans le paragraphe 4.2.1.1. Les expériences ont été faites en mode isotherme (congélation à -18°C) et anisotherme (fusion entre -18°C et $+0^{\circ}\text{C}$). Les masses des échantillons sont de l'ordre de 10 mg. Les vitesses de montées et descentes en température sont de $1^{\circ}/\text{minute}$.

- Echantillon congelé ~20 minutes à -18°C , puis fondu immédiatement

La première expérience consiste à descendre jusqu'à -18°C à la vitesse de $1^{\circ}/\text{min}$, et de séjourner à cette température (isothermie) le temps nécessaire à l'apparition d'une cristallisation. La cristallisation apparaît au bout de 20 minutes, sous la forme d'un seul pic. L'enthalpie mesurée est de 85 J/g .

On chauffe alors immédiatement, à la vitesse de $1^{\circ}/\text{min}$. La figure 4.5 présente le thermogramme de fusion obtenu pour cet échantillon.

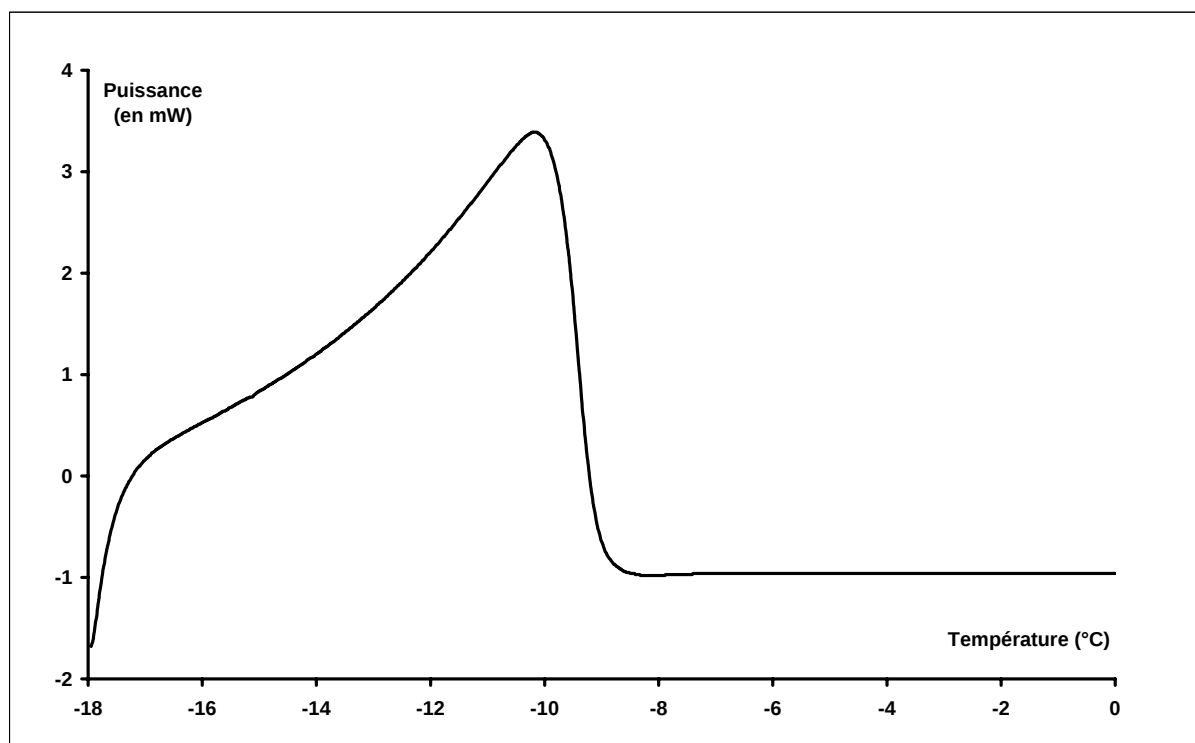


Figure 4.5 : Thermogramme de fusion immédiate après cristallisation à -18°C pour le mélange Borregaard 5% soude 9%.

Ce thermogramme présente un seul pic de fusion. Ce pic a une large amplitude en température, de -18°C à -9°C environ. La fusion commence immédiatement à -18°C . Ce pic

correspond à la fusion de la glace, sujet déjà abordé dans les chapitres 1 et 2. Le pic complet de fusion de la glace totale s'étale entre -30 et -10°C (figure 1.11). Puisque dans cette expérience la fusion commence à -18°C , il n'y a qu'une portion de la quantité de glace totale formée à -30°C qui fond. Si l'on applique la règle du bras de levier, une quantité de 55% de glace est formée à -18°C par rapport à la quantité totale formée à -30°C selon le diagramme de phases établi par Pickering. A partir de l'enthalpie de fusion mesurée pour les fusions entre -18°C et 0°C , et entre -30°C et 0°C , soient respectivement 85 J/g et 140 J/g , on obtient :

$$\frac{\Delta H_{-18^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}}}{\Delta H_{-30^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}}} = \frac{85}{140} \cong 60\%$$

Les valeurs obtenues pour l'expérience de DSC et la théorie (règle du levier) sont très comparables.

- Echantillon congelé une nuit (15 heures) à -18°C , puis fondu

La figure 4.6 présente le thermogramme de fusion obtenu après séjour à -18°C pendant une nuit (plus de 8 heures) pour un mélange Borregaard 5% dans une solution aqueuse de soude à 9%.

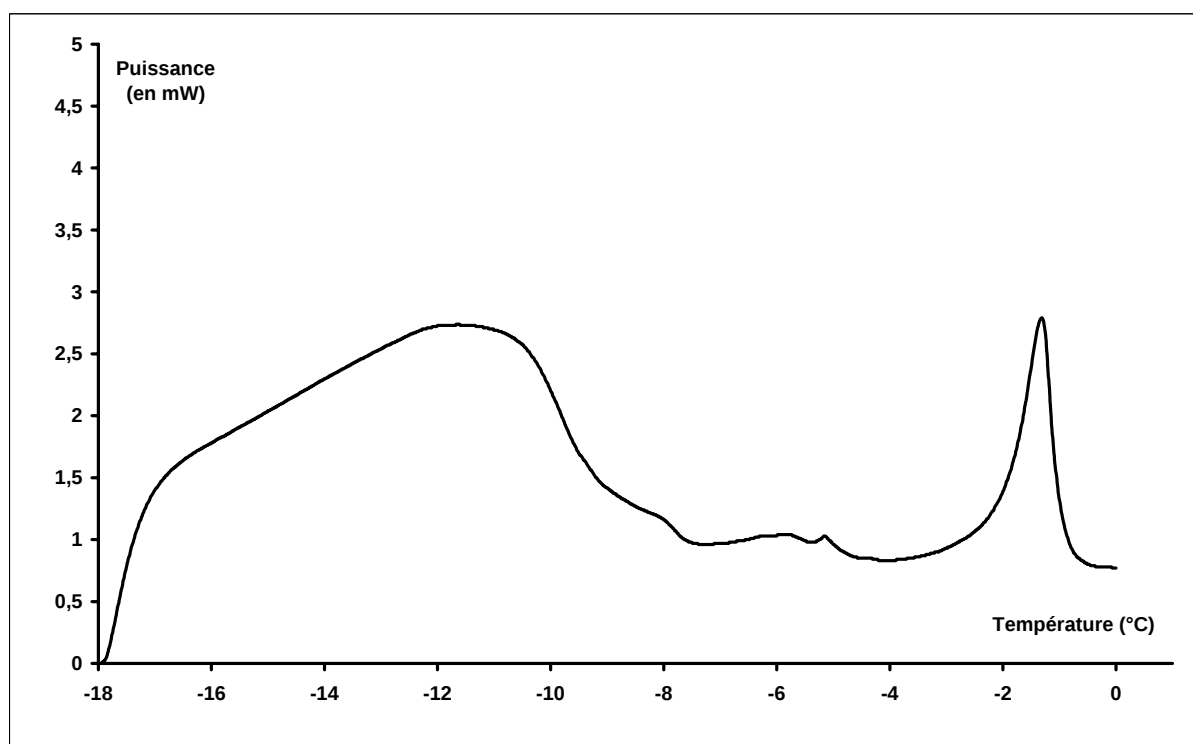


Figure 4.6 : Thermogramme de fusion après séjour à -18°C pendant une nuit pour le mélange Borregaard 5% soude 9%.

On observe des différences majeures avec l'expérience précédente (figure 4.5) montrant un seul pic. Trois grands domaines d'existence se distinguent ici :

- entre -18°C et -9°C , le pic de fusion de la glace contenant des inclusions est encore l'événement thermodynamique majoritaire ;

- entre -9°C et -3°C , la formation de petits pics très étendus sur ce domaine de température est visible ;
- à -1°C environ, un pic fin témoigne de la présence d'un corps pur.

La différence principale observée entre les thermogrammes des figures 4.5 et 4.6 est l'apparition de la fusion d'un corps pur vers -1°C / 0°C , certainement de la glace. Nous observons donc un phénomène qui semble suggérer que les diagrammes de phases décrits dans le chapitre 2 ne sont pas forcément thermodynamiquement à l'équilibre, au moins avec la cellulose Borregaard. En effet, il n'est pas possible à partir du diagramme de phases d'avoir une ségrégation d'un corps pur (de l'eau) fondant à 0°C avec un pic très fin. La seule explication possible est qu'avec le temps, la cellulose se restructure en adsorbant beaucoup de soude, ce qui pourrait alors conduire à l'existence de poches d'eau qui cristalliseraient, et donc fondraient avec un pic étroit à 0°C . Nous allons voir si une telle restructuration est reproductible, et si elle peut se mettre à l'évidence par d'autres méthodes que la DSC. Nous utiliserons pour cela la rhéologie.

- Reproductibilité du phénomène qui apparaît au cours de la congélation à -18°C

Afin de mieux comprendre le phénomène qui a lieu pendant le séjour à -18°C , nous avons entrepris d'effectuer plusieurs fois la même expérience pour évaluer sa reproductibilité. Les résultats obtenus pour trois essais identiques, où un séjour d'une nuit à -18°C est effectué, sont présentés sur la figure 4.7. Ces résultats sont présentés comparativement à l'expérience où le mélange cellulose / soude / eau ne séjourne pas à -18°C .

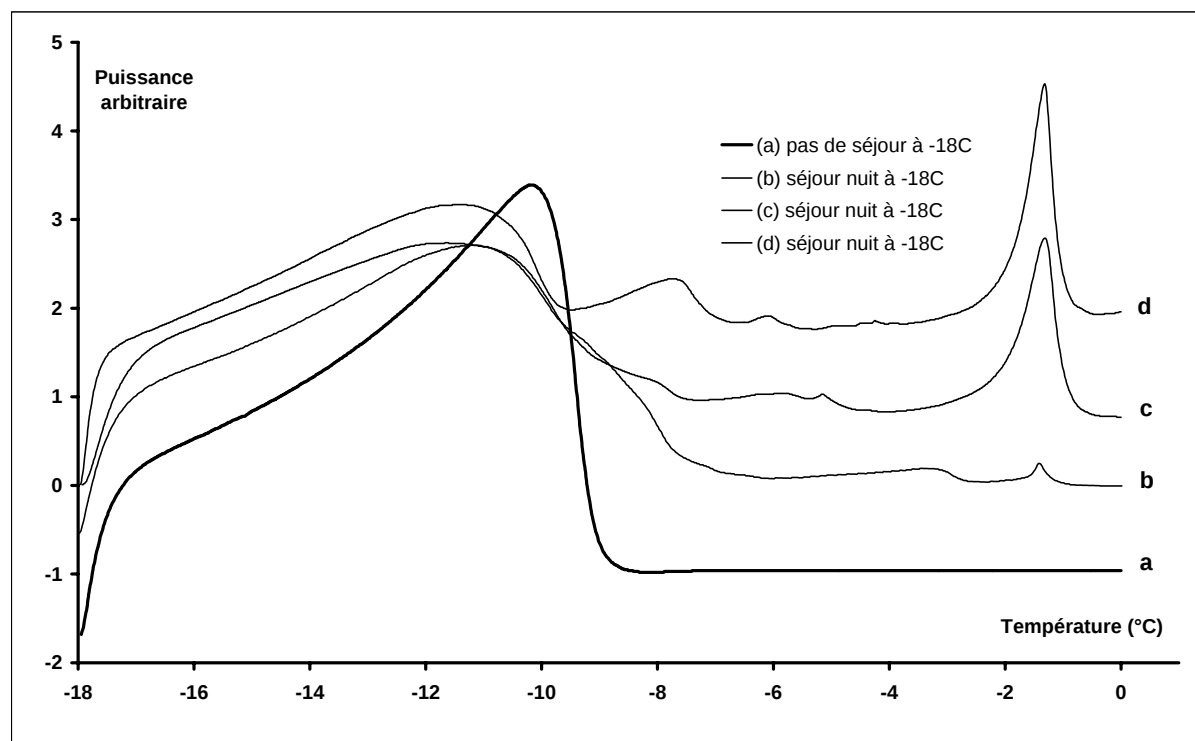


Figure 4.7 : Thermogrammes de fusion pour trois essais identiques de séjour à -18°C pendant une nuit et un essai sans séjour à cette température (Borregaard 5% ; soude/eau 9%).

Les thermogrammes de fusion sur la figure 4.7 montrent un profil similaire pour les trois essais où l'on séjourne à -18°C pendant une nuit (15 heures), profils se distinguant nettement de l'expérience où l'on ne reste pas longtemps à -18°C .

Les trois profils présentés sur les thermogrammes montrent trois grands domaines d'existence pour les pics de fusion, comme cela a déjà été vu auparavant. Toutefois, on constate que les importances relatives des différents pics varient de façon importante entre les expériences. Notamment, ceci est clairement visible pour le pic du corps pur ($\sim -1^{\circ}\text{C}$). Ainsi, la valeur de l'enthalpie de fusion de ce pic varie de 0,5 J/g à 10 J/g.

Bien qu'il soit impossible ici d'évaluer cette structuration des mélanges de façon quantitative, particulièrement à cause de la difficulté de lecture des valeurs d'enthalpies de fusion des pics entre -18°C et -3°C , nous pouvons affirmer de manière certaine que le séjour à -18°C permet une réorganisation des différents constituants à l'intérieur du mélange. Nous avons pu tirer des informations qualitatives de ces essais. En particulier, nous avons pu mettre en évidence qu'une certaine proportion de glace recristallise librement sans inclusions sodiques au cours de ce séjour.

L'observation dans le détail de la figure 4.7 montre l'apparition progressive des différents pics, malgré des conditions expérimentales identiques. Ceci permet d'avancer que le phénomène de restructuration est peu contrôlable cinétiquement, et qu'il est très lent. Cette constatation peut s'expliquer de la façon suivante. La réorganisation qui a lieu résulte de l'existence d'états cristallins ou non des différentes espèces en présence assez complexes à cette température. Il faut rappeler ici que la fraction des hydrates de soude est complètement sous forme liquide. Ces hydrates sont partiellement piégés dans la glace, et d'autres sont situés dans la fraction d'eau surfondue non transformée en glace. On peut imaginer que les chaînes de cellulose s'organisent de façon complexe avec ces espèces. La reproductibilité faible des événements observés sur les thermogrammes est la conséquence de la complexité structurale des mélanges étudiés.

4.2.2 La rhéologie

4.2.2.1 Partie expérimentale

- Choix de la machine

Les essais de rhéologie sont effectués sur le rhéomètre RMS-800 / RDS-II de marque RHEOMETRICS. Ce rhéomètre est à déformation imposée.

- Choix de l'outil

Les échantillons de Borregaard 5% dans la soude 9% sont chargés entre deux plans rainurés de diamètre 30 mm. Un plan rainuré est préféré car des tests préliminaires avec un outil lisse ont montré que le mélange était expulsé au cours de l'expérience, ceci faussant les mesures. Un entrefer de 2 mm séparant les plans supérieurs et inférieurs est préféré pour chacune des expériences mises en œuvre.

- Choix des paramètres rhéologiques

La mesure des modules élastiques (ou de conservation de l'énergie) G' et visqueux (ou de perte de l'énergie par dissipation) G'' est un paramètre qui va nous permettre de mesurer ce qui se passe lors du cycle en température de fabrication des éponges.

- Contrôle de la température et précautions techniques

L'échantillon est fixé entre les deux plans dans un four dont le refroidissement est assuré par un balayage à l'azote sec. Pour éviter tout dessèchement du mélange cellulose / soude / eau, un film d'huile est appliqué sur les parties de l'échantillon exposées au balayage d'azote. Le logiciel utilisé sur la machine nous permettra d'effectuer des cycles en températures sans avoir à ouvrir le four. La température est contrôlée à l'intérieur du four grâce à un thermocouple reliés aux plans.

- Choix de la fréquence et de la déformation appliquée

Ce choix est effectué après une expérience visant à déterminer le domaine viscoélastique linéaire du mélange. Il est essentiel que l'ensemble des essais soient réalisés dans ce domaine où les modules sont uniquement fonction de la température et de la fréquence. En général, afin de déterminer le domaine linéaire (où G' et G'' sont indépendants de la déformation), on effectue à fréquence donnée un balayage en déformation. Ce test est présenté dans le paragraphe suivant. En dehors du domaine linéaire, le comportement des modules est généralement beaucoup plus complexe.

4.2.2.2 Résultats et discussion

4.2.2.2.1 Détermination du domaine linéaire

Le mélange cellulose 5% soude 9% fraîchement préparé est soumis à un test en déformation (entre 1 et 100%) à température ambiante. La fréquence choisie est de 1 radian par seconde (0,159 Hz). La figure 4.8 montre l'évolution des modules élastiques G' et visqueux G'' en fonction de la déformation.

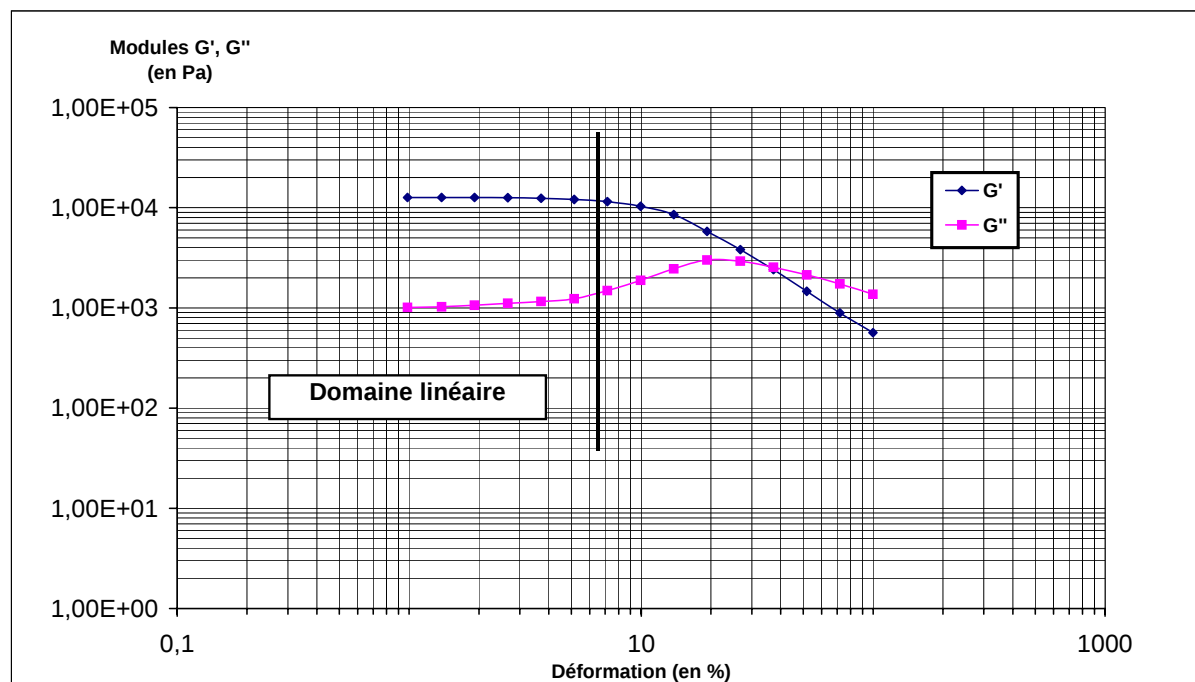


Figure 4.8 : Evolution de G' , G'' en fonction de la déformation [1%-100%].

La figure 4.8 montre que le domaine linéaire est acceptable pour des valeurs de déformation inférieures à environ 10%, plus précisément 7 %. Jusqu'à 7% en déformation, il y a stabilité de G' et G'' . Au delà de cette valeur, le module élastique G' décroît. Notons que la réaugmentation de G'' après 10% n'est pas explicable.

On choisit pour l'ensemble des expériences une valeur de déformation de 1% et une fréquence de 1 rad / s. De cette manière, les mesures effectuées sont dans le domaine linéaire.

4.2.2.2.2 Etude de l'effet d'une congélation préalable sur l'évolution des modules G' , G'' au cours du temps à une température donnée

Au cours de l'étude calorimétrique des mélanges Borregaard / soude / eau ayant subi des séjours prolongés à -18°C avant chauffage, il nous est apparu qu'un changement physique semble avoir lieu à cette température, à condition toutefois d'y rester suffisamment longtemps. La nature de ce phénomène n'est pas clairement identifiée, bien que nous ayons émis l'hypothèse d'une ségrégation partielle de la glace et des hydrates de soude, ségrégation pouvant entraîner une surconcentration locale en hydrates de soude au niveau de la cellulose non dissoute, et la cristallisation d'eau supplémentaire en glace pure. Afin de mieux

comprendre ce qui se passe lors d'un séjour prolongé à cette température, nous devons explorer diverses voies de recherche. L'une d'entre elles consiste à vérifier par la rhéologie que la congélation a un effet véritable sur les mélanges. Cet effet peut avoir une influence sur :

- *La structure chimique des mélanges* : dans ce cas la nature et la quantité des espèces cristallines / non cristallines varient au cours du temps ;
- *La texture physique des mélanges* : la congélation peut alors entraîner une modification de l'organisation des chaînes de cellulose.

L'étude de l'effet d'une congélation préalable (-18°C ou -30°C) sur l'évolution des modules élastiques et visqueux des mélanges à une température donnée est exposée dans les pages qui suivent. Présentons d'abord l'évolution d'un mélange Borregaard / soude / eau non congelé.

- Evolution à 0°C des modules G' , G'' pour un mélange Borregaard 5% soude 9% non congelé

La figure 4.9 (page suivante) montre l'évolution de G' , G'' en fonction du temps à 0°C pour un mélange non congelé préalablement. Les modules G' et G'' ont une évolution parallèle. On constate une augmentation importante de G' et G'' pendant environ 4 heures avant d'atteindre un palier. Les valeurs de G' , G'' restent constantes jusqu'à la fin de l'expérience (18 heures).

Le tableau 4.2 présente les valeurs initiales et finales des différentes grandeurs rhéologiques (G' , G'' et $\tan \delta = G''/G'$) à 0°C pour l'échantillon non congelé.

G'_{initial} (Pa)	G''_{initial} (Pa)	Tan δ initial	G'_{final} (Pa)	G''_{final} (Pa)	Tan δ final
$5,3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^2$	0,06	$3,5 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^3$	0,2

Tableau 4.2 : Valeurs des modules G' , G'' et $\tan \delta$ à 0°C de mélanges Borregaard 5% soude 9% non congelés.

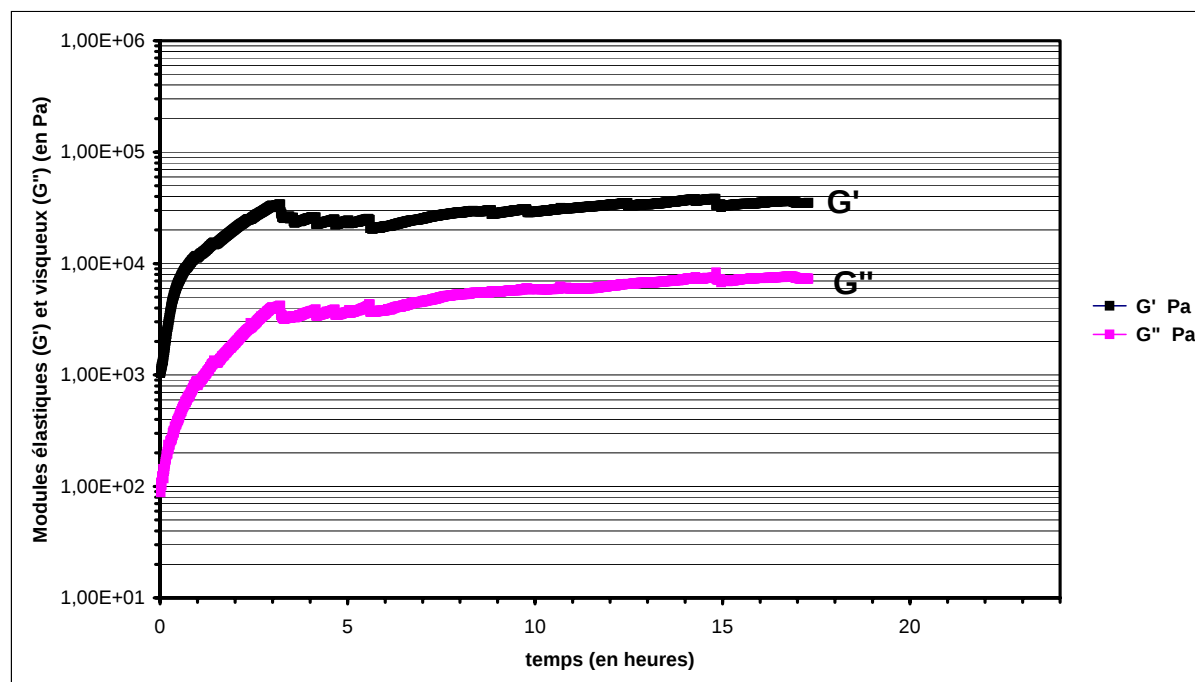


Figure 4.9 : Mesure de G' , G'' en fonction du temps à la température de 0°C sur un mélange Borregaard 5% soude 9% non congelé à -18°C .

Les essais de calorimétrie (DSC) présentés dans le paragraphe 4.2.1.2.1 traitant de l'effet d'un séjour de durée variable à 0°C n'ont pas montré d'influence sur les valeurs thermodynamiques issues d'un cycle en température [$0^{\circ}\text{C}/-30^{\circ}\text{C}$] ultérieur. En conséquence, le séjour à 0°C ne semble pas entraîner de réorganisation structurale (cristallisation) des mélanges. Aucun changement thermodynamique n'ayant été détecté, on avait alors déduit que le rôle de l'étape de mûrissement (0°C) avant congélation (-18°C) n'était pas important dans le cas du « nouveau procédé ». On sait que le mûrissement a un rôle majeur de réorganisation dans le procédé « viscosé », car il y a redistribution des groupes xanthates entre carbones de substitutions primaire et secondaire [CHE1995]. Toutefois, par l'augmentation brutale de G' et G'' au cours des premières heures, la figure 4.9 indique que des changements sensibles apparaissent lors d'un séjour à 0°C , pour un échantillon non congelé préalablement. En fait, ceci montre qu'une réorganisation des mélanges préparés fraîchement a lieu. Il y a probablement un début de texturation des fibres de cellulose qui peut entraîner cette augmentation de modules. La texturation n'est en aucun cas provoqué par le cisaillement qui est très faible. Une autre expérience a montré que ces changements peuvent avoir lieu de la même façon à 20°C , prouvant que ce n'est pas la température de 0°C qui est responsable des variations de modules. Cette texturation de la cellulose Borregaard dans la soude correspond certainement au processus de gélification déjà observé dans le chapitre 3 avec la cellulose Avicel. L'augmentation de G' et G'' au cours du temps indique une gélification progressive des mélanges. Rappelons que la gélification de l'Avicel dans la soude avait été observée quelle que soit la température entre 0°C et $+40^{\circ}\text{C}$.

- Evolution à $T_{donnée}$ des modules G' , G'' pour des mélanges Borregaard 5% soude 9% préalablement congelés à -30°C pendant 24 heures

Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 présentent l'évolution des modules G' , G'' en fonction du temps aux températures respectives de -6°C , $+0^{\circ}\text{C}$ et $+20^{\circ}\text{C}$. Les mesures sont faites après congélation à -30°C pendant 24 heures des mélanges Borregaard 5% soude 9%. Les modules G' et G'' sont exprimés en Pascals. Le temps est représenté en heures.

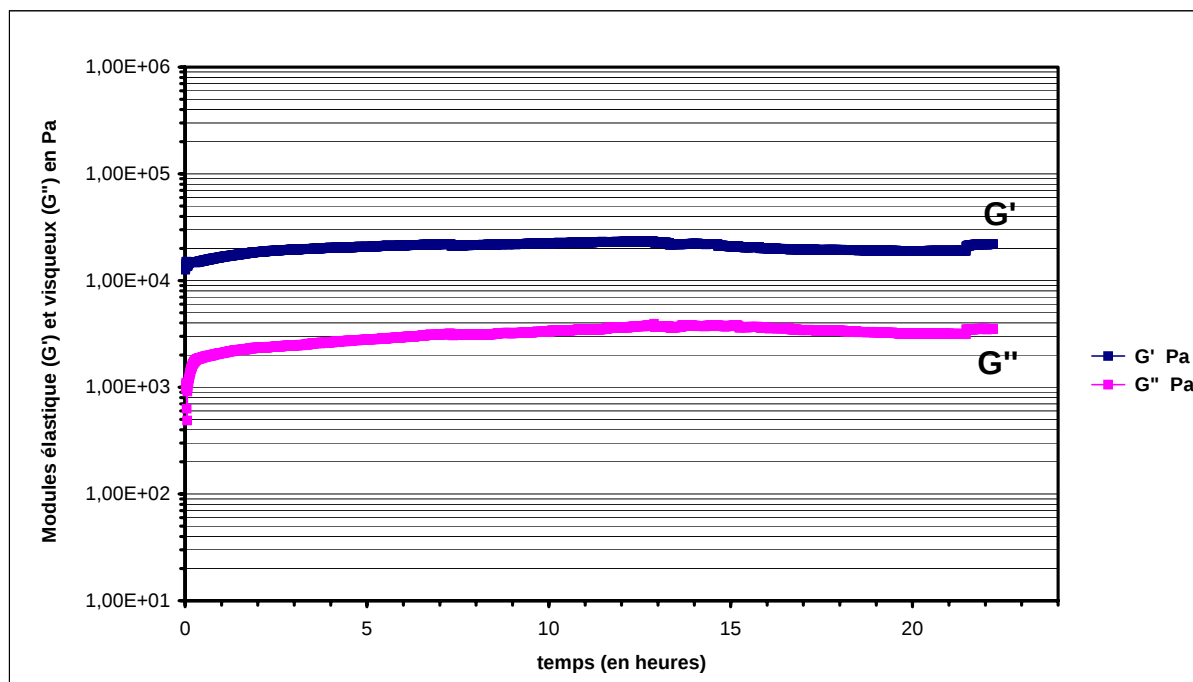


Figure 4.10 : Mesure de G' , G'' à -6°C en fonction du temps pour un mélange Borregaard 5% soude 9% préalablement congelé 24 heures à -30°C .

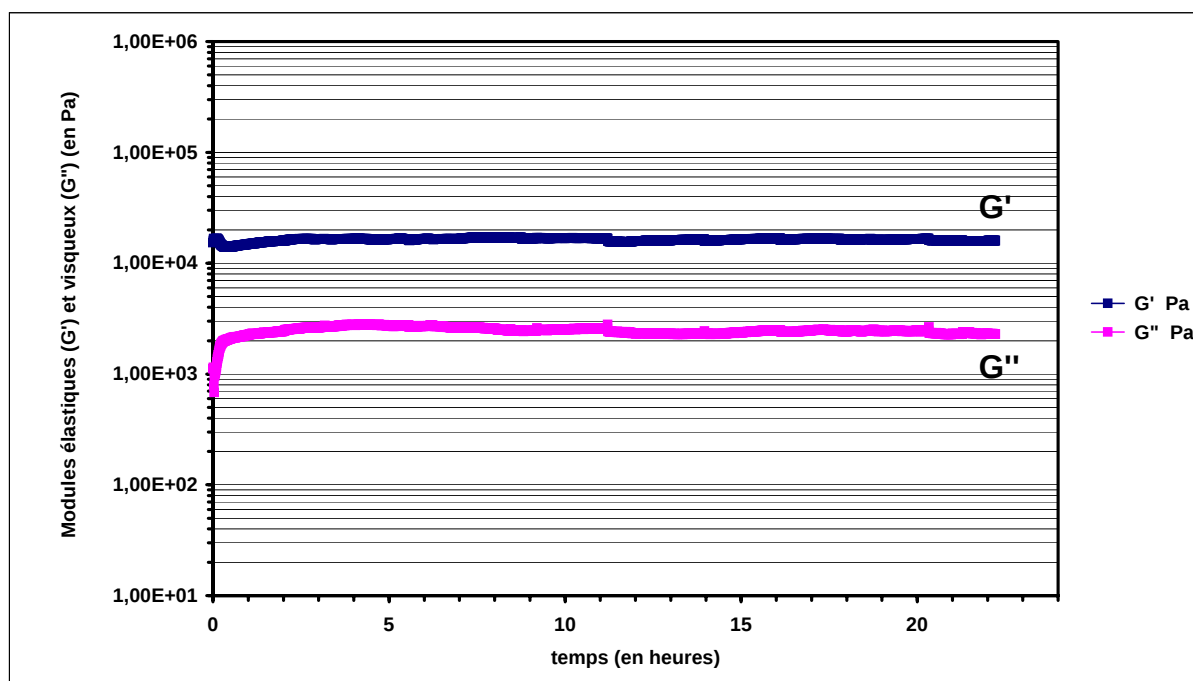


Figure 4.11 : Mesure de G' , G'' à 0°C en fonction du temps pour un mélange Borregaard 5% soude 9% préalablement congelé 24 heures à -30°C .

Qualitativement, au regard des trois figures, G' et G'' évoluent de façon parallèle. On observe que les solutions congelées à -30°C montrent une certaine stabilité de leurs modules G' , G'' en fonction du temps, ceci pour les trois températures d'investigation de -6°C , $+0^{\circ}\text{C}$ et $+20^{\circ}\text{C}$, même après 22 heures. Le comportement rhéologique de mélanges préalablement congelés diffère radicalement de celui observé pour des mélanges non congelés (figure 4.9). Il semble qu'une texturation irréversible des fibres est provoqué par un séjour à -30°C . C'est pour cette raison que G' et G'' sont stables au cours du temps. Toutefois, la figure 4.12 montre une légère dépression des modules pour la température de 20°C . Ceci correspond peut être à une relative dégradation de l'échantillon.

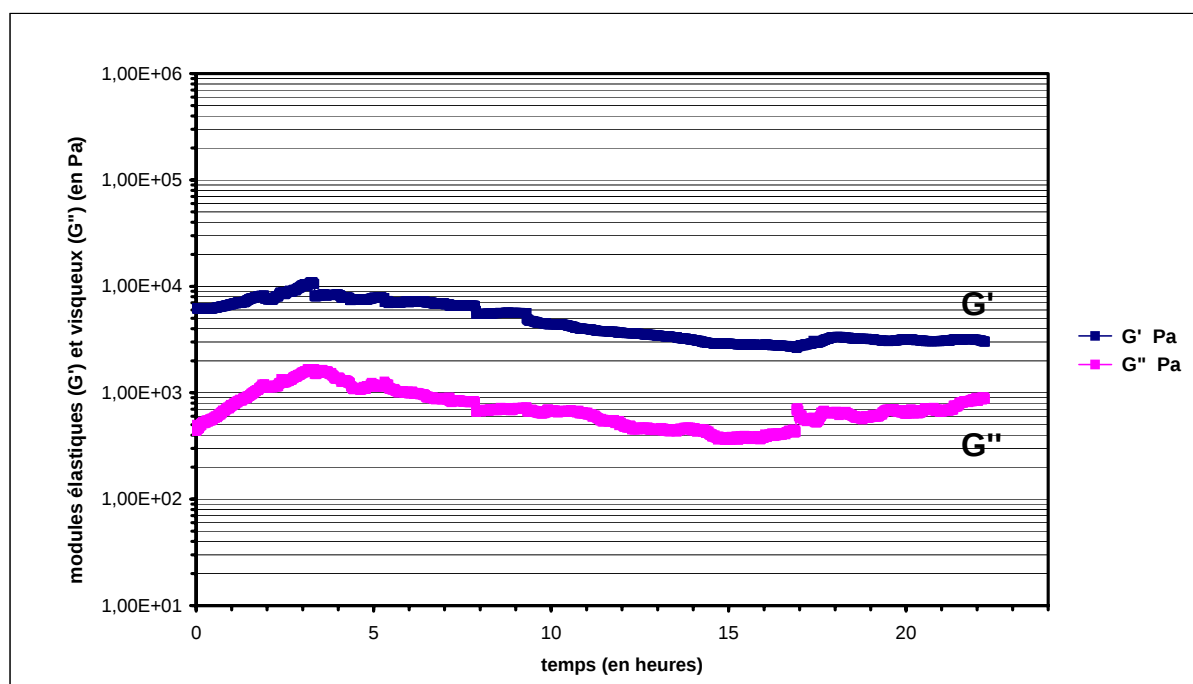


Figure 4.12 : Mesure de G' , G'' à 20°C en fonction du temps pour un mélange Borregaard 5% soude 9% préalablement congelé 24 heures à -30°C .

Le tableau 4.3 montre les valeurs initiales et finales des modules G' et G'' pour chaque température, ainsi que la valeur du rapport G''/G' (ou $\tan \delta$) initiale et finale. Notons ici que $\tan \delta$ représente l'importance relative de la viscosité du mélange, puisque ce rapport exprime la composante visqueuse sur la composante élastique de l'échantillon.

On précise ici que les valeurs « initiales » des modules rapportées dans le tableau 3.3 sont mesurées au temps correspondant à 20 minutes sur les graphes, de façon à atteindre un équilibre en température de l'échantillon chargé entre les deux plans.

Température de mesure ($^{\circ}\text{C}$)	G' initial (Pa)	G'' initial (Pa)	$\tan \delta$ initial	G' final (Pa)	G'' final (Pa)	$\tan \delta$ final
-6	$1,5 \cdot 10^4$	$1,86 \cdot 10^3$	0,124	$2,2 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^3$	0,159
0	$1,4 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^3$	0,14	$1,6 \cdot 10^4$	$2,29 \cdot 10^3$	0,14
+20	$6,16 \cdot 10^3$	$5,63 \cdot 10^2$	0,1	$3,03 \cdot 10^3$	$8,87 \cdot 10^2$	0,29

Tableau 4.3 : Valeurs des modules G' ; G'' et du rapport $\tan \delta$ à trois températures pour des mélanges Borregaard 5% soude 9% préalablement congelés à -30°C .

Quantitativement, pour les températures de 0°C et -6°C, on constate que la stabilité relative au cours du temps des modules G' et G'' déjà constatée auparavant est vérifiée. G' et G'' augmentent peu (environ $\times 1,5$). Ce chiffre caractérise peu ou pas de changements dans les mélanges. D'autre part, la valeur du rapport G''/G' (ou $\tan \delta$) est stable au cours du temps, comme en témoignent les valeurs calculées après 20 minutes et après environ 24 heures, soient 0,14 pour la température de 0°C et entre 0,12 et 0,15 pour -6°C. Ceci démontre que le rapport viscoélastique des échantillons congelés préalablement à -30°C ne varie plus ensuite. En revanche, la température de 20°C semble montrer quelques variations de $\tan \delta$ au cours du temps, ceci en dépit d'une stabilité (toutefois toute relative) de l'ordre de grandeur de G' (10^3) et G'' (10^2). Ces fluctuations semblent témoigner d'un changement dans la structure de l'échantillon. La comparaison des grandeurs rhéologiques de l'échantillon congelé à -30°C (tableau 4.3) avec celles de l'échantillon non congelé (tableau 4.2) montre des différences importantes. G' et G'' augmentent d'un ordre de grandeur pour un échantillon congelé, mais c'est surtout la comparaison des $\tan \delta$ qui est significative. Pour le mélange non congelé, $\tan \delta$ augmente (0,06→0,2), alors que $\tan \delta$ est stable pour les mélanges congelés.

L'ensemble de ces résultats montre que pour une congélation à -30°C pendant une durée de 24 heures, les mélanges sont structurés de façon avancée. Plus précisément, la congélation semble texturer les fibres de cellulose de manière irréversible. Ceci est en accord avec le postulat selon lequel la congélation est une étape nécessaire pour l'obtention d'éponges de bonne qualité mécanique. Nous allons maintenant préciser notre étude à une température de congélation de -18°C pendant des durées variables.

- Evolution à 0°C des modules G' , G'' pour des mélanges Borregaard 5% soude 9% préalablement congelés à -18°C pendant 4, 8 et 24 heures

Nous proposons ici d'étudier l'effet d'une congélation préalable à -18°C (pendant une durée entre 4 et 24 heures) sur les mélanges Borregaard 5% dans la soude à 9%. La mesure de G' et G'' est effectuée à la température de 0°C. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 4.13 à 4.15, ainsi que dans le tableau 4.4. Pour commencer, décrivons *qualitativement* ces figures.

La figure 4.13 présente l'évolution de G' et G'' à 0°C en fonction du temps pour un échantillon préalablement congelé à -18°C pendant 4 heures.

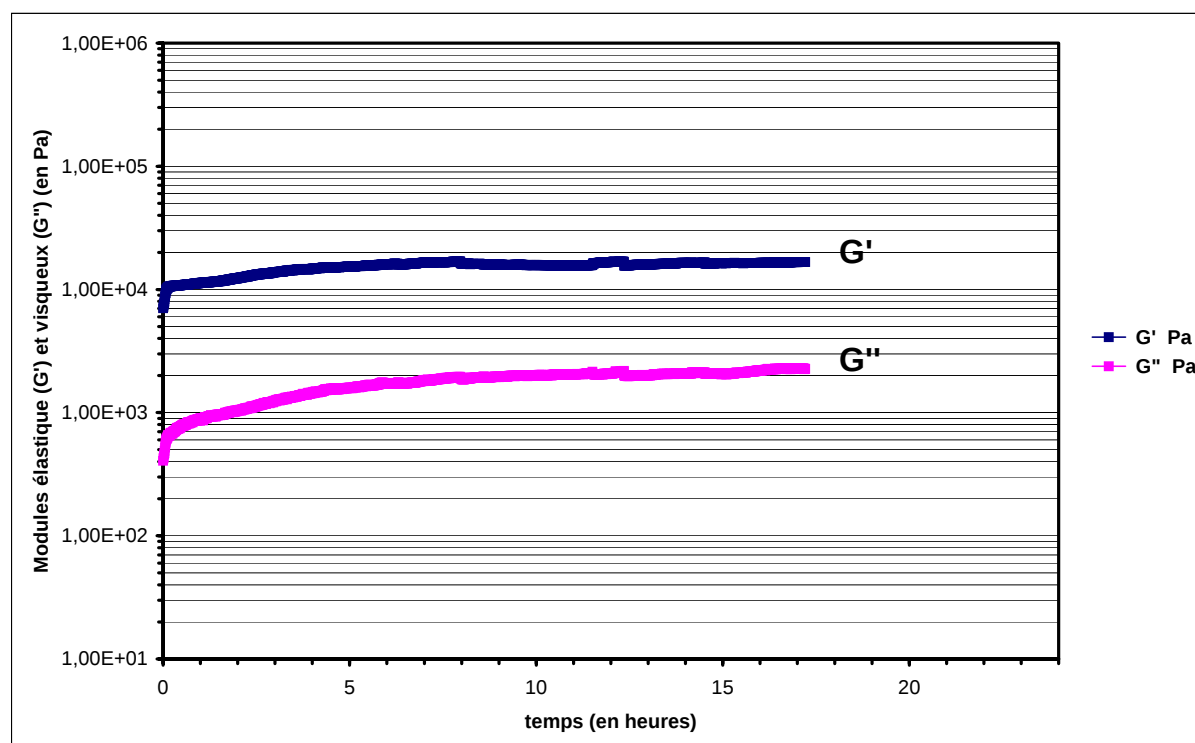


Figure 4.13 : Mesure de G' , G'' en fonction du temps à la température de 0°C sur un mélange Borregaard 5% soude 9% congelé 4 heures à -18°C.

De manière générale, on constate que les modules varient peu, contrairement à ce qu'on observe pour un échantillon non congelé (figure 4.9 et tableau 4.2). G' et G'' évoluent de façon parallèle. Une congélation préalable à -18°C a donc un rôle entraînant un changement radical de l'organisation des mélanges. C'est en tout cas ce que montre un séjour prolongé à -30°C suivi d'une tenue en température à -6°C, 0°C et +20°C et un séjour à -18°C (tenue en température à 0°C).

Les figures 4.14 et 4.15 proposent l'évolution de G' et G'' au cours du temps à 0°C pour des séjours préalables respectivement de 8 et 24 heures à -18°C.

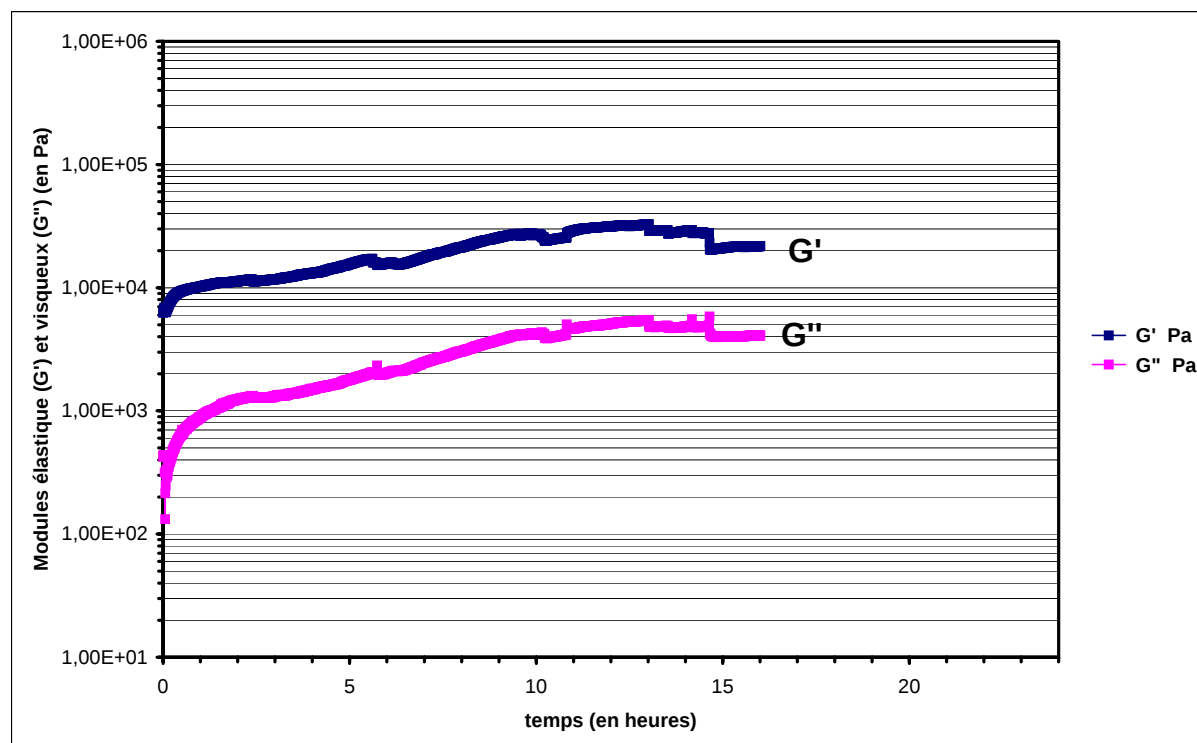


Figure 4.14 : Mesure de G' , G'' en fonction du temps à la température de 0°C sur un mélange Borregaard 5% soude 9% congelé 8 heures à -18°C .

A nouveau, il y a augmentation des modules G' , G'' parallèlement. Toutefois, cette variation n'est pas spectaculaire si on la compare à l'essai sur l'échantillon non congelé. Ceci montre à nouveau que la congélation a structuré / texturé les mélanges.

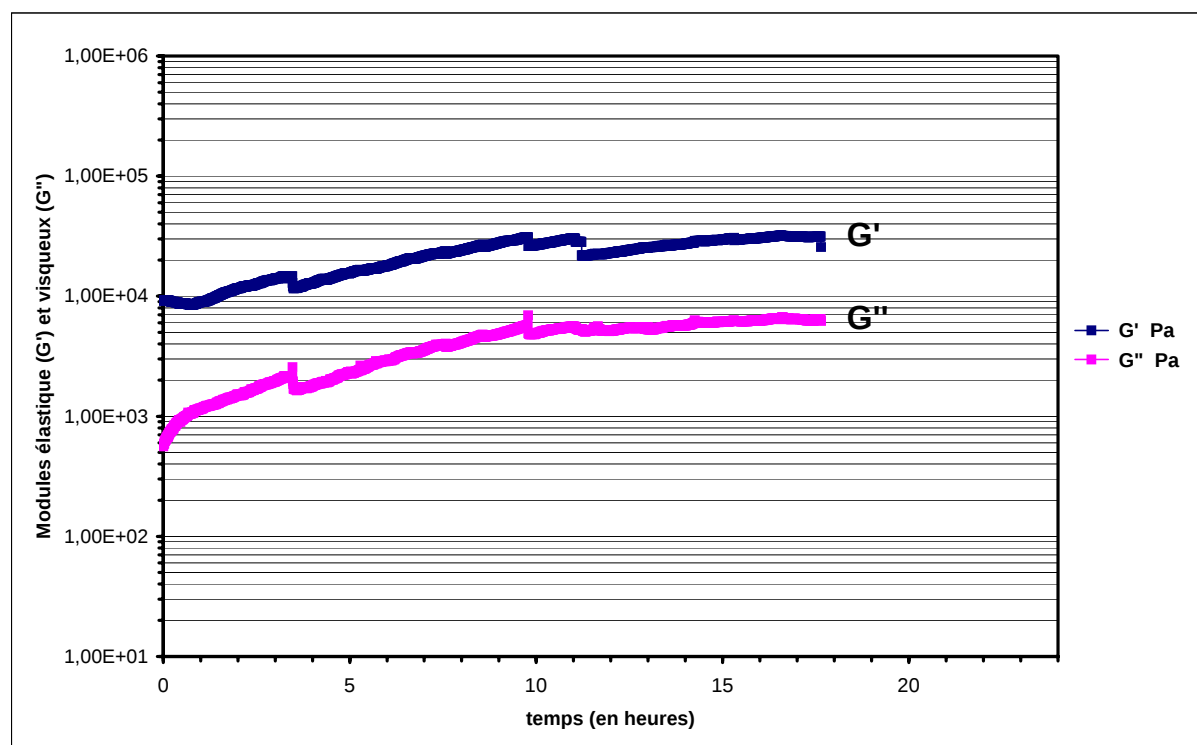


Figure 4.15 : Mesure de G' , G'' en fonction du temps à la température de 0°C sur un mélange Borregaard 5% soude 9% congelé 24 heures à -18°C .

Le tableau 4.4 rapporte les valeurs de G' et G'' initiales et finales, ainsi que le calcul du $\tan \delta$. Comme pour les valeurs du tableau 4.3, nous avons choisi de considérer une valeur initiale de G' et G'' après 20 minutes. On rappelle aussi dans ce tableau les valeurs relevées pour l'échantillon non congelé.

Temps de congélation préalable (en heures)	G' initial (Pa)	G'' initial (Pa)	$\tan \delta$ initial	G' final (Pa)	G'' final (Pa)	$\tan \delta$ final
0	$5,3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^2$	0,06	$3,5 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^3$	0,2
4	$1,07 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^2$	0,07	$1,67 \cdot 10^4$	$2,26 \cdot 10^3$	0,13
8	$8,77 \cdot 10^3$	$5,33 \cdot 10^2$	0,06	$2,18 \cdot 10^4$	$4,09 \cdot 10^3$	0,18
24	$8,87 \cdot 10^3$	$8,59 \cdot 10^2$	0,097	$3,08 \cdot 10^4$	$6,27 \cdot 10^3$	0,2

Tableau 4.4 : Valeurs des modules G' ; G'' et du rapport $\tan \delta$ à 0°C des mélanges Borregaard 5% soude 9% préalablement congelés à -18°C pendant 0 à 24 heures.

D'une manière générale, c'est l'échantillon non congelé pour lequel on constate la plus forte progression de G' et G'' (G' est multiplié par ~ 7 et G'' multiplié par ~ 24), alors que les mélanges congelés voient G' multiplié par 1,5 à 3,5 ; et G'' multiplié par ~ 3 à $\sim 7,5$. Ceci montre une nouvelle fois qu'une congélation préalable fait subir à l'échantillon une structuration / texturation.

Ainsi, on constate que les modules G' et G'' ont des valeurs initiales de l'ordre de 10^4 et 10^3 respectivement pour les échantillons congelés, et que cet ordre de grandeur ne change pas en fin d'expérience. De façon contraire, le mélange non congelé présente des ordres de grandeurs de 10^3 et 10^2 pour ces mêmes modules initialement, alors que leurs valeurs finales sont de 10^4 et 10^3 . Pour résumer, la congélation préalable (à -18°C ou -30°C) permet de structurer / texturer les mélanges.

- Evolution à +20°C des modules G' , G'' pour des mélanges Borregaard 5% soude 9% préalablement congelés à -18°C pendant 0 et 24 heures

L'effet d'une congélation préalable de durée variable à -18°C sur le comportement des modules G' et G'' à +20°C a aussi été étudiée. Les résultats obtenus sont présentés ici sur les figures 4.16 et 4.17.

La figure 4.16 présente le comportement à +20°C d'un mélange Borregaard 5% dans la soude 9% non congelé. La figure 4.17 montre l'évolution de G' et G'' pour un mélange congelé préalablement pendant 24 heures à -18°C.

Les modules G' et G'' évoluent de façon parallèle, comme pour toutes les expériences effectuées jusqu'à présent. Pour le reste, les résultats obtenus sont sensiblement différents de ceux obtenus pour une mesure à 0°C. En effet, *qualitativement*, on observe pas de stabilisation immédiate des modules G' et G'' , contrairement à ce qui avait été vu dans le cas du comportement à 0°C pour des échantillons congelés auparavant. Dans le cas présent, il y a augmentation progressive des modules G' et G'' jusqu'à un plateau, ceci à la fois pour le mélange non congelé (figure 4.16) et congelé 24 heures (figure 4.17). Ce plateau est atteint plus rapidement dans le cas du mélange congelé, soit après 7 heures (10 heures pour le non

congelé). Ceci est peut être significatif d'un début de structuration antérieure à la mesure pour l'échantillon congelé.

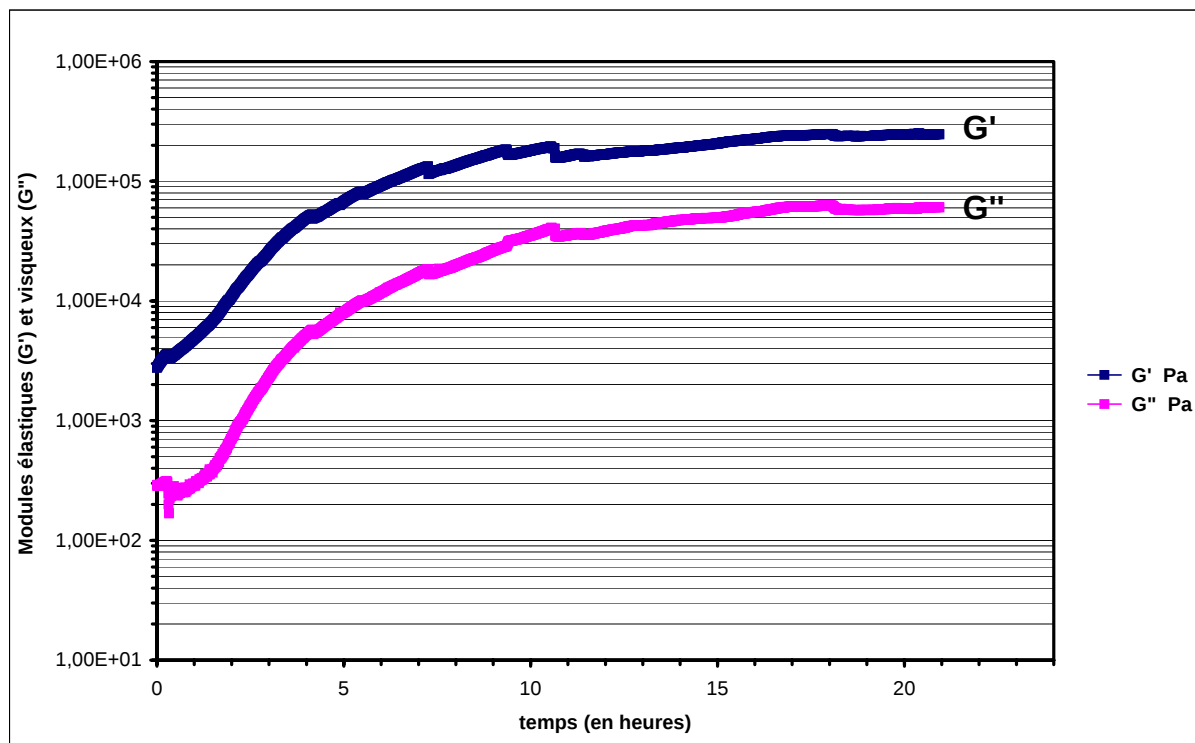


Figure 4.16 : Mesure de G' , G'' en fonction du temps à la température de 20°C sur un mélange Borregaard 5% soude 9% non congelé à -18°C.

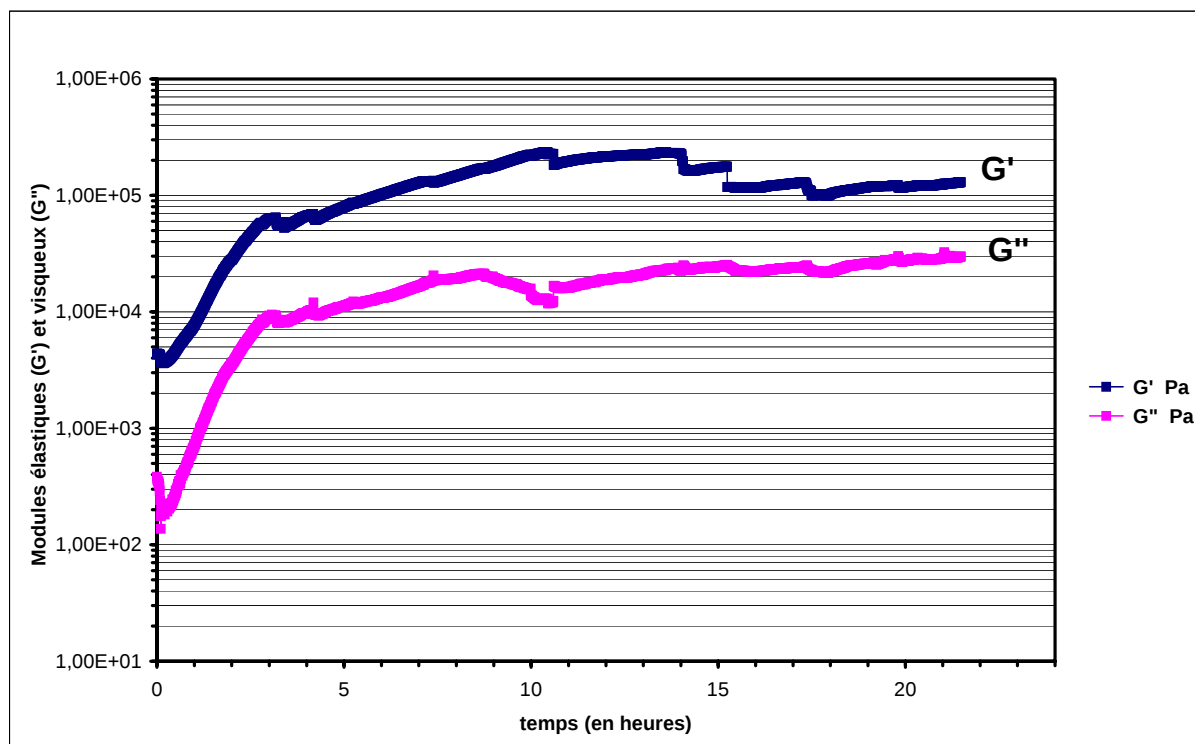


Figure 4.17 : Mesure de G' , G'' en fonction du temps à la température de 20°C sur un mélange Borregaard 5% soude 9% congelé 24 heures à -18°C.

Quantitativement, les G' et G'' atteignent respectivement les ordres de grandeur de 10^5 et 10^4 , soit des valeurs dix fois plus que pour les mesures à 0°C . Ces résultats obtenus avec la cellulose Borregaard sont à mettre en corrélation avec l'étude de la gélification des solutions d'Avicel dans la soude (chapitre 3). On avait pu montrer que la température avait un effet sur la valeur élastique (G') du module (figure 3.22). Plus la température était élevée, plus G' était grand.

Le tableau 4.5 rapporte les valeurs de G' et G'' initiales et finales, ainsi que le calcul du $\tan \delta$. Comme pour les valeurs des tableaux 4.2, 4.3 et 4.4, et pour la même raison, nous avons choisi de considérer une valeur initiale de G' et G'' après 20 minutes.

Temps de congélation préalable (en heures)	G' initial (Pa)	G'' initial (Pa)	$\tan \delta$ initial	G' final (Pa)	G'' final (Pa)	$\tan \delta$ final
0	$3,3 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^2$	0,07	$2,4 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^4$	0,25
24	$4,08 \cdot 10^3$	$2,25 \cdot 10^2$	0,06	$1,3 \cdot 10^5$	$2,98 \cdot 10^4$	0,23

Tableau 4.5 : Valeurs des modules G' ; G'' et du rapport $\tan \delta$ à 20°C des mélanges Borregaard 5% soude 9% préalablement congelés à -18°C pendant 0 et 24 heures.

On remarque que la valeur de $\tan \delta$ évolue aussi, la valeur finale atteignant 0,25 ($\sim 0,06$ initialement), montrant une progression de la composante visqueuse par rapport à la composante élastique du mélange, de façon comparable aux résultats obtenus pour 0°C .

La raison pour laquelle l'évolution de G' et G'' est différente aux températures de 0°C et $+20^\circ\text{C}$ (pour des mélanges préalablement congelés) est inconnue, et ne semble pas logique. D'autre part, il est étrange que les valeurs initiales de G' et G'' d'un échantillon congelé ou non soient très proches. Il subsiste donc quelques points d'incompréhension pour les mesures effectuées à cette température de $+20^\circ\text{C}$.

4.2.2.2.3 Mimétisme du cycle en température effectué au cours de la fabrication des éponges - Effet sur G' , G''

Nous avons pu constater dans les expériences présentées auparavant dans ce chapitre l'importance de l'effet d'une congélation sur la structure / texture des mélanges Borregaard 5% soude 9%. Notamment, la calorimétrie a montré que des changements de *nature structurale* ont lieu si un séjour prolongé à -18°C est réalisé avant chauffage. Ces changements observés correspondent peut être à une ségrégation d'espèces chimiques (séparation de phases). La rhéologie a montré que les modules visqueux et élastiques évoluent différemment au cours du temps si l'échantillon a été congelé préalablement ou non (à -30°C ou -18°C). Ceci est la conséquence d'une *texturation* des fibres de cellulose dans le mélange.

Pour mieux saisir le sens physique des événements qui ont lieu au cours de la fabrication des éponges, une série d'expériences visant à reproduire une partie du cycle en température effectué lors du procédé est réalisée. Les résultats sont exposés dans cette partie, et nous avons fait varier les temps (et températures) de séjour aux différentes étapes clés du procédé afin d'identifier le / les phénomènes physiques responsables de l'obtention d'éponges de bonne qualité. Les vitesses de montée et descente en température sont programmées à un degré par minute.

- Mûrissement 4 heures à 0°C, congélation plusieurs heures (5 et 8h) à -18°C

Les figures 4.18 à 4.20 présentent l'évolution des modules G' et G'' au cours du temps, en fonction de la température. Le mûrissement à 0°C dure quatre heures pour chaque expérience, la congélation à -18°C est de cinq heures dans le cas de l'essai présenté sur la figure 4.18, huit heures pour les deux autres expériences proposées sur les figures 4.19 et 4.20.

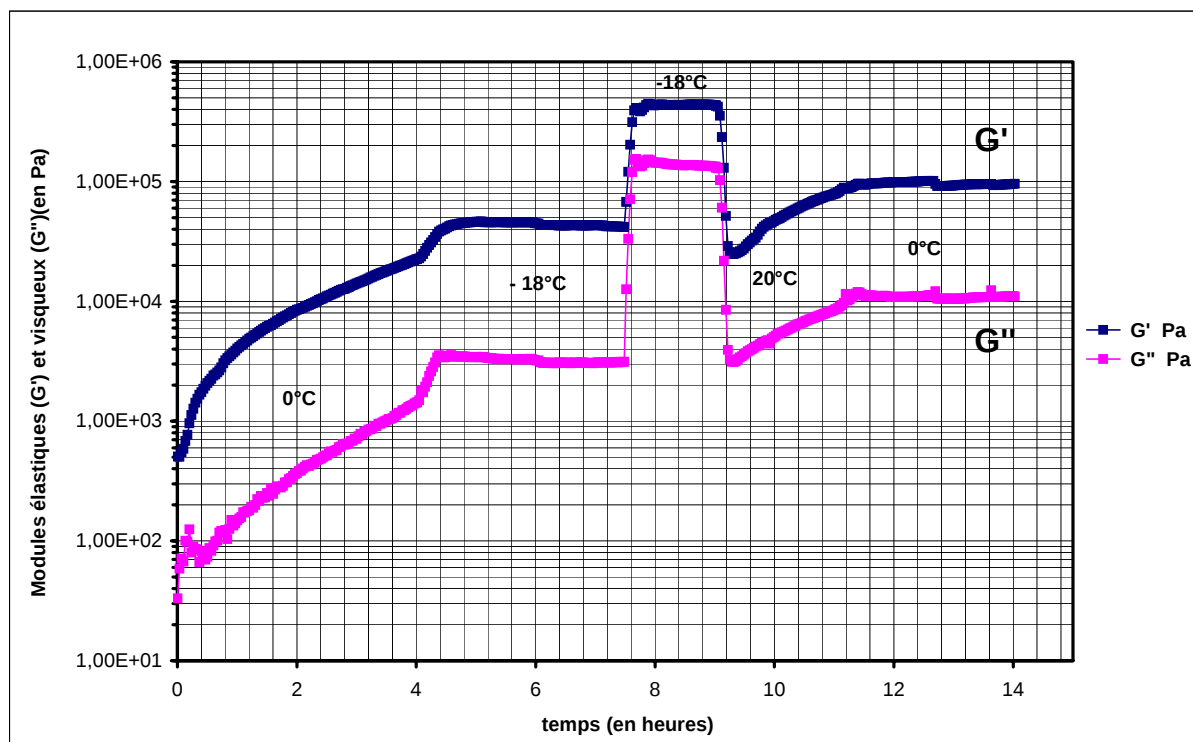


Figure 4.18 : Mesure de G' , G'' au cours du temps en fonction de la température (4h à 0°C, 5h à -18°C) pour un mélange Borregaard 5% soude 9% fraîchement préparé.

Plusieurs informations importantes sont à développer à partir de la figure 4.18. Comme pour toutes les expériences abordées jusqu'à présent, G' et G'' évoluent de façon parallèle quelle que soit la température, et quel que soit le passé thermique du mélange.

Le séjour initial à 0°C montre une augmentation importante des modules élastiques et visqueux, synonyme de la texturation / gélification des mélanges, comme nous avons pu le constater auparavant dans le paragraphe consacré aux tenues en températures.

Le séjour à -18°C permet de constater l'apparition d'un phénomène important. Tout d'abord, pendant la descente entre 0°C et -18°C, les modules augmentent encore de façon significative. Après avoir atteint -18°C, on observe une stabilisation immédiate des modules de façon conjointe. Après quelques heures à cette température, un saut brutal (de plusieurs ordres de grandeur) des modules G' et G'' se manifeste, puis un palier est à nouveau respecté, sans qu'on observe aucune évolution supplémentaire si l'on séjourne encore à cette température.

La remontée à +20°C entraîne la diminution de G' et G'' jusqu'aux valeurs du premier palier à -18°C , sans que l'on puisse constater l'effet de l'augmentation brutale précédente de G' et G'' à -18°C .

Le séjour à +20°C montre une augmentation de G' et G'' conjointement, comme sur la figure 4.17.

Le retour à 0°C permet d'atteindre un nouveau palier immédiatement, ceci prouvant qu'un séjour à -18°C a un effet sur le comportement ultérieur des mélanges à 0°C , comme nous l'avons déjà montré à l'aide des figures 4.9 et 4.10.

La figure 4.19 propose un essai proche du précédent. On effectue d'abord un mûrissement de 4 heures à 0°C, puis un séjour de 8 heures à -18°C avant de remonter à 0°C.

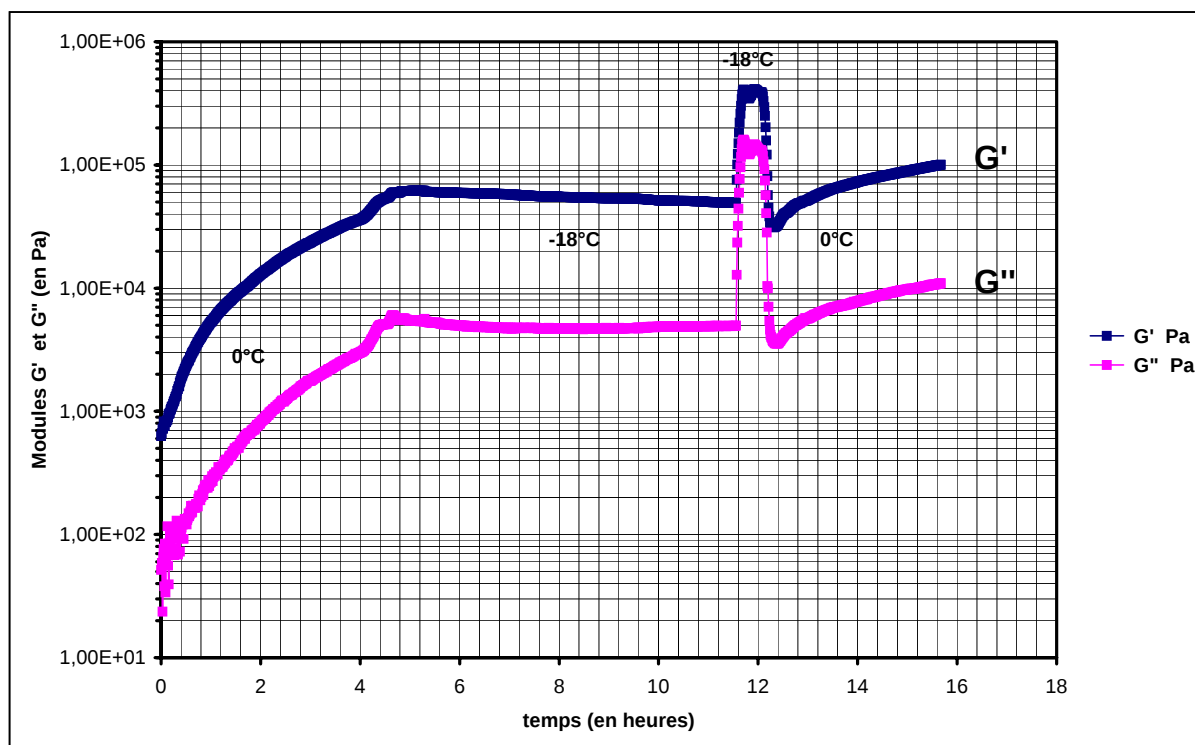


Figure 4.19 : Mesure de G' , G'' au cours du temps en fonction de la température (4h à 0°C, 8h à -18°C) pour un mélange Borregaard 5% soude 9% fraîchement préparé.

Globalement, les comportements en température sont similaires à ceux observés sur la figure 4.18. Toutefois, l'augmentation brutale de G' et G'' à -18°C apparaît très tard (après ~ 7 heures à -18°C), comparativement à l'expérience de la figure 4.18 (~ 3 heures). De plus, le séjour ultérieur à 0°C montre une augmentation, faible mais non négligeable. Sur la figure 4.18, les modules étaient alors totalement stabilisés à cette température. Ceci est peut dû au séjour plus long au palier à -18°C après l'augmentation brutale de G' et G'' dans le cas de la figure 4.18, soit 1h30min au lieu de 30min.

La figure 4.20 reproduit en temps les séjours à 0°C (4 heures) et à -18°C (8 heures) avant d'effectuer un séjour de quelques heures à +20°C.

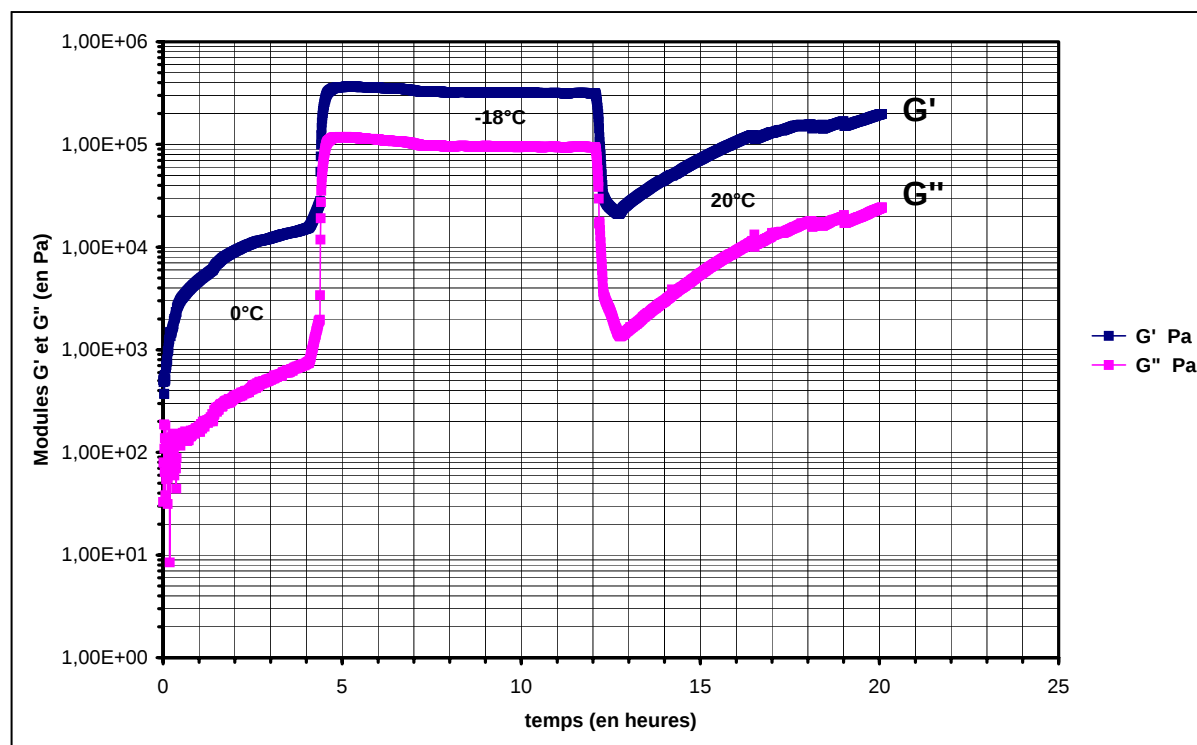


Figure 4.20 : Mesure de G' , G'' au cours du temps en fonction de la température (4h à 0°C, 8h à -18°C) pour un mélange Borregaard 5% soude 9% fraîchement préparé (2ème essai).

Après augmentation progressive de G' et G'' à 0°C pendant 4 heures, une descente à -18°C est effectuée à la vitesse de un degré par minute. Alors que l'on atteint -18°C, le saut brutal de G' et G'' apparaît immédiatement. Le suivi de ces mêmes modules à 20°C permet malgré tout d'observer une croissance, ceci semblant montrer une nouvelle fois que le « passé thermique » des mélanges ne perturbe pas les mesures à +20°C.

Afin de conclure de manière *qualitative* sur ces trois expériences, il semble vraisemblable que le phénomène d'augmentation brutale des modules élastiques et visqueux à -18°C soit synonyme d'une séparation de phases au sein des mélanges, ceci entraînant une cristallisation pouvant être celle d'une partie de l'eau en glace pure. D'autre part, ce phénomène est difficile à maîtriser cinétiquement. De plus, nous avons pu voir dans les expériences de DSC présentées dans ce chapitre qu'un séjour prolongé à -18°C entraîne probablement une réorganisation partielle des entités cristallines. La rhéologie semble aussi montrer de façon originale la cristallisation de l'eau dans les échantillons, suite à une séparation de phases.

Analysons de façon plus *quantitative* les changements survenant lors des étapes clés du procédé, soient le mûrissement à 0°C et la congélation à -18°C. Les grandeurs rhéologiques G' , G'' et $\tan \delta$ sont exprimées pour différentes températures dans le tableau 4.6.

Expérience 1 Figure 3.17	0°C après 30 min	0°C après 4 h	-18°C premier palier	-18°C second palier
G' (Pa)	$1,54.10^3$	$2,25.10^4$	$4,24.10^4$	$4,39.10^5$
G''(Pa)	$8,53.10^1$	$1,44.10^3$	$3,51.10^3$	$1,36.10^5$
Tan δ	$\sim 0,05$	$\sim 0,06$	$\sim 0,08$	$\sim 0,3$
Expérience 2 Figure 3.18	0°C après 30 min	0°C après 4 h	-18°C premier palier	-18°C second palier
G' (Pa)	$1,95.10^3$	$3,61.10^4$	$4,24.10^4$	$4,04.10^5$
G''(Pa)	$1,2.10^2$	3.10^3	$3,51.10^3$	$1,37.10^5$
Tan δ	$\sim 0,06$	$\sim 0,08$	$\sim 0,09$	$\sim 0,33$
Expérience 3 Figure 3.19	0°C après 30 min	0°C après 4 h	-18°C premier palier	-18°C second palier
G' (Pa)	$2,53.10^3$	$1,51.10^4$	$2,8.10^4$	$3,15.10^5$
G''(Pa)	$1,28.10^2$	$7,32.10^2$	$1,96.10^3$	$9,41.10^4$
Tan δ	$\sim 0,05$	$\sim 0,05$	$\sim 0,07$	$\sim 0,3$

Tableau 4.6 : Valeurs de G', G'' et tan δ pour différentes températures (0°C et -18°C).

Comme nous l'avons déjà rapporté dans l'analyse qualitative, les valeurs G' et G'' augmentent de façon spectaculaire au cours du séjour à -18°C. Bien que nous ayons montré que la cinétique du phénomène soit aléatoire, les valeurs de G', G'' et tan δ sont en revanche très proches pour les trois essais.

L'information importante que nous tirons des valeurs de ce tableau est la valeur de tan δ . On constate que cette valeur est constante ($\sim 0,05$) en fonction du temps et de la température avant le saut brutal qui amène G' et G'' au « second palier » à -18°C. La valeur de tan δ atteint alors environ 0,3. Ceci montre que la composante visqueuse G'' du module G augmente d'une proportion plus grande (3 à 4 fois plus) que la composante élastique G'. Cette progression plus importante de G'' par rapport à G' est une preuve que le saut de viscosité observé correspond à une séparation de phases dans les mélanges.

4.2.3 Discussion sur les phénomènes physico-chimiques qui apparaissent au cours des étapes clés du cycle de fabrication des éponges

L'ensemble des exemples que nous avons abordé permet d'émettre des hypothèses au sujet des phénomènes physiques qui ont lieu aux « températures clés » lors de la fabrication des éponges.

Au cours de cette étude, nous n'avons pas pu montrer que l'étape dite « de mûrissement » à 0°C joue pas un rôle essentiel dans le cas du nouveau procédé. La technique de calorimétrie, en particulier la mesure des enthalpies de fusion et de cristallisation (ainsi que leurs températures correspondantes), n'a pas donné de différences de comportement significatives entre les échantillons mûris ou non, alors que la rhéologie montre une évolution de G' et G'', qui correspond à une gélification. On sait (voir chapitre 3) que cette gélification a lieu quelle que soit la température, et la gélification est accélérée quand on chauffe les mélanges cellulose / soude/ eau. On peut donc s'interroger sur l'utilité d'un tel séjour à 0°C.

En revanche, plusieurs phénomènes intéressants sont apparus au cours de l'étape dite de « congélation » à -18°C . Ainsi, la DSC a montré que le chauffage après un séjour prolongé d'une nuit (~ 15 heures) à -18°C fait apparaître un pic de fusion supplémentaire caractéristique d'un corps pur $\sim 0^{\circ}\text{C}$, témoin de la fusion de la glace pure. Ceci reste à prouver par diffraction de rayons X à froid. Ainsi, il semble avéré qu'une réorganisation structurale puisse avoir lieu à cette température si un séjour prolongé y est effectué. Cette réorganisation structurale, ou restructuration, correspond à une signature majeure en rhéologie et en calorimétrie. Elle implique donc les chaînes de cellulose, et conduit à la formation de glace pure. Le fait que G'' augmente plus que G' lors du saut de module (correspondant à la cristallisation) montre bien que c'est cette apparition de cristaux qui est le phénomène physique qui change les propriétés rhéologiques. La brutalité du saut de module est compatible avec une transition du premier ordre. Le point qui reste à comprendre est la raison physique qui conduit à cette cristallisation. Comme nous l'avons déjà vu, ceci n'est pas compatible avec le diagramme de phases, et donc nécessite un autre phénomène physique. Nous avons suggéré que les chaînes de cellulose puissent adsorber lentement de la soude jusqu'à générer des poches d'eau, qui alors cristallisent.

La rhéologie a essentiellement permis de montrer qu'une cristallisation à l'intérieur des mélanges cellulose / soude / eau apparaît à -18°C , suite à une séparation de phases. L'augmentation de $\tan \delta$ témoigne de cette séparation de phases. Cette augmentation de $\tan \delta$ correspond à une progression de la composante visqueuse du module G par rapport à sa composante élastique. La cinétique de cristallisation est difficile à contrôler, puisqu'elle apparaît à des temps variables de séjour à -18°C , après un mûrissement de durée constante (4 heures à 0°C).

Le rôle de la congélation d'un point de vue structure / texture des fibres nous apparaît plus flou. Il est prouvé de façon empirique que la congélation est essentielle pour obtenir des éponges de qualité optimale, avec une bonne tenue physique. Nous avons choisi de suivre en rhéologie l'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' au cours du temps. Différents résultats ont été observés.

Le suivi dans le temps de G' et G'' à diverses températures (-6°C , 0°C et $+20^{\circ}\text{C}$) a montré qu'une congélation préalable de 24 heures à -30°C entraîne probablement une structuration / texturation définitive des mélanges puisque G' et G'' restent alors constants. Cette constatation est valable pour les températures explorées -6°C , 0°C et $+20^{\circ}\text{C}$.

Des mélanges congelés préalablement à -18°C donnent des résultats divers. Un séjour à 0°C montre une stabilité des modules pour les échantillons congelés au moins quatre heures à -18°C , observation qui nous semble significative d'une texturation. Cependant, une tenue en température à $+20^{\circ}\text{C}$ montre une progression de G' et G'' au cours du temps, comme si la congélation préalable n'influe pas sur G' et G'' . Ainsi, il est difficile d'affirmer de façon certaine que nous avons observé par la rhéologie un effet de la congélation à -18°C sur la texture des mélanges.

4.3 Solution testée : l'ensemencement des mélanges

Nous avons montré au cours des études précédentes que l'étape de congélation à -18°C provoque des phénomènes particuliers, notamment un saut de viscosité comme l'ont montré les expériences de rhéologie, et vraisemblablement une réorganisation structurale des entités cristallines (DSC) dans le cas d'un séjour prolongé à -18°C . Il est aussi connu de façon empirique que la congélation est nécessaire pour obtenir des éponges de bonne qualité. Il semble que ce soit la cristallisation de l'eau en glace qui soit responsable de la qualité des produits finis. Dans les mélanges cellulose / soude / eau, la soude concentrée à 9% (p/p) entraîne la surfusion de l'eau. Nous avons expliqué au début de ce chapitre la non viabilité économique d'un procédé de fabrication qui nécessite des temps de séjour longs (de l'ordre de 8 heures) à la température de -18°C . Il est donc important de diminuer à la fois la température de cristallisation de l'eau au sein des mélanges et le temps de séjour à -18°C pour envisager la validation du procédé « soude ». Puisqu'il y a un phénomène de cristallisation de l'eau, essayons de la favoriser en utilisant des agents nucléants.

A ce jour, de nombreux agents nucléants de la glace sont connus. La nucléation hétérogène de la glace est essentiellement un phénomène de surface [SIV1989]. Plusieurs facteurs sont responsables de l'efficacité d'un agent pour provoquer la formation de glace :

- la taille ;
- la polarisabilité ;
- des sites hydrophiles sur une surface hydrophobe ;
- des sites d'adsorption ;
- une similarité des paramètres cristallins de l'agent de nucléation avec la glace.

Parmi tous ces facteurs, le plus important est une symétrie cristalline de type hexagonale (comme la glace) et des paramètres de maille proches de ceux de la glace. Ceci assure une croissance épitaxiale de la glace. L'iodure d'argent AgI répond bien à ces exigences. De nombreux travaux visant à améliorer la similitude de la maille cristalline de l'iodure d'argent avec ceux de la glace se sont montrés efficaces pour augmenter son pouvoir nucléant. Notamment, la formation de solutions solides de type AgI-CuBr [SIV1990], AgI-AgBr-CuBr [RAD1996], AgI-AgBr [VON1971], AgI-BiI₃-NH₄I [SCO1989], AgClI [FIN1998] a été explorée avec succès.

D'autres composés montrent une similitude structurale avec la glace plus faible que l'iodure d'argent mais possèdent un pouvoir nucléant important à cause d'une fonctionnalisation de surface spécifique, entraînant la formation de liaisons hydrogène particulières. Les micas fluorés de formule $\text{KMg}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ font partie de cette classe de composés [SHE1977].

Nous avons donc envisagé d'améliorer le processus de cristallisation de la glace dans les mélanges grâce à l'utilisation de l'iodure d'argent en particulier, mais aussi d'autres substances. Les résultats obtenus en DSC et en rhéologie sont présentés dans les paragraphes suivants.

4.3.1 La DSC

Un mélange de pâte Borregaard 5% soude 9% estensemencé par l'iodure d'argent, de concentration finale 1% (p/p). Les conditions opératoires sont les mêmes que dans les expériences vues auparavant. L'échantillon de masse ~10 mg est chargé dans une capsule en acier inoxydable. Plusieurs cycles de descentes et montées en température sont effectués à la vitesse de un degré par minute entre +20°C et -30°C.

La figure 4.21 présente les thermogrammes de cristallisation obtenus pour quatre refroidissements successifs (mode anisotherme).

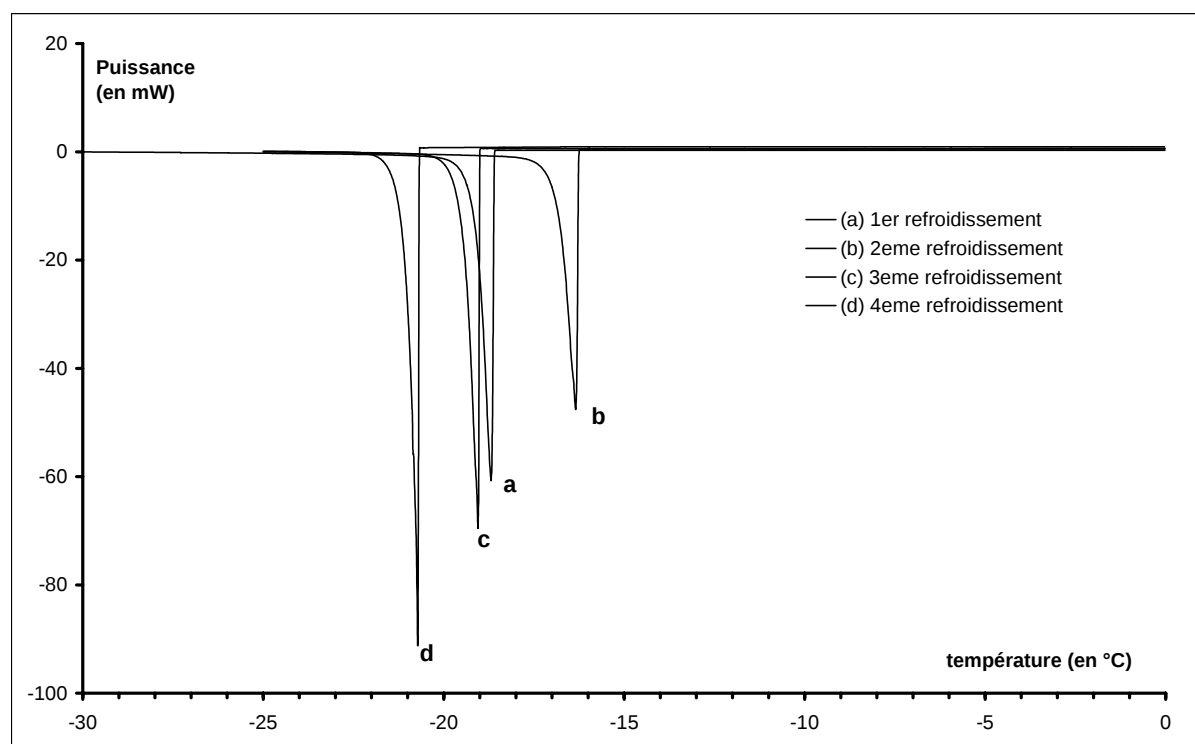


Figure 4.21 : Thermogrammes de cristallisation obtenus pour quatre refroidissements successifs d'un mélange Borregaard 5% soude 9% AgI 1%.

L'allure des thermogrammes de cristallisation est la même que pour les mélanges sans agent nucléant. En revanche, les températures de cristallisation sont sensiblement plus élevées avec l'agent nucléant que sans agent nucléant, comme le montre le tableau 4.7. La température de cristallisation est de l'ordre de -20°C, précisément elle varie entre -16°C et -20°C au cours des quatre cycles en température. Comparativement, les mélanges cellulose 5% soude 9% sans iodure d'argent donnent une température de cristallisation entre -26°C et -29°C environ (figure 4.3).

Descente en température	Température de cristallisation (°C)	Enthalpie de cristallisation (J/g)
1 ^{er} refroidissement	-18,5	~130
2 ^{ème} refroidissement	-16	~140
3 ^{ème} refroidissement	-20,5	~130
4 ^{ème} refroidissement	-19	~130

Tableau 4.7 : Températures et enthalpies de cristallisation obtenus pour quatre refroidissements successifs d'un mélange Borregaard 5% soude 9% AgI 1%.

L'enthalpie de cristallisation donne lieu à aucun changement par rapport aux solutions nonensemencées. Elle est de l'ordre de 130 à 140 J/g.

Cette expérience montre un gain en température de quelques degrés en mode anisotherme à faible vitesse. Cette augmentation de la température de cristallisation n'est pas exceptionnelle, probablement à cause de la complexité de l'organisation des mélanges de cellulose dans la soude aqueuse.

4.3.2 La rhéologie

Les expériences présentées dans ce paragraphe étudient l'effet respectif de l'iodure d'argent, de sels de calcium et de noir de carbone (petites particules) sur l'évolution des modules G' et G'' de mélanges Borregaard 5% soude 9% au cours de descentes en température.

- Ajout de l'iodure d'argent AgI

La figure 4.22 présente l'évolution de G' et G'' d'un mélange contenant 1% d'iodure d'argent.

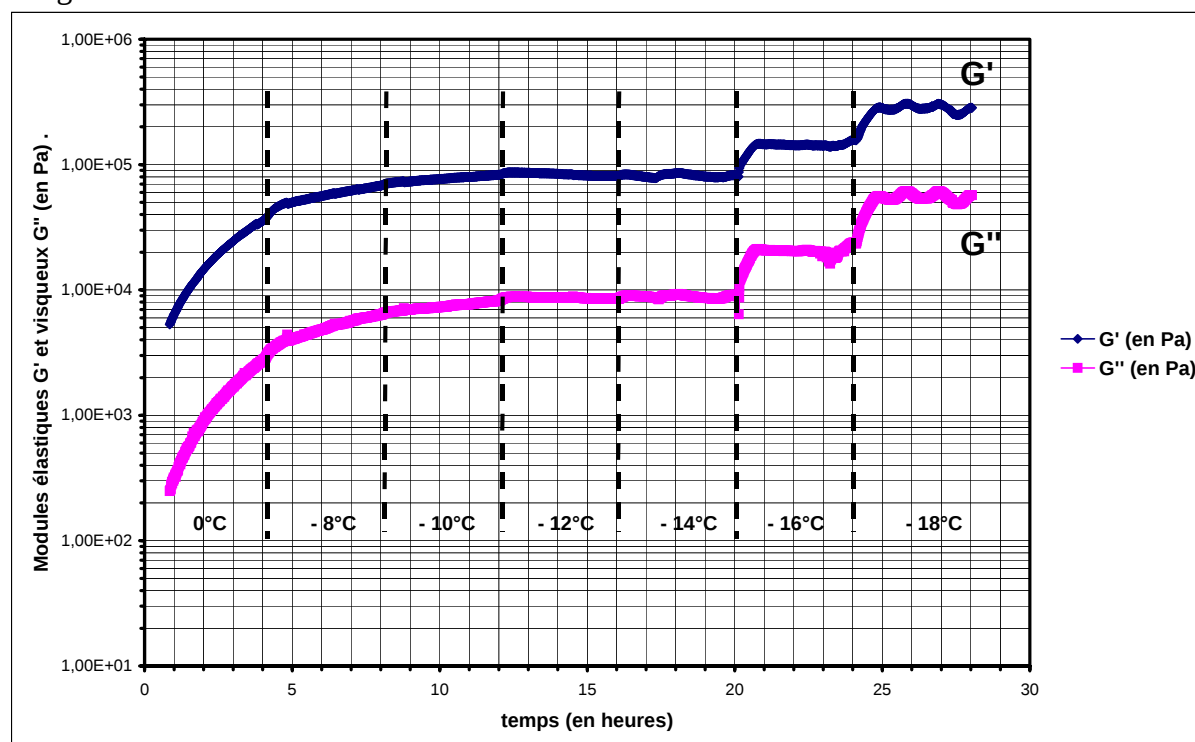


Figure 4.22 : Evolution de G' et G'' d'un mélange Borregaard 5% soude 9% + AgI 1% au cours d'une descente en température.

Plusieurs paliers en température entre 0 et -18°C , d'une durée de quatre heures chacun, sont respectés. En dépit de ces séjours prolongés à -8°C , -10°C , -12°C , -14°C et -16°C , on observe pas sur la figure 4.22 un saut spectaculaire de G' et G'' , synonyme d'une cristallisation à l'intérieur du mélange.

Dans le tableau 4.8 sont consignées les valeurs de $\tan \delta$ pour chaque palier respecté au cours de cette descente en température.

Température (en $^{\circ}\text{C}$)	0°C	-8°C	-10°C	-12°C	-14°C	-16°C	-18°C
$\tan \delta (G''/G')$	0,06	0,08	0,09	0,1	0,11	0,14	0,2

Tableau 4.8 : Valeurs de $\tan \delta$ d'un mélange Borregaard 5% soude 9% + AgI 1% pour les températures entre 0 et -18°C .

Rappelons ici que nous avons considéré auparavant un état cristallin des mélanges pour un saut de $\tan \delta$ de 0,06 à 0,3 environ, parallèlement à une augmentation des valeurs de G' et G'' de plusieurs ordres de grandeur. Dans le cas de cette expérience, on ne constate pas cette variation spectaculaire. Malgré la présence d'iodure d'argent, on ne parvient pas à provoquer une cristallisation pour une température supérieure à -18°C , ceci en respectant une isothermie de quatre heures à chacune des températures visitées. Il semble que l'effet de l'addition d'iodure d'argent dans les mélanges soit nul.

- Ajout de sels de calcium

La figure 4.23 présente l'évolution de G' et G'' d'un mélange contenant 1% de sulfate de calcium Ca_2SO_4 .

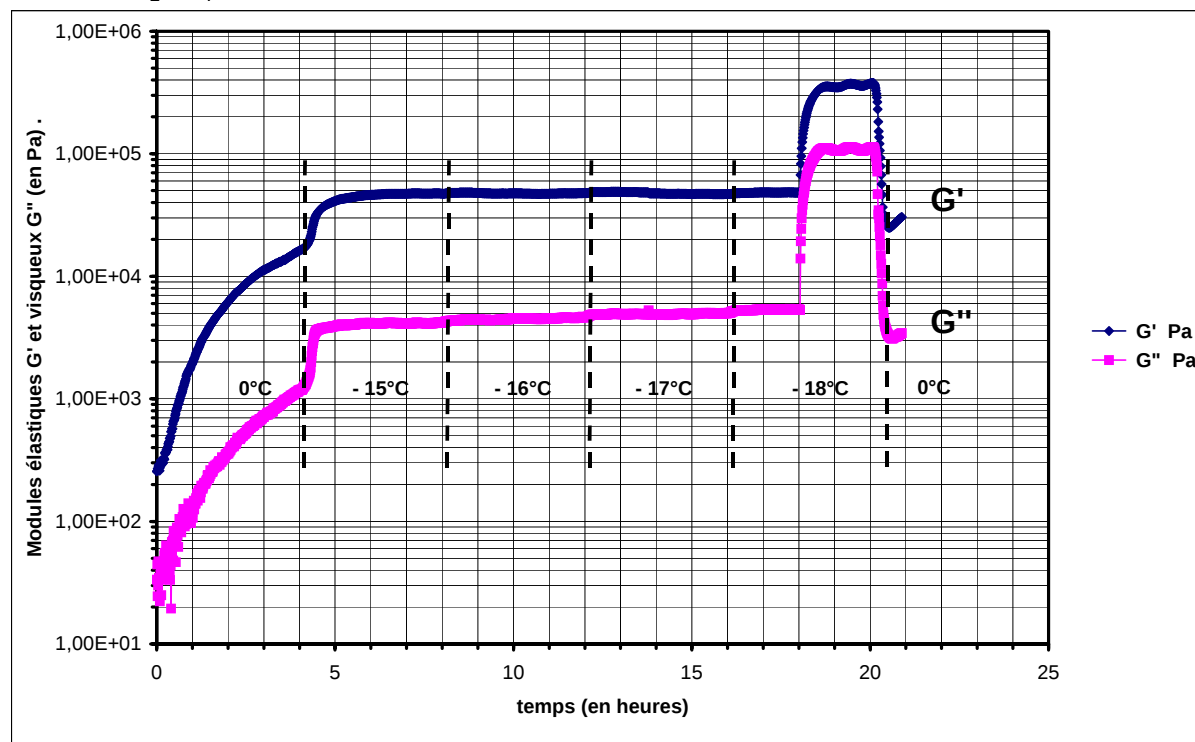


Figure 4.23 : Evolution de G' et G'' d'un mélange Borregaard 5% soude 9% + Ca_2SO_4 1% au cours d'une descente en température.

Plusieurs paliers en température sont encore effectués comme dans l'expérience précédente, mais avec des températures de -15°C à -18°C , après un mûrissement à 0°C . G' et G'' ne montrent pas de saut de viscosité pour les températures supérieures à -18°C , même pour un séjour de quatre heures à -15°C , -16°C et -17°C . Le saut de viscosité apparaît seulement à -18°C . Le tableau 4.9 confirme cette observation. La valeur de $\tan \delta$ atteint 0,3 uniquement pendant le séjour à -18°C .

Température (en $^{\circ}\text{C}$)	0°C	-15°C	-16°C	-17°C	-18°C Avant saut	-18°C saut	0°C
$\tan \delta (G''/G')$	0,06	0,09	0,09	0,1	0,11	0,3	0,11

Tableau 4.9 : Valeurs de $\tan \delta$ d'un mélange Borregaard 5% soude 9% + Ca_2SO_4 1% pour les températures entre 0 et -18°C .

L'ajout de sels de calcium ne contribue pas à faciliter la cristallisation de glace à l'intérieur de nos mélanges.

- Ajout de particules de noir de carbone

La figure 4.24 présente l'évolution de G' et G'' au cours du temps quand on descend à -18°C après mûrissement à 0°C .

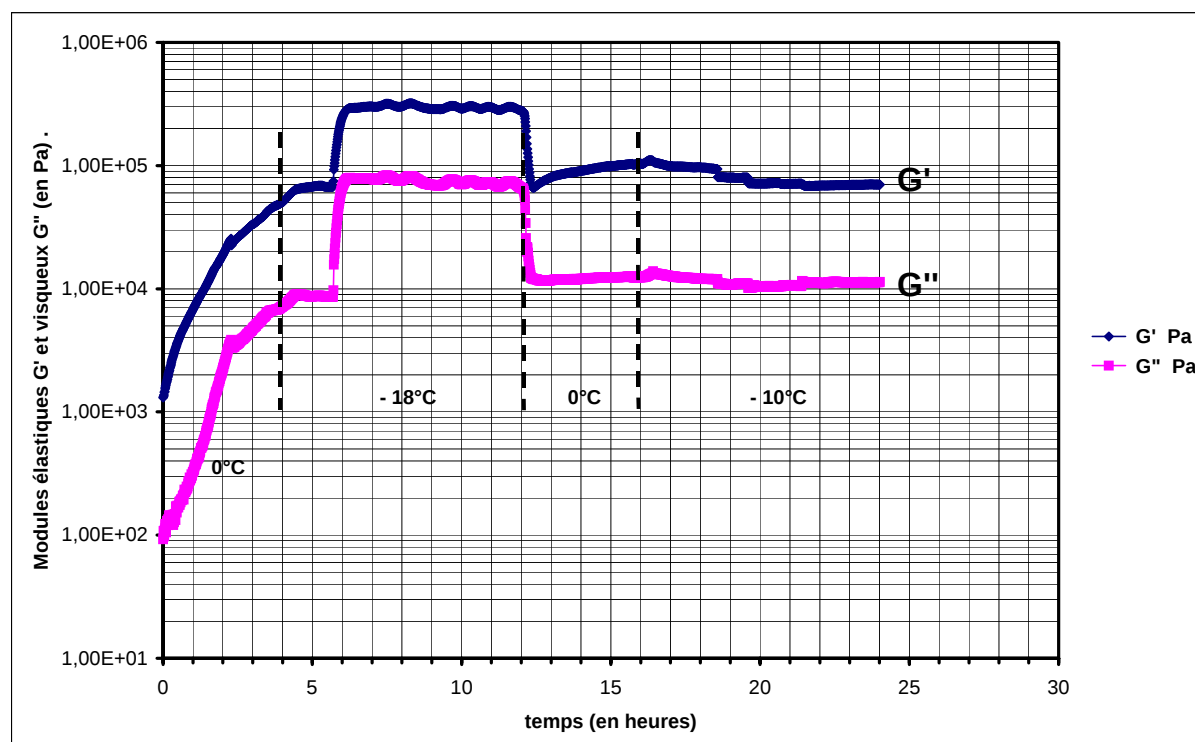


Figure 4.24 : Evolution de G' et G'' d'un mélange Borregaard 5% soude 9% + noir de carbone 0,2% au cours d'une descente en température.

Comme le montre la figure 4.24, le saut de viscosité apparaît à -18°C , mais après environ une heure et trente minutes. Ceci est confirmé par les valeurs mesurées de $\tan \delta$, consignées dans le tableau 4.9.

Température (en °C)	0°C	-18°C saut	0°C	-10°C
Tan δ (G''/G')	0,14	0,28	0,15	0,15

Tableau 4.9 : Valeurs de tan δ d'un mélange Borregaard 5% soude 9% + noir de carbone 0,2% pour les températures entre 0 et -18°C.

L'augmentation de tan δ n'a lieu qu'à -18°C, après une heure et trente minutes. L'addition de noir de carbone n'a pas d'influence significative sur le temps de cristallisation de l'eau en glace dans les mélanges.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre consacré à l'aspect technologique, l'accent a été mis sur l'importance de séjours prolongés à des températures clés comme lors de l'étape de mûrissement (0°C) ou de congélation (-18°C) dans le nouveau procédé.

Nous avons pu mettre en évidence qu'un phénomène de restructuration se produit dans les mélanges cellulose / soude / eau lorsque ceux-ci sont maintenus à basse température (<-15°C). Ce phénomène, que nous n'avons pas pleinement identifié, se manifeste par DSC par la présence d'un pic étroit à 0°C, et par rhéologie par un saut brutal de G' et G'' , G'' augmentant plus que G' . Tout ceci milite pour la présence d'un phénomène de cristallisation d'eau. Or, les diagrammes de phases soude / eau et soude / eau / cellulose ne prévoient pas de formation d'un corps pur (eau) fondant à 0°C. Il est donc vraisemblable que cette eau, qui peut cristalliser sans voir son point de fusion abaissé par la présence de la soude ou de la cellulose, proviennent d'une séparation de phases qui ne peut être initiée que par une modification des conditions de gonflement ou de dissolution de la cellulose, la soude ou l'eau ne pouvant pas à ces compositions former des composés fondant à 0°C. Nous pouvons imaginer par exemple qu'à basse température, la cellulose incorpore plus de soude, conduisant à des zones où de l'eau pure puisse stagner, et cristalliser.

Ce phénomène, qui nécessiterait des expériences complémentaires pour être parfaitement compris, est à mettre en relation avec le fait qu'il faut congeler pour que les éponges préparées avec le procédé soude aient des propriétés mécaniques acceptables. Il est possible que cette restructuration / cristallisation conduise à une structure différente de la cellulose régénérée. Ceci aussi demanderait à être vérifié.

Le point de départ du travail était « comment réduire ou éliminer le besoin d'avoir cette congélation pour préparer des éponges ? ». Un essai d'ajout d'agent nucléant n'a pas été concluant. La raison est que la cristallisation de l'eau n'est qu'une conséquence d'un réarrangement structural, et non le phénomène moteur. Le phénomène moteur est la séparation de phases. Afin d'accélérer la cristallisation dans les mélanges, il faut d'abord bien comprendre le phénomène de séparation de phases. Ce phénomène pourrait notamment être étudié par RMN du solide. L'influence du type de cellulose, son activation éventuelle, pourraient peut être permettre d'accélérer la restructuration.

Références

Les références sont classées dans l'ordre alphabétique des noms de leurs auteurs.

[CHE1995]	CHEVALIER C. <i>Rapport interne. Société SPONTEX (1995).</i>
[CHE1997]	CHEVALIER C. ; CHANZY, H. ; WERTZ, J.L. Demande de brevet international n° WO 97/422 <i>Procédé de fabrication de produits alvéolaires cellulosiques (1997).</i>
[FIN1998]	FINNEGAN, W.G. <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , 202 , pp.518-526 (1998).
[RAD1996]	RADHAKRISHNAN, T. ; BASKAR, K. ; SUBRAMANIAN, C. ; RAMASAMY, P. ; RADHAKRISHNAN, K.R. <i>Materials Research Bulletin</i> , 31 , pp.301-306 (1996).
[SCO1989]	SCOTT, P.T. ; FINNEGAN, W.G. ; SINCLAIR, P.C. <i>Journal of Applied Meteorology</i> , 28 , pp.722-726 (1989).
[SHE1977]	SHEN, J.H. ; Klier, K. ; ZETTLEMOYER, A.C. <i>Journal of the Atmospheric Sciences</i> , 34 , pp.957-960 (1977).
[SIV1989]	SIVANESAN, S. ; BASKAR, K. ; GOBINATHAN, R. ; RAMASAMY, P. <i>Journal of Materials Science</i> , 24 , pp.4160-4163 (1989).
[SIV1990]	SIVANESAN, S. ; GOBINATHAN, R. <i>Journal of Materials Science Letters</i> , 9 , pp.263-265 (1990).
[VON1971]	VONNEGUT B. ; CHESSIN, H. <i>Science</i> , 174 , pp.945-946 (1971).

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était multiple. Il consistait à la fois à répondre à des questions scientifiques et à apporter des solutions à un problème industriel.

L'aspect scientifique général de ce travail concernait la structure, la dissolution et la mise en forme de la cellulose dans des mélanges soude / eau.

Dans le **chapitre 1**, nous avons étudié la structure des solutions aqueuses de soude, solvant de la cellulose utilisé dans notre travail. La structure de ces solutions a été détaillée pour la gamme de concentrations entre 0% et 20% en poids dans l'eau, ceci pour les températures entre -60°C et 0°C . Des calculs effectués à partir des enthalpies de fusion relevées lors d'expériences de DSC, ainsi que des rayons X à froid et de la microscopie optique à froid, ont permis de proposer un modèle de l'organisation de la soude dans l'eau en fonction de la température. On a pu déterminer avec précision le nombre de solvation des ions de la soude par l'eau. A basse température (-60°C), on a montré que des hydrates de soude $\text{NaOH}, 7 \text{H}_2\text{O}$ cristallisent avec $2 \text{H}_2\text{O}$ pour former un complexe eutectique. Ce complexe eutectique est constitué d'une alternance de fines lamelles de cristaux de glace et de $\text{NaOH}, 7 \text{H}_2\text{O}$. Une autre phase cristalline est formée par la glace hexagonale, qui piège ces hydrates de soude. Entre ces deux structures cristallines, il subsiste une phase d'eau amorphe qui ne cristallise pas, même à -60°C , en quantité variable en fonction de la concentration en soude. L'établissement du diagramme de phases soude / eau pour la gamme de concentration [0%-20%] nous a permis de déterminer avec précision les températures d'existence de ces espèces cristallines. Un des enseignements de cette étude effectué dans le chapitre 1 est la complexité de l'organisation structurale des mélanges soude / eau dans cette gamme de concentration.

Le **chapitre 2** a consisté à étudier comment s'organise la cellulose dans les solutions de soude aqueuse. Différentes techniques ont été mises à contribution pour cela, comme la DSC, la microscopie optique (MO) ou encore la rhéoptique. Une étude comparative a été faite entre deux types de cellulose. La cellulose « Borregaard », matériau industriel qui sert à fabriquer les éponges, a un degré de polymérisation assez élevé (~ 500 à 600). La cellulose « Avicel », cellulose modèle, a un DP inférieur à 200. Les observations au MO ont montré que la cellulose Borregaard ne se dissout pas totalement, et des fibres subsistent, alors que la cellulose Avicel est totalement dispersée dans les mêmes conditions de traitement. D'autre part, la rhéoptique a montré que la Borregaard possède trois phases (dissoutes, non dissoutes et intermédiaire). Les calculs tirés de la DSC ont permis de déterminer avec précision les zones où se situent les hydrates de soude dans les mélanges. Ils sont essentiellement au niveau de la cellulose et se fixent aux groupements $-\text{OH}$ que possède chaque anhydroglucose. Nous avons montré que trois types d'hydrates de soude existent à -60°C dans le cas de la cellulose Borregaard. Des hydrates de soude liés aux groupements $-\text{OH}$ la cellulose ne peuvent pas cristalliser, d'autres sont piégés dans la glace et cristallisent, enfin certains hydrates, bien que non liés à la cellulose physiquement, ne cristallisent pas car ils sont piégés dans les fibres de cellulose non dissoutes. Dans le cas de la cellulose Avicel, il n'y a que les deux premiers types d'hydrates précédemment cités qui existent, puisqu'il ne subsiste pas de fibres non dissoutes. La quantité d'hydrates de soude fixés à la cellulose est d'environ 2 pour 3 $-\text{OH}$ possibles sur chaque anhydroglucose.

Dans le **chapitre 3**, nous avons étudié les propriétés gélifiantes des mélanges de cellulose Avicel dans la soude. Comme pour la cellulose dans d'autres solvants, il s'est avéré que la

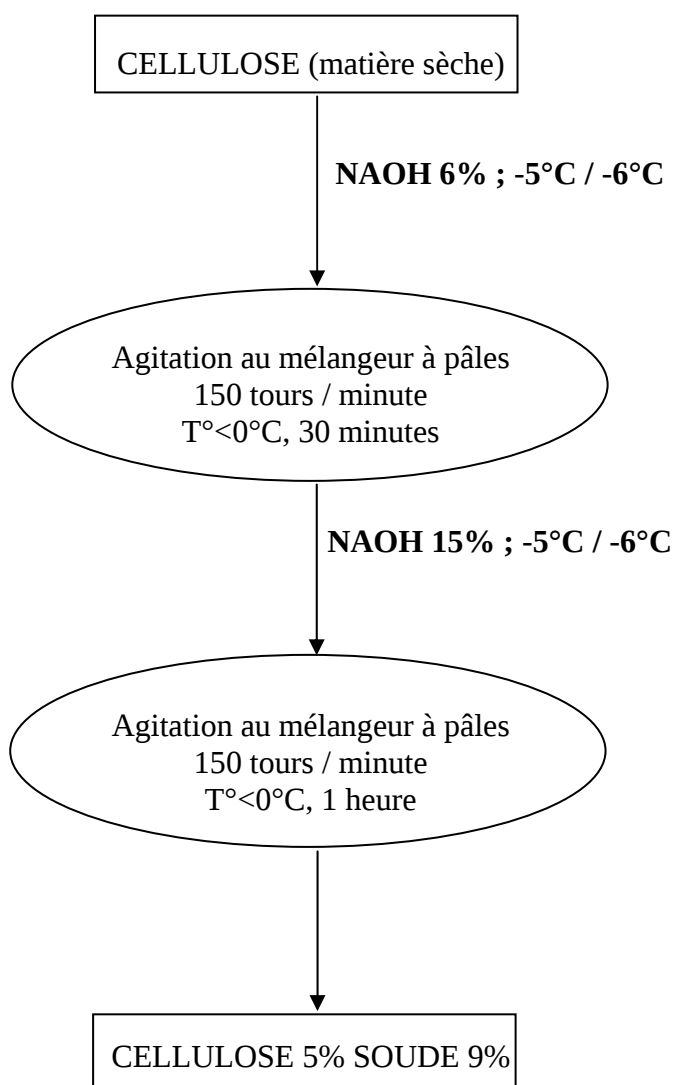
gélification est dépendante de la température, et que le chauffage accélère ce phénomène. De plus, on a pu constater que l'Avicel, bien que parfaitement dispersée, a un comportement rhéologique entre la suspension et la solution vraie. L'exploitation de ces mélanges Avicel / soude / eau pour fabriquer des éponges est peut être intéressante car il est connu que les gels ont des propriétés physiques dont de nombreuses industries tirent parti.

L'aspect industriel était commandé par la société SPONTEX, qui produit des éponges synthétiques à base de cellulose de pâte de bois (type Borregaard), et dont nous avons décrits les différents procédés de fabrication dans le **chapitre 4**. Notamment, nous avons alors vu que le nouveau procédé proposé (procédé « soude ») n'était pas économiquement rentable. C'est pourquoi, après avoir étudié la structure des mélanges cellulose / soude / eau en fonction de la température dans le chapitre 2, et identifié avec précision les espèces / phases coexistantes, nous avons observé la structuration des mélanges cellulose / soude / eau lors de cycles en température mimant le cycle de fabrication des éponges. C'est notamment les étapes dites de « mûrissement » à 0°C et de « congélation » à -18°C qui ont retenu notre attention. Grâce à la DSC, on a pu mettre en évidence l'apparition d'un phénomène particulier lors d'un séjour prolongé à -18°C. Ce phénomène consiste en une restructuration partielle des mélanges, avec l'apparition d'un corps pur sans inclusions sodiques (glace qui fond à 0°C). Ce phénomène est mal contrôlé mais il semble bien qu'un phénomène important de séparation de phases a lieu lors de ce séjour à -18°C. De plus, les sauts spectaculaires de viscosité observés en rhéologie, qui ne sont pas uniquement dus à une simple cristallisation, confirment qu'une réorganisation de la cellulose a lieu, entraînant une séparation de phases. C'est pourquoi les produits d'aide à la nucléation de la glace testés par nous dans le chapitre 4 ne sont pas efficaces pour améliorer / accélérer la cristallisation de l'eau dans les mélanges. En effet, c'est la séparation de phases qui est un phénomène moteur de la cristallisation. Ce n'est pas un problème de germination. En résumé, nous avons contribué à une meilleure connaissance des mélanges cellulose / soude / eau en apportant des réponses à plusieurs questions concernant la structure, la rhéologie, et la gélification de ces mélanges. Nous avons aussi identifié les principaux phénomènes qui apparaissent lors de la préparation des éponges.

Annexe 1

PROTOCOLE DE DISSOLUTION DE LA CELLULOSE EN 2 ETAPES AVEC UN MELANGEUR A PALES (protocole 1)

Le protocole de dissolution de la cellulose en deux étapes consiste à préimprégner la matière sèche par une solution soude / eau 6% (p/p), puis à ajouter à la pulpe obtenue une solution soude / eau 15% (p/p) afin d'obtenir une concentration finale cellulose 5% soude 9%. Les détails du protocole (vitesse d'agitation, temps de mélange) sont présentés ci après.



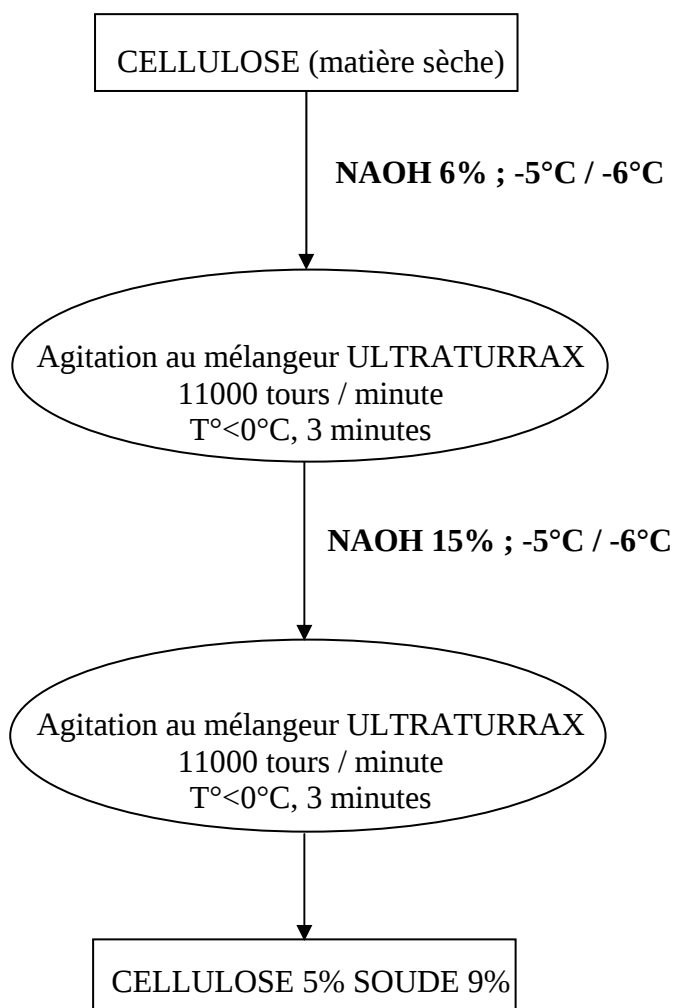
Annexe 2

PROTOCOLE DE DISSOLUTION DE LA CELLULOSE EN 2 ETAPES AVEC UN MELANGEUR A GRANDE VITESSE (protocole 2)

Le protocole de dissolution de la cellulose en deux étapes (inspiré de Yamane [YAM1996]) consiste à :

- Effectuer un pré-traitement de la cellulose (matière sèche) par une solution aqueuse de soude concentrée à 6% (p/p) mise en température à -5°C dans un bain thermorégulateur. Remarquons que la cellulose a été elle-même préalablement refroidie au réfrigérateur à -5°C . Ce pré-traitement est effectué à l'aide d'un agitateur à grande vitesse de type ULTRATURRAX, après avoir dispersé la cellulose dans la soude avec une spatule ;
- Obtenir un mélange final de cellulose concentrée à 5% en poids dans la soude aqueuse à 9% en ajoutant au mélange précédent une solution soude / eau 15% (p/p) refroidie à -5°C , puis mélanger à nouveau à l'ULTRATURRAX.

Les conditions expérimentales précises du protocole sont présentées ci-après.



Annexe 3

DÉTERMINATION DU DEGRÉ DE POLYMÉRISATION DE LA CELLULOSE

PRINCIPE

Mesure de la viscosité spécifique d'une solution de cellulose (cellulose régénérée) dans la cupriéthylène diamine puis calcul du degré de polymérisation moyen viscosimétrique à l'aide de la formule de CONVAERT.

MATÉRIEL

1) Pour la dissolution de la cellulose

- Un ballon col court, étroit, fond rond 50 NF B 35-005 ou erlenmeyer col étroit 50 NF B35-008 de 50 ml ;
- Un bouchon de caoutchouc percé d'un trou, permettant de boucher le ballon ou l'erlenmeyer ;
- Un tube capillaire de 1 mm de diamètre et de 100 mm de longueur ;
- Billes de verre de 4 à 6 mm de diamètre, qui ne doivent pas pénétrer dans le tube capillaire ;
- Un agitateur mécanique permettant d'animer l'appareillage de dissolution d'un mouvement circulaire lent.

2) Pour la mesure de la viscosité

- Viscosimètre type UBBELOHDE dont la constante k est comprise entre 0,000 100 et 0,000 130 ;

avec $k = \text{viscosité de la solution} / dt$;

d étant la densité et t le temps d'écoulement ;

Diamètre du tube capillaire = 0,45 mm environ.

- Bain thermostatique ;
- Un moulin à café électrique ;
- Une étuve réglée à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- Un dessiccateur ;
- Des vases à tarer avec couvercle ;
- Deux dispensettes.

REACTIF

Solution de cupriéthylène diamine à 0,5 mol de cuivre par litre, obtenue à partir d'une solution 3N achetée dans le commerce.

CONDITIONS DE L'ESSAI

Température du bain thermostatique = 20°C +/- 0,2°C.

PREPARATION DES EPROUVETTES

- Laver l'éponge à l'eau chaude pour éliminer le plastifiant ;
- L'essorer manuellement ;
- Prélever des lambeaux et les broyer à l'aide du moulin à café ;
- Laisser sécher à l'air libre ;
- Peser avec précision 1 fois 2 à 3 g (pour détermination du taux d'humidité) et 1 fois 50 mg de grains obtenus.

MODE OPERATOIRE

a) Détermination de la teneur en matière sèche

- Sécher la prise d'essai de 2 à 3 g à l'étuve à 105°C, jusqu'à poids constant, après l'avoir mise dans un vase à peser, préalablement séchée et tarée ;
- La sortir de l'étuve ;
- La mettre à refroidir dans un dessiccateur pendant 15 à 20 minutes ;
- La peser.

b) Mesure du DP

- Verser, dans l'erlen de 50 ml, la prise d'essai de 50 mg puis 30 ml d'eau distillée à l'aide d'une burette ;
- Agiter légèrement pour imprégner complètement la cellulose ;
- Ajouter 15 ml de solution de cupriéthylène diamine à l'aide d'une seconde burette ;
- Introduire dans l'erlen un nombre de billes de verre tel que le liquide remplisse entièrement celui-ci et monte de quelques mm dans le tube capillaire fixé sur le bouchon ;
- Faire un témoin sans prise d'essai ;
- Installer tous les erlens sur l'agitateur mécanique ;
- Agiter jusqu'à dissolution complète (8 heures environ), y compris le témoin ;

- Introduire dans le ballon du viscosimètre la solution témoin dans la cupriéthylène diamine ;
- Monter le tube viscosimétrique ;
- Placer l'ensemble dans le bain thermostaté ;
- Parallèlement, installer sur une grille placée dans le bain, toutes les solutions de cellulose dans la cupriéthylène diamine ;
- Attendre que la température soit uniforme ;
- Mesurer la température de la solution à 0,1°C près ;
- Faire monter le liquide dans la boule du viscosimètre, à l'aide d'une poire caoutchouc placée sur le réservoir ;
- Faire 3 mesures successives (les temps d'écoulement doivent différer de moins d'une seconde et être comprise entre 70 et 90 secondes pour 1 ml de solution) ;
- Après la mesure du temps d'écoulement de la solution témoin, mesurer celui de chacune des solutions de cellulose.

EXPRESSION DES RÉSULTATS

- Calculer le degré de polymérisation moyen (DP_m) à l'aide de la formule:

où

$$DP_m = \eta_{sp} / K \times [C (1 + 0,25 \eta_{sp} - (\eta_{sp}^2 / 150))]$$
$$\eta_{sp} = \frac{\text{temps d'écoulement de la solution} - \text{temps d'écoulement du solvant}}{\text{temps d'écoulement du solvant.}}$$

Avec C = la concentration en cellulose en g/l,
et $K = 7,5 \times 10^{-4}$.

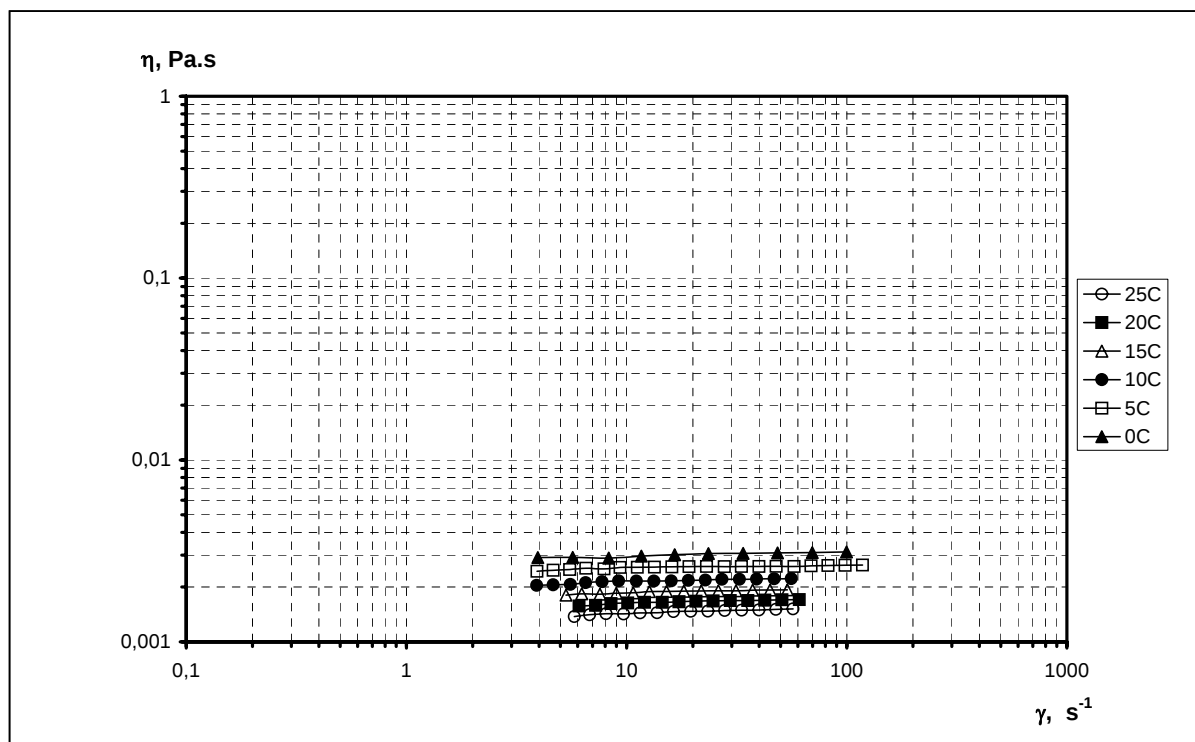
REMARQUES

- pour un DP_m de 100 à 300, prendre 250 mg (cellulose régénérée, pâte de bois);
- pour un DP_m de 300 à 700, prendre 100 mg (pâte de bois);
- pour un DP_m de 700 à 1500, prendre 50 mg (pâte de bois);
- pour un DP_m de 1500 à 2000, prendre 25 mg (coton);
- pour un DP_m voisin de 3000, prendre 12.5 mg (lin).

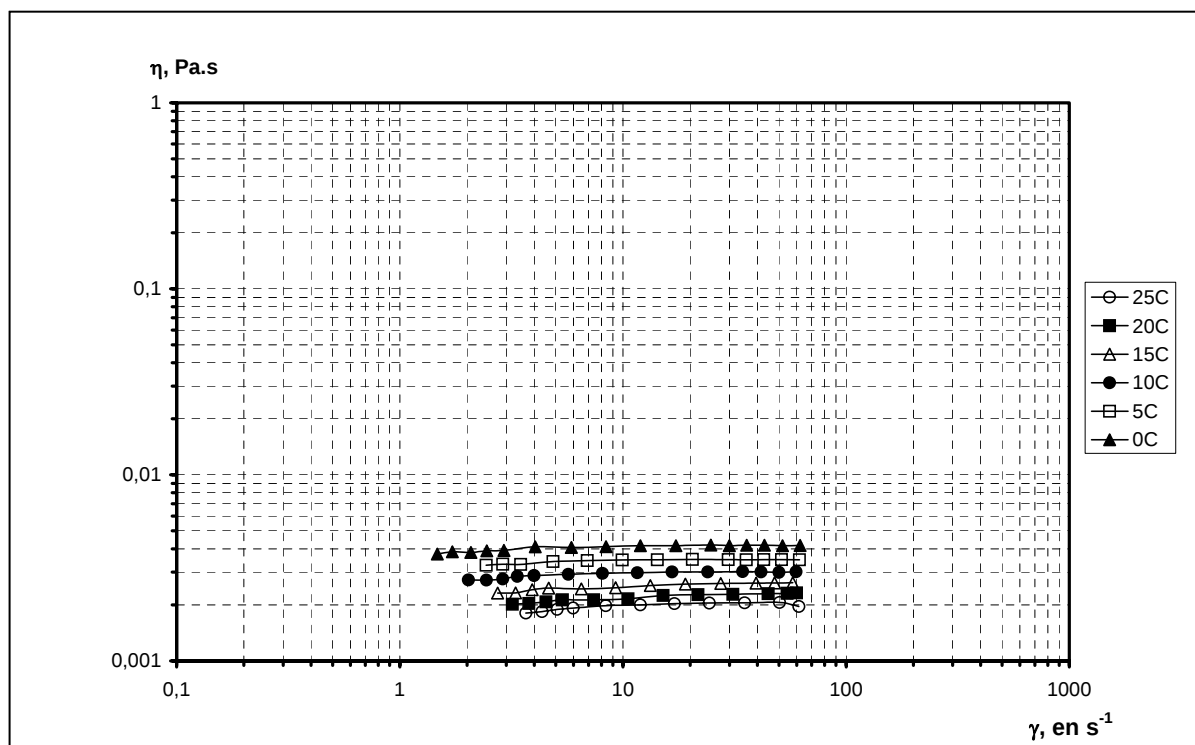
Annexe 4

VISCOSITÉ EN FONCTION DU TAUX DE CISAILLEMENT pour les mélanges de cellulose Avicel [0% ; 5%] dans la soude aqueuse 9% (p/p).

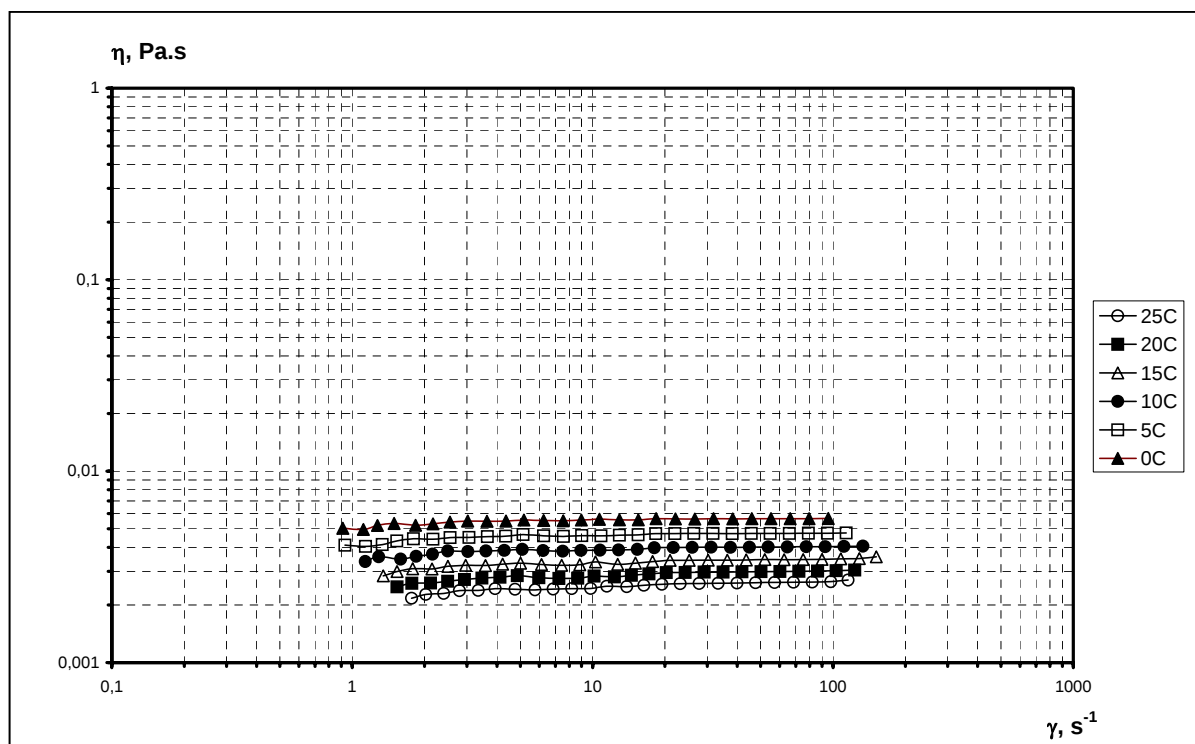
Dans cette annexe, le tracé de la viscosité η en fonction du taux de cisaillement γ est présenté pour les mélanges cellulose Avicel de concentration comprise entre 0% et 5% dans la soude aqueuse à 9%. La gamme de température pour chaque mélange est [0°C ; 25°C].



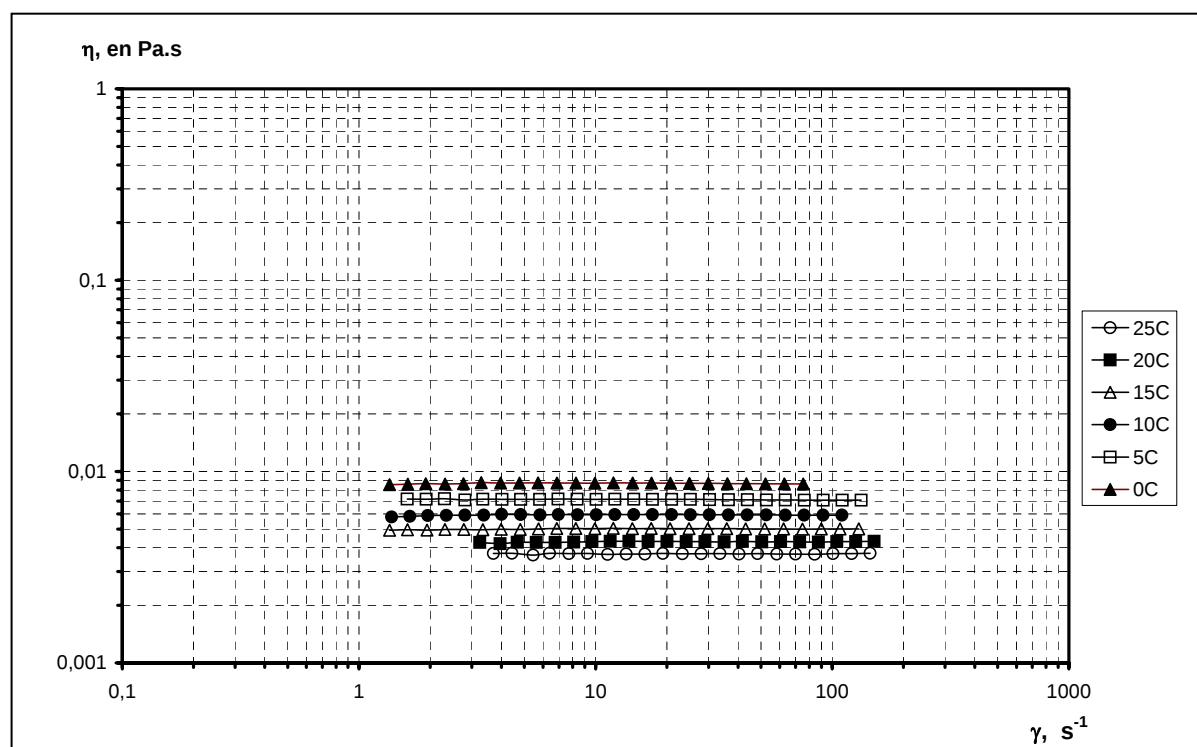
$\eta = f(\gamma)$ pour Soude / eau 9%.



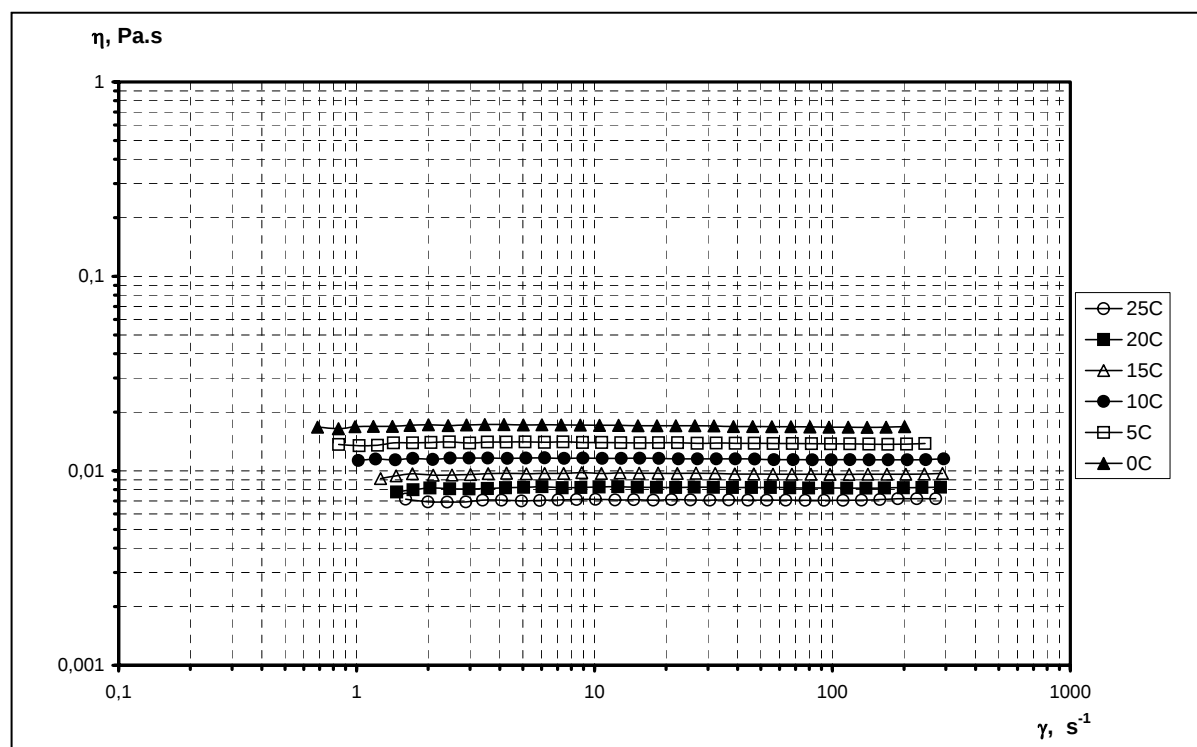
$\eta = f(\gamma)$ pour Avicel 0,2% Soude 9%.



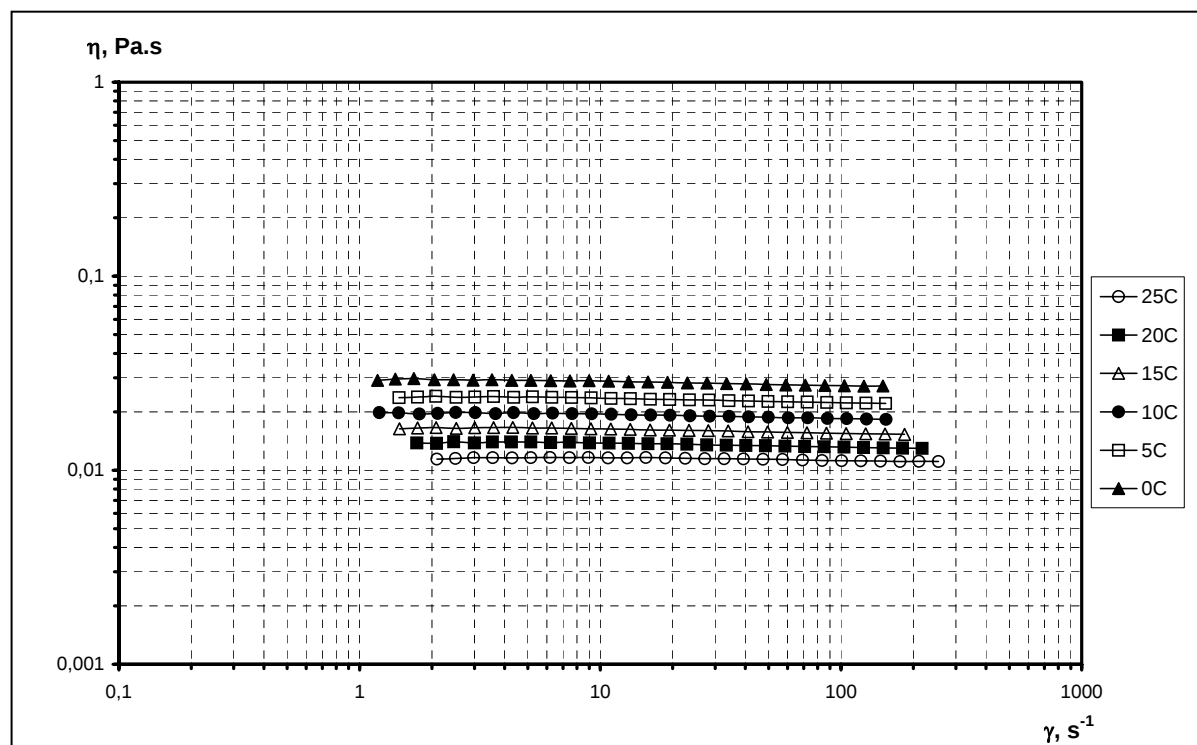
$\eta = f(\gamma)$ pour Avicel 0,5% Soude 9%.



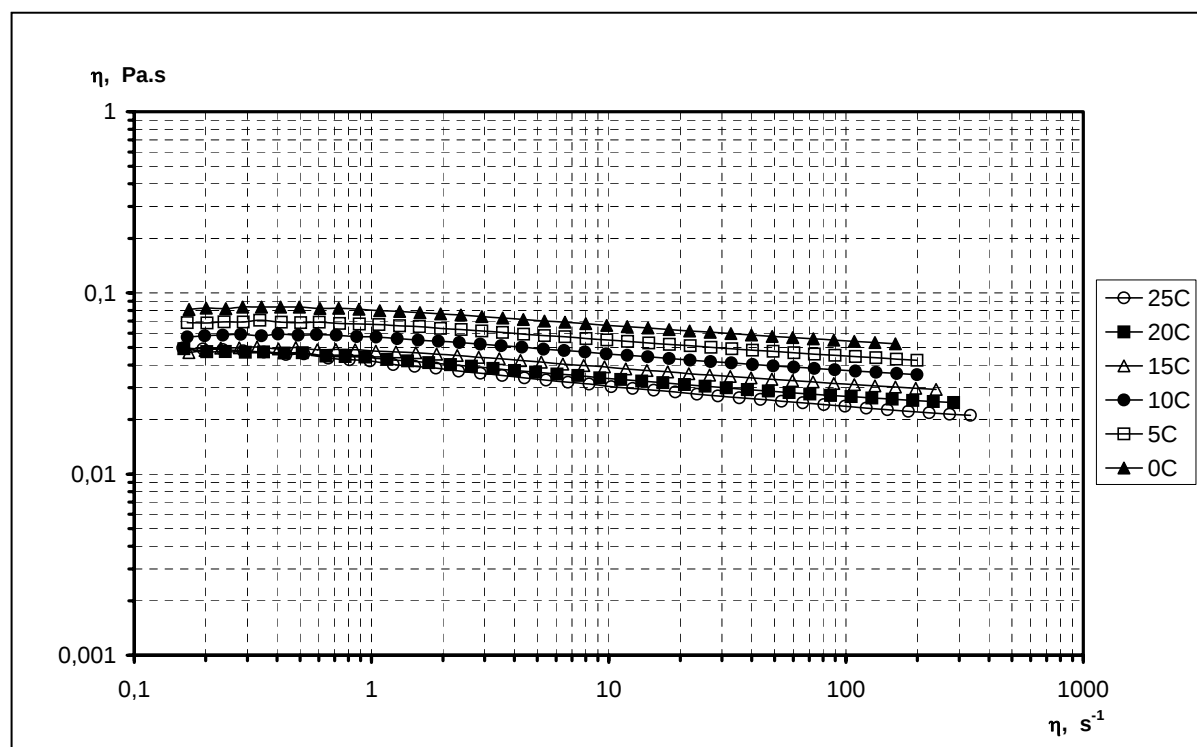
$\eta = f(\gamma)$ pour Avicel 1% Soude 9%.



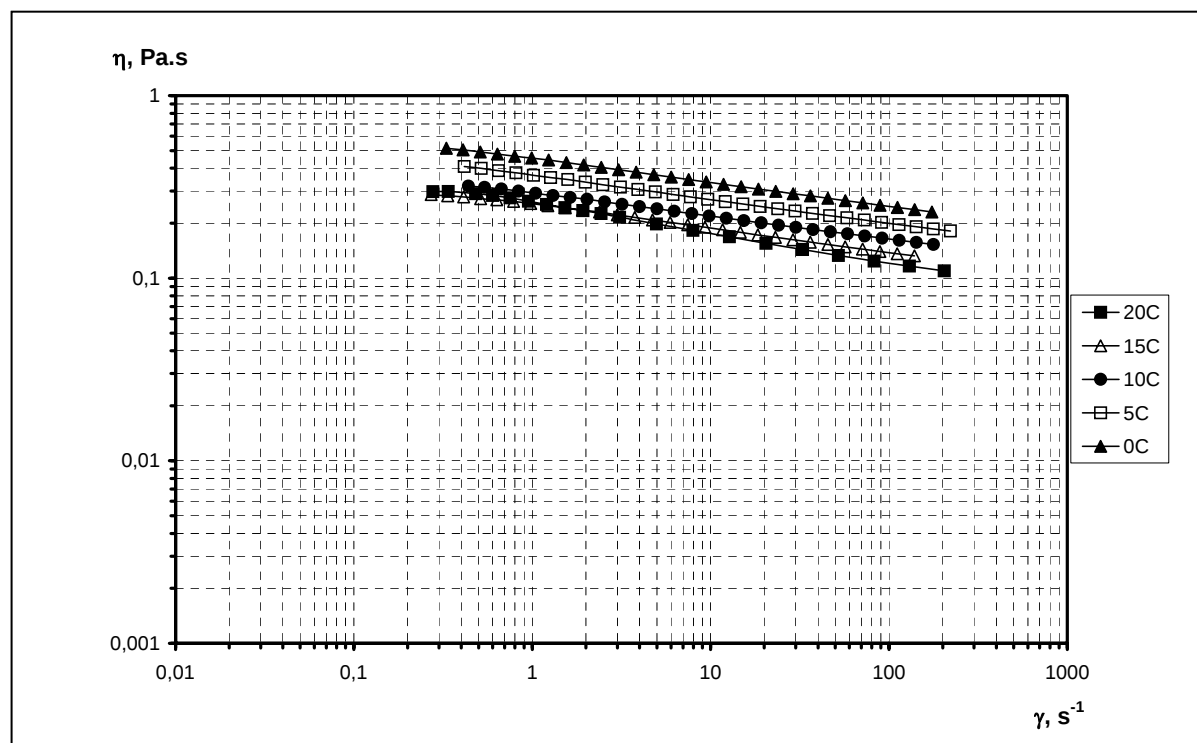
$\eta = f(\gamma)$ pour Avicel 1,5% Soude 9%.



$\eta = f(\gamma)$ pour Avicel 2% Soude 9%.



$\eta = f(\gamma)$ pour Avicel 3% Soude 9%.



$\eta = f(\gamma)$ pour Avicel 5% Soude 9%.

Résumé en français

La mise en solution et la mise en forme de la cellulose sont deux thèmes d'exploration scientifique intense, souvent à des fins industrielles. Parmi les solvants connus de la cellulose, les solutions aqueuses de soude représentent une solution d'avenir, moins polluante. L'aspect scientifique de notre travail concernait la structure, la dissolution et la structuration de la cellulose dans des mélanges 9% soude/eau. D'abord, le diagramme de phases des solutions soude/eau a été construit. Le système soude/eau à basse température est formé d'hydrates de soude cristallins et de glace, et d'eau amorphe non cristallisable même à -60°C . La structure des mélanges cellulose/soude/eau a été proposée en fonction du type de cellulose (microcristalline et pâte de bois). Dans les deux cas, deux à trois groupes hydroxyles par unité glucopyranose sont occupés par les hydrates de soude. L'écoulement et la gélification des systèmes cellulose/soude/eau ont été étudiés. Ces mélanges ont les propriétés de suspensions. La gélification a lieu à chaque température, et elle est plus rapide quand la température est plus élevée. L'aspect industriel concernait l'étude d'un nouveau procédé de fabrication d'éponges synthétiques, par traitement de cellulose dans la soude selon un cycle temps/température complexe. L'objectif était de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu lors de la phase de « congélation » à -18°C , essentielle pour obtenir des produits finis avec de bonnes propriétés mécaniques. Nous avons mis en évidence une structuration importante lors des différentes étapes de fabrication, avec une gélification des mélanges à 0°C , et surtout un phénomène de séparation de phases à -18°C . Ce phénomène entraîne une cristallisation, responsable des propriétés des produits finis, et il est le « moteur » du procédé.

Résumé en anglais

Dissolution and processing of cellulose are two topics of intensive research and prospective industrial applications as well. Among known cellulose solvents, aqueous soda solution is the less polluting one. The scientific aspect of the work concerns the studies of the structure, dissolution and structuring of cellulose in 9% soda/water solutions. First, the phase diagram of aqueous soda solutions was built. The systems consists of soda hydrates and water, both able to crystallise, and amorphous water that does not crystallise even at -60°C . The structure of cellulose/soda/water was proposed depending on the cellulose type (microcrystalline and cellulose pulp). In both cases, from two to three hydroxyl groups of the cellulose glucopyranose unit are bound to soda hydrates. The flow and gelation of cellulose/soda/water was studied. They demonstrate suspension properties. The gelation takes place at any temperature being faster with temperature increase. The industrial aspect of the work concerns the study of the new process of sponges preparation from cellulose/soda mixtures by employing a complicated temperature/time cycle. The objective was to understand the physico-chemical phenomena during mixture freezing at -18°C which is essential for the sponges preparation with good mechanical properties. The structure changes during different stages of the cycle were revealed, with gelation at 0°C and phase separation at -18°C . The latter leads to crystallisation which is responsible for the properties of the final product and which is the key of the process.