

**Fibres et papier
à propriétés magnétiques.**

par

Serge Ricard, B.Sc. (Université Laval)

**Thèse présentée à la faculté d'études supérieures et
de recherche, dans le cadre de l'obtention du diplôme de
Maîtrise ès Sciences (M.Sc.)**

**Département de Chimie
Université McGill, Montréal**

Juillet 1990.

REMERCIEMENTS

Je voudrais premièrement remercier très chaleureusement le Professeur Robert H. Marchessault pour m'avoir donné l'opportunité de faire parti de son goupe de recherche. Mon travail sous sa supervision fut très enrichissant tant du point de vue professionnel que personnel. Sa vaste expérience scientifique m'a été fort profitable, et je lui suis gré de ses nombreux et judicieux conseils.

J'aimerais par ailleurs exprimer toute ma gratitude aux Drs Anthony M. Scallan et Steve R. Middleton de Paprican pour avoir manifeste dès le début du projet un vif intérêt à collaborer avec nous. Je suis heureux d'avoir eu la chance d'oeuvrer dans leur laboratoire; milieu où règne un agréable esprit d'équipe. Le developpement de notre papier magnétique repose sans contredit sur leur expertise dans le domaine du chargement de pigments dans les lumens de fibres de bois.

De plus, je tiens à souligner la contribution de plusieurs autres chercheurs:

- Le Professeur J. Strom-Olsen (Dépt. Physique, Univ McGill) qui nous a volontier donné accès à son magnetomètre à vibration.
- Le Dr. Bob Forsyth (Xerox Research Center of Canada) qui a gracieusement accepté de nous construire un magnetomètre portatif.
- Le Dr. Jean-François Révol qui a aimablement effectue la microscopie électronique à transmission de nos échantillons.
- Le Dr. Bruce Fleming (Paprican) par qui l'obtention d'une pâte hautement sulfonée a été rendue possible.

Je me dois de souligner également l'important travail de révision de cette these par le Dr. Patrice Rioux. La pertinence et l'esprit constructif de ses commentaires ont été énormément appréciés. Je tiens aussi à le remercier pour avoir effectué la microscopie électronique à balayage de nos échantillons et je lui souhaite les plus vifs succès à la succession du projet.

Finalement, je suis reconnaissant au Conseil national de recherches en sciences naturelles et en genie du Canada pour la bourse d'études superieures dont j'ai pu bénéficier et à Paprican (Pointe-Claire) pour les services rendus.

RESUME

Cette recherche porte sur la préparation et l'étude de fibres et de papier a propriétés magnétiques. Le chargement des lumens de fibres de bois avec des pigments ferrimagnétiques (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et ferromagnétique (CrO_2) disponibles commercialement a d'abord constitue une approche "physique" pour préparer du papier magnétique. Nos expériences nous ont permis de déterminer que le composite "pâte kraft / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ " possédait une combinaison optimale de propriétés optiques, mécaniques et magnétiques

Nous avons aussi développé un procédé "chimique" pour la préparation de fibres magnétiques et qui consiste en l'utilisation d'un substrat cellulosique échangeur d'ions Fe(II) , i.e. Na-carboxyméthylcellulose, comme matrice hôte pour la croissance de très petites particules d'oxydes de fer. La réaction d'oxydation du Fe(OH)_2 précipité *in situ* dans le gel de Na-CMC nous a donc permis de synthétiser des particules superparamagnétiques d'environ 100 Å

Afin de déterminer le nombre de sites échangeurs d'ions des substrats, nous avons utilisé la technique de titrage conductimétrique. La nature des ferrites a été déterminée par diffraction des rayons-x et des électrons, de même que par spectroscopie photoacoustique à transformée de Fourier. Leur morphologie a été caractérisée par microscopie électronique à transmission, alors que l'observation des composites a été effectuée à l'aide des microscopies optique et électronique à balayage. La composition des échantillons a été obtenue en procédant par analyse thermogravimétrique (chimie de la combustion) et par détermination de l'aimantation spécifique à saturation (physique du magnétisme).

Le magnétisme constitue une valeur ajoutée au papier qui permet d'envisager diverses applications: emmagasinage d'information, orientation des fibres lors de la formation de la feuille, déplacement du papier dans un copieur, impression magnétographique, etc. .

ABSTRACT

The fundamental objectives of this research is to produce and study magnetically loaded fibers and magnetic paper. The lumen-loading of commercially available ferrimagnetic (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and ferromagnetic (CrO_2) pigments was first performed as a "physical" approach to prepare magnetic paper. Our experiments resulted in the determination of the "kraft pulp / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pigment" composite as an optimal combination of optical, mechanical and magnetic properties.

We have also developed a "chemical" process for the preparation of magnetic fibers which consists of using a cellulosic substrate with ion-exchange properties for Fe(II), i.e. Na-carboxymethylcellulose, as a host matrix for the growth of very small iron oxide particles. The *in situ* oxydation reaction of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in the fiber cell walls yielded to superparamagnetic ferrite particles of about 100 Å.

In order to determine the number of ion-exchange sites in our substrates, we used a conductimetric titration technique. X-ray and electron diffraction, as well as Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy, were very useful to give information on the nature of the ferrite products. Morphological characteristics of the latter was obtained via transmission electron microscopy, while observation of the composites was done with optical and scanning electron microscopes. Thermogravimetric analysis (chemistry of combustion) and specific saturation moment determination (physics of magnetism) were performed to specify oxide content in the samples.

Because magnetism is a value added property for paper, our specialty fibers allow exploration of new concepts in papermaking (e.g. fiber orientation during paper formation), information storage, paper handling in copiers, magnetographic printing, etc. .

TABLE DES MATIERES

	page
REMERCIEMENTS	I
RESUME	II
ABSTRACT	III
TABLE DES MATIERES	IV
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX	XII
INTRODUCTION GENERALE	XIII
CHAPITRE 1 : Les propriétés magnétiques de la matière	1
1.1 Introduction	1
1.2 Electricité et magnétisme	2
1.2.1 Force et champ magnétique	2
1.2.2 Dipôle magnétique et couple de force	6
1.3 Magnétisme atomique	8
1.3.1 Mécanique classique	8
1.3.2 Mécanique quantique	10
1.4 Types de magnétisme	15
1.4.1 Diamagnétisme et paramagnétisme	15
1.4.2 Ferromagnétisme et ferrimagnétisme	17
1.5 Propriétés magnétiques	20
1.5.1 Aimantation et excitation magnétiques	20
1.5.2 Susceptibilité et perméabilité magnétiques	21
1.5.3 Courbe d'aimantation et phénomène d'hystérésis	24
1.6 Enregistrement magnétique	27
1.7 Conclusion	33

CHAPITRE 2 : Le phénomène "papier" en revue.	34
2.1 Introduction	34
2.2 Les fibres de bois	36
2.2.1 Structure	36
2.2.2 Composition chimique	39
2.3 Techniques de mises en pâte	45
2.3.1 Techniques chimiques	45
2.3.2 Techniques mécaniques	51
2.4 Formation du papier	54
2.4.1 Concepts de base	54
2.4.2 Machines à papier industrielles	57
2.5 Conclusion	60
 CHAPITRE 3 : Chargement en pigments magnétiques commerciaux des lumens de fibres cellulósiques.	 61
3.1 Introduction	61
3.2 Partie expérimentale	63
3.2.1 Pâtes et produits chimiques	63
3.2.2 Méthodologie et appareillage	66
3.3 Résultats et Discussion	73
3.3.1 Mesure des propriétés magnétiques	73
3.3.2 Cinétique de chargement	83
3.3.3 Observations aux microscopes optique et électronique	92
3.3.4 Mesure des propriétés mécaniques	99
3.4 Conclusion	103

CHAPITRE 4: Synthèse de ferrites <i>in situ</i> dans un substrat cellulosique.	104
4.1 Introduction	104
4.2 Caractérisation des substrats par titrage conductimétrique	105
4.2.1 Introduction	105
4.2.2 Théorie et Conditions expérimentale	105
4.2.3 Résultats et Discussion	108
4.2.4 Conclusions	113
4.3 Synthèse de ferrites à même une résine échangeuse d'ions	114
4.3.1 Introduction	114
4.3.2 Méthodologie	114
4.3.3 Résultats et Discussion	116
4.3.4 Conclusions	120
4.4 Synthèse de magnétite en milieu aqueux	121
4.4.1 Méthodologies traditionnelles	121
4.4.2 Méthodologie expérimentale	123
4.4.3 Résultats et Discussion	124
4.5 Synthèse de ferrites à même une matrice cellulosique	128
4.5.1 Introduction	128
4.5.2 Méthodologie	130
4.5.3 Résultats et Discussion	130
4.5.4 Conclusions	136
4.6 Conclusion	137
CHAPITRE 5: Possibilités de travaux de recherches à poursuivre.	138
CONCLUSION GÉNÉRALE	144
BIBLIOGRAPHIE	145
APPENDICES	152
GLOSSAIRE	154

LISTE DES FIGURES

	page
Figure 1: Representation de la force attractive entre deux fils dans lesquels circule des courants de même sens	5
Figure 2: Definition graphique donnant le sens du champ magnetique \underline{B}	5
Figure 3: Rotation, due aux forces \underline{F} a angle θ , d'un cadre "S" place dans un champ magnetique \underline{B} et dans lequel circule un courant "i"	7
Figure 4: Lignes (limaille de fer) du champ magnetique \underline{B} dans un plan "P" perpendiculaire a un fil dans lequel circule un courant "i"	7
Figure 5: Mouvement orbital d'un electron de moment angulaire \underline{l} ($= mvR$), qui produit un moment magnetique $\underline{\mu}_l$	9
Figure 6: Mouvement de spin d'un electron de moment angulaire \underline{s} qui produit un moment magnetique $\underline{\mu}_s$	9
Figure 7: La precession de Larmor d'un moment magnetique total \underline{J} .	13
Figure 8: Le moment magnetique total \underline{J} est donne par la somme vectorielle du moment orbital \underline{l} et du moment de spin \underline{s}	15
Figure 9: Effet diamagnetique sur deux orbites electroniques circulaires	16
Figure 10: Couplages d'echange entre les moments magnetiques atomiques	19
Figure 11: Origine des domaines magnetiques	20
Figure 12: $1/\chi = f(T)$ pour les principales substances magnetiques	23
Figure 13: Courbe de premiere aimantation et boucle d'hysteresis pour une substance ferro(i)magnetique	25
Figure 14: Tête enregistreuse en contact avec un ruban magnetique	29

Figure 15:	Signal sinusoidal provenant d'un enregistrement magnetique	30
Figure 16:	Modes d'inversion de l'aimantation pour des particules aciculaires a domaine unique	32
Figure 17:	Coupe d'un tronc d'arbre et structure macroscopique du bois	37
Figure 18:	a- Structure microscopique d'une tracheide (bois de resineux) b- Ponctuations areolees le long d'une tracheide	39
Figure 19:	Les principaux sucres formant des polysaccharides dans le bois	41
Figure 20:	Structure moléculaire de la cellulose	42
Figure 21:	Structure proposee pour une lignine d'epinette (selon Adler, E . Wood Sci Technol , <u>11</u> , 169 (1977))	43
Figure 22:	Les trois précurseurs de la biosynthese de la lignine	44
Figure 23:	Mecanismes de sulfitage de la lignine lors du procede kraft	47
Figure 24:	Mecanisme d'hydrolyse alcaline lors du procede kraft	48
Figure 25:	Sulfonation de la lignine par le procede au bisulfite acide	50
Figure 26:	Sulfonation de la lignine par le procede au sulfite alcalin	50
Figure 27:	Mise en pâte mécanique a l'aide d'un defibreux a meule	52
Figure 28:	Les processus hydrodynamiques de formation du matelas fibreux	55
Figure 29:	Les deux modes de formation du matelas fibreux	56
Figure 30.	a) Forces interfaciales b) Liaisons hydrogenes	57
Figure 31:	Table plate classique d'une machine fourdrinier	59
Figure 32:	Formeur a double toile de type Papriformer	60
Figure 33:	Photographie au microscope electronique a transmission de pigments aciculaires γ - Fe_2O_3	65
Figure 34:	Photographie au microscope electronique a transmission de pigments variables Fe_3O_4 ("1942")	65

Figure 35:	Contenant a drainage utilise pour le chargement des lumens, tel que decrit par J E Unbehend dans Tappi <u>60</u> (7), 110 (1977)	67
Figure 36:	Schema d'un magnetometre a vibration	69
Figure 37:	Lentille de microscope pour eclaireage avec champ sombre.	71
Figure 38:	Boucle d'hysteresis de CrO ₂	74
Figure 39:	Boucle d'hysteresis de papier de PCTM + 10.3% CrO ₂	74
Figure 40:	Boucle d'hysteresis de γ -Fe ₂ O ₃	75
Figure 41:	Boucle d'hysteresis de papier de PCTM + 17.1% γ -Fe ₂ O ₃	75
Figure 42:	Boucle d'hysteresis de Fe ₃ O ₄ "4232"	76
Figure 43:	Boucle d'hysteresis de papier de PCTM + 24.3% Fe ₃ O ₄ "4232"	76
Figure 44:	Boucle d'hysteresis de Fe ₃ O ₄ "8029"	77
Figure 45:	Boucle d'hysteresis de papier de PCTM + 17.2% Fe ₃ O ₄ "8029"	77
Figure 46:	Boucle d'hysteresis de Fe ₃ O ₄ "54895"	78
Figure 47:	Boucle d'hysteresis de papier de PCTM + 18.3% Fe ₃ O ₄ "54895"	78
Figure 48:	Boucle d'hysteresis de Fe ₃ O ₄ "1942"	79
Figure 49:	Boucle d'hysteresis de papier de PCTM + 32.2% Fe ₃ O ₄ "1942"	79
Figure 50:	Adsorption de pigments magnetiques (CrO ₂ et γ -Fe ₂ O ₃) dans les lumens de fibres de PCTM en fonction du temps d'impregnation.	84
Figure 51:	Adsorption de magnetite (Fe ₃ O ₄ "8029" et "54895") dans les lumens de fibres de PCTM en fonction du temps d'impregnation	85
Figure 52:	Adsorption de Fe ₃ O ₄ "1942" dans les lumens de fibres de PCTM et de p \grave{a} te kraft en fonction du temps d'impregnation.	86

- Figure 53:** Photographie au microscope optique de fibres de PCTM chargées conventionnellement avec Fe_3O_4 "4232" à 0.103 g pigments / g fibres. 93
- Figure 54:** Photographie au microscope optique de fibres de PCTM chargées conventionnellement avec Fe_3O_4 "4232" à 0.103 g pigments / g fibres. 93
- Figure 55:** Photographie au microscope optique de fibres de PCTM chargées à l'intérieur des lumens avec Fe_3O_4 "54895" à 0.183 g pigments / g fibres. 94
- Figure 56:** Photographie au microscope optique de fibres de PCTM chargées à l'intérieur des lumens avec Fe_3O_4 "4232" à 0.250 g pigments / g fibres. 94
- Figure 57:** Photographie au microscope électronique à balayage des ponctuations aérolées d'une fibre de PCTM chargée à l'intérieur du lumen avec Fe_3O_4 "54895" à 0.140 g pigments / g fibres. 95
- Figure 58:** Photographie au microscope électronique à balayage d'une coupe radiale de fibre de PCTM chargée à l'intérieur du lumen avec Fe_3O_4 "54895" à 0.140 g pigments / g fibres. 95
- Figure 59:** Photographie au microscope optique de fibres d'une pâte kraft chargées à l'intérieur des lumens avec Fe_3O_4 "1942" à 0.155 g pigments / g fibres. 98
- Figure 60:** Photographie au microscope optique de fibres d'une pâte kraft chargées à l'intérieur des lumens avec Fe_3O_4 "1942" à 0.155 g pigments / g fibres. 98
- Figure 61:** Résistance à la traction des éprouvettes de papier fabriquées à partir de PCTM en fonction du chargement des lumens en pigments magnétiques. 99

Figure 62:	Résistance a la traction des éprouvettes de papier de pâte kraft en fonction du chargement en Fe_3O_4 "1942" et de PCTM en fonction du chargement en Fe_3O_4 "4232".	100
Figure 63:	Titration conductimétrique d'un échantillon de Na-CMC.	109
Figure 64:	Titration conductimétrique direct d'un échantillon de Na-CMC	110
Figure 65:	Titration conductimétrique d'une PCTM	111
Figure 66:	Titration conductimétrique d'un échantillon de pâte chimique hautement sulfonée.	113
Figure 67:	Chimie de la préparation du composite LODM.	117
Figure 68:	Variation du magnétisme du composite LODM en fonction du cycle de chargement.	117
Figure 69:	Boucle d'hystérésis d'un composite LODM.	119
Figure 70:	Photographie au microscope électronique à transmission d'un composite LODM.	120
Figure 71:	Modèle de formation de Fe_3O_4 en particules sphériques; (Sugimoto, T., Adv. Colloid Interface Sci., <u>28</u> , 65 (1987)).	122
Figure 72:	Rendement en magnétite en fonction du débit d' O_2 introduit dans un gel de $\text{Fe}(\text{OH})_2$	125
Figure 73:	Pigments Fe_3O_4 synthétisés à partir de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.	127
Figure 74:	σ_s en fonction du débit d' O_2 lors de la synthèse du composite CMC/ferrites; temps de réaction = 2 heures	131
Figure 75:	σ_s en fonction du temps de réaction lors de la synthèse du composite CMC/ferrites; débit d' O_2 introduit = 4 ml/min.	132
Figure 76:	Particules de ferrites ($\sim 100 \text{ \AA}$) dans le composite de Na-CMC superparamagnétique.	133
Figure 77:	Boucle d'hystérésis d'un film de CMC superparamagnétique.	134
Figure 78:	Fibres de Na-carboxyméthylcellulose	135
Figure 79:	Film de Na-CMC suite à une gélification et un séchage à l'air.	135

LISTE DES TABLEAUX

	page
Tableau I: Les nombres quantiques qui décrivent les fonctions d'onde.	10
Tableau II: Les principaux constituants du bois (% en poids du bois sec)	40
Tableau III: Caractéristiques des pigments obtenues du fournisseur ou expérimentalement.	64
Tableau IV: Facteurs gravimétriques.	71
Tableau V: Résultats des mesures des propriétés magnétiques des pigments étudiés.	80
Tableau VI: Résultats de diffraction des électrons par des pigments Fe_3O_4 synthétiques.	127
Tableau VII: Oxydes de fer formés dans des systèmes biologiques. (d'après Mark P. Andrews, AT&T Bell Laboratories)	128
Tableau AI: Résultats des mesures des propriétés magnétiques des papiers fabriqués à partir de pâtes à lumen charge	153

INTRODUCTION GENERALE

Au Canada, l'industrie papetière constitue un secteur vital pour l'essor de notre économie et, par le fait même, contribue à l'épanouissement de notre société. Les recherches dans ce domaine menées par l'industrie et le milieu universitaire visent essentiellement à garantir à notre pays sa place de choix au niveau mondial en permettant le développement de procédés et produits innovateurs qui répondent aux besoins d'un marché en évolution.

Avec l'avènement de l'informatique, le papier a sans contredit renforcé sa position comme support privilégié dans le processus du cheminement de l'information. Il va sans dire que l'ajout au papier de propriétés fonctionnelles telles que la photoactivité, la conductivité, le magnétisme, etc., permet généralement d'envisager des applications de haute technologie, e.g. la photographie, la xérogaphie, l'emmagasinage d'information. Etant donné que le papier et le carton munis en surface de couchages ferrimagnétiques (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) existent de façon courante, e.g. les cartes de métro/autobus avec une bande magnétique et les chèques identifiés à l'encre magnétique, il nous a semblé intéressant de considérer la possibilité de rendre magnétiques les unités individuelles constituant le papier, soit les fibres de bois elles-mêmes.

Notre recherche repose sur des technologies qui ont été développées à l'Institut canadien de recherches sur les pâtes et papiers de Pointe-Claire (Re. le chargement du lumen des fibres de bois avec des pigments disponibles commercialement) et au Xerox Research Center, Webster (N.Y.), (Re. synthèse de ferrites superparamagnétiques à même un substrat échangeur d'ions). Les applications découlant de la préparation de fibres et de papier magnétiques dépendent principalement de:

- la taille / perfection des ferrites et de leur quantité dans les fibres
- la densité optique des fibres magnétiques
- la susceptibilité des fibres à un champ magnétique
- les propriétés physiques (e.g. mécaniques) des fibres converties

Par conséquent, outre la préparation et l'étude des propriétés des matériaux (Chap. 3-4), nous ferons une brève évaluation des diverses applications possibles (Chap. 5). Auparavant, il pourra être utile au lecteur de bien se familiariser avec la théorie du magnétisme (Chap. 1) et le phénomène "papier" en tant que tel (Chap. 2).

CHAPITRE 1: Les propriétés magnétiques de la matière

1.1 Introduction

Le magnétisme est un phénomène physique qui est connu depuis fort longtemps. C'est à l'époque des Empires Perse et Grec (~500 a.c.) dans le district de Magnesia, en Asie Mineure (la Turquie actuelle), qu'on remarque que certaines pierres ont la propriété d'attirer et de repousser de petits objets en fer (1). Ces premiers aimants, considérés comme une curiosité, étaient constitués de minerais d'oxyde de fer: la magnétite (Fe_3O_4). Cependant, l'étude scientifique des phénomènes magnétiques n'est vraiment entreprise qu'à partir du seizième siècle où William Gilbert (1544-1603) expérimente l'électrostatique et le magnétisme pour découvrir que la terre constitue en elle-même un immense aimant. Par la suite, et ce surtout à partir du début du dix-neuvième siècle, on assiste au développement spectaculaire des connaissances reliées à ce phénomène (1,2). En 1819, Christian Oersted (1777-1851) découvre l'existence du champ magnétique en observant la déviation d'une aiguille aimantée par un courant électrique. Peu après, André Ampère (1775-1836) crée l'électrodynamique en observant le même phénomène qu'Oersted mais cette fois-ci avec une boucle conductrice dans laquelle circule un courant. En 1831, Michael Faraday (1791-1867) découvre l'induction électromagnétique. Finalement, James Clerk Maxwell (1831-1879) unifie l'électricité et le magnétisme (l'électromagnétisme!) en synthétisant sous la forme de quatre équations fondamentales toutes les observations expérimentales de ses prédécesseurs.

Bien que de nos jours ce soit la mécanique quantique qui permette d'expliquer complètement les phénomènes magnétiques de la matière, il reste néanmoins possible de fournir un modèle simple et semi-qualitatif n'utilisant qu'une description physique classique. Ainsi, pour amorcer notre compréhension des propriétés magnétiques, nous nous proposons tout d'abord d'étudier certains concepts de base en magnétisme: la force et le champ magnétique, le couple de force, et le dipôle magnétique. Nous verrons alors pourquoi les phénomènes magnétiques n'apparaissent que lorsque des charges électriques sont en mouvement l'une par rapport à l'autre et ce qui cause l'orientation spontanée d'un aimant dans un champ magnétique. Ensuite, nous allons concentrer notre discussion au niveau atomique puisque

ce sont les électrons en mouvements (orbital et de spin) qui sont à l'origine du magnétisme dans la matière. Après avoir défini et expliqué les différents types de magnétisme que l'on retrouve dans la nature, nous serons alors prêt à aborder les notions de mesure des propriétés magnétiques expérimentales suivantes: l'aimantation et l'excitation magnétique, la susceptibilité et la perméabilité magnétique, ainsi que les courbes d'aimantation et phénomènes d'hystérésis. L'introduction à toutes ces notions théoriques du magnétisme est évidemment essentielle puisqu'en rapport direct avec l'objectif de base de notre recherche. Par ailleurs, sachant que l'enregistrement magnétique est une technologie universellement répandue à l'heure actuelle, nous consacrerons une dernière section de ce chapitre à en exposer son principe.

1.2 Electricité et magnétisme

1.2.1 Force et champ magnétique (1)

Lorsque deux charges électriques sont en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre, il existe entre elles une force dite "magnétique", qui se distingue de la simple force électrique (a.s. Loi de Coulomb). Etant donné qu'il est assez difficile de mesurer expérimentalement une telle force, on procède plutôt par déduction en étudiant tout d'abord la force magnétique entre deux courants électriques. En effet, il a été démontré que pour deux fils conducteurs parallèles (voir Figure 1) de longueur "L" séparés par une distance "a", la grandeur de la force \underline{F} (le caractère souligné est utilisé comme convention dans le texte pour indiquer qu'il s'agit d'un vecteur possédant une orientation spatiale) qui s'exerce entre eux est directement proportionnelle au produit des courants "i" et de la longueur "L", de même qu'inversement proportionnel à la distance "a". Ainsi, on obtient l'équation suivante:

$$\underline{F} = \mu L i_1 i_2 / (2\pi a) \quad (N) \quad (1.1)$$

où μ = perméabilité du milieu (à ne pas confondre avec le vecteur $\underline{\mu}$ du moment magnétique de l'éq. 1.11)

En fait, l'équation précédente est utilisée dans le système MKSA (S.I.) pour définir l'intensité de courant: "L'Ampere (A) est l'intensité d'un courant continu qui, parcourant deux conducteurs rectilignes parallèles infiniment

longs et de section négligeable, produit une force de 2×10^{-7} N par mètre de longueur entre ces deux conducteurs lorsqu'ils sont distants de 1 mètre et placés dans le vide". C'est à l'aide de cette définition de l'ampère qu'on obtient la valeur numérique de la perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ N A⁻² ou henry m⁻¹. Il faut noter aussi que la force est attractive si les courants sont de même sens et répulsive si les courants sont de sens inverse.

Par ailleurs, l'existence d'un courant électrique i_1 dans un fil a pour effet de changer les propriétés de l'espace environnant en créant un champ magnétique \underline{B} autour de lui. Donc, s'il existe un deuxième fil parallèle avec un courant i_2 dans une région de l'espace influencée par ce champ magnétique, l'équation 1.1 peut aussi s'écrire:

$$\underline{F} = \underline{B} i_2 L \quad (\text{N}) \quad (1.2)$$

$$\text{où } \underline{B} = \mu i_1 / (2\pi a) \quad (\text{N A}^{-1} \text{ m}^{-1}) \quad (1.3)$$

puisque le champ magnétique doit être constant pour un courant i_1 , un milieu donné et un espacement "a". Par conséquent, on détectera un champ magnétique par son interaction avec un courant se traduisant par une force mécanique ressentie dans le fil conducteur. Pour un second fil non-parallèle au premier (angle θ), il faudrait multiplier l'équation 1.2 par un facteur $\sin \theta$. Le champ magnétique \underline{B} , appelé occasionnellement induction magnétique ou densité de flux magnétique, possède aussi les unités MKSA suivantes (3)

$$1 \text{ N A}^{-1} \text{ m}^{-1} = 1 \text{ kg A}^{-1} \text{ s}^{-2} = 1 \text{ weber m}^{-2} \quad (1.4)$$

Finalement, il existe aussi deux autres unités correspondantes:

$$1 \text{ weber m}^{-2} = 1 \text{ tesla} = 10^4 \text{ gauss} \quad (1.5)$$

Si nous considérons maintenant une particule chargée "q" animée d'une vitesse \underline{v} à un point "p" de l'espace où existe un champ magnétique, on peut calculer la force \underline{f} qui s'exerce sur elle en utilisant l'équation 1.2, c'est-à-dire en divisant la force totale qui s'exerce sur l'ensemble des électrons par leur nombre. Soit "n" la densité électronique dans le fil conducteur de longueur "L" et de section "A", on obtient la quantité totale d'électrons $N = nLA$ pour finalement calculer la force de la façon suivante.

$$\underline{f} = \underline{F} / N = \underline{B}_\perp L / (nLA) = \underline{B}_\perp / (nA) \quad (1.6)$$

Sachant de plus que le courant s'exprime en fonction de la charge comme suit:

$$i = n q v A \quad (1.7)$$

L'équation 1.6 se résume donc, selon la notation du produit vectoriel, par:

$$\underline{f} = q \underline{v} \underline{B} \quad (1.8)$$

Or, cette force magnétique agissant sur la particule est toujours perpendiculaire à la vitesse \underline{v} . De plus, sa grandeur varie en fonction de l'orientation de \underline{v} par rapport à \underline{B} ; la valeur maximale correspondant à un angle de 90° . C'est ainsi dire que lorsque la vitesse de la particule est dirigée dans la direction du champ magnétique, i.e. \underline{v} et \underline{B} parallèle à 0° ou 180° , celle-ci ne subit alors aucune force. On doit donc modifier l'équation 1.8 pour:

$$\underline{f} = q \underline{v} \underline{B} \sin \theta \quad (1.9)$$

On visualise aisément à la Figure 2 que dans un système d'axes rectangulaires, les orientations de la vitesse \underline{v} , du champ magnétique \underline{B} et de la force \underline{f} sont respectivement suivant les directions positives des axes x , y et z . Autrement dit, il est possible de trouver le sens de \underline{f} dans l'équation vectorielle précédente à l'aide de la règle du tire-bouchon ou du tourne-vis: lorsqu'on tourne de \underline{v} vers \underline{B} , on pénètre dans le sens de \underline{f} . En ce qui concerne le champ magnétique créé par un courant dans un fil conducteur, son sens est donné par la règle de la main droite, c'est-à-dire que le sens d'enroulement des doigts de la main droite autour d'un fil nous donne le sens de \underline{B} lorsque le pouce est tendu dans le sens du courant. A la lumière de l'équation 1.8 et de la Figure 1, on comprend maintenant pourquoi la force est attractive si les courants sont de même sens, et répulsive s'ils sont de sens inverse. Cette force \underline{f} , qui agit toujours perpendiculairement à la direction de la vitesse, est une force centripète constante en grandeur. Une particule de charge $+q$ et de masse "m" circulant à une vitesse \underline{v} dans un champ \underline{B} perpendiculaire à cette vitesse adoptera nécessairement une trajectoire circulaire. Nous verrons plus loin, dans la section 1.3, le cas d'une charge négative, e.g. un électron.

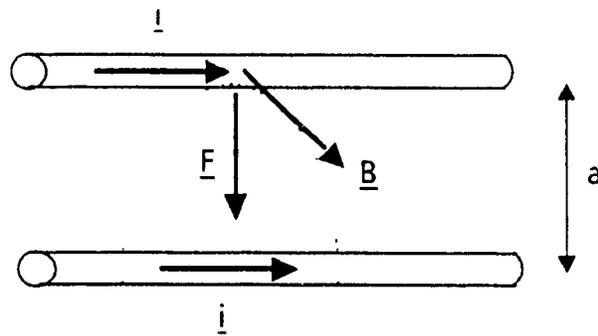


Figure 1: Représentation de la force attractive entre deux fils dans lesquels circule des courants de même sens.

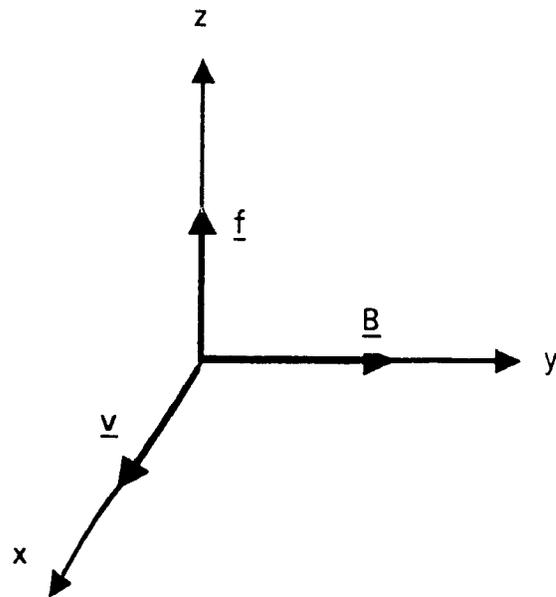


Figure 2: Définition graphique donnant le sens du champ magnétique \underline{B}

1.2.2 Dipôle magnétique et couple de force (1.4)

Le dipôle est la structure magnétique la plus simple qui puisse exister. Effectivement, il n'existe pas de monopôle ou charge magnétique isolée comme c'est pourtant le cas en électricité. Parmi les exemples de dipôles magnétiques, on retrouve les boucles de courant, les solénoïdes de longueur finie et les aimants droits. Ces derniers, lorsque brisés, démontrent clairement qu'on ne peut isoler de monopôle puisque chaque fragment devient lui-même un dipôle. Le dipôle magnétique est caractérisé par un moment dipolaire magnétique $\underline{\mu}$ (il s'agit d'un vecteur à ne pas confondre avec la perméabilité du milieu μ) qui peut être déterminé en plaçant le dipôle dans un champ magnétique \underline{B} et en mesurant le couple de force qui s'exerce sur lui. Le cas le plus simple demeure celui d'une boucle plane de courant placée dans un champ magnétique, tel que le représente la Figure 3, et qui subit un couple de force directement proportionnel à l'intensité du courant qui la traverse, à la grandeur de la surface intérieure "S" et à l'intensité de \underline{B} , c'est-à-dire.

$$\underline{C} = i S \underline{B} \sin \theta \quad (\text{N m}) \quad (1.10)$$

$$\text{où } \underline{\mu} = i S \quad (\text{A m}) \quad (1.11)$$

Des deux équations précédentes découle finalement la relation suivante:

$$\underline{C} = \underline{\mu} \underline{B} \quad (1.12)$$

Nous voyons que l'action d'un champ magnétique constant \underline{B} sur un dipôle est d'orienter celui-ci de façon à ce que son moment magnétique $\underline{\mu}$ soit parallèle au champ magnétique, i.e. lorsque $\theta = 90^\circ$, le couple est maximum et lorsque $\theta = 0^\circ$ ou 180° , le couple est nul. Une expérience classique pour visualiser cet état de fait est de saupoudrer de la limaille de fer sur une feuille "P" placée perpendiculaire à un fil dans lequel circule un courant "i". On remarque alors, à la Figure 4, que chaque petit grain est un dipôle magnétique et qu'il s'oriente dans le champ magnétique de façon à ce que son axe soit parallèle à la direction des lignes de champ magnétique au point considéré.

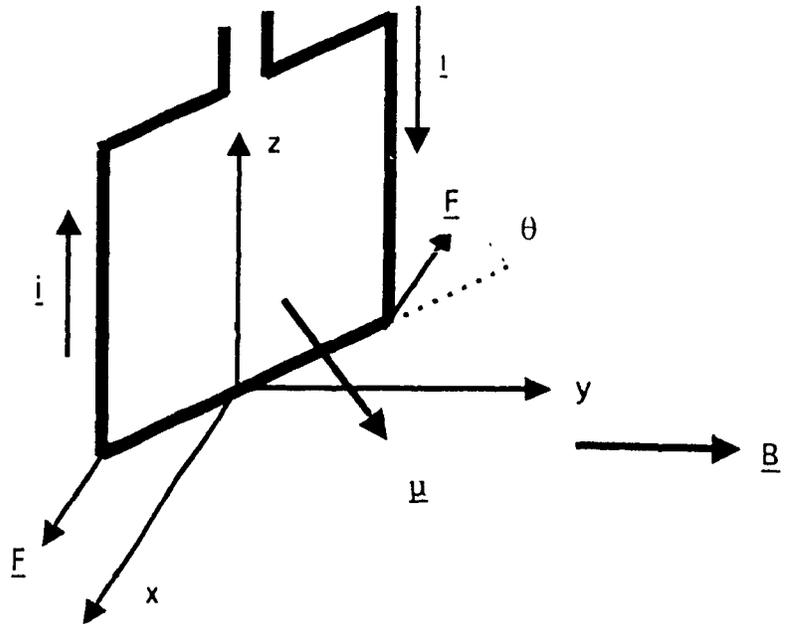


Figure 3: Rotation, due aux forces \underline{F} à angle θ , d'un cadre de surface "S" place dans un champ magnétique \underline{B} et dans lequel circule un courant "i"

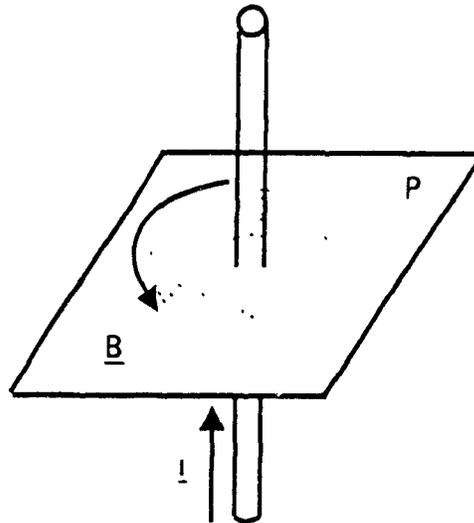


Figure 4: Lignes (limaille de fer) du champ magnétique \underline{B} dans un plan "P" perpendiculaire à un fil dans lequel circule un courant "i"

1.3 Magnétisme atomique (1,4,5,6)

1.3.1 Mécanique classique

Les propriétés magnétiques de la matière originent des mouvements des électrons au niveau atomique. En effet, le moment dipolaire magnétique total d'un atome provient du mouvement de rotation orbitale et de spin (rotation sur lui-même) de chacun des électrons. Le premier type de mouvement, de rotation orbitale, est facilement expliqué par la mécanique classique; le résultat du développement mathématique étant par la suite tout à fait valable en mécanique quantique. Ainsi, un électron de charge "-e" en orbite sur un cercle de rayon "R" autour d'un noyau d'atome engendre un moment magnétique orbital $\underline{\mu}_l$ (équation 1.11) égal à:

$$\underline{\mu}_l = i \pi R^2 \quad (1.13)$$

Sachant par ailleurs que le courant "i" correspond par définition au produit de la charge "-e" de l'électron par la fréquence de rotation et que cette même fréquence est égale au quotient de la vitesse "v" par la circonférence "2πR" de l'orbite, on peut alors transformer l'équation 1.13.

$$\underline{\mu}_l = -e \underline{v} R / 2 \quad (1.14)$$

Or, un électron de masse "m" en rotation sur une orbite circulaire autour d'un noyau (modèle atomique de Bohr), tel qu'illustré à la Figure 5, possède un moment orbital \underline{l} défini classiquement comme suit:

$$\underline{l} = m \underline{v} R \quad (\text{J s}) \quad (1.15)$$

Si on remplace maintenant dans l'équation 1.14 la valeur du produit $\underline{v} R$ de l'équation 1.15, le moment magnétique $\underline{\mu}_l$ "classique" est finalement donné par la formule:

$$\underline{\mu}_l = -e \underline{l} / (2m) \quad (\text{J T}^{-1} \text{ ou A m}^2) \quad (1.16)$$

On constate donc que le rapport du moment magnétique sur le moment angulaire est une constante et que les deux moments sont de sens opposés.

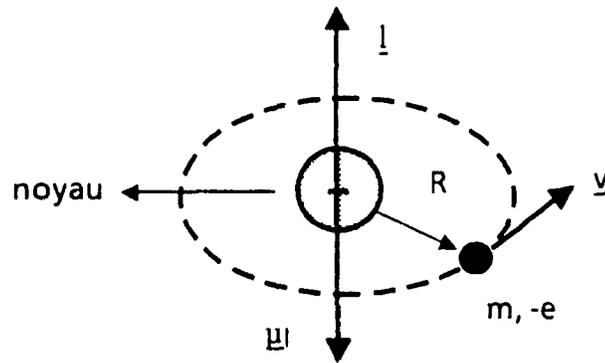


Figure 5: Mouvement orbital d'un électron de moment angulaire \underline{l} ($= m v R$), qui produit un moment magnétique $\underline{\mu}_l$.

Comme nous le disions précédemment, l'électron possède de plus un mouvement de rotation sur lui-même (Figure 6) qui crée un autre moment dipolaire magnétique s'ajoutant à celui provenant de son mouvement orbital. Cependant, il n'existe aucune explication classique à savoir pourquoi le moment magnétique de "spin" $\underline{\mu}_s$ est égal à 2 fois celui dû au mouvement orbital, c'est-à-dire:

$$\underline{\mu}_s = -e \underline{s} / m \quad (1.17)$$

où \underline{s} = moment angulaire axial de l'électron

Nous devons conséquemment aborder le cas du point de vue de la mécanique quantique, ce que nous ferons à la section suivante

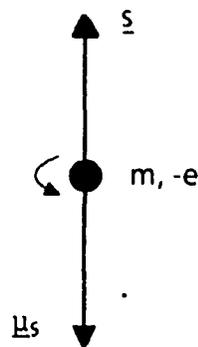


Figure 6: Mouvement de spin d'un électron de moment angulaire \underline{s} qui produit un moment magnétique $\underline{\mu}_s$

1.3.2 Mécanique quantique

Les comportements de l'électron, comme nous le mentionnions précédemment, ne peuvent être simplement et complètement expliqués à l'aide de la mécanique classique. Par contre, ceux-ci obéissent aux lois de la mécanique dite "quantique" qui ont été dérivées de la célèbre fonction d'onde ψ de Schrodinger. En effet, cette théorie permet de déterminer la façon dont les électrons se regroupent autour d'un noyau pour former un atome, l'énergie associée à chacun de ces électrons, de même que leurs transitions énergétiques possibles. C'est ainsi dire qu'elle permet de prédire la probabilité de retrouver un électron possédant une certaine énergie en un point particulier de l'espace, i.e. la densité de probabilité relative dite "orbitale", et ce à l'aide de quatre nombres quantiques (7).

Tableau I: Les nombres quantiques qui décrivent les fonctions d'onde.

Nombre quantique	Valeurs permises	Fonction
Principal, n	1,2,3,	Représente l'énergie et la dimension de l'orbitale
Orbital, l	($n-1$), ($n-2$), ..., 0	Représente la forme de l'orbitale et le moment angulaire électronique
Magnétique, m_l	± 1 , $\pm (l-1)$, ..., 0	Représente la direction de l'orbitale et le comportement des électrons dans un champ magnétique
Spin, s	+ 1/2	Représente le moment angulaire axial de l'électron

On remarque dans le tableau I, d'une part, que la valeur + 1/2 du nombre quantique de spin "s" permet d'expliquer le résultat de l'équation 1.17. D'autre part, l'orientation du moment angulaire axial peut aussi être représentée par $m_s = \pm 1/2$, comme nous le verrons un peu plus loin.

On résume généralement (8) les postulats de la mécanique quantique de la façon suivante:

- Les énergies des systèmes (atomes, molécules) qui existent seulement qu'à des niveaux bien définis sont dites quantifiées. Un changement de niveau d'énergie des systèmes de ce genre implique nécessairement l'absorption ou l'émission d'un quantum d'énergie.
- Lorsque des atomes ou des molécules absorbent ou émettent de la lumière en passant d'un état énergétique à un autre, e.g. dans les spectres atomiques, la longueur d'onde λ (m) de la lumière impliquée est reliée à la variation d'énergie $|\Delta E|$ par l'équation suivante:

$$|\Delta E| = h c / \lambda \quad (\text{J}) \quad (1.18)$$

où $h = 6.62618 \times 10^{-34} \text{ J s}$ (constante de Planck)
 $c = 2.997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (vitesse de la lumière)

- Chaque électron d'un système est généralement caractérisé par une série de quatre nombres quantiques et la combinaison des nombres quantiques de tous les électrons d'un atome est utilisée pour décrire l'état quantique (ou le niveau d'énergie) de cet atome. Deux électrons de n'importe quel atome ne peuvent posséder la même combinaison de quatre nombres quantiques (Principe d'exclusion de Pauli), ce qui implique qu'à l'intérieur d'une même orbitale, il ne peut y avoir que deux électrons possédant des spins opposés.

La mécanique quantique nous indique en outre que le moment dipolaire magnétique total d'un atome garde la même forme simple, soit:

$$\underline{\mu} = -g e / (2 m) \underline{J} \quad (\text{J T}^{-1}) \quad (1.19)$$

où g , appelé facteur de Landé, prend une valeur particulière pour chaque atome, valeur qui se situe généralement entre 1 pour un moment angulaire orbital pur et 2 pour un moment angulaire de spin pur. Par ailleurs, le moment angulaire total \underline{J} provient de la sommation de tous les moments dus aux mouvements orbitaux et de spins des électrons selon.

$$\underline{J} = \underline{L} + \underline{S} = \sum \underline{j}_i \quad (1.20)$$

$$\text{où } \underline{L} = \sum \underline{l}_i \quad (1.21)$$

$$\underline{S} = \sum \underline{s}_i \quad (1.22)$$

$$\underline{j}_i = \underline{l}_i + \underline{s}_i \quad (1.23)$$

\underline{J} peut prendre toutes les valeurs \underline{M}_J , entières ou demi-entières (selon que $L + S$ est entier ou demi-entier) comprises entre $L + S$ (couche plus qu'à moitié pleine) et $|L - S|$ (couche moins qu'à moitié pleine): c'est la série quantifiée dite de "Clebsch-Gordan" qui tient compte de l'effet d'interaction entre les moments magnétiques. Toutefois, avant de donner les relations mathématiques pour les trois vecteurs \underline{J} , \underline{L} et \underline{S} , il nous faut comprendre le comportement du moment angulaire en mécanique quantique. Une façon simple de le faire consiste à utiliser la définition du moment magnétique en terme d'énergie, i.e. $\underline{\mu} \cdot \underline{B}$ (équation 1.12). En effet, un dipôle atomique placé dans un champ magnétique interagit avec celui-ci proportionnellement à la valeur de sa composante dans la direction du champ (axe des z comme référence) et son gain en énergie s'écrit:

$$E_{\text{mag}} = - \underline{\mu}_z B \quad (1.24)$$

Or, en mécanique quantique, la composante selon l'axe des z du moment angulaire \underline{J}_z pour un système donné n'adopte toujours que certaines valeurs $\underline{M}_J \hbar$ bien définies: $\pm \underline{J} \hbar, \pm (\underline{J}-1)\hbar, \pm (\underline{J}-2)\hbar, \dots, 0$

$$\text{où } \underline{M}_J = \sum \underline{m}_{j_i} \quad (1.25)$$

$$\hbar = h / (2\pi) \quad (1.26)$$

Cette interaction est dite "quantifiée" car le nombre de directions particulières que peut avoir l'axe du moment angulaire est limité, contrairement au nombre infini qui devrait être possible selon la mécanique classique. Par conséquent, pour un moment angulaire orbital pur ($g = 1$), l'équation 1.16 obtenue de la mécanique classique s'exprime maintenant en mécanique quantique par:

$$\underline{\mu}_J = -e\hbar \underline{M}_J / (2m) \quad (JT^{-1}) \quad (1.27)$$

Le terme constant $\mu_b = e\hbar / (2m)$ est appelé "magnéton de Bohr". Il s'agit de la plus petite unité de moment magnétique orbital de l'électron. Il en va de même pour la plus petite unité de moment magnétique de spin qui est $2\mu_b$. Donc, dans le vide et en l'absence de champ externe, les directions particulières de l'axe du moment angulaire total correspondent toutes à une même énergie mais lorsque le champ \underline{B} est appliqué, les électrons gagnent une énergie supplémentaire telle que décrite par l'équation 1.24. C'est ce qu'on associe à l'effet de Zeeman (ou levée de dégénérescence en spectroscopie e.s.r "electron spin resonance"). Par exemple, pour un électron d'une orbitale p ($l = 1$ et $m_l = \pm 1, 0$), trois signaux sont observés en présence du champ plutôt qu'un seul en son absence. L'électron avec $m_l = +1$ gagne une énergie $\mu_b B$, celui avec $m_l = 0$ n'est pas affecté tandis que pour celui avec $m_l = -1$, une énergie de valeur $-\mu_b B$ est perdue. En fait, comme nous le verrons à la section 1.4.1, l'introduction du champ magnétique provoque un changement de fréquence angulaire de l'électron sur sa trajectoire orbitale. Ce changement de fréquence se traduit essentiellement par un mouvement de précession "de Larmor" du moment angulaire de l'électron. On visualise à la Figure 7 ce phénomène gyroscopique: l'axe du moment total \underline{J} n'est pas redressé par le couple exercé par le champ mais une précession s'établit.

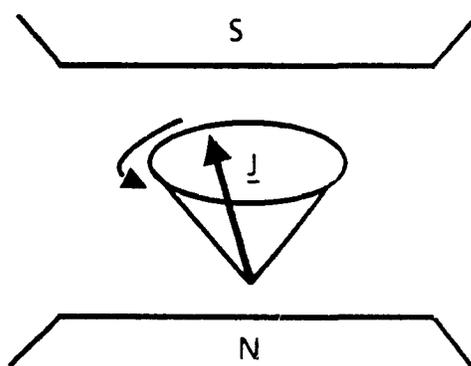


Figure 7: La précession de Larmor d'un moment magnétique total \underline{J}

La fréquence de précession est donnée par:

$$\omega = \frac{\text{moment magnétique } B_z}{\text{moment angulaire}} \quad (\text{rad s}^{-1}) \quad (1.28)$$

et
$$\omega = \mu B_z / (J 2\pi) \quad (\text{Hz}) \quad (1.29)$$

A partir de l'équation 1.19, on obtient:

$$\omega = \pm g e B_z / (4\pi m) \quad (\text{Hz}) \quad (1.30)$$

De plus, le nombre quantique J du moment angulaire total peut servir à calculer la grandeur du vecteur moment angulaire total de la façon suivante:

$$\underline{J} = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad (1.31)$$

d'où
$$\underline{\mu} = -g e / (2m) \sqrt{J(J+1)} \hbar = -g \mu_b \sqrt{J(J+1)} \quad (1.32)$$

Selon la mécanique quantique, le vecteur $\underline{\mu}$ ne peut être orienté que de façon à ce que ses composantes selon l'axe de référence z soient entières ou demi-entières. Sachant que $\sqrt{J(J+1)}$ ne peut être entier ou demi-entier, l'orientation du moment magnétique total de l'atome ne concordera jamais avec l'axe de référence. Par ailleurs, les valeurs des moments orbital total \underline{L} et de spin total \underline{S} , aussi nécessaires au calcul de \underline{J} (équation 1.19), sont données par:

$$\underline{S} = \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad (1.33)$$

$$\underline{L} = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad (1.34)$$

Si $L=0$, on a $\underline{J} = \underline{S}$, et le moment magnétique total de l'atome a pour expression:

$$\underline{\mu} = -2\mu_b \sqrt{S(S+1)} \quad (1.35)$$

De même, si $S=0$ ($\underline{J} = \underline{L}$), le moment magnétique total de l'atome est donné par:

$$\underline{\mu} = -\mu_b \sqrt{L(L+1)} \quad (1.36)$$

Si L et S sont tous deux différents de zéro, le moment magnétique total est:

$$\underline{\mu} = -(\mu_b \sqrt{L(L+1)} \cos \theta + 2\mu_b \sqrt{S(S+1)} \cos \phi) \quad (1.37)$$

les angles θ et ϕ étant définis à la Figure 8.

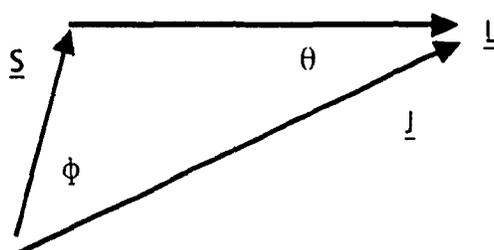


Figure 8: Le moment magnétique total \underline{J} est donné par la somme vectorielle du moment orbital \underline{L} et du moment de spin \underline{S} .

1.4 Types de magnétisme

1.4.1 Diamagnétisme et paramagnétisme (1.4.9)

Selon la magnétochimie ou l'étude particulière des interrelations entre un champ magnétique et les structures atomiques et moléculaires (2), toute matière possède intrinsèquement des propriétés magnétiques. Le magnétisme que nous connaissons grâce à notre expérience quotidienne est une partie importante mais particulière du ferromagnétisme que nous étudierons à la section suivante. Dans cette section-ci, nous considérons deux manifestations beaucoup plus faibles du magnétisme, le diamagnétisme et le paramagnétisme.

D'une part, les propriétés dia- ou paramagnétiques d'une substance peuvent être mises en évidence en l'insérant dans un champ magnétique. En effet, on constate alors que le champ résultant est respectivement soit légèrement plus faible, soit légèrement plus élevé que le champ original. D'autre part, lorsqu'insérées dans un champ magnétique non uniforme (pôle plat vs pôle pointu), ces substances subissent différents déplacements. Si le spécimen est diamagnétique, e.g. le bismuth, il est légèrement attiré vers le pôle plat où \underline{B} est décroissant; s'il est paramagnétique, e.g. l'aluminium, il est légèrement attiré vers le pôle pointu où \underline{B} est croissant.

Le diamagnétisme, lequel est présent dans toutes les substances, est caractéristique des atomes ayant un moment dipolaire magnétique résultant nul. En effet, ceux-ci possèdent généralement un nombre pair d'électrons pour lesquels le spin total est nul. De plus, le moment magnétique orbital

total de l'atome est nul puisque les orbites des électrons gravitant autour du noyau sont orientées de façon aléatoire. La Figure 9 illustre les deux orbites opposées possibles autour d'un même noyau (orbitale pleine) et situées dans un champ \underline{B} dont l'orientation est perpendiculaire au plan de la page.

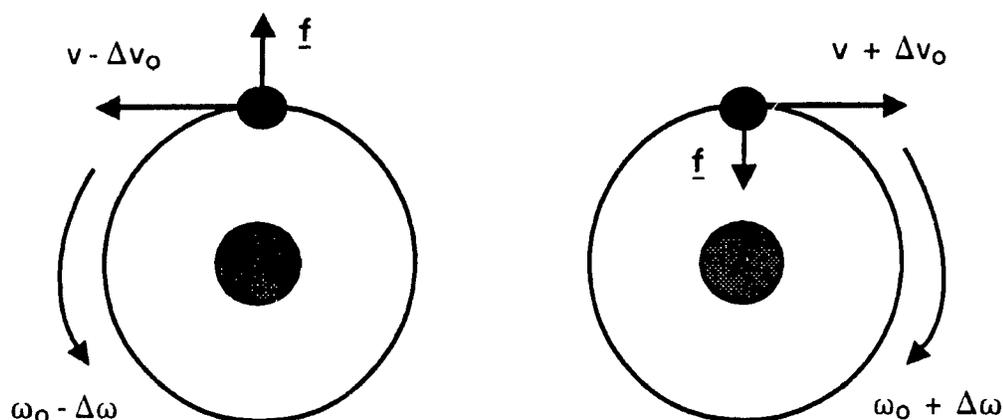


Figure 9: Effet diamagnétique sur deux orbites électroniques circulaires.

Initialement, lorsque le champ magnétique extérieur \underline{B} n'est pas appliqué, les moments magnétiques $\underline{\mu}_l$ des deux mouvements orbitaux s'annulent puisqu'ils sont égaux et de sens inverse (voir la Figure 5 pour l'orientation du vecteur $\underline{\mu}_l$ selon le sens du mouvement orbital). En effet, la direction du moment pénètre dans le plan de la page pour l'électron de gauche alors que pour l'électron de droite, elle en sort. Lorsque le champ est appliqué, une force \underline{f} additionnelle à la force centripète électrostatique initiale s'exerce sur l'électron. Son orientation est inversée par rapport à la définition graphique de la Figure 1 puisque la charge en question est maintenant négative. Étant donné que le rayon de l'orbite est constant, il s'ensuit que la vitesse angulaire v_0 et la fréquence ω_0 sont affectées par des variations Δv et $\Delta\omega$ pour s'adapter à la nouvelle force centripète. Conséquemment, le moment dipolaire de l'orbite de droite devient $\underline{\mu} + \Delta\underline{\mu}$ en sens inverse de \underline{B} tandis que le moment dipolaire de l'orbite de gauche devient $\underline{\mu} - \Delta\underline{\mu}$ dans le sens de \underline{B} . Le moment dipolaire magnétique total de ces deux orbites n'est donc plus nul mais égal à $2 \Delta\underline{\mu}$ et de sens inverse à \underline{B} pour le diminuer (effet diamagnétique!).

Le paramagnétisme est un phénomène caractéristique des atomes ayant un moment angulaire total résultant non nul. Ainsi, sous l'action d'un champ magnétique \underline{B} , leurs moments magnétiques permanents se comportent comme des dipôles magnétiques (section 1.2.2) et s'orientent dans le même sens que le champ. Si on place une substance paramagnétique qui contient N atomes possédant un moment $\underline{\mu}$, celle-ci devient un grand dipôle magnétique de moment $N\underline{\mu}$ qui produit un champ magnétique secondaire s'ajoutant au premier pour l'augmenter. En général, l'effet para- est plus important que l'effet diamagnétique tout en demeurant fonction de la grandeur du champ. Le paramagnétisme est considérablement affecté par le degré d'agitation thermique (section 1.5.2) contrairement au diamagnétisme où la grandeur du moment dipolaire magnétique induit dans un atome est indépendante de l'orientation des orbitales électroniques.

1.4.2 Ferromagnétisme et ferrimagnétisme (1,10,12)

Le ferromagnétisme et le ferrimagnétisme sont des phénomènes magnétiques spontanés, i.e. survenant même en l'absence de champ, dus à l'alignement des moments (principalement de spin) magnétiques atomiques. Ces phénomènes n'apparaissent cependant que lorsque les deux conditions suivantes (11) sont satisfaites au niveau de l'atome.

- Un spin n'est pas compensé dans une orbitale interne à moitié vide
- Les ions des atomes ferro(i)magnétiques forment entre eux une maille cristalline dont le rapport de la distance inter-atomique sur le rayon orbital est supérieur à 3.

Ainsi, il y a une très forte interaction positive (les moments pointent dans la même direction) dite de "couplage d'échange" des dipôles magnétiques qui facilite grandement l'aimantation des substances ferro(i)magnétiques. Cette interaction d'échange, de nature électrostatique, peut être expliquée par la présence d'un champ moléculaire ou champ de Weiss qui simule en quelque sorte l'effet d'un véritable champ magnétique externe dont l'intensité peut être aussi élevée que 10^7 gauss (10^3 teslas) et approximativement 10^4 fois plus grande que le champ moyen d'un aimant droit. Chaque spin voit ainsi l'aimantation moyenne de tous les autres spins voisins. Cependant, lorsqu'on chauffe ces matériaux, l'agitation thermique tend à annuler les effets du couplage d'échange, et ce jusqu'à la température

de Curie. Au-dessus de cette température, ils deviennent tout simplement paramagnétiques et obéissent à la Loi de Curie-Weiss (section 1.5.2).

Le ferromagnétisme est surtout caractéristique des trois métaux et certains de leur alliages suivants. le fer (Fe), le cobalt (Co) et le Nickel (Ni). Certains alliages de manganèse (Mn) et de cuivre (Cu) ou d'aluminium (Al), dits "alliages de Heusler", ainsi que quelques éléments du groupe des terres rares tels l'erbium (Eb), le gadolinium (Gd) et le dysprosium (Dy) sont aussi ferromagnétiques. Lorsqu'on place ces substances dans un champ magnétique extérieur, le champ résultant devient beaucoup plus intense. De plus, lorsqu'on enlève le champ extérieur, ces substances conservent une aimantation résiduelle qui en font des aimants permanents. L'oxyde de chrome (CrO_2), bien que possédant des propriétés magnétiques beaucoup moins intenses, est aussi classifié comme ferromagnétique.

Le ferrimagnétisme est défini par l'interaction négative de moments qui s'opposent sans s'annuler tous complètement; il s'agit d'un cas particulier d'antiferromagnétisme, comme le montre la Figure 10. La plupart des ferrites, dont la formule générale s'écrit $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ où M représente un ion métallique bivalent (Fe^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Mg^{+2}), sont des substances ferrimagnétiques. La magnétite (Fe_3O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) est un excellent exemple d'une substance typiquement ferrimagnétique. Cet oxyde possède une structure cristalline de type spinel inverse qui consiste en une maille élémentaire cubique à face centrée d'ions O^{2-} (rayon ionique $r_1 = 1.32\text{\AA}$) où tous les ions Fe^{+2} ($r_1 = 0.74\text{\AA}$) sont situés dans des trous octaédriques et les ions Fe^{+3} ($r_1 = 0.64\text{\AA}$) distribués également entre des trous octaédriques et des trous tétraédriques. L'interaction entre les ions devient positive si les trous adjacents sont identiques, et inversement (Néel, 1949). Ainsi, les ions Fe^{+2} ($\mu_s = 4\mu_B$) interagissent soit positivement entre eux et avec les ions Fe^{+3} ($\mu_s = 5\mu_B$) qui sont dans des trous octaédriques ou négativement avec les ions Fe^{+3} dans des trous tétraédriques. Donc, pour chaque unité Fe_3O_4 , on a comme résultat $\mu_s = 4 + 5 - 5 = 4\mu_B$

Les grains des substances ferro(i)magnétiques sont constitués de petites régions (10^{-8} cm^3) appelées "domaines" dans lesquelles tous les dipôles magnétiques sont orientés dans la même direction, i.e. selon un axe cristallographique préférentiel, suite aux couplages d'échange. Même si chaque domaine comporte une aimantation spontanée, le moment

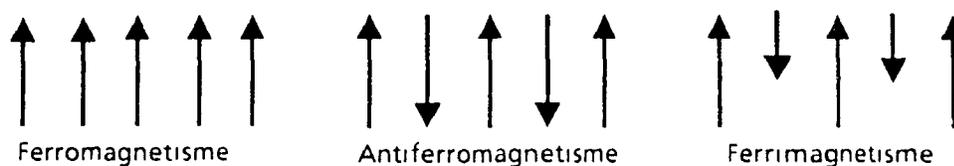


Figure 10: Couplages d'échange entre les moments magnétiques atomiques.

magnétique du spécimen dans son ensemble est nul puisque l'orientation des dipôles diffère d'un domaine à l'autre. Cependant, lorsqu'on place une substance ferro(i)magnétique dans un champ magnétique extérieur \underline{B} , on assiste à un alignement général des domaines suivant la direction de ce champ, un accroissement de leur grandeur, de même que leur rotation

L'existence des domaines magnétiques origine de la tendance naturelle de tout système à atteindre un état d'équilibre dont l'énergie totale est minimale. En ce qui concerne les grains des substances ferro(i)magnétiques, il s'agit d'un équilibre entre les trois principales formes d'énergies suivantes: d'échange, magnétique et anisotropique. Le couplage d'échange tend à favoriser une configuration saturée du grain telle que représentée à la Figure 11-a. Une importante énergie magnétique est associée à une telle configuration en raison du flux externe des lignes de champ. Il devient avantageux d'introduire à l'intérieur du grain une énergie supplémentaire pour la formation de parois de "Bloch" séparant les différents domaines et qui permettront un flux fermé des lignes de champ (Fig 11-e). Cette énergie est dite "anisotropique" puisque l'orientation des spins à l'intérieur de ces parois n'est pas favorablement dirigée par rapport à l'axe préférentiel d'aimantation de la substance. Le changement d'orientation des spins s'effectue donc graduellement d'un plan cristallographique à l'autre sous l'effet du couplage d'échange sans toutefois épaissir la paroi à l'infini en raison de cette énergie anisotropique. Par contre, si les grains sont trop petits pour comprendre des parois de Bloch, nous serons en présence de particules à domaine unique largement utilisées pour emmagasiner l'information

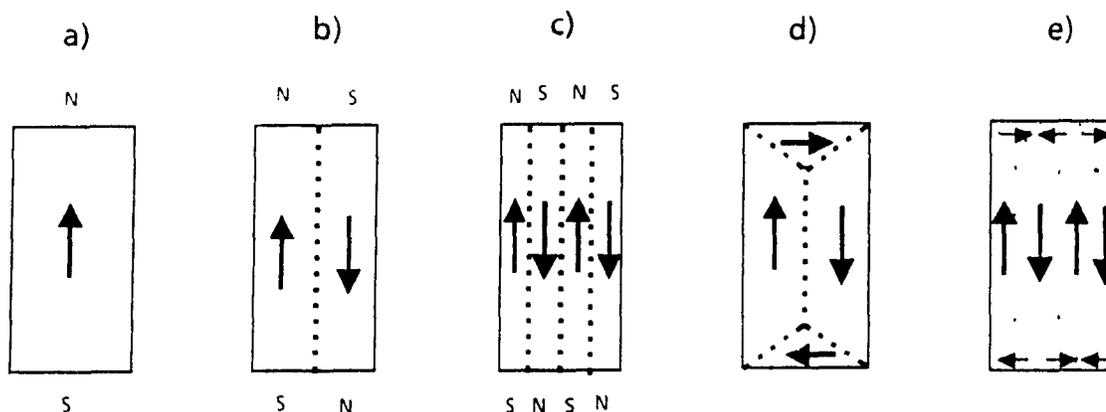


Figure 11: Origine des domaines magnétiques.

1.5 Propriétés magnétiques

1.5.1 Aimantation et excitation magnétiques (1.13)

L'aimantation \underline{M} d'un échantillon est définie comme le moment magnétique induit par unité de volume:

$$\underline{M} = \underline{\mu}_I / V \quad (\text{A m}^{-1}) \quad (1.38)$$

Par ailleurs, le champ magnétique induit dans le spécimen est directement proportionnel à son aimantation, soit:

$$\underline{B}_I = \mu_0 \underline{M} \quad (\text{Wb m}^{-2}) \quad (1.39)$$

L'intensité d'un champ magnétique uniforme dans le vide à l'intérieur d'un solénoïde ou d'un anneau de Rowland s'exprime de la façon suivante:

$$\underline{B}_0 = \mu_0 N I / L = \mu_0 \underline{H} \quad (\text{Wb m}^{-2}) \quad (1.40)$$

où

- I = courant (A)
- N = nombre de tours
- L = longueur du solénoïde ou
circonférence de l'anneau (m)
- H = excitation magnétique (A-tours m⁻¹)

Les relations précédentes indiquent que l'excitation magnétique est une quantité physique qui repose sur des considérations géométriques mais qui est complètement indépendante du milieu. Celle-ci reflète l'habileté d'un courant électrique à produire une induction magnétique pour un milieu donné. Ainsi, à toute excitation magnétique \underline{H} correspond un champ magnétique \underline{B} susceptible d'induire un champ \underline{B}_i dans un spécimen. Le champ total résultant \underline{B}_T que l'on peut mesurer est la somme du champ original et du champ induit, c'est-à-dire:

$$\underline{B}_T = \underline{B}_o + \underline{B}_i = \mu_o (\underline{H} + \underline{M}) \quad (\text{Wb m}^{-2}) \quad (1.41)$$

Rappelons donc que le champ magnétique résultant sera soit légèrement plus faible (réf. diamagnétisme) ou plus élevé (réf. paramagnétisme) que le champ original, soit beaucoup plus intense (réf. ferro-magnétisme).

1.5.2 Susceptibilité et perméabilité magnétiques (1.4,10)

La susceptibilité magnétique par unité de volume, laquelle caractérise le degré de facilité d'un matériau à s'aimanter, est défini comme étant le rapport numérique entre l'aimantation \underline{M} et l'excitation magnétique \underline{H} :

$$\chi = \underline{M} / \underline{H} \quad (1.42)$$

En outre, il est possible de remplacer l'aimantation \underline{M} de l'équation 1.41 par sa valeur dans l'équation 1.42 pour obtenir:

$$\underline{B} = \mu_o (1 + \chi) \underline{H} \quad (\text{Wb m}^{-2}) \quad (1.43)$$

La perméabilité relative est définie par:

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.44)$$

et lorsqu'on mesure le champ magnétique d'un milieu autre que le vide, on doit utiliser la perméabilité du milieu, tel que:

$$\mu = \mu_o \mu_r \quad (1.45)$$

Conséquemment, l'équation 1.41 devient:

$$\underline{B}_T = \mu \underline{H} \quad (1.46)$$

Ces notions de susceptibilité et de perméabilité magnétiques ne sont habituellement appliquées qu'aux substances dia- et paramagnétiques; $\chi_{(\text{para,dia})} \approx \pm 10^{-6}$. En effet, pour les substances ferro(i)magnétiques, ces propriétés varient énormément avec l'excitation magnétique \underline{H} et les rendent moins utiles. D'une valeur nulle à $\underline{H} = 0$, leur perméabilité augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale (qui peut être de l'ordre de mille fois supérieure à la perméabilité des substances paramagnétiques) à une valeur intermédiaire de \underline{H} pour ensuite décroître plus lentement.

Comme nous l'avons mentionné à la section 1.4.1, un échantillon de substance dia / paramagnétique placé dans un champ magnétique non uniforme est repoussé / attiré vers la région de champ faible / élevé. La force horizontale qui s'exerce sur un petit volume d'échantillon est donnée par l'équation suivante (18):

$$F_x = \chi V \underline{H} (dH/dx) \quad (N) \quad (1.47)$$

Ainsi, si l'excitation magnétique \underline{H} et le gradient $(dH/dx)_{\text{max}}$ sont connus et varient peu à travers l'échantillon, on pourra calculer μ_i . La méthode de Faraday, qui requiert l'utilisation d'une microbalance, repose sur l'équation 1.47. D'une très grande sensibilité, elle permet de mesurer des changements de susceptibilité de l'ordre de 10^{-10} .

Lorsqu'on utilise plutôt la méthode de Gouy, un échantillon sous forme d'un long cylindre est suspendu pour qu'il soit à moitié soumis à une forte excitation magnétique. La force sur le spécimen de tranche connue est :

$$F_x = 0.5 \chi A H^2 \quad (N) \quad (1.48)$$

La susceptibilité magnétique est une propriété qui est dépendante de la température pour les substances paramagnétiques, ferro(i)magnétiques et antiferromagnétiques. La Figure 12 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour ces substances.

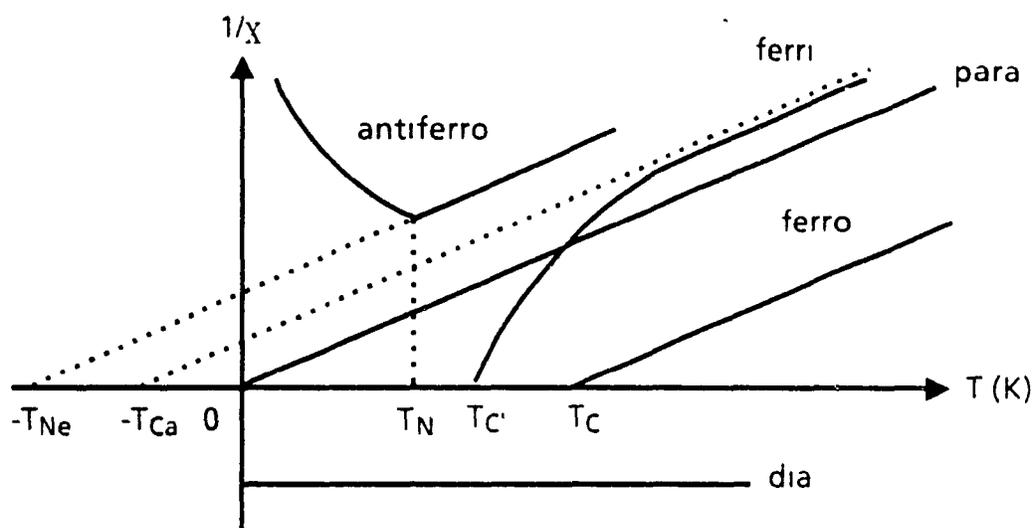


Figure 12: $1/\chi = f(T)$ pour les principales substances magnétiques

Premièrement, le comportement des substances paramagnétiques est expliqué par la Loi de Curie:

$$1/\chi = T/C \quad (1.49)$$

$$\text{où } C = N \mu_B^2 g^2 [J(J+1)] / (3k) \quad (\text{constante de Curie})$$

$$k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (\text{constante de Boltzmann})$$

En augmentant la température, ces substances ont de moins en moins la capacité d'être facilement aimantée à cause de l'agitation thermique.

Quant à lui, le comportement des substances ferromagnétiques est expliqué par la Loi de Curie-Weiss:

$$1/\chi = (T - T_C) / C \quad (1.50)$$

$$\text{où } T_C = \text{Température de Curie.}$$

L'aimantation est spontanée de la température absolue (0 K) jusqu'à la température de Curie où un comportement paramagnétique apparaît

Pour l'antiferromagnétisme, au-dessus de la température de Néel T_N , χ répond à l'équation suivante.

$$1/\chi = (T + T_{Ne})/C \quad (1.51)$$

où T_{Ne} = Température de Néel extrapolée.

A la température de Néel, on assiste à une brisure où χ diminue de plus en plus, i.e. $1/\chi$ augmente à l'infini jusqu'à $-T_{Ne}$, parce que l'agencement des spins est soumis à une forte interaction d'échange négative.

Finalement, à partir de la température de Curie T_C , les substances ferrimagnétiques acquièrent une variation de $1/\chi$ non linéaire pour ensuite s'approcher d'un comportement paramagnétique à haute température. On peut dès lors tracer une asymptote dont l'équation s'écrit comme suit:

$$1/\chi = (T + T_{Ca})/C \quad (1.52)$$

où T_{Ca} = Température de Curie asymptotique.

1.5.3 Courbe d'aimantation et phénomène d'hystérésis (14,15)

Comme nous l'avons précédemment mentionné, les substances ferro(i)magnétiques voient leurs susceptibilités et leurs perméabilités magnétiques varier considérablement avec l'excitation magnétique. Ainsi, l'équation 1.43 n'est pas une droite mais plutôt une courbe telle que celle représentée à la Figure 13. La courbe de "première aimantation" rend compte seulement du comportement d'une substance ferro(i)magnétique non aimantée. En effet, le parcours de retour généré par la diminution de l'excitation magnétique ne se superpose pas au précédent; c'est un phénomène dit "d'hystérésis" caractéristique du ferro(i)magnétisme. D'ailleurs, lorsqu'on diminue le champ excitateur H suite à la première aimantation, on crée dans l'échantillon un champ rémanent B_r non nul.

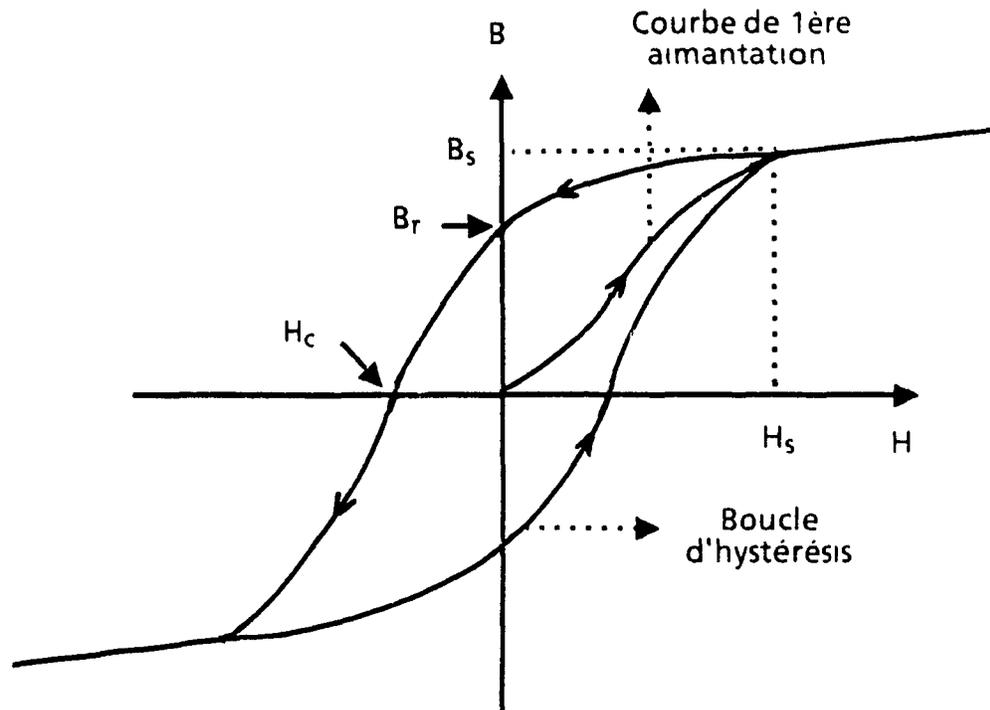


Figure 13: Courbe de première aimantation et boucle d'hystérésis pour une substance ferro(i)magnétique.

Le champ rémanent peut par la suite être ramené à zéro par l'application d'une excitation magnétique inverse et d'intensité H_c appelée "coercitivité". Cette dernière est fonction de la dimension, de la forme et de la présence d'impuretés dans les substances ferro(i)magnétiques. Les particules utilisées pour l'emmagasinage d'information sont habituellement produites sous forme de bâtonnets variant de 0.2 à 0.5 μm en longueur car leur coercitivité est optimale. Lorsque les cristaux sont environ 1000 fois plus petits, i.e. de dimension $\sim 200-500 \text{ \AA}$, leurs moments magnétiques s'orientent de façon aléatoire en raison de l'agitation thermique; la coercitivité devient ainsi très faible voire nulle. Par contre, lorsqu'ils sont environ 1000 fois plus gros, i.e. de dimension $\sim 0.2-0.5 \text{ mm}$, les domaines deviennent multiples et la coercitivité résultante est 2 à 3 fois plus petite que les bâtonnets de 0.5 μm . Les pigments commerciaux les plus utilisés sont caractérisés par les coercitivités décroissantes suivantes: fer (800-2200 Oe) > oxydes de fer dopés au cobalt

(450-800 Oe) > CrO₂ (450-650 Oe) > γ -Fe₂O₃ (280-420 Oe) > Fe₃O₄ (120-450 Oe) (15)

La boucle d'hystérésis que nous avons représenté à la Figure 13 tient compte du fait qu'une valeur H_s est suffisante pour aligner complètement tous les moments magnétiques et ainsi "saturer" l'échantillon à une induction magnétique B_s . Toute augmentation subséquente du champ excitateur (B_0) n'a d'effet que de faire accroître le champ magnétique B d'une valeur correspondante sans toutefois aimanter (champ induit B_i) davantage l'échantillon puisque le champ à saturation a déjà été atteint. Sachant les valeurs de H_s et de B_s , on peut donc aisément calculer l'aimantation à saturation M_s à l'aide de l'équation 1.41. Il existe également un phénomène lié aux mouvements irréguliers des parois des domaines et qui résulte en une discontinuité très fine de la courbe appelée "effet Barkhausen" (6)

La Figure 13 nous renseigne par ailleurs sur d'autres paramètres très importants relatifs à l'étude des propriétés magnétiques d'un matériau. L'aire délimitée par la boucle d'hystérésis est proportionnelle à l'énergie calorifique dissipée lors du déplacement des parois des domaines. Ainsi, le produit entre B et H possède des unités d'énergie et atteint une valeur maximum à l'apex de la boucle d'hysteresis. Ce produit énergétique est optimisé lorsque la boucle tend à avoir une forme carrée, i.e. lorsque le rapport B_s/B_r tend vers 1; le matériau étant ainsi apte à conserver davantage son aimantation remanente face à un champ susceptible de le désaimanter. En ce qui concerne les particules à domaine unique, le rapport B_s/B_r peut servir à évaluer leur degré d'alignement sur un ruban magnétique en comparant avec la valeur théorique de 0.5 calculée pour des orientations aléatoires (15). La dérivée d'une boucle d'hystérésis, i.e. dB/dH , en fonction de l'excitation magnétique est une distribution gaussienne en coercitivités. Il est avantageux que cette distribution soit la moins étendue possible pour l'enregistrement magnétique d'information. En effet, les particules situées à l'extrémité où H est faible, i.e. inférieur à $H/2$, sont plus facilement susceptibles de voir l'orientation de leur aimantation être inversée par des particules adjacentes ou tout simplement par l'énergie thermique. Les particules situées à l'extrémité où H est élevée, i.e. au-delà de $3H/2$, sont plus difficilement aimantées lors de l'enregistrement ou désaimantées par la suite. Ainsi, le

rapport entre la largeur de la distribution à mi-hauteur de la courbe gaussienne et la valeur de la coercivité définit la "distribution de champs d'inversion"

Comme nous l'avons expliqué précédemment, le champ induit dans un échantillon est calculé à partir de son moment magnétique par unité de volume, i.e. son aimantation. L'équation 1.42 nous indique que ce dernier peut être obtenu de la mesure de sa susceptibilité magnétique. Cependant, l'utilisation d'un appareil de type VSM (Vibrating Sample Magnetometer), que nous décrirons plus tard, permet d'obtenir directement l'aimantation spécifique " σ " de l'échantillon, i.e. son moment magnétique par unité de masse exprimé en e.m.u./g ou $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ (voir Appendice 1 pour unités)

Finalement, lorsqu'on veut désaimanter un spécimen aimanté, on le place dans un champ magnétique oscillant dont l'intensité décroît constamment vers une valeur nulle, i.e. une courbe sinusoidale dont l'amplitude diminue constamment après chaque période. Ainsi, l'aimantation rémanente disparaît après un grand nombre de cycles.

1.6 Enregistrement magnétique

L'enregistrement magnétique est sans contredit un des modes d'emmagasinement d'information les plus utilisés de nos jours. D'une part, les signaux (électriques) audio et vidéo se retrouvent habituellement sur un ruban magnétique enroulé dans des cassettes. D'autre part, pour les applications qui font appel à la technologie informatique, l'information est ordinairement accessible via des disques (durs) ou des disquettes (flexibles) magnétiques.

L'idée d'emmagasiner de l'information électrique au moyen de particules magnétiques fut introduite il y a plus d'un siècle déjà par Oberlin Smith. En effet, c'est lui qui publia le premier un article à ce sujet en 1888 dans "The Electrical World" (16). Selon Smith, il était possible de conserver les ondes sonores de la voix sur un fil de fer. Pour ce faire, il s'agissait tout simplement de faire subir au fil l'action d'un champ magnétique à l'aide d'une bobine reliée à un microphone pour ensuite écouter le signal enregistré avec un cornet de téléphone. Au cours des quelques années qui suivirent, l'inventeur danois Valdemar Poulsen mit en pratique les principes de cette idée pour produire son propre "télégraphone" (appareil qui fit grande impression à l'exposition internationale de Paris de 1900). Cependant, même si un enregistrement de près de 30 minutes pouvait être emmagasiné sur 210 pieds de fil d'acier, i.e. une vitesse d'environ 84 pouces/min, la qualité de reproduction du télégraphone était inférieure au phonographe de l'époque. Ainsi, il fallut attendre jusqu'en 1927 où J.A. O'Neill obtint un brevet américain pour son procédé de production de papier comportant un couchage de particules pour l'enregistrement magnétique d'information. Un an plus tard, Fritz Pfleumer obtint pour sa part un brevet allemand pour un procédé similaire. C'est à partir de ce dernier que la compagnie BASF produisit ses premiers rubans de plastique magnétiques utilisés par l'appareil "Magnétophon" à la foire de la radio de Berlin en 1936. Lorsque les allemands perdirent la seconde guerre mondiale, les américains (Ampex Corporation) mirent la main sur cette technologie pour la copier. À partir de 1948-49, les enregistreuses (analogiques) devinrent disponibles aux studios d'enregistrement (sonore) alors que l'enregistrement de données (digitales) scientifiques sur ruban ne débuta qu'avec l'avènement des premiers ordinateurs au début des années 50. Durant les années 60 et 70, et ce surtout grâce à l'invention du transistor par l'industrie aérospatiale, on assista au phénomène de miniaturisation des ordinateurs, de même qu'à la disparition des modes d'enregistrement mécaniques tels que les cartes perforées. Finalement, les années 80 firent place au micro-ordinateur personnel qui est devenu essentiel en "bureautique" et qui bouleverse déjà notre mode de vie individuel.

Suite à ce bref survol historique, nous allons discuter des principes de base reliés à l'enregistrement magnétique d'information sur un ruban de cassette.

Premièrement, il faut distinguer les trois fonctions d'opération suivantes (17) effacer, enregistrer et reproduire. Habituellement, pour obtenir un enregistrement précis, il faut tout d'abord effacer ou amener le magnétisme à un état uniforme. En effet, pour l'enregistrement "dc bias", le ruban est saturé dans la direction inverse au déplacement tandis que pour l'enregistrement "ac bias", le ruban est tout simplement désaimanté. Par contre, pour l'enregistrement digital à saturation, il n'est pas nécessaire d'effacer au préalable. En pratique, un signal électrique est envoyé à une tête enregistreuse pour être converti en un champ magnétique correspondant. La Figure 14 (18) représente une telle tête en contact avec un ruban magnétique lors d'un enregistrement.

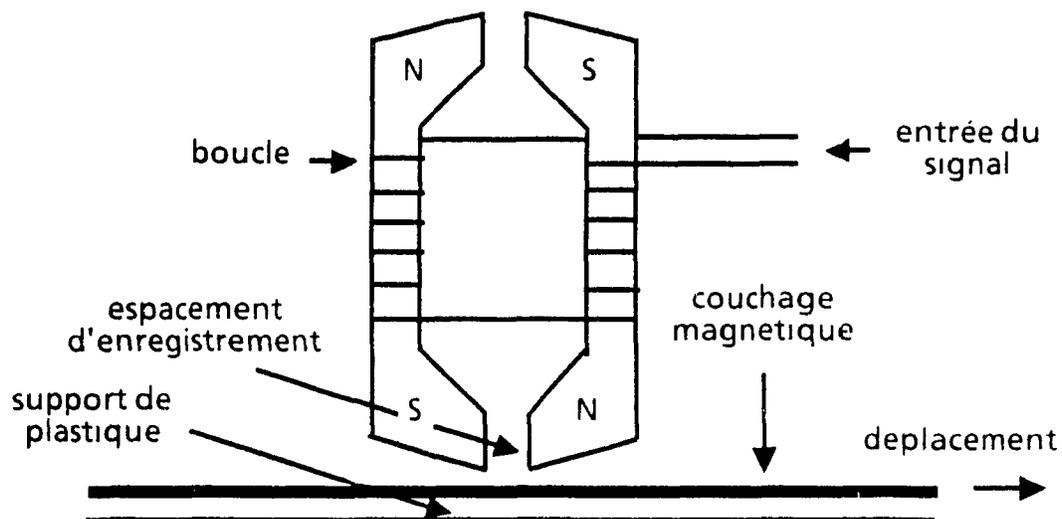


Figure 14: Tête enregistreuse en contact avec un ruban magnétique.

Le champ magnétique est essentiellement créé au niveau de l'espacement entre les pôles de la tête enregistreuse, la force et la polarité variant en fonction de l'intensité et du signe du courant. De plus, on constate que le contact entre la tête et le ruban se doit d'être très intime afin de produire une plus grande aimantation rémanente (un signal plus intense (15)), puisque le champ diminue rapidement en fonction de la distance. Il est par ailleurs évident que la vitesse de déplacement du ruban se doit d'être constante.

Par la suite, lors de la reproduction ou lecture de l'enregistrement, on retrouve l'aimantation rémanente induite précédemment sur le ruban. Celle-ci produit un champ magnétique de surface qui est détecté par la tête, tel qu'on le remarque pour le signal sinusoïdal de la Figure 15. La longueur des fleches est une indication de l'intensité de la rémanence alors que leur direction indique la polarité. La tête magnétique peut donc servir tout autant pour l'enregistrement que pour la lecture, une force électromotrice étant générée dans la bobine au passage du ruban aimanté.

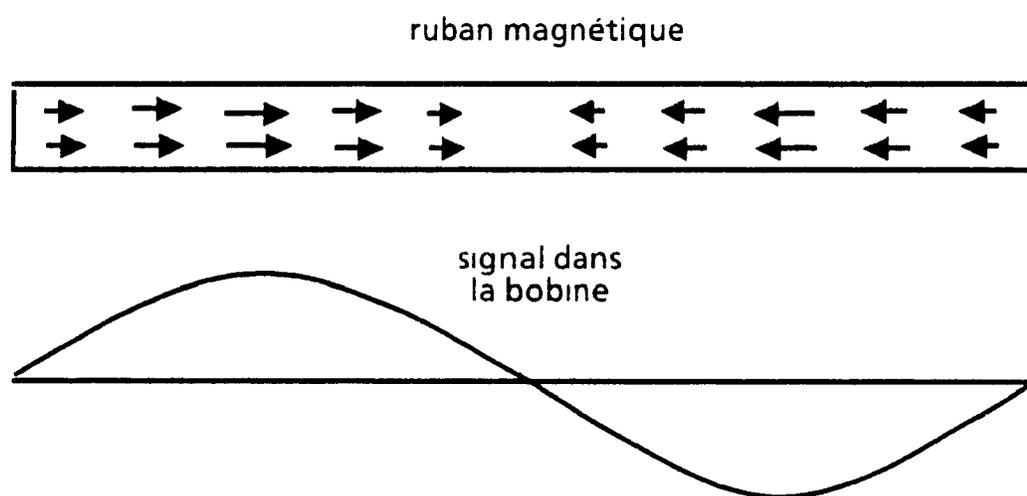


Figure 15: Signal sinusoïdal provenant d'un enregistrement magnétique.

De façon générale, un ruban magnétique consiste en un couchage sous forme de film mince ($\sim 1.2-5 \mu\text{m}$ (2)) de particules magnétiques contenues dans une matrice de polymère ("binder") sur un support ($\sim 13-30 \mu\text{m}$ (2)) de plastique flexible (mylar[®] ou autre polyester). Lors du séchage du solvant organique porteur de la dispersion, les particules sont orientées dans le sens du déplacement du ruban sous l'action d'un champ magnétique ac (17). La dispersion comporte également des lubrifiants pour assurer une friction minimale entre la tête et la surface, des dispersants et parfois d'autres particules non-magnétiques (14). Ces dernières permettent d'obtenir des propriétés telles que l'opacité pour les senseurs de position, la conduction

électrique pour qu'il n'y ait pas d'accumulation de charges, ou tout simplement de meilleures propriétés mécaniques. En ce qui concerne la fabrication de disques durs, un couchage avec orientation circulaire des particules est effectuée par rotation ("spin coating") sous l'effet d'un champ magnétique. Ces disques d'aluminium poli sont très dispendieux puisqu'ils reçoivent leur couchage individuellement contrairement aux disques flexibles en plastique. Les disquettes possèdent en effet une distribution aléatoire de particules car elles sont taillées à même un film.

Les particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous forme de bâtonnets "aciculaires" à domaine unique sont généralement employés pour l'enregistrement magnétique. D'une part, ces pigments offrent des valeurs de coercitivité et de remanence supérieures comparativement aux particules à forme variable; leur produit énergétique est par conséquent supérieur. D'autre part, ils ont la propriété de posséder uniquement deux directions possibles à énergie minimum pour leur dipôle magnétique à saturation (19). C'est en effet le long de l'axe longitudinal des bâtonnets que les deux états magnétiques nord-sud et sud-nord apparaissent. Habituellement, avec une excitation supérieure à $H_{\text{inversion}}$, l'inversion du dipôle se produit suite à la rotation non-cohérente des moments selon des modes en boucle, en courbe ou en chaînes de sphères, tel qu'illustrés à la Figure 16. Ces particules sont très utiles pour l'enregistrement digital puisque l'information binaire est emmagasinée par deux états magnétiques à saturation qui s'opposent pour représenter les chiffres 0 et 1. Ainsi, avant d'enregistrer l'information digitale, il devient inutile d'effacer puisque l'état final est toujours le même. Par contre, comme nous le disions précédemment, il faut absolument uniformiser l'état du magnétisme si l'enregistrement est analogique. Dans ce cas, après avoir enregistré l'information, nous aurons des valeurs intermédiaires d'aimantation.

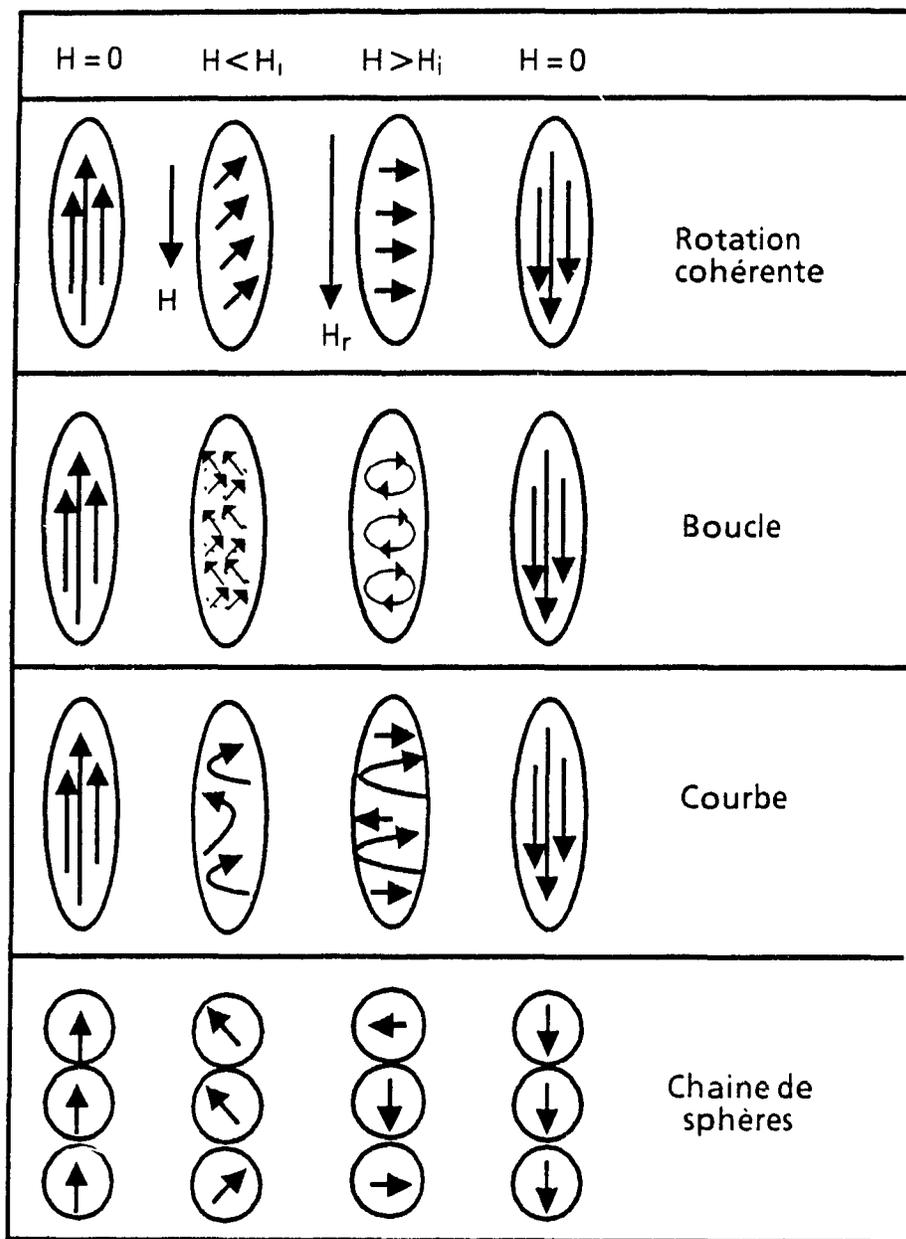


Figure 16: Modes d'inversion de l'aimantation pour des particules aciculaires à domaine unique.

1.7 Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis de nous familiariser avec les propriétés magnétiques de la matière. Tout d'abord, quelques notions d'électricité et de magnétisme ont été discutées pour comprendre comment des charges électriques en mouvement relatif sont à l'origine des phénomènes magnétiques et pourquoi un dipôle magnétique est orienté sous l'effet d'un champ magnétique. Par la suite, nous avons démontré les fondements de la mécanique classique et de la mécanique quantique qui définissent la valeur du moment magnétique atomique. Aussi, nous avons expliqué que le diamagnétisme et le paramagnétisme sont des phénomènes magnétiques assez faibles qui peuvent être caractérisés par leur susceptibilité et leur perméabilité. Le ferromagnétisme et le ferrimagnétisme ont pour leur part des comportements soumis à des boucles d'hystérésis et sont davantage associés au magnétisme de la matière. En effet, les composés ferromagnétiques sont largement utilisés pour fabriquer des aimants permanents alors que les composés ferrimagnétiques servent principalement à l'enregistrement magnétique d'information audio, vidéo ou digitale. Au cours de notre recherche, nous allons donc travailler avec des oxydes de fer ferrimagnétiques (γ - Fe_2O_3 et Fe_3O_4) et de chrome ferromagnétique (CrO_2) disponibles commercialement. Nous étudierons également le cas du superparamagnétisme, i.e. le paramagnétisme rendu aléatoire par l'agitation thermique lorsque la dimension des particules synthétisées en laboratoire est approximativement de 500 Å et moins.

CHAPITRE 2: Le phénomène "papier" en revue.

2.1 Introduction

La forêt est la plus importante ressource naturelle renouvelable au Canada. D'un océan à l'autre, on estime que les usines de pâtes et papiers et les opérations reliées à l'exploitation forestière procurent de l'emploi à plus de 170 000 personnes; le secteur de l'industrie du bois d'oeuvre comptant un autre 100 000 canadiens à son emploi (20). En fait, l'industrie des produits forestiers fournit, de façon directe et indirecte, environ un million d'emplois au Canada. Avec ses quelques 71 compagnies, qui opèrent plus de 144 usines, elle représente le gagne-pain de plus de 150 communautés à travers le pays. L'industrie des pâtes et papiers occupe le premier rang des entreprises manufacturières canadiennes quant à l'importance de sa contribution à l'excédent commercial, soit plus que celle des mines, du pétrole, des pêcheries et de l'agriculture ensemble. La production annuelle totale de l'industrie papetière est évaluée à 24.9 millions de tonnes de produits de pâtes et papiers, ce qui fait du Canada le second producteur mondial après les États-Unis. La valeur de cette production se chiffrait à 19.6 milliards de dollars en 1989, dont 15.2 milliards de dollars comptant pour les exportations. Le Canada est le plus grand pays exportateur de produits de pâtes et papiers puisqu'il fournit le tiers de la demande sur le marché international.

La prospérité économique et le mode de vie actuel des canadiens peut être attribué en grande partie à son industrie papetière. De plus, les progrès social, culturel et artistique au Canada et dans le reste du monde, depuis les quarante dernières années, semblent être associés à la consommation sans cesse croissante de papier. En effet, le papier constitue en soi un véhicule tangible de la pensée humaine et son utilisation a marqué l'évolution de l'homme au cours des âges (21).

Le papyrus, véritable ancêtre du papier, fut utilisé comme support d'écriture par les égyptiens. Ceux-ci découpaient les tiges de papyrus, sorte de roseau poussant en abondance le long du Nil, en lanières minces qui étaient ensuite superposées et collées pour former une sorte de feuille. L'invention du papier tel qu'on le connaît aujourd'hui remonte au début de notre ère, aux alentours des années 100. C'est à cette époque que le chinois T'sai-Lun

présenta ses premières feuilles de papier à son empereur Hai. Des tiges de chanvre et de bambou étaient broyées dans l'eau pour mettre en suspension de fines particules. Le mélange était ensuite filtré sur une toile de bambou pour fournir une mince feuille après pressage et séchage. Cependant, cet art fut gardé secret pendant plusieurs siècles avant de se transmettre par la route de la soie au Moyen-Orient (Samarcande, 750). La civilisation arabe, à son apogée, le répandit à partir de la Perse (Bagdad, 800) jusqu'en Afrique du Nord (Égypte, 900; Maroc, 1100). Au moyen-âge, le papier remplaça progressivement le parchemin d'origine animale qui avait été principalement utilisé par les moines copistes. Ainsi, la route du papier passa à travers l'Espagne (1150), la France (1190), l'Italie (1270), l'Allemagne (1338), l'Angleterre (1490) pour une courte période, la Hollande (1586), l'Angleterre à nouveau (1557), puis finalement l'Amérique (1690). La technique employée n'avait pratiquement pas été modifiée; les fibres textiles étaient principalement employées (chanvre, lin, coton ou chiffon). L'invention de l'imprimerie par Gutenberg, en 1440, contribua par la suite à accroître de façon considérable la demande en papier, ce qui provoqua une pénurie de chiffons et un besoin d'autres ressources. À partir du début du 19^{ème} siècle, on commença donc à râper du bois résineux et d'autres bois mous pour préparer les suspensions de fibres et fabriquer le papier nécessaire à l'imprimerie. Le développement rapide des différents procédés mécaniques et chimiques de mise en pâte du bois, de même que l'utilisation croissante de machines, s'en suivirent et permirent une évolution extraordinaire dans la façon de fabriquer le papier. d'une technique artisanale avant 1800 à une industrie gigantesque près de deux siècles plus tard.

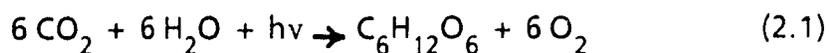
Au cours de ce chapitre, nous allons discuter en revue du phénomène "papier". La structure et composition chimique des fibres de bois, les techniques mécaniques et chimiques de mise en pâte, de même que les concepts de bases de formation du papier sur machines industrielles seront brièvement discutés.

2.2 Les fibres de bois (22,23,24)

2.2.1 Structure

Les arbres sont des plantes à graines que l'on distingue en deux grandes classes les gymnospermes et les angiospermes. La première classe comporte tous les arbres à feuillage persistant communément appelés résineux, conifères ou bois mous. La seconde classe comporte tous les arbres à feuillage caduc communément appelés feuillus ou bois durs.

Les feuilles ou les aiguilles des branches produisent la nourriture nécessaire au métabolisme et à la croissance des arbres. Les glucides sont obtenus grâce à la chlorophylle par photosynthèse à partir de gaz carbonique et d'eau en présence de lumière :



Le tronc ou fût supporte la cime et conduit l'eau et les minéraux (sève brute) vers les feuilles: certaines cellules du tronc redistribuent la sève élaborée dans tout le réseau ligneux. Le fût constitue essentiellement la principale source de fibre. Les racines, elles, récoltent l'eau et les minéraux du sol et fournissent une solide fondation pour l'ensemble de l'arbre. La Figure 17 illustre la structure macroscopique du bois en un plan de coupe d'un tronc d'arbre. Notons que le cambium est une mince couche de cellules situées entre l'écorce et l'aubier (xylème) interne et où s'effectue leur croissance. Au printemps, parce que la vitesse de croissance est plus grande qu'à l'été et l'automne, les cellules fibreuses formées présentent un diamètre plus grand et une paroi beaucoup plus mince que les fibres d'automne. A l'hiver, le cambium est inactif. Les cernes annuels reliés aux cycles de croissance représentent donc un moyen efficace d'évaluer non seulement l'âge d'un arbre, mais aussi la rigueur des saisons végétatives antérieures. L'écorce interne ou liber secondaire (phloème) est une couche mince de tissus qui permet la circulation de sève élaborée alors que l'écorce externe (liège) est constitué de cellules mortes provenant du phloème. Le xylème est pour sa part une couche de cellules, formées à partir du cambium vers le bois de coeur (duramen), produisant l'aubier. Il faut de plus ajouter que le cambium fournit davantage de cellules du côté xylème que du côté phloème. L'aubier, i.e. le bois proprement dit, est

une partie de l'arbre qui contient les réserves en nourriture et à travers laquelle la conduction de l'eau, depuis les racines jusque dans les ramifications, est réalisée. Le duramen, constitué de cellules mortes, n'offre finalement qu'un simple soutien mécanique à l'arbre.

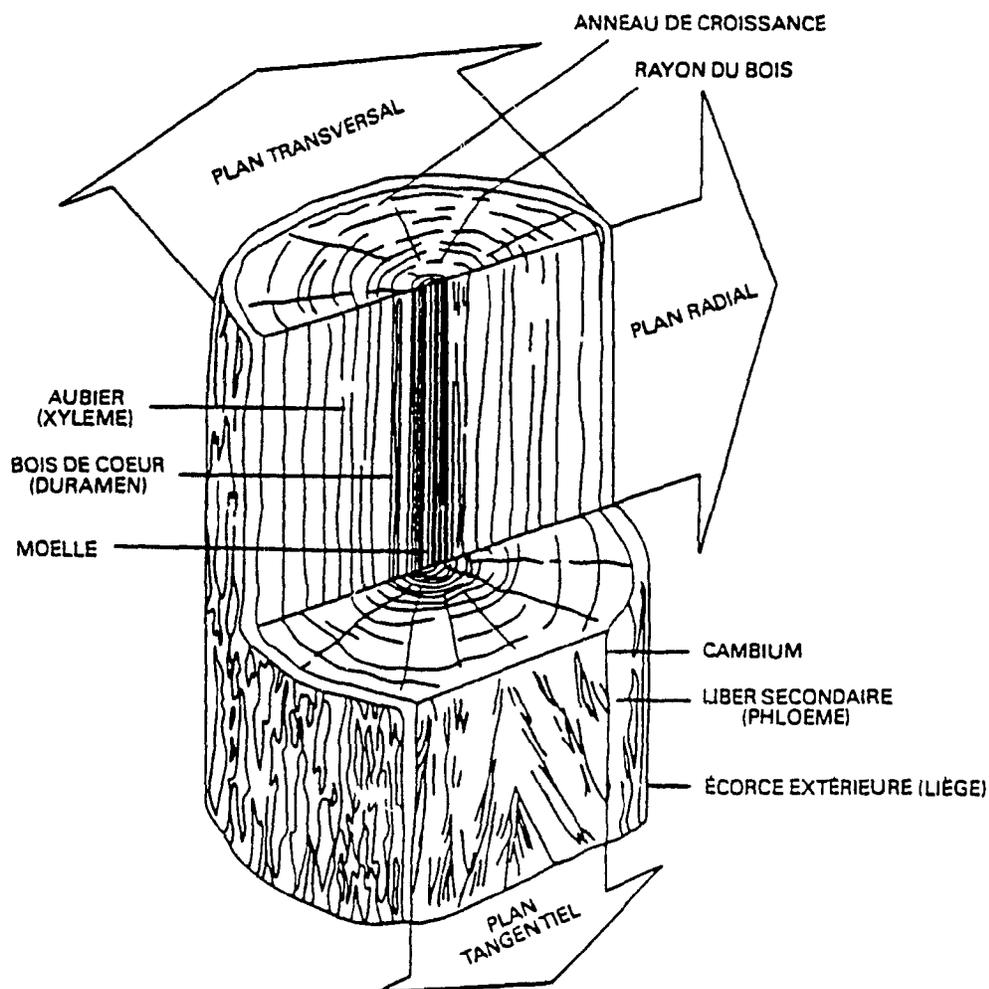


Figure 17: Coupe d'un tronc d'arbre et structure macroscopique du bois.

Les conifères, arbres auxquels nous nous limiterons quant à l'étude de la structure microscopique du bois, sont caractérisés par deux types principaux de cellules: les trachéides et les parenchymes. Les premières sont de longues cellules fusiformes (3-5 mm de longueur et 25-50 μm de diamètre) disposées dans l'axe du fût et comptent pour environ 95% du volume du bois. Seules les

trachéides près du cambium sont vivantes alors que les autres, tout en servant d'unités structurales, conduisent l'eau à travers l'arbre. La structure radiale est composée de parenchymes ou cellules de rayon servant essentiellement à emmagasiner la nourriture. Ces dernières sont vivantes dans l'aubier et reçoivent les glucides en provenance du cambium et du phloème.

Etant donné l'importance des trachéides en tant que principale source de fibres papetières, examinons de plus près l'organisation de leur paroi cellulaire. La Figure 18-a nous montre un schéma représentant une paroi cellulaire formée de plusieurs couches. La lamelle moyenne "LM", principalement composée de lignine (voir section suivante), est une couche liant les fibres entre-elles. La paroi primaire "P" est une gaine mince ($0.05\mu\text{m}$) à l'intérieur de laquelle la cellule grossit. La paroi secondaire "S", qui forme la majeure partie de la paroi cellulaire, est constituée de trois couches distinctes possédant diverses textures microfibrillaires:

- S_1 est la couche externe ($0.1-0.2\mu\text{m}$) de la paroi secondaire
- S_2 est la couche intermédiaire ($2-10\mu\text{m}$) de la paroi secondaire et l'élément principal de la trachéide
- S_3 est la couche interne ($0.1\mu\text{m}$) de la paroi secondaire

Les couches de la paroi secondaire se différencient essentiellement par l'angle d'orientation des microfibrilles avec l'axe de la fibre. Le lumen "L" est associé au canal central (vide) de la fibre par où circule l'eau. Les ponctuations aréolées (Figure 18-b), qui sont des ouvertures circulaires dans la paroi cellulaire, servent au transfert de liquide entre trachéides adjacentes. Les ponctuations contigues possèdent toutefois une membrane commune (au milieu) qui oeuvre en tant que vanne pour contrôler les flux de sève, d'air lors du séchage du bois ou de liqueur de cuisson lors de l'imprégnation du bois.

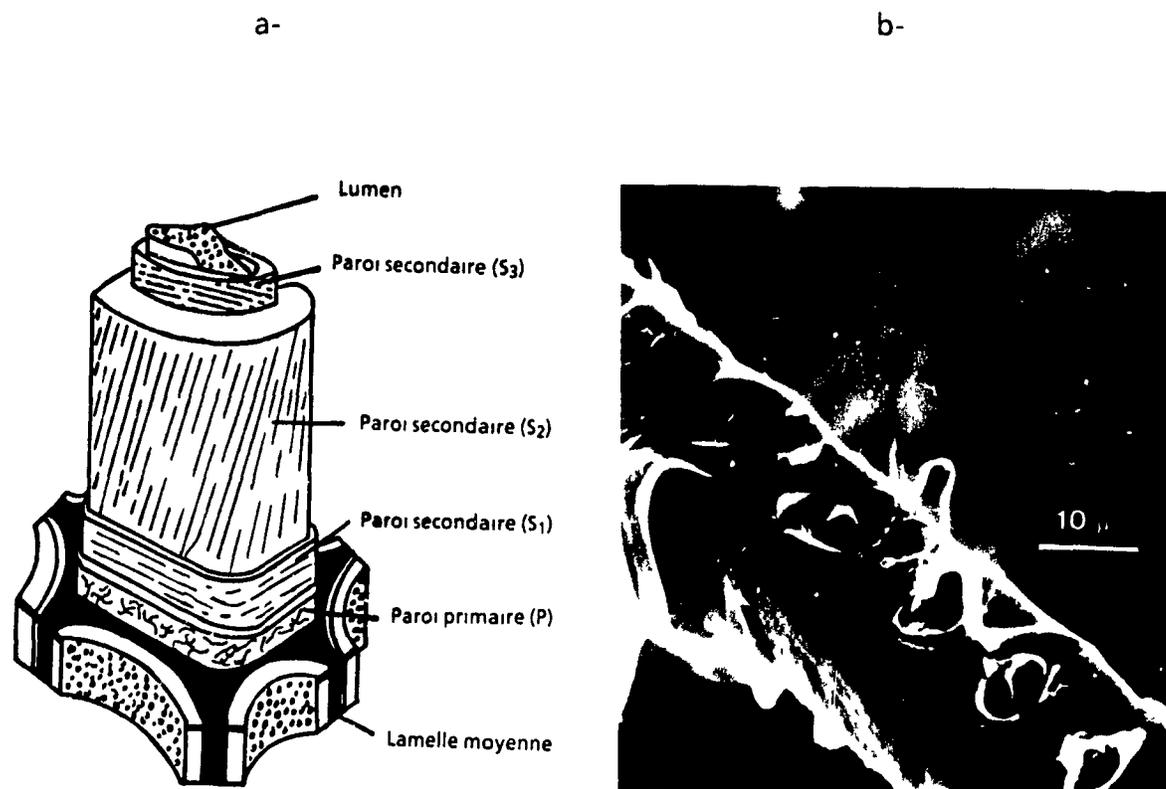


Figure 18: a- Structure microscopique d'une trachéide de bois de résineux.
b- Ponctuations aréolées le long d'une trachéide.

2.2.2 Composition chimique

Le bois est un matériau composite constitué principalement de trois types de polymères ou macromolécules organiques: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Une certaine quantité de matières extractibles à l'eau, ou à l'aide de solvants organiques neutres, est aussi présente. Ces constituants secondaires comprennent (25): des terpènes (térébenthine), des stilbenes, des acides résiniques (~5% en poids pour le pin), des graisses et acides gras, des alcools et phénols, des acides et des aldéhydes, des cires, des tannins, etc.

Le tableau II nous donne une idée générale des proportions relatives des principaux constituants des bois de résineux et de feuillus.

Tableau II: Les principaux constituants du bois (% en poids du bois sec).

	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine	Matières extractibles
résineux	40-45%	20-25%	25-30%	1-5%
feuillus	43-47%	25-35%	16-25%	2-8%

Le glucose (voir Figure 19) est le monomère qui, lorsque polymérisé par condensation, forme des liaisons glucosidiques pour donner lieu à un homopolymère linéaire. La cellulose ou "poly (1,4'-anhydro- β -D glucopyranose)". La Figure 20 nous montre une molécule de cellulose avec son unité récurrente: le dimère anhydrocellobiose, i.e. deux fois le mère anhydroglucose. La formule chimique de la cellulose est donc $(C_6H_{10}O_5)_n$, où n représente le nombre de glucoses ou le degré de polymérisation (D.P.). La cellulose, possédant un poids moléculaire élevé dans le bois (D.P. = 7000-10000), résiste aux bases, à la plupart des acides (sauf H_2SO_4), ainsi qu'aux solvants organiques

La cellulose est le composant de base de la paroi de la fibre, constituant ainsi sa charpente. En général, les molécules de cellulose s'entassent très près les unes des autres pour former des régions cristallines à l'intérieur des microfibrilles. De nombreuses zones désordonnées dites "amorphes" existent néanmoins. Elles influencent les caractéristiques mécaniques de la fibre et confèrent à l'organisation moléculaire une faiblesse face à la pénétration des solvants et réactifs lors de la mise en pâte du bois.

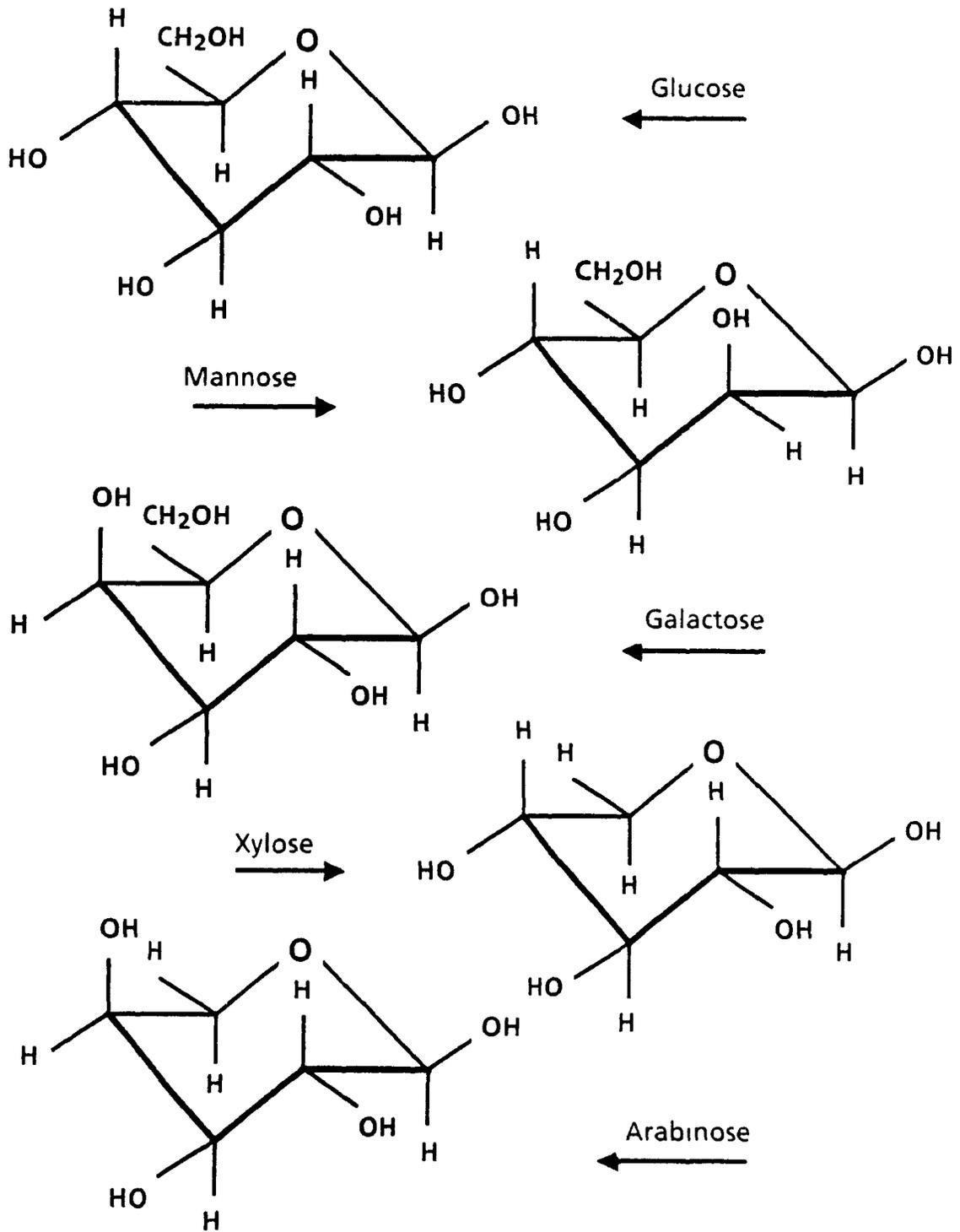


Figure 19: Les principaux sucres formant des polysaccharides dans le bois

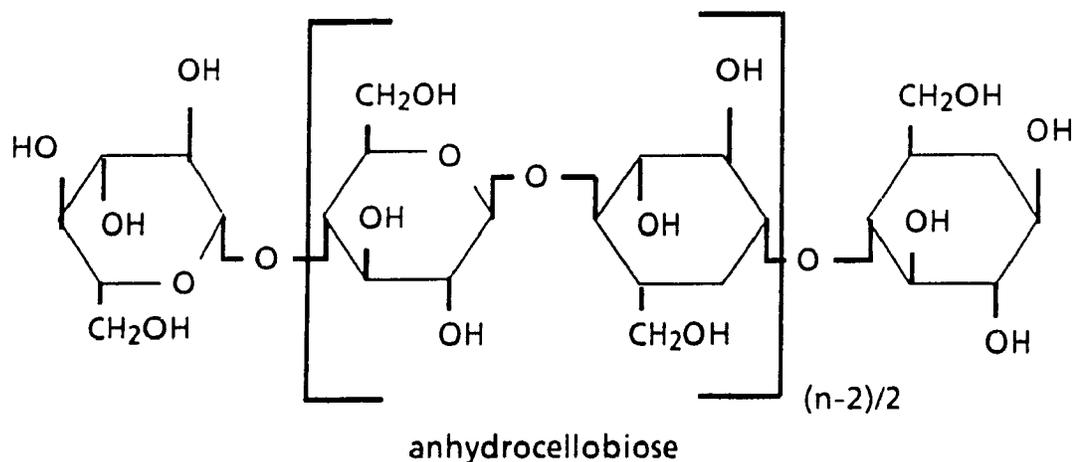


Figure 20: Structure moléculaire de la cellulose.

Les hémicelluloses sont des polymères linéaires ou ramifiés qui résultent de la condensation mixte de cinq sucres différents (voir Figure 19): les hexoses (glucose, mannose et galactose) et les pentoses (xylose et arabinose). Ainsi, on peut distinguer les hexosanes (glucanes, mannanes, galactanes, glucomannanes et galactoglucomannanes) qui sont associés à la condensation des hexoses, et les pentosanes (xylanes et arabanes) qui proviennent de la condensation des pentoses. Les bois de conifères contiennent 15-25% en poids (sec) d'hexosanes (surtout galactomannanes), tandis que les bois de feuillus sont riches (15-30%) en pentosanes (surtout xylanes). Les hémicelluloses possèdent des poids moléculaires peu élevés ($DP = 50-300$), sont solubles dans les bases et peuvent être dégradés par les acides. Dans le bois, la fonction des hémicelluloses est de lier la cellulose à la lignine. Cette matrice d'hémicelluloses est donc distribuée de façon assez uniforme avec la cellulose à travers la paroi cellulaire (surtout S_2). En plus, les hémicelluloses démontrent un caractère hydrophilique très important lors de l'impregnation des fibres et agissent comme une colle entre les fibres durant la formation du papier.

Le troisième et dernier constituant majeur du bois, la lignine, forme une structure macromoléculaire réticulée (tridimensionnelle) très complexe. La Figure 21 nous fournit les éléments dominants de la structure d'une lignine d'épinette. Le motif fondamental dérive d'un noyau benzénique, lequel comporte une chaîne latérale à trois atomes de carbone (α , β , γ) appelée motif

phénylpropane. La biosynthèse de la lignine, qui coïncide avec la mort de la cellule, résulte de la polymérisation de trois dérivés de l'alcool cinnamique (voir Figure 22): l'alcool p-hydroxycinnamique ou p-coumarique, l'alcool conférylique et l'alcool sinapinique.

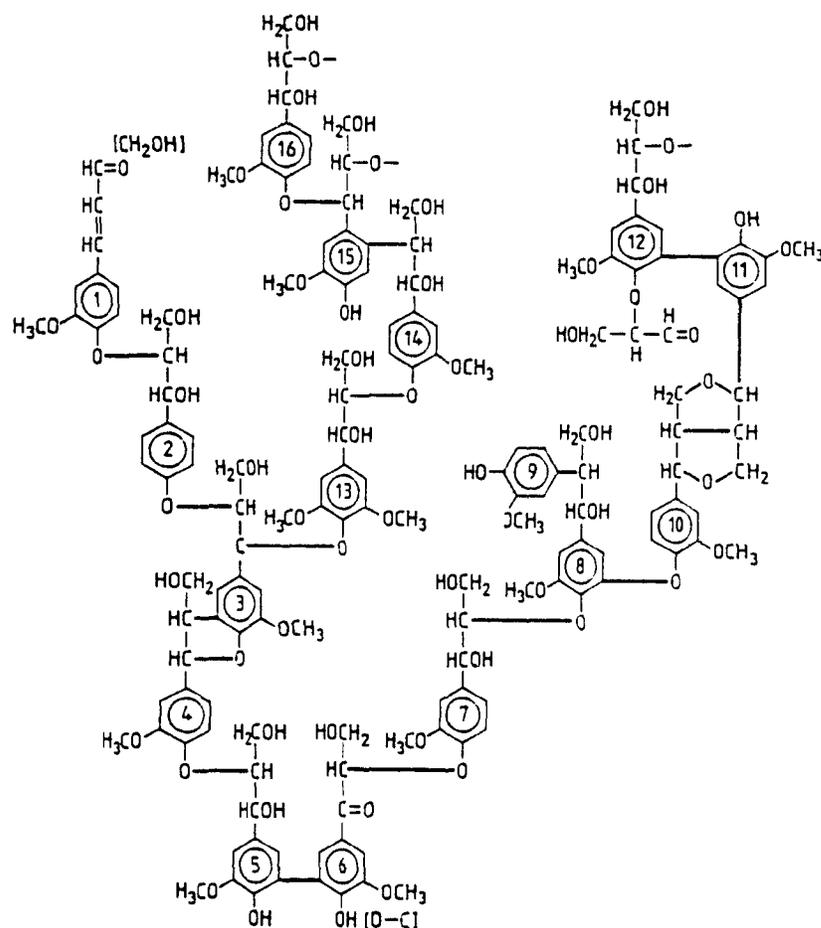


Figure 21: Structure proposée pour une lignine d'épinette (selon Adler, E. . Wood Sci. Technol., 11, 169 (1977))

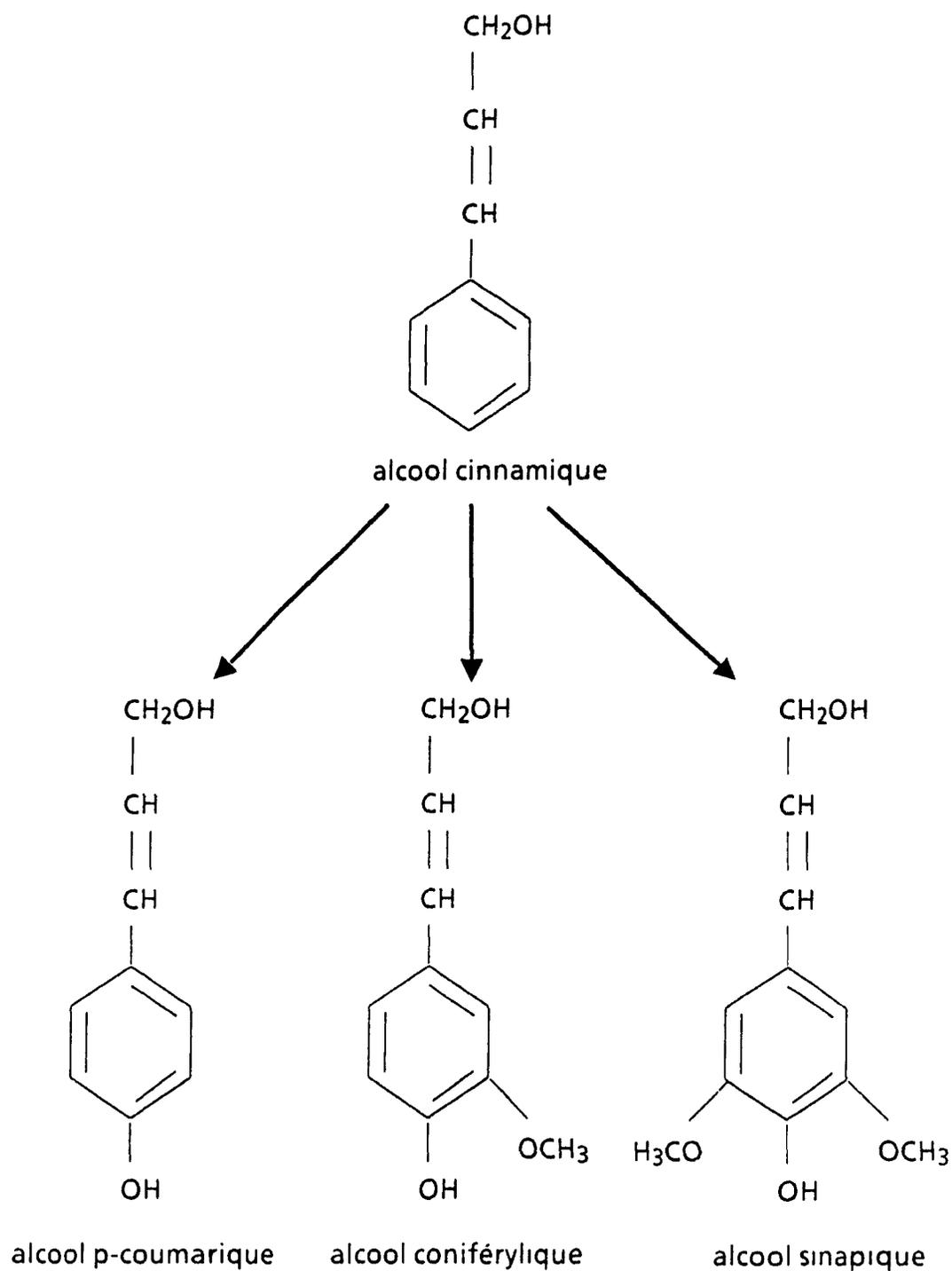


Figure 22: Les trois précurseurs de la biosynthèse de la lignine.

2.3 Techniques de mise en pâte

La première étape de la fabrication du papier consiste essentiellement à défibrer le bois par des moyens mécaniques ou chimiques afin de produire une pâte. La mise en pâte chimique ou "délignification" permet l'hydrolyse (ou clivage) des liens éthers pour solubiliser la lignine (et en partie la cellulose) dans une liqueur de cuisson et ainsi libérer les fibres individuelles. La mise en pâte mécanique permet de détacher ou arracher les fibres les unes des autres à l'aide de défibreurs à meule ou de raffineurs à disques. Alors qu'une grande partie de la pâte produite est utilisée telle quelle pour fabriquer des boîtes en carton, des sacs, du papier journal, du papier d'emballage, etc., il est aussi possible d'effectuer un traitement dit de "blanchiment" de la pâte. C'est alors qu'on élimine ou on altère les substances dérivées de la lignine absorbant la lumière pour fabriquer des produits papetiers plus blancs. Cette section de chapitre ne traitera toutefois que des techniques de base de mise en pâte.

2.3.1 Techniques chimiques (24,26)

Pour délignifier le bois, on utilise principalement les deux procédés chimiques suivants : le procédé kraft ou procédé au sulfate, et le procédé au bisulfite. Ces procédés opèrent par cuisson de copeaux de bois sous pression avec des agents chimiques et de la vapeur. Leur rendement varie normalement entre 35 et 55%, la lignine étant extraite à 80-95%. Le procédé kraft, dont l'ancêtre est le procédé à la soude (1854), fut breveté en 1884 par C.F. Dahl. Alors qu'il essayait de remplacer le carbonate de calcium (CaCO_3) trop coûteux, Dahl tenta d'ajouter du sulfate de sodium (NaSO_4) à la chaudière de récupération comme produit chimique d'appoint. Il remarqua alors que la délignification était considérablement accélérée et qu'il produisait une pâte brun-rouge beaucoup plus résistante appelée "kraft" (mot allemand signifiant résistant ou fort). En fait, le sulfate était chimiquement réduit en sulfure (S^{2-}) dans la chaudière et c'est ce nouvel ion qui s'activait dans la liqueur de cuisson.

De nos jours, presque toute la pâte chimique nord-américaine (90%) est produite grâce au procédé kraft alcalin. Celui-ci permet de récupérer assez facilement les résidus non-fibreux du bois qui ne sont pas transformés en pâte.

et de recycler la majeure partie des produits chimiques dissous dans la liqueur. Cette dernière se compose de soude caustique (NaOH), de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de sulfure de sodium (Na_2S). Après avoir d'abord traité le bois avec cette liqueur blanche, on obtient une liqueur noire que l'on concentre (par évaporation) pour ensuite l'incinérer dans une chaudière de récupération en ajoutant du Na_2SO_4 . L'énergie thermique dégagée par la combustion du résidu organique est utilisée pour produire la vapeur employée dans le procédé (dans le lessiveur) alors que les produits chimiques fondus (salin de Na_2CO_3 et de Na_2S) sont refroidis et dissous pour donner la liqueur verte. On régénère par la suite la liqueur blanche en précipitant le carbonate de calcium (CaCO_3) par ajout de chaux vive (CaO) à la liqueur verte dans le caustificateur. Le CaCO_3 est appelé "pierre à chaux" puisqu'il fournit CaO en dégageant CO_2 lorsque passé au four à chaux.

La pâte écrue produite à partir du procédé kraft contient cependant une quantité assez importante de lignine condensée résiduelle (20%) responsable de sa couleur foncée, des coûts additionnels sont associés au blanchiment d'une telle pâte. En ce qui a trait à la délignification durant le procédé kraft, la formation d'intermédiaires de type "quinone-méthide", à partir d'unités phénoliques libres, permet le sulfitage par le sulfure de sodium (Figure 23) et l'hydrolyse alcaline (Figure 24). Il faut par contre noter que ces réactions n'interviennent qu'après un certain nombre de réactions secondaires sur les polysaccharides, réactions qui consomment pour 70-80% de la soude totale saponification des groupements acétyle des hémicelluloses, réaction de dégreffage de monomères de cellulose, et dissolution des hémicelluloses.

C'est en 1867 que fut breveté aux États-Unis le procédé de fabrication de la pâte au bisulfite par Benjamin Tilghman. Ce procédé chimique, qui repose sur l'utilisation d'acide sulfureux (H_2SO_3) et d'une base (CaCO_3 , NaOH, Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NH_4OH), constitua pendant de nombreuses décennies (1890-1930) le plus important au monde, jusqu'au moment où il fut supplanté par le procédé kraft. Avant 1950, on employait exclusivement la pierre à chaux dans la tour d'absorption comme garnissage et comme source de calcium pour produire du bisulfite de calcium ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)$). Comparativement au procédé kraft, le procédé au bisulfite de calcium était toutefois trop sélectif à l'égard des essences de bois. Ce dernier ne tolérait pas les écorces et la résistance de

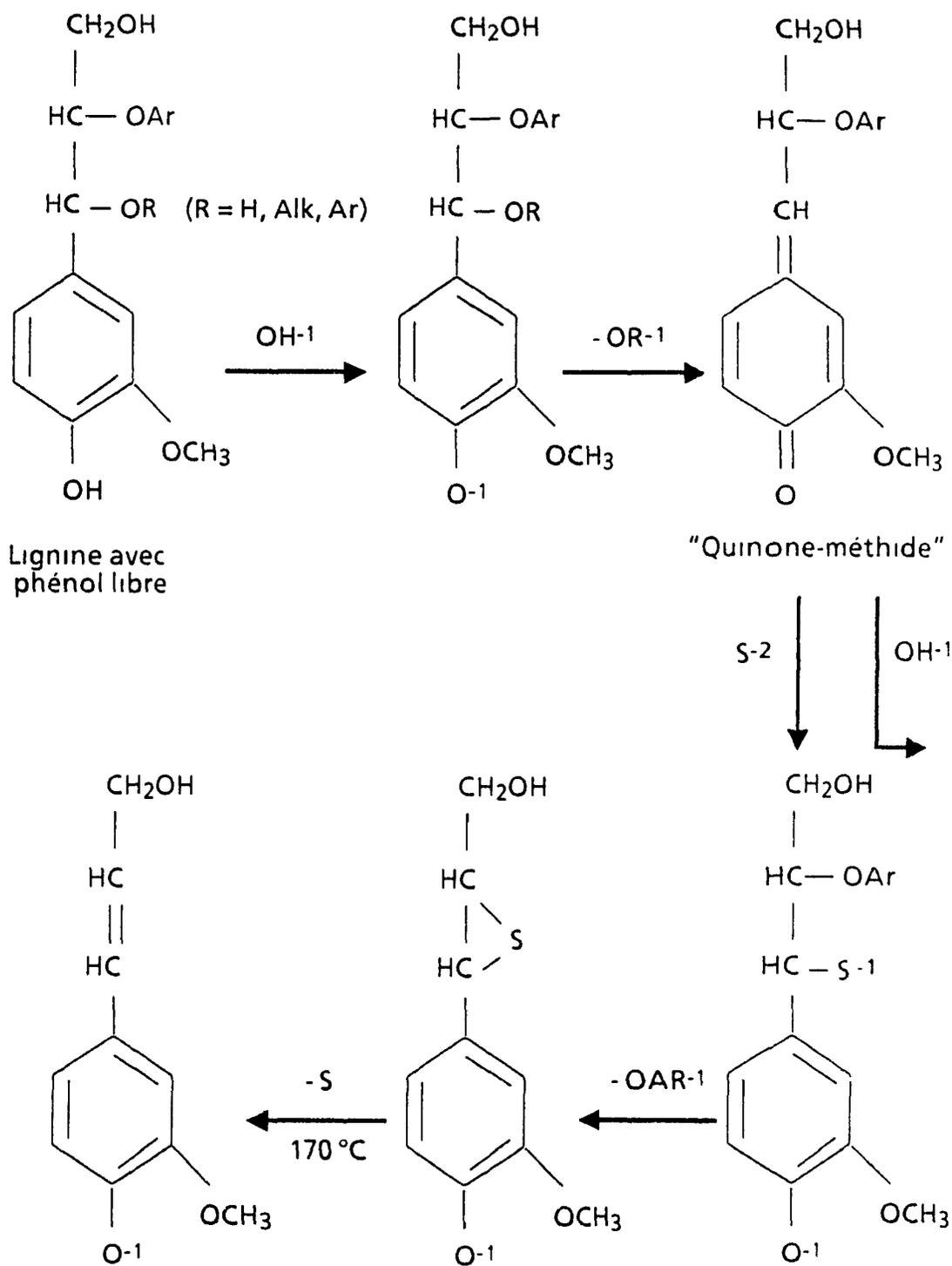


Figure 23: Mécanismes de sulfitage de la lignine lors du procédé kraft.

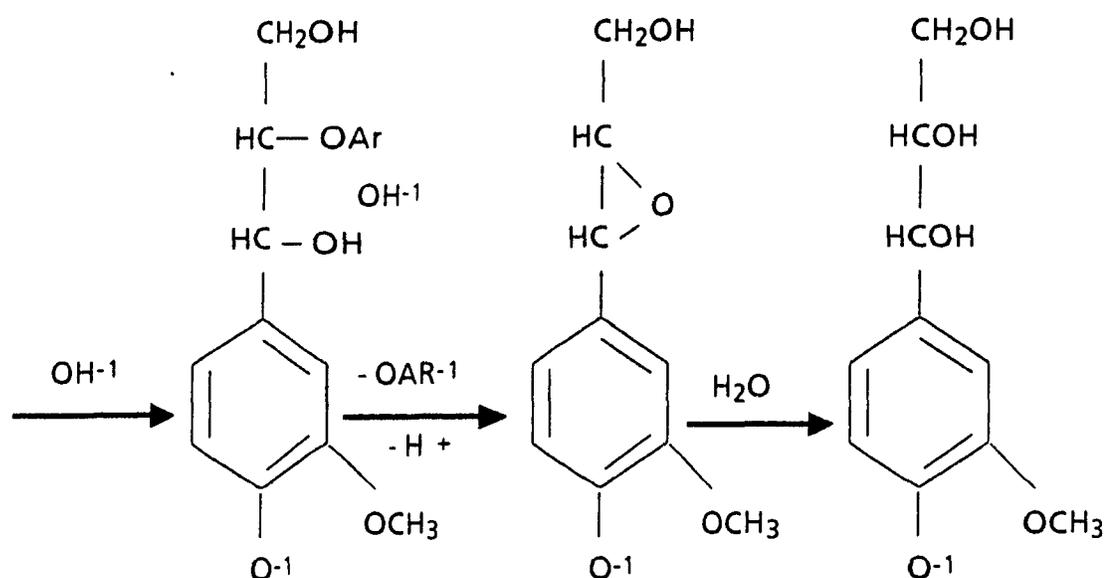


Figure 24: Mécanisme d'hydrolyse alcaline lors du procédé kraft.

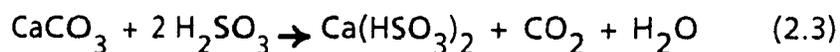
sa pâte était inférieure. De plus, lors de ce procédé, il était impossible de recycler le sulfate de calcium des cendres de la liqueur de cuisson. Ainsi, depuis 40 ans environ, on assiste au déclin de popularité de la pierre à chaux qui est remplacée de plus en plus par des bases de sodium, de magnésium et d'ammonium. Ces bases plus solubles permettent d'obtenir des liqueurs de cuisson moins acides, donc moins polluantes, offrent des possibilités de rendement plus élevé et fournissent une pâte plus résistante. De plus, il est rentable de récupérer le sodium et le magnésium utilisés comme base.

On prépare généralement la liqueur de cuisson en brûlant du soufre pour produire du SO_2 et en le dissolvant dans une solution basique. Les réactions chimiques survenant dans le système d'absorption peuvent donc être représentées par les équations suivantes (23):

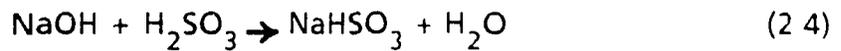
- La formation d'acide sulfureux



- La formation de bisulfite de calcium à partir de la pierre à chaux



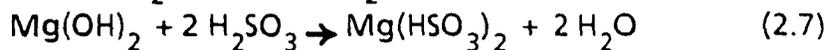
- La formation de bisulfite de sodium à partir de soude caustique



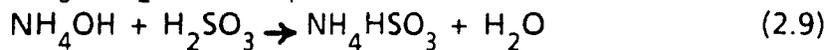
- La formation de bisulfite de sodium à partir de carbonate de soude



- La formation de bisulfite de magnésium à partir de magnésie



- La formation de bisulfite de magnésium à partir de magnésie



Donc, le procédé au bisulfite peut être appliqué sur une large gamme de pH.

- le procédé classique au calcium ou "procédé au bisulfite acide" (pH = 1-2) s'effectue avec un excès d'acide sulfureux solubilisé sous pression
- l'emploi de bases solubles donne une liqueur de cuisson au "bisulfite" moins acide (pH = 2-5)
- le "procédé au sulfite neutre" (Na_2SO_3) permet d'obtenir un pH généralement compris entre 7 et 9.
- le "procédé au sulfite alcalin" ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$ ou Na_2CO_3) existe aussi

Lors de la cuisson acide, l'attaque chimique des ions bisulfitiques (HSO_3^-) et de l'acide H_2SO_3 se traduit par une sulfonation de la lignine pour former des lignosulfonates solubles dans la liqueur (voir Figure 25). En milieu alcalin, les unités phénoliques sont sollicitées et la sulfonation procède selon le mécanisme démontré à la Figure 26.

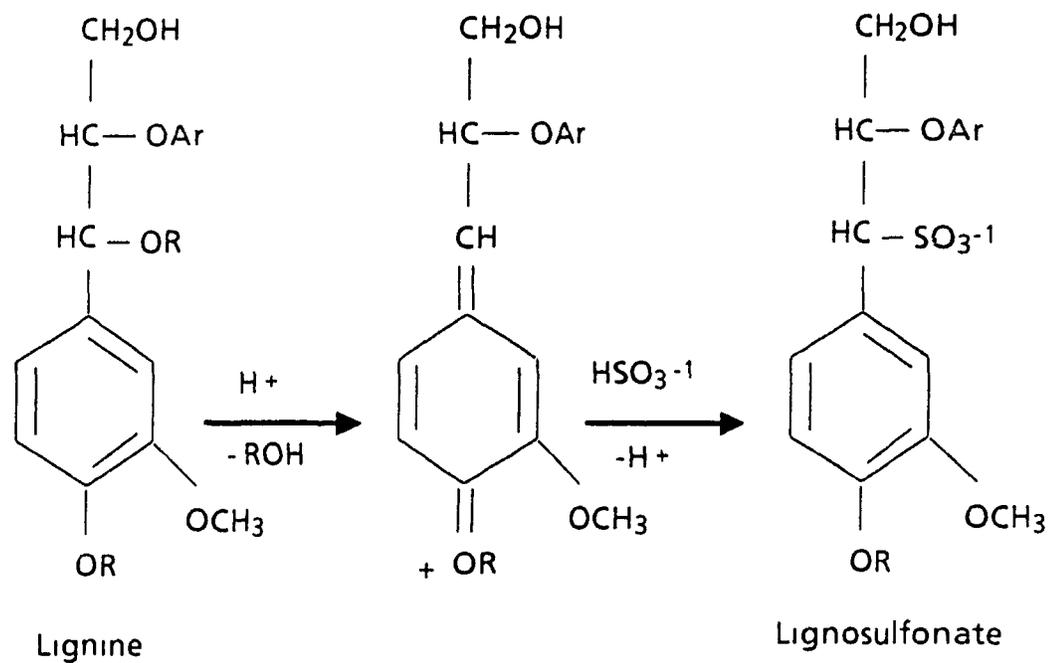


Figure 25: Sulfonation de la lignine par le procédé au bisulfite acide.

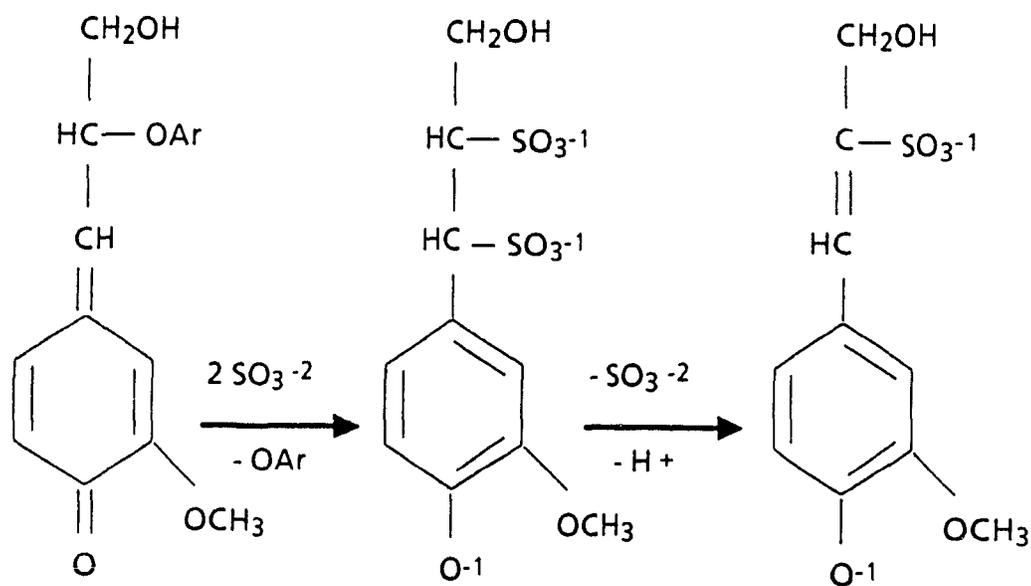


Figure 26: Sulfonation de la lignine par le procédé au sulfite alcalin.

2.3.2 Techniques mécaniques (26,27)

Comme nous l'avons discuté à la section précédente, le défibrage du bois selon des procédés chimiques résulte en la perte d'environ 50% ou plus de la matière première dans la liqueur de cuisson. Les techniques de mise en pâte mécanique permettent, quant à elles, d'obtenir des rendements généralement supérieurs à 90%. Le défibrage mécanique est de nos jours associé aux principaux types de pâtes industrielles suivants:

- pâte mécanique de meule "PMM" (depuis 1852)
- pâte mécanique de raffineur "PMR" (depuis ~1960)
- pâte thermomécanique "PTM" (depuis ~1973)
- pâte chimico-thermomécanique "PCTM" (depuis ~1980)

Premièrement, il est possible de produire de la pâte mécanique en appuyant des rondins de bois parallèlement à l'axe d'une meule cylindrique tournante, comme représentée à la Figure 27. L'intense friction provoque alors un échauffement important dans la zone de contact du bois avec la meule, d'où la présence de rinceur pour maintenir la température à environ 170-180 °C et entraîner la pâte fabriquée. La fosse, dont le niveau peut être réglé pour immerger partiellement la meule, contient une pâte de 1 à 3% en consistance. Des peignes sont réglés de façon à éviter que les éclats grossiers se retrouvent dans la pâte. Finalement, une molette fixée à un tour d'affûtage sert à reproduire une nouvelle surface rugueuse après usure de la meule. Les différents types de défibreurs industriels se différencient, en particulier, par le mode d'alimentation (à poches ou à magasins) et le dispositif de pression (à chaînes ou à pistons). Les principaux avantages de la pâte mécanique de défibreur à meule sont:

- un rendement très élevé (96-98%)
- un coût de production relativement bas
- aucune pollution de l'air et pollution de l'eau mineure
- d'intéressantes propriétés optiques et d'impression du papier

Les principaux désavantages sont:

- l'utilisation exclusive de billes de bois mou de haute qualité
- propriétés mécaniques de beaucoup inférieures aux pâtes chimiques
- jaunissement du papier avec le vieillissement

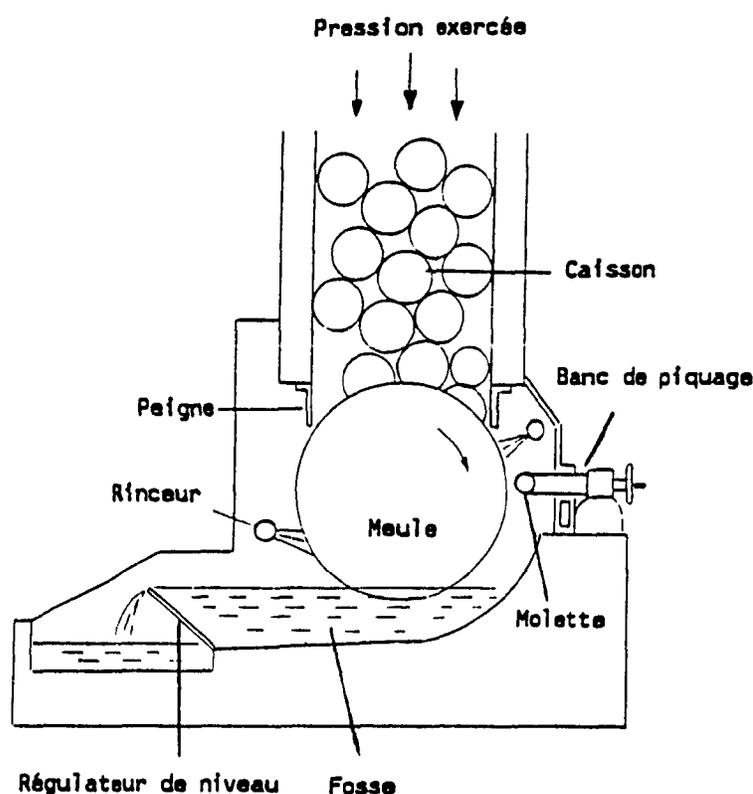


Figure 27: Mise en pâte mécanique à l'aide d'un défibreur à meule.

Depuis quelques années, et ce principalement dans le but d'utiliser les déchets de scieries (copeaux et sciures), des méthodes de réduction en pâte au moyen de raffineurs à disques ont été mises au point. Deux stades de raffinage appliqués successivement font en sorte que la pâte obtenue contient des fibres plus longues (pâte plus résistante) que la pâte mécanique classique. Le raffineur à disques représente le coeur d'une installation de PMR. Les raffineurs peuvent comporter deux rotors qui tournent en sens inverse, un rotor et un stator, ou un rotor tournant entre deux stators pour créer deux chambres de raffinage. Les plaques de raffinage de premier stade comportent, à partir du centre, une section de lames brise-copeaux, puis une

section intermédiaire de lames et rainures qui rétrécissent progressivement jusqu'à la section de raffinage proprement dite à lames fines en périphérie. Les plaques des raffineurs de deuxième stade présentent généralement une section de lames brise-copeaux plus courte et une surface de raffinage plus grande. Lorsque les disques tournent, on introduit les copeaux et l'eau par le centre du raffineur et la pâte produite est expulsée en périphérie par les forces centrifuges. Tout comme pour le procédé de PMM, la friction générée mécaniquement augmente la température de la pâte ayant pour effet de plastifier la lignine. Une consistance beaucoup plus élevée est par contre nécessaire (20-30%) dans le raffineur. La popularité de la fabrication de PMR peut être attribuée aux éléments suivants (27):

- faibles coûts de l'investissement
- faibles coûts de la main-d'oeuvre
- possibilité d'utiliser des matières premières très diversifiées
- rendement en pâte élevé (90-95%)
- résistance des pâtes relativement élevée
- possibilité de récupération économique de la vapeur
- possibilité d'addition de produits chimiques

Finalement, on peut affirmer que la PMM comporte encore un avantage sur la PMR: une consommation d'énergie plus faible

Dans le procédé de pâte thermomécanique, lequel constitue une variation du procédé de PMR, des copeaux sont ramollis durant environ trois minutes à la vapeur (110-130 °C) sous pression (150-200 kPa) pour être ensuite défibrés dans un raffineur à disques sous pression. À une telle température, et sous une atmosphère saturée, la lignine de la lamelle moyenne est suffisamment plastifiée pour permettre aux trachéides individuelles de se séparer sans trop de dommages. La pâte brute est ensuite traitée dans un deuxième raffineur dans le but d'enlever la couche S_1 de la paroi secondaire et créer la fibrillation de la couche S_2 . La pâte thermomécanique possède ainsi une force supérieure à la simple PMR et remplace depuis plusieurs années déjà la pâte chimique au sulfite acide dans plusieurs installations de production de papier journal. En effet, la conversion à la PTM permet de réduire la demande biochimique en

oxygène (DBO \equiv indice de pollution) de l'effluent s'écoulant à la rivière ainsi que de réduire les coûts de main-d'oeuvre, d'achat de bois et de produits chimiques.

Certaines usines de PTM rajoutent, en plus, du sulfite de sodium en petites quantités dans l'autoclave pour ramollir davantage les copeaux et obtenir une pâte finale de meilleure qualité. Cette pâte chimico-thermomécanique, dont le rendement est légèrement plus faible ($\sim 88\%$ vs 90% pour PTM), est en demande croissante depuis environ cinq ans.

2.4 Formation du papier (28,29)

2.4.1 Concepts de base

Le papier est un produit qui est fabriqué sous forme de feuilles minces à partir d'une suspension de fibres. En Amérique du Nord, ce sont presque uniquement les fibres de bois qui entrent dans la fabrication du papier. Cependant, pour certains types de papiers, d'autres fibres végétales comme la paille, le coton et le lin sont utilisées. Par ailleurs, des fibres synthétiques telles que le dacron[®] ou le polyester, des fibres minérales telle la fibre de verre, ainsi que des fibres animales comme la laine peuvent aussi entrer dans la composition du papier

De façon générale, une feuille de papier est moins épaisse que 0.3 mm et possède une masse au mètre carré (grammage) inférieure à 224 g ; sinon, on dit du produit qu'il est un carton, nettement plus rigide. De plus, lorsqu'une feuille est formée, on constate qu'elle comporte une fraction de pores (plus de 50% du volume total) et une quantité d'eau variant de 5 à 7% . Certains liants ou adjuvants non fibreux tel l'amidon peuvent être ajoutés afin d'améliorer les liaisons interfibrilles (propriétés mécaniques) et certains pigments tels le carbonate de calcium (CaCO_3), la glaise (la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$) ou le bentonite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5(\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ou l'oxyde de titane (TiO_2) afin d'accroître la blancheur et l'opacité (propriétés optiques)

Il existe, entre autres, deux caractéristiques structurales de la fibre qui conditionnent considérablement la formation du papier: la longueur de la fibre et l'épaisseur de sa paroi. En effet, l'adhésion des fibres les unes aux autres est facilitée lorsque de longues fibres plus flexibles peuvent s'enchevêtrer dans le matelas fibreux. Ainsi, les fibres à paroi mince offrent beaucoup plus de surface d'adhésion que les fibres à paroi épaisse parce qu'elles s'aplatissent plus facilement pour prendre la forme de ruban durant la formation de la feuille. Il en va de même pour les fibres de pâtes chimiques comparativement aux fibres de pâtes mécaniques. Le raffinage, qui brise la paroi primaire des fibres pour leur permettre de s'hydrater et de gonfler, permet d'augmenter la flexibilité et l'adhésion des fibres entre-elles

La formation d'une feuille est invariablement effectuée sur une toile à treillis fin pour donner lieu aux processus hydrodynamiques suivants: l'égouttage, les forces de cisaillement et la turbulence. La Figure 28 permet de visualiser ces processus simultanés qui sont plus ou moins interdépendants

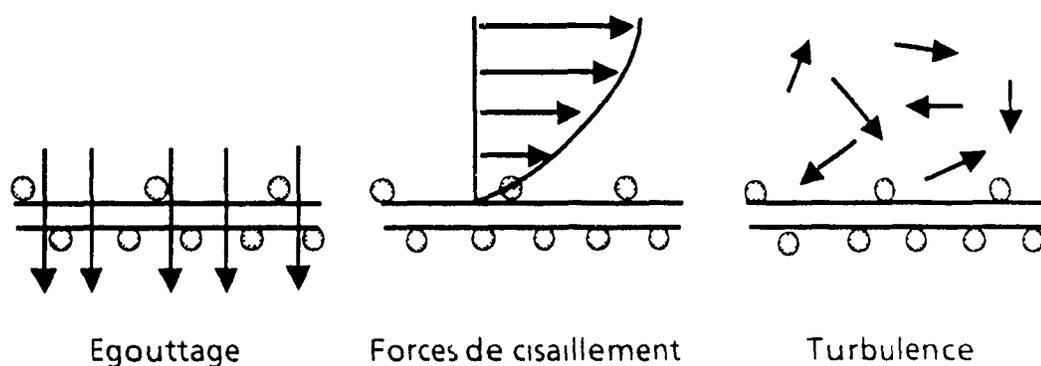


Figure 28: Les processus hydrodynamiques de formation du matelas fibreux

Lors de l'égouttage, plus de 95% de l'eau contenue dans la suspension fibreuse s'écoule à travers la toile et les fibres forment spontanément des réseaux. Des dispositifs d'égouttage sous la toile provoquant une turbulence dans la suspension ou un rouleau égoutteur au-dessus de la toile produisant des effets de cisaillement permettent d'optimiser la dispersion des fibres dans le réseau.

Sur une machine à papier, on distingue deux modes de formation du matelas fibreux, tel que représenté par la Figure 29.

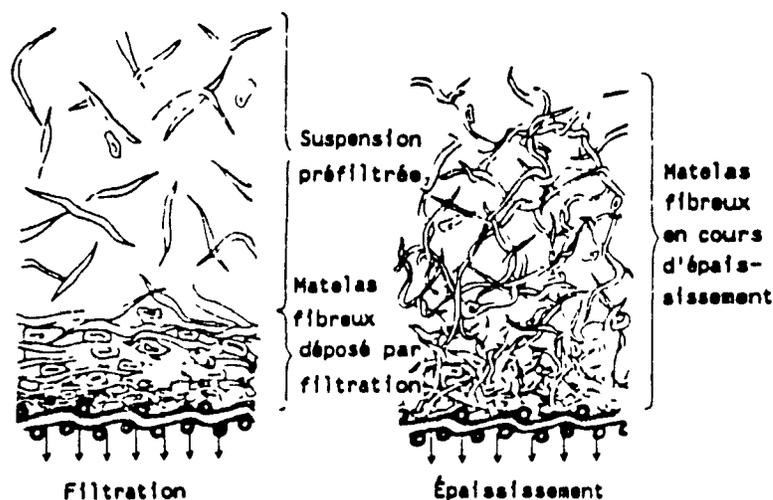


Figure 29: Les deux modes de formation du matelas fibreux.

D'une part, lorsque la suspension fibreuse est de très faible concentration, i.e. consistance $< 0.5\%$, les fibres ont la possibilité de se déplacer librement, d'être plus ou moins orientées préférentiellement, et de se déposer en couches successives sur la toile, donnant lieu à un égouttage par filtration. Cependant, si la consistance de la pâte est trop élevée, les fibres s'enchevêtrent pour former des flocs, donnant lieu à un égouttage par épaissement du matelas.

Les fibres utilisées pour faire du papier présentent habituellement la capacité naturelle d'adhérer les unes aux autres, en plus d'être soumises aux tensions interfaciales croissantes lors de l'évacuation de l'eau et de l'intrusion de l'air. En effet, ces forces de tension jouent un rôle très important dans la consolidation de la feuille de papier. Ces forces (Figure 30 a) tendent à rapprocher les surfaces et à déformer les fibres (effondrement des lumens) jusqu'au moment où des liaisons hydrogènes (Figure 30 b) s'établissent entre les points de contact où l'eau a disparu. La force générée le long du ménisque et les tensions interfaciales entre les quelques molécules qui demeurent entre les deux surfaces lorsqu'elles sont très rapprochées sont essentiellement dues

à l'attraction mutuelle des molécules d'eau très polaires (21). Ainsi, même à l'état très humide, la feuille démontre une résistance considérable

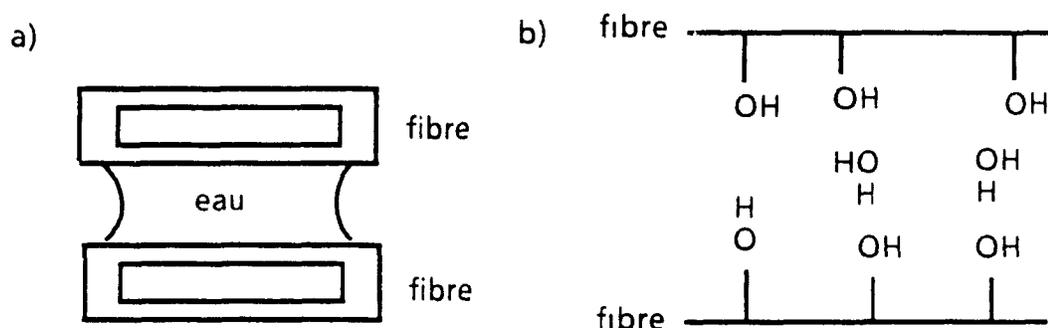


Figure 30: a) Forces interfaciales b) Liaisons hydrogènes

2.4.2 Machines à papier industrielles

La formation d'une feuille de papier implique essentiellement les quatre étapes suivantes: disperser, filtrer, consolider et compacter. Ces étapes de production sont effectuées dans la partie dite "humide" d'une machine à papier (voir Figure 31). Cette dernière comprend en premier lieu une caisse d'arrivée qui permet d'obtenir une dispersion optimale de la suspension fibreuse et d'en projeter un jet uniforme (concentration, vitesse, épaisseur) sur toute la largeur de la toile de formation. En second lieu, le formeur permet le filtrage du matelas fibreux pour en accroître la cohésion et en diminuer la porosité (consolidation). Enfin, les presses ont pour but de poursuivre l'élimination de l'eau encore présente dans la feuille et d'améliorer le feutrage des fibres avant la sécherie.

On constate que c'est le formeur qui est l'instrument névralgique de formation de la feuille et celui-ci existe en trois types principaux: la table plate (Fourdrinier), la double toile et la forme ronde. Voyons donc un peu plus en détail les principales caractéristiques et principes de fonctionnement de la table plate et de la double toile, la forme ronde étant surtout employée pour la fabrication de carton.

La table plate classique est le type de formeur le plus répandu dans l'industrie papetière. Elle comporte une toile sans fin tendue par deux gros rouleaux le rouleau de tête et le cylindre aspirant de toile. Variant environ entre 2,5 et 10 m en largeur, la table plate permet d'atteindre des vitesses de production de 900 m/min pour le papier journal et 700 m/min pour les papiers impression et écriture. L'égouttage du matelas fibreux sur la table plate s'effectue à la fois par gravité et par aspiration de l'eau à travers le treillis à l'aide de différents dispositifs. Les racles d'égouttage ou déflecteurs à lame sont en contact avec la face inférieure de la toile à un certain angle en aval pour créer un faible vide (~ 13 KPa). Les pontuseaux sont de petits rouleaux d'acier en contact avec la toile pour créer en aval un vide assez brusque ($\sim 15-40$ KPa). Les caisses aspirantes sont des caissons à vide dont un côté, percé de trous, est placé contre la toile pour continuer l'égouttage de la feuille jusqu'à une consistance d'environ 15%. Le cylindre aspirant, qui est un cylindre perforé à l'intérieur duquel on applique un vide important (~ 100 KPa), permet finalement d'amener la consistance jusqu'à 20-25%.

La table plate, parce qu'elle comporte une toile sur laquelle une face de la suspension fibreuse demeure en contact avec l'air, présente néanmoins certaines limites. En effet, la suspension est très instable sur la toile à des vitesses élevées, ce qui résulte en des problèmes de formation de la feuille. De plus, l'égouttage est fonction du temps, ce qui limite la production totale de la machine. Finalement, la formation d'une feuille sur table plate implique la création de deux surfaces asymétriques ("two-sidedness") où l'on retrouve davantage de longues fibres du côté toile alors que les fibres fines sont en plus grande quantité du côté feutre suite au colmatage du treillis.

Cependant, un égouttage quasi symétrique des deux côtés de la feuille est possible lorsque la pâte est projetée entre deux toiles convergentes. Le formeur à double toile permet donc une meilleure formation de la feuille, tout en accroissant considérablement les vitesses de production pour des grammages équivalents comparativement à la table plate. L'utilisation d'une caisse hydraulique, qui permet d'injecter la pâte sous pression sans présence d'air, est essentielle avec un formeur à double toile. La Figure 32 nous montre un exemple typique de double toile le système d'arrivée Papriformer[®] mis au point par l'Institut canadien de recherches sur les pâtes et papiers (Paprican) et

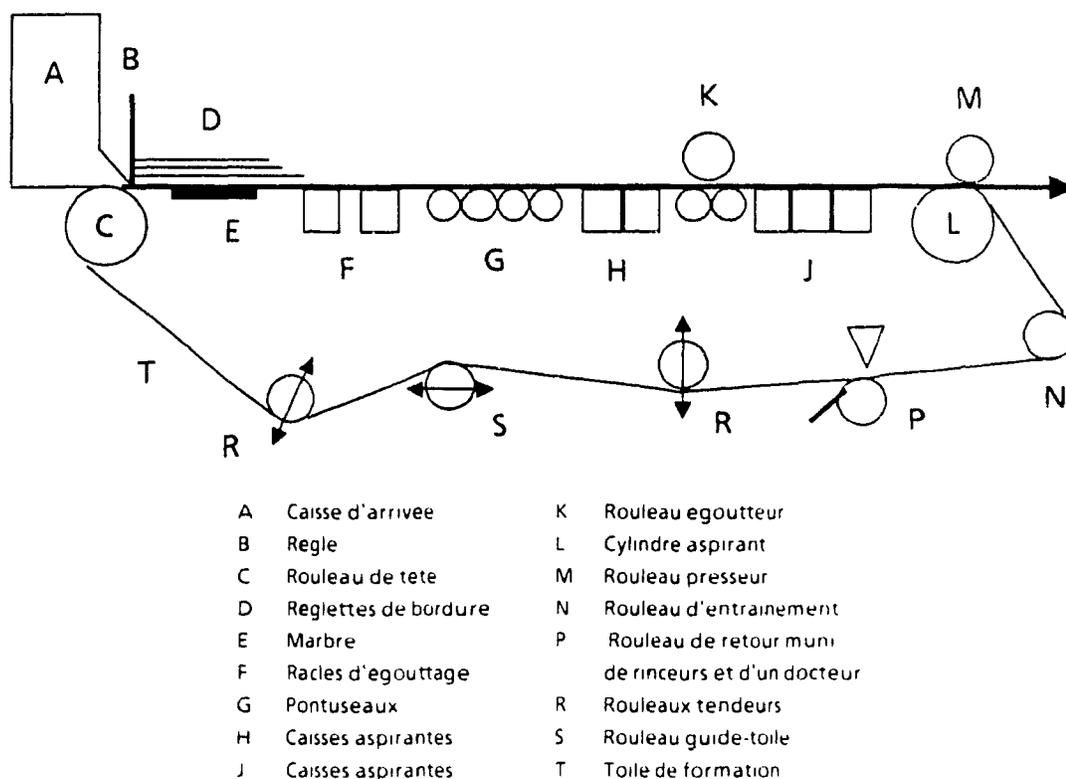


Figure 31: Table plate classique d'une machine fourdrinier.

commercialisé par les Ateliers d'Ingenierie Dominion du Canada. Cette double toile très compacte (9 m de longueur) peut fonctionner à des vitesses variant entre 50 et 1500 m/min et produire des papiers de grammage variant de 20 à 300 g/m². On remarque que la zone de formation est très courte sur le rouleau de formation, les toiles décrivant un "S" prononcé en passant sur ce dernier puis sur le cylindre aspirant. L'égouttage à travers les deux toiles s'effectue par la force centrifuge et par les caisses aspirantes dont sont munis le rouleau et le cylindre.

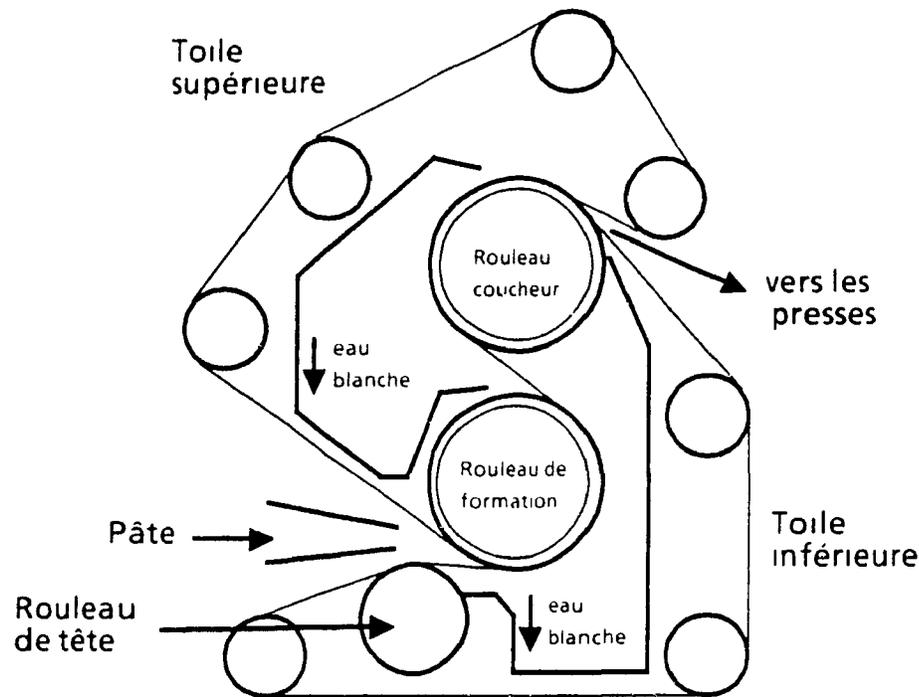


Figure 32: Formeur a double toile de type Papriformer

2.5 Conclusion

Ce deuxième chapitre nous a permis de nous familiariser avec le phénomène "papier" pour mieux comprendre la nature du papier magnétique en tant que matériau composite. Tout d'abord, la structure et la composition chimique des fibres de bois ont été discutées puisque le papier est principalement produit à partir de ces dernières. Par la suite, nous avons expliqué comment le bois était traditionnellement réduit en pâte par des techniques chimiques (procédé kraft, procédé au sulfite acide, neutre ou alcalin) et/ou mécaniques (défibreux à meule, raffineur à disques). Finalement, nous avons étudié les concepts de base de la formation d'une feuille à partir d'une suspension fibreuse sur des machines à papier industrielles. Au cours de notre recherche, nous avons travaillé avec des trachéides de bois d'épinette noire (*Picea mariana*) mis en pâte selon les procédés kraft et chimico-thermomécaniques. Ces fibres, caractérisées par la présence de lumens accessibles via de nombreuses ponctuations aréolées, peuvent être facilement chargées de pigments magnétiques commerciaux comme nous le verrons au prochain chapitre.

CHAPITRE 3 : Chargement en pigments magnétiques commerciaux des lumens de fibres cellulosiques.

3.1 Introduction

Le papier magnétique, sous forme d'un substrat cellulosique muni d'une couche de pigments, fut le premier matériau flexible à avoir été utilisé pour l'enregistrement de signaux sonores (16). Bien qu'aujourd'hui ce soit presque exclusivement les plastiques, e.g. le mylar[®], qui font office de supports de couches magnétiques, il n'en demeure pas moins que le papier conserve une place de premier plan comme véhicule d'information. L'avènement de l'informatique et de la bureautique a entre autres permis une consommation accrue de papiers impression-écriture au cours de la dernière décennie. Les années à venir, par ailleurs, feront place à davantage de produits papetiers à valeur ajoutée. Ainsi, dans cette optique, le papier magnétique représente un matériau composite attrayant de par ses nombreuses applications possibles.

Nous pouvons facilement imaginer une feuille de papier à couchage magnétique (30,31) sur laquelle on peut tout aussi bien enregistrer magnétiquement de l'information que l'écrire manuellement ou l'enregistrer thermiquement (32), l'inverse étant aussi vrai si on utilise un stylo à encre magnétique (33) sur une feuille simple qu'on pourra éventuellement soumettre à un procédé MICR (Magnetic Ink Character Recognition). L'argent et les chèques (34), les billets et cartes d'autobus/train/metro (35-37), de même que certains papiers photographiques (38) permettent maintenant l'emmagasinage d'information magnétique. Le papier à couche magnétique peut servir dans la fabrication de casiers à disquettes en agissant comme écran protecteur contre la désaimantation (39), alors que le papier peint (40), les affiches (41) et les filtres à moteurs (42) magnétiques ont aussi été inventés.

Au lieu d'effectuer un couchage magnétique sur la face d'une feuille, il est aussi très facile d'ajouter les ferrites durant la préparation finale de la pâte avant la formation du papier pour le rendre magnétique (43-45). Ce chargement conventionnel est une technique coutumière de l'industrie papetière qui utilise toute une gamme d'adjuvants non fibreux tels que l'alun, les charges minérales, les agents de rétention, les amidons et les colorants.

Cependant, deux problèmes importants sont associés à l'ajout de charges minérales de façon conventionnelle. Premièrement, étant donné que les particules sont souvent de dimension colloïdale, la rétention par filtrage lors de la formation de la feuille est difficile. Pour améliorer cette rétention, on utilise généralement des agents de rétention polymériques, i.e. des polyelectrolytes positifs tels que le polyéthylèneimine ou le polyacrylamide qui favorisent l'adsorption des pigments, e.g. TiO_2 (46) et l'argile (47). Deuxièmement, les pigments interfèrent dans la création des liens inter-fibres, ce qui a pour effet de diminuer la résistance du papier. Des agents de résistance tel que l'amidon doivent donc aussi être rajoutés.

Afin d'éviter ces problèmes, une approche très particulière a été développée depuis quelques années à Paprican et qui consiste à charger l'intérieur du lumen des fibres de bois tout en laissant l'extérieur exempt de pigment (48). De cette façon, il n'existe pas d'élément d'interférence entre les fibres, et les pigments sont protégés de l'évacuation par la paroi cellulaire lors de la formation sur la toile. La préparation d'une telle pâte comporte deux étapes : l'impregnation et le lavage. Durant la première étape, une agitation vigoureuse de fibres en suspension dans une dispersion concentrée de pigments permet l'adsorption des particules sur la surface extérieure des fibres et leur introduction à l'intérieur des lumens via les ponctuations aréolées. Durant la seconde étape, on élimine l'excès de pigments en suspension et ceux situés sur la surface extérieure des fibres par lavage à travers un tamis. Le papier préparé avec des fibres chargées à l'intérieur du lumen possède donc des propriétés mécaniques supérieures, des propriétés optiques uniformes des deux côtés de la feuille et n'a pas tendance à être salissant ("dust-off") comparativement au papier obtenu à l'aide d'un chargement conventionnel.

Bien que le chargement des lumens avec du TiO_2 ne soit rentable économiquement que sous certaines conditions de production de papiers impression-écriture (49), l'utilisation de pigments magnétiques donne un papier à valeur ajoutée dont les coûts de production à grande échelle pourraient assez bien se justifier. Le chapitre trois consiste essentiellement à démontrer l'utilisation avantageuse de la technique de chargement des lumens, comme il a d'abord été communiqué (50), afin de préparer un papier à propriétés magnétiques.

3.2 Partie expérimentale

3.2.1 Pâtes et produits chimiques

a) Matières premières cellulosiques

Le bois d'Épinette noire (*Picea mariana*) a été utilisé pour produire les deux pâtes suivantes: pâte chimico-thermomécanique (PCTM) et pâte kraft non-blanchie. Ces pâtes furent conservées à l'état humide au réfrigérateur (4°C) jusqu'au moment de leur utilisation.

Premièrement, des copeaux de bois ont été imprégnés de bisulfite de sodium (9.0% en poids de bois sec, 62.4 g/l) pour être ensuite raffinés sous pression (raffineur Sprout-Bauer) avec une énergie spécifique de 9.25 GJ/tonne. La PCTM ainsi produite fut par la suite désintégrée à l'eau chaude (désintégrateur Domtar), et fractionnée afin de séparer les particules fines des fibres longues. Les fines (~30% du poids d'une PCTM) correspondent à la fraction de la pâte passant à travers d'un tamis de 200 mailles au pouce (P200) d'un classeur de fibres Bauer-McNett. Deuxièmement, des copeaux de bois ont été soumis à une cuisson kraft dont les conditions étaient: température de 170°C, charge en alcali de 18%, sulfidite de 30%, rapport liqueur/bois de 4, facteur H de 1550 (degré de cuisson), indice kappa de 30 ± 2 , et rendement de $49\% \pm 1$. La pâte kraft ainsi produite fut par la suite désintégrée au désintégrateur britannique et lavée au classeur Bauer-McNett.

b) Pigments magnétiques commerciaux

Le chargement des lumens des trachéides a été effectué à l'aide de pigments magnétiques disponibles commercialement. Les principales caractéristiques de ces derniers sont données au Tableau III. On constate que la plupart des pigments sont des oxydes synthétiques, de coloration très foncée, et de dimension colloïdale. Par ailleurs, ces pigments peuvent être classés en deux groupes de forme aciculaire ou variable (voir Figures 33 et 34).

Tableau III: Caractéristiques des pigments obtenues du fournisseur * ou expérimentalement #

Pigment	Oxyde de chrome synthétique	Maghémite synthétique	Magnétite synthétique	Magnétite naturelle	Magnétite synthétique	Magnétite synthétique
Formule chimique	CrO ₂	γ-Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄			
Appellation commerciale	D-500-03	Pferrox 2228	MO-4232	MO-8029	Mapico black SL-54895	Mapico black SL-1942
Fournisseur	DuPont Electronics	Pfizer Inc	Pfizer Inc.	Pfizer Inc.	Columbian Chemicals	Columbian Chemicals
Couleur #	Noir	Brun-orangé	Brun-foncé	Brun-foncé	Noir	Brun-foncé
Dimension * (μm)	0.3	0.4	0.45	0.1-1.0	~0.5	~0.5
Forme *	Aciculaire (10 1)	Aciculaire (6 1)	Aciculaire (5 1)	Variable	Variable	Variable
Surface spécifique * (m ² /g)	21-27	26	20	8	n.d.	n.d.
pH #	4.1	4.3	5.0	7.5	7.0	7.0
Mobilité électrophoretique # (10 ⁻⁸ m ² s ⁻¹ V ⁻¹)	-2.2 ± 0.3	-2.3 ± 0.3	-2.2 ± 0.4	-2.6 ± 0.4	-2.6 ± 0.4	-3.5 ± 0.1

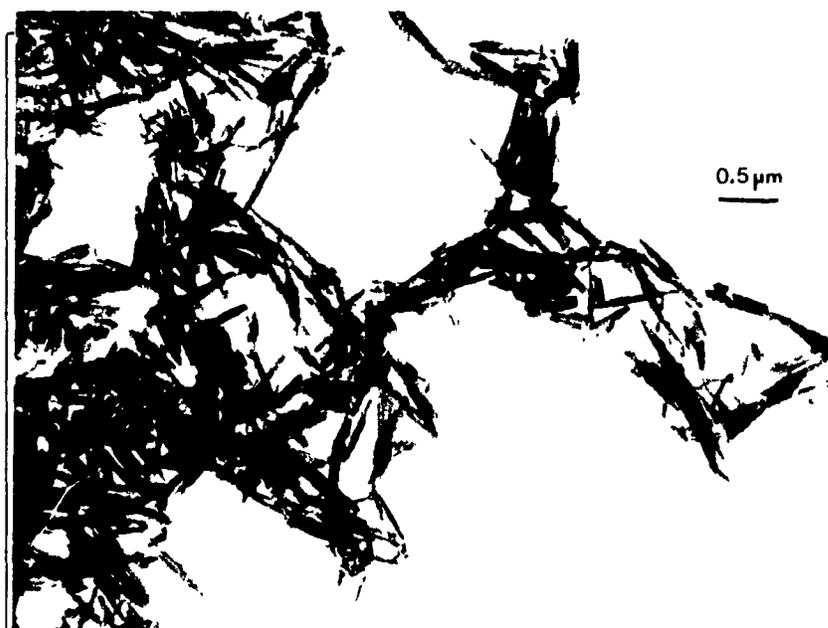


Figure 33: Photographie au microscope électronique à transmission de pigments aciculaires $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

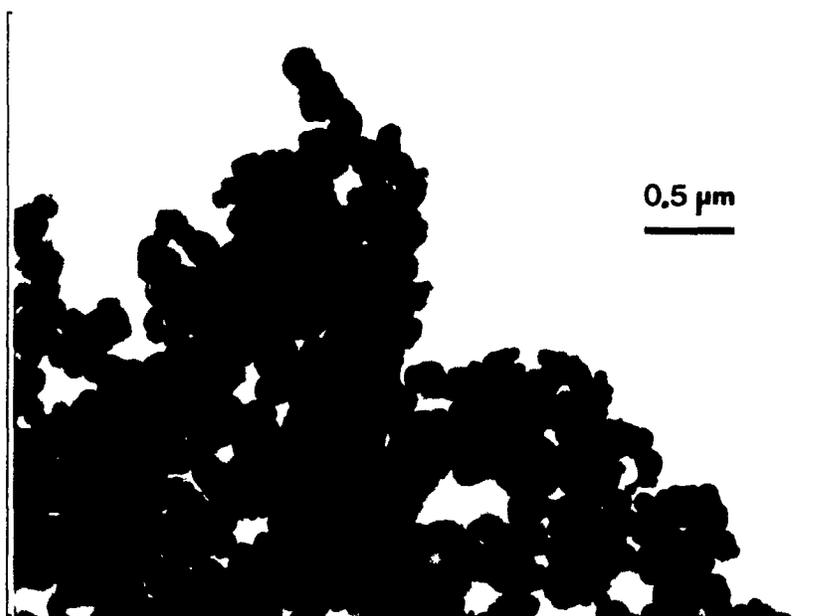


Figure 34: Photographie au microscope électronique à transmission de pigments de forme variable Fe_3O_4 ("1942")

3.2.2 Méthodologie et appareillage

a) Chargement des lumens

La Figure 35 illustre l'appareil utilisé pour effectuer nos expériences de chargement des lumens. Ce dernier est essentiellement constitué de deux parties. un cylindre à déflecteurs couplé à une base munie d'un filtre (125 mailles au pouce) et d'une vanne de sortie. Un tel contenant à drainage dynamique peut reproduire un milieu turbulent comme celui que l'on le retrouve dans la caisse d'arrivée ou sur la toile de formation d'une machine à papier. Ainsi, les deux étapes du procédé de chargement des lumens ont ainsi été conduites à l'aide de ce contenant dont la vitesse de l'agitateur variait selon le but visé ou le type de pâte. Au cours du stade d'impregnation, le cylindre contient un volume fixe de fibres et de pigments dispersés alors que pour le stade de lavage, un flux d'eau (2l/min.) s'écoule du récipient par la vanne ouverte. Chaque suspension de pigment est préalablement préparée en dispersant mécaniquement 15 g de pigment dans 750 ml d'eau déionisée (concentration = 20 g/l) et en filtrant la dispersion pour éliminer les grosses particules. Le filtre que nous avons utilisé était bien approprié à notre expérience puisqu'il permettait de laisser passer les pigments en suspension et les fines résiduelles de la pâte mais non les fibres longues. Par la suite, la quantité de pâte humide correspondant à 7,5 g sec est ajoutée à la dispersion de pigment (consistance = 1%) pour être agitée à 1000 rpm (stade d'impregnation). Ainsi, après avoir été imprégnée, la pâte est ensuite filtrée et lavée jusqu'à ce que l'effluent devienne raisonnablement clair, i.e. après environ 30 minutes. Une vitesse d'agitation de 1000 rpm a été employée pour laver la PCTM alors que pour la pâte kraft, 800 rpm était une vitesse suffisante. Dans le cas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec la PCTM, le lavage a requis une agitation plus intense. 15 min supplémentaire à 1500 rpm. En effet, dans des conditions de lavage normal, il était difficile de différencier les niveaux d'adsorption de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour les divers temps d'imprégnation car au lieu d'observer une courbe typique de cinétique de chargement (voir section 3.3.2), on obtenait un plateau très rapidement.

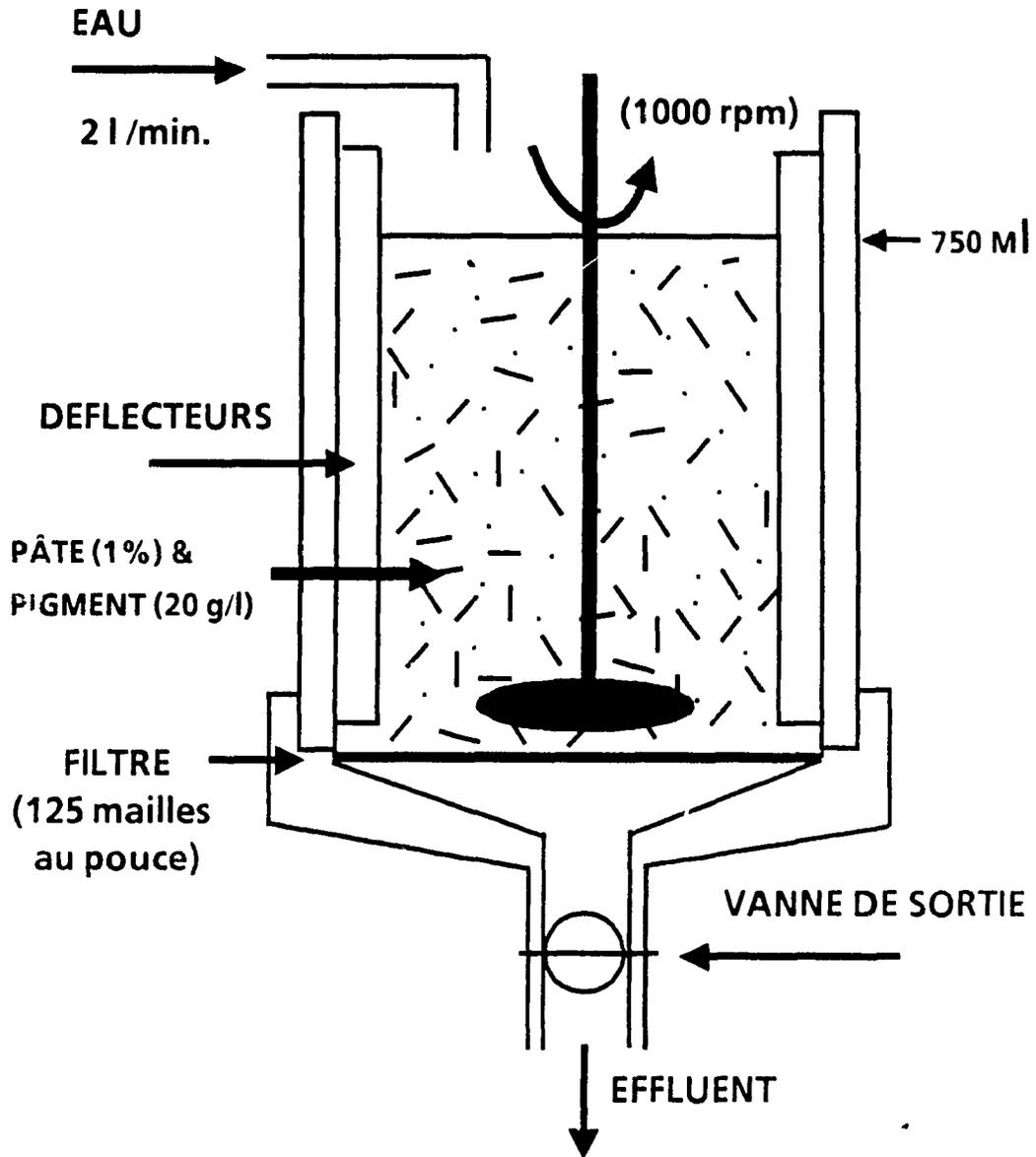


Figure 35: Contenant à drainage utilisé pour le chargement des lumens; tel que décrit par J.E. Unbehend dans Tappi 60 (7), 110 (1977)

b) Formation d'éprouvettes de papier et essais physiques

Les pâtes chargées de pigments ont été transformées en éprouvettes de papier conformément à la norme C.4 de la Section Technique de l'ACPPP (mais sans l'étape de désintégration), i.e. en feuilles circulaires de 16 cm de diamètre et de 60 ± 3 g/m² (120 ± 0.06 g sec / feuille). Chaque pâte a ainsi permis la formation de 5 éprouvettes qui furent par la suite conditionnées et testées dans des conditions d'humidité relative de 50 ± 2 % à 23 ± 2 °C (norme A 4). La détermination de la résistance à la rupture par traction a été effectuée selon la norme D 6H à l'aide d'un appareil à accroissement de force constant de type Instron par le service technique de Paprican.

c) Mesure du magnétisme

Les boucles d'hysteresis ont été obtenues à l'aide d'un magnétomètre à vibration (Vibrating Sample Magnetometer, Foner, 1959) commandé par ordinateur. La Figure 36 nous indique les principales composantes d'un tel appareil. Les échantillons de papier pré-pesés (~5-10 mg) sont introduits dans l'appareil avec leur surface (~5 x 3 mm x 5 mm) parallèle au champ magnétique DC (Direct current). Dans le cas de pigments purs, des pastilles ont été préparées et cassées en petits échantillons, lesquels furent enrobés dans du ruban gomme et installés dans le porte-échantillon. Alors que le porte-échantillon vibre verticalement, le champ magnétique de l'échantillon induit un signal AC (Alternative current) proportionnel à son aimantation dans la paire de bobines réceptrices. L'appareil est préalablement calibré avec un échantillon standard de nickel de grande pureté dont l'aimantation spécifique à saturation est de 54.4 emu/g. Le champ employé variait à l'intérieur de la gamme ± 0.5 tesla, i.e. $\pm 0.5 \times 10^4$ Oe. Nos mesures ne font pas état de la courbe de première aimantation: puisque les échantillons étaient tous pré-aimantés manuellement avant de procéder à la mise en marche du programme d'acquisition de données. Le bruit de fond, de l'ordre de 0.2 emu/g, a été soustrait de chacune des valeurs de saturation " σ_s " et de remanence " σ_r " répertoriées dans les tableaux V et AI (Appendice 2). L'aimantation spécifique à saturation semble directement proportionnelle à la quantité de pigment dans le papier. Cette valeur nous servira pour estimer le niveau d'adsorption des différents pigments lors de l'étude de la cinétique de chargement.

$$Adsorption_{(g\text{ pigments} / g\text{ fibres})} = \frac{\frac{\sigma_{sat\text{ papier}}}{\sigma_{sat\text{ pigment}}}}{1 - \frac{\sigma_{sat\text{ papier}}}{\sigma_{sat\text{ pigment}}}} \quad (3.1)$$

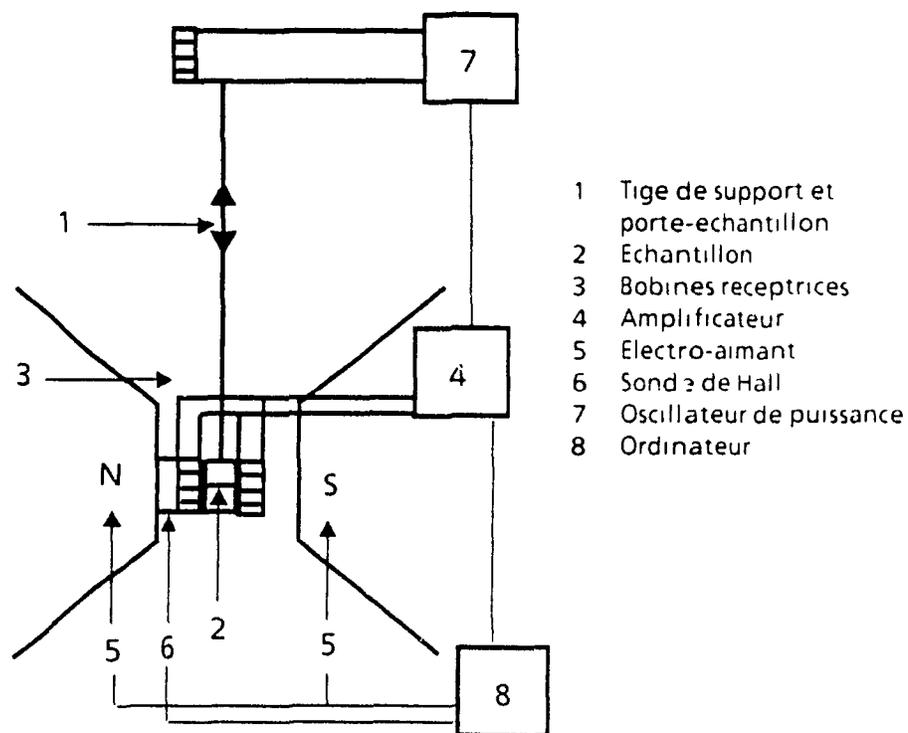
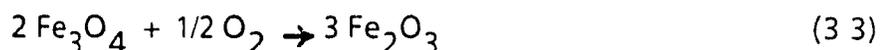


Figure 36: Schéma d'un magnetomètre a vibration

d) Analyse thermogravimétrique

La combustion de nos échantillons de papier, pour en déterminer la quantité de cendres, a été menée selon la procédure prescrite par la norme G 11 de l'ACPPP. Le séchage de pâtes (1 nuit) ou de feuilles (1 heure) s'est effectué au sein de creusets de porcelaine à 105 °C dans une étuve alors que la combustion proprement dite avait lieu à 925 °C dans un four durant 4 heures. Les valeurs obtenues ont été corrigées en soustrayant la portion de cendres due aux résidus de la pâte seule. Finalement, étant donné que la combustion produit des changements d'état d'oxydation pour la magnetite et l'oxyde de chrome, le niveau de chargement se calcule en tenant compte du facteur gravimétrique "F G" expérimental associé à chaque pigment.

Durant la combustion les réactions suivantes ont lieu.



Le tableau IV nous donne les facteurs gravimétriques expérimentaux moyens et théoriques définis par les rapports stoechiométriques des poids moléculaires (produits/réactifs) d'après les équations 3.2 et 3.3.

L'adsorption de pigments est ensuite calculée selon

$$\text{Adsorption}_{(\text{g pigments} / \text{g fibres})} = \frac{\% \text{cendres}_{\text{total}} - \% \text{cendres}_{\text{pâte}}}{F G_{\text{exp}} (100 - \% \text{cendres}_{\text{total}})} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \text{où } \% \text{cendres}_{\text{pâte}} &= 0.66 \pm 0.04 \% \text{ pour la PCTM} \\ &= 0.38 \pm 0.04 \% \text{ pour la pâte kraft} \end{aligned}$$

Tableau IV: Facteurs gravimétriques

Pigment	F G _{exp}	F G _{theorique}
CrO ₂	0 897 ± 0 001	0 9047
γ-Fe ₂ O ₃	0 984 ± 0 001	1 000
Fe ₃ O ₄ "4232"	1 006 ± 0 003	1 0346
Fe ₃ O ₄ "8029"	1 020 ± 0 001	1 0346
Fe ₃ O ₄ "45895"	1 001 ± 0 001	1 0346
Fe ₃ O ₄ "1942"	1 005 ± 0 001	1 0346

e) Observations aux microscopes optique et électronique

Des photographies au microscope optique ont été prises avec des facteurs d'agrandissement de 20 et 50 sous un éclairage avec champ sombre (voir Figure 37), ce qui avait pour effet de mieux voir les fibres rendues plus opaques par la présence de pigments

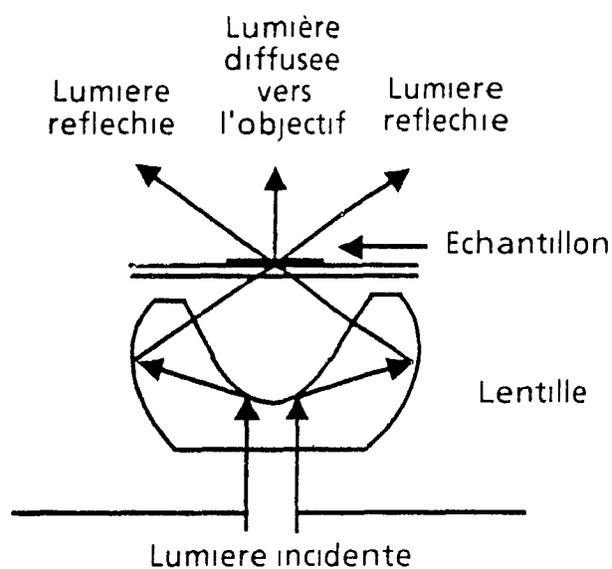


Figure 37: Lentille de microscope pour éclairage avec champ sombre

Les photographies prises au microscope électronique à balayage à un agrandissement de l'ordre de 2000-3000 fois permettent d'obtenir des images caractérisant essentiellement la nature topographique des éléments fibreux et des pigments

L'observation au microscope électronique à transmission est très appropriée pour l'étude morphologique bidimensionnelle des pigments puisque l'agrandissement atteint facilement 20000-30000 fois

f) Mesures électrophorétiques

Les mesures de mobilité électrophorétique (M E) font appel à des phénomènes de migration de particules chargées dans un fluide sous l'influence d'un champ électrique. Ainsi, les vitesses de déplacement de pigments en dispersion dans l'eau par unité de champ électrique appliqué à travers une cellule à électrodes sont proportionnelles à leur densité de charge en surface. À l'aide d'un appareil manuel de type Rank Bros (Mark II), le visionnement du mouvement des particules dans une cellule plate a été fait sur un écran quadrillé connecté à une caméra munie d'une lentille grossissante. Nous avons calculé la mobilité de la façon suivante.

$$M E = d \times n/t \times l/V \quad (10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}) \quad (3.5)$$

ou d est le diamètre d'un carreau sur l'écran divisé par le facteur d'agrandissement (μm),

n est le nombre de carreaux utilisés pour la mesure,

t est le temps mesuré pour un déplacement (secondes),

l est la distance entre les deux électrodes (cm),

V est le potentiel appliqué entre les électrodes (volts)

Nos conditions expérimentales étaient. $d = 113 \mu\text{m}$, $n = 3$, $l = 7.870$, $V = 80$ volts à $T = 25^\circ\text{C}$. Pour chacune des deux couches stationnaires du fluide dans la cellule, 25 mesures de temps furent notées en choisissant arbitrairement un point lumineux sur l'écran, le champ étant inversé toutes les 5 mesures. L'erreur relative associée à une telle série de mesures se situe approximativement autour de 15%. Il existe néanmoins des appareils plus sophistiqués utilisant entre autres l'effet Doppler pour enregistrer les vitesses de façon beaucoup plus précise et efficace.

3.3 Resultats et Discussion

Notre etude du chargement des lumens des fibres de bois avec des pigments magnetiques disponibles commercialement a d'abord consiste a preparer plusieurs series d'échantillons de pâtes et papiers en faisant varier les parametres suivants. type de pigment, type de pâte, temps d'impregantion. La caractérisation des proprietes physico-chimiques de base de ces échantillons (magnetisme, niveau d'adsorption, apparence microscopique, longueur de rupture) nous a ensuite fourni des elements de reponses aux questions générées par l'exploration d'un tel domaine de recherche

3.3.1 Mesure des proprietes magnetiques

Les Figures 38 a 49 presentent des boucles d'hysteresis obtenues a l'aide d'un magnetometre a vibration. Ces boucles sont comparees par paires: une boucle pour le pigment pur (CrO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Fe_3O_4 "8029", "4232", "54895", "1942") et une boucle pour un papier dont les fibres de PCTM ont été chargées a même les lumens avec le pigment correspondant. L'aimantation spécifique a été obtenue directement comme resultat puisque l'ordinateur rapporte l'aimantation totale a un gramme de matiere compte tenu du poids de l'échantillon. Le champ magnetique, quant a lui, était donné en tesla mais l'unité SI est aussi indiquée sur nos échelles: $1 \text{ tesla} = 10^4 \text{ Oe}$

Le tableau V nous fournit les resultats des mesures de boucles d'hysteresis pour les pigments magnetiques étudiés, i.e. $\sigma_s \text{ exp}$, $\sigma_r \text{ exp}$ et $H_c \text{ exp}$ tels qu'extraits des Figures 38, 40, 42, 44, 46, 48. Les valeurs de référence ont été obtenues des fournisseurs, sauf dans le cas de $\sigma_s \text{ ref}$ dont la mesure provient des laboratoires du *Xerox Research Center of Canada*. Les valeurs de $\sigma_s \text{ exp}$ et $\sigma_r \text{ exp}$ correspondent a une moyenne de deux valeurs que l'on peut obtenir d'une boucle. En ce qui concerne les valeurs moyennes de $H_c \text{ exp}$, nous avons effectué des regressions polynomiales de troisième ordre en utilisant six points de part et d'autre de chacune des deux abscisses a l'origine.

Le tableau AI (Appendice 2) nous fournit les resultats des mesures des proprietes magnetiques pour tous les échantillons de papier, lesquels nous ont servi a tracer les courbes de cinétique de chargement.

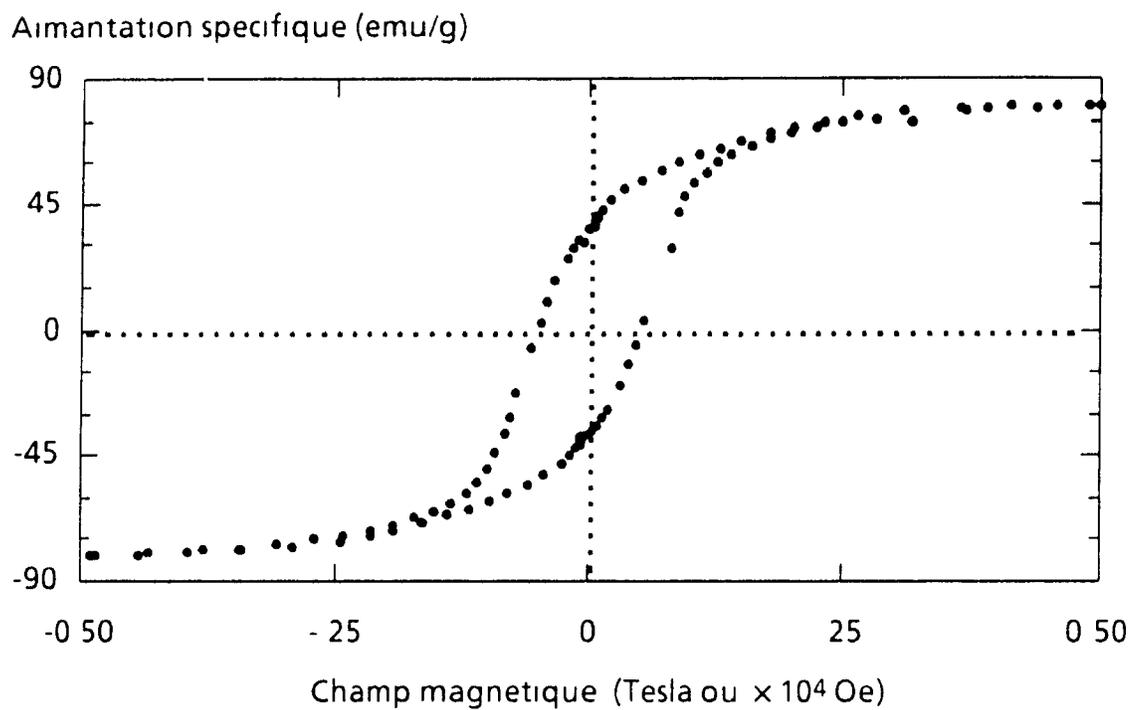


Figure 38: Boucle d'hystérésis de CrO_2

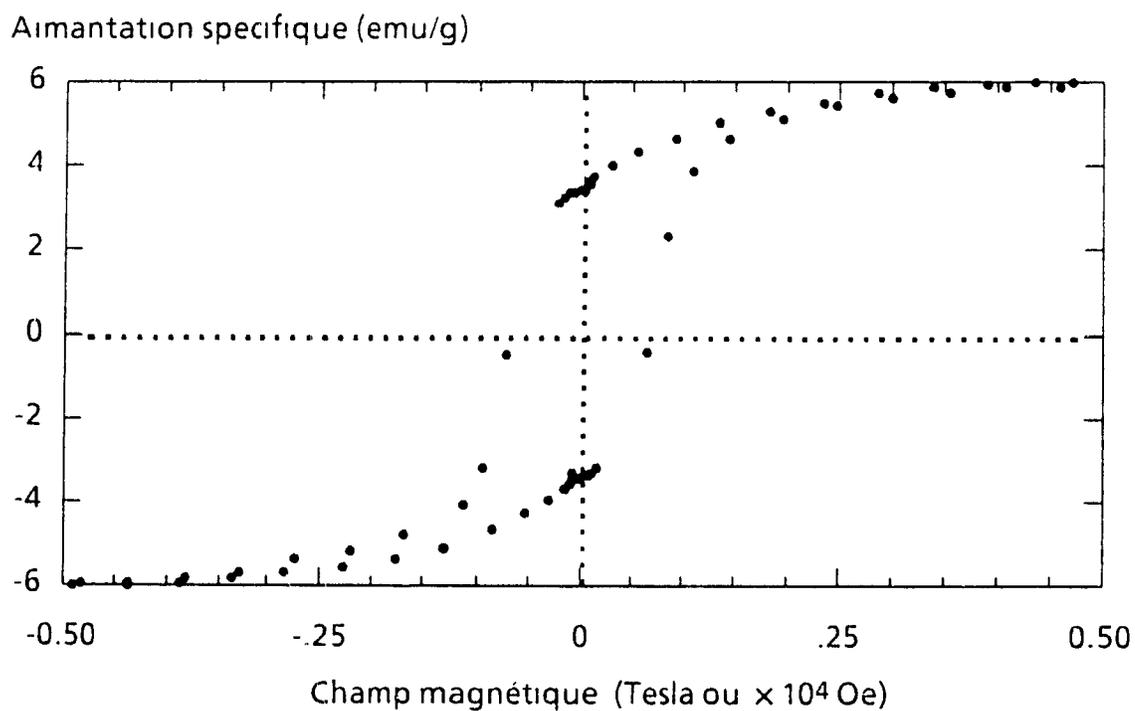


Figure 39: Boucle d'hystérésis de papier de PCTM + 10.3% CrO_2 .

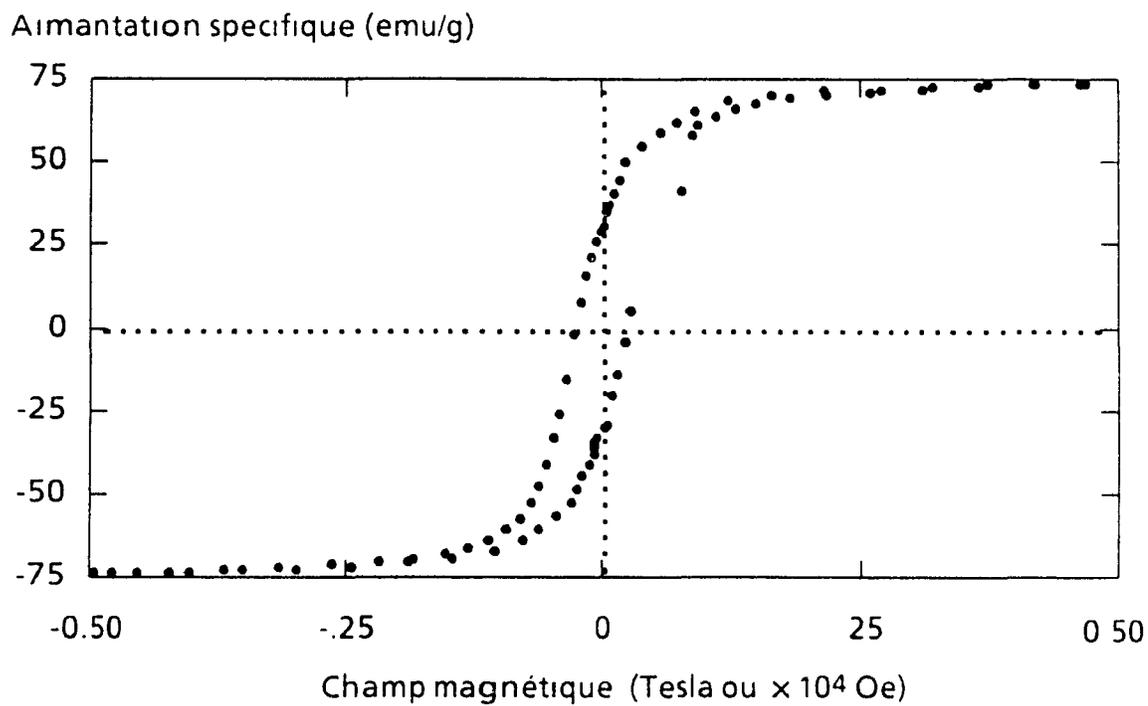


Figure 40: Boucle d'hysteresis de γ -Fe₂O₃

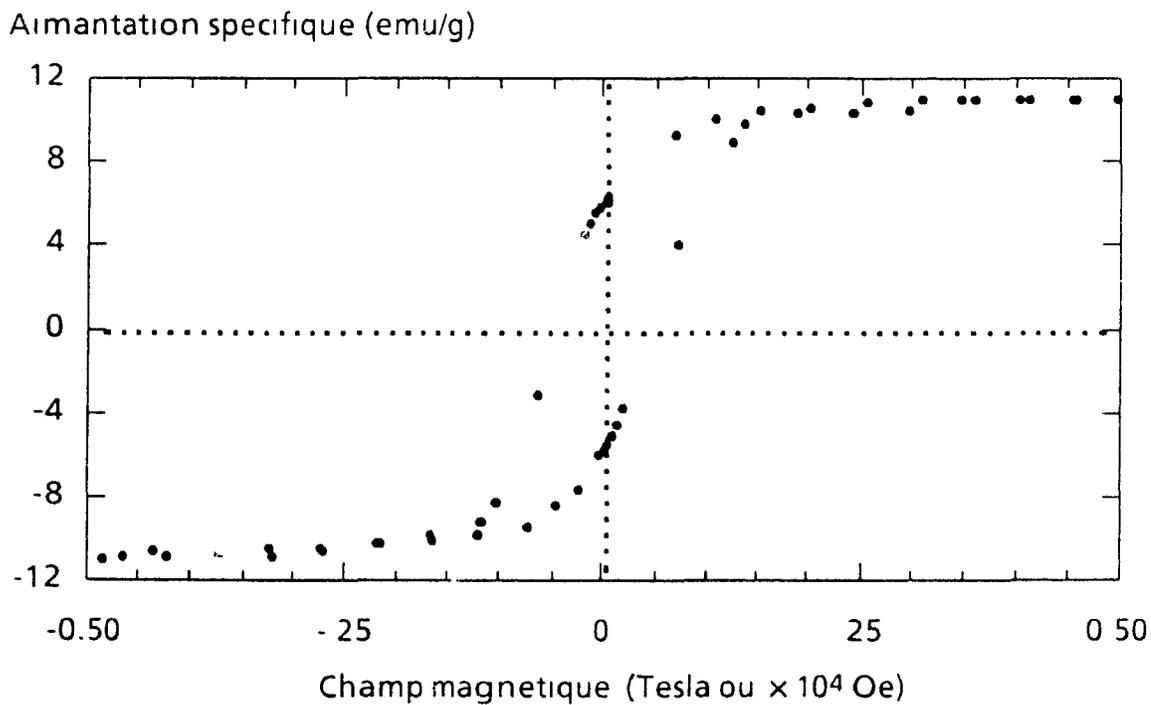


Figure 41: Boucle d'hystérésis de papier de PCTM + 17 1% γ -Fe₂O₃

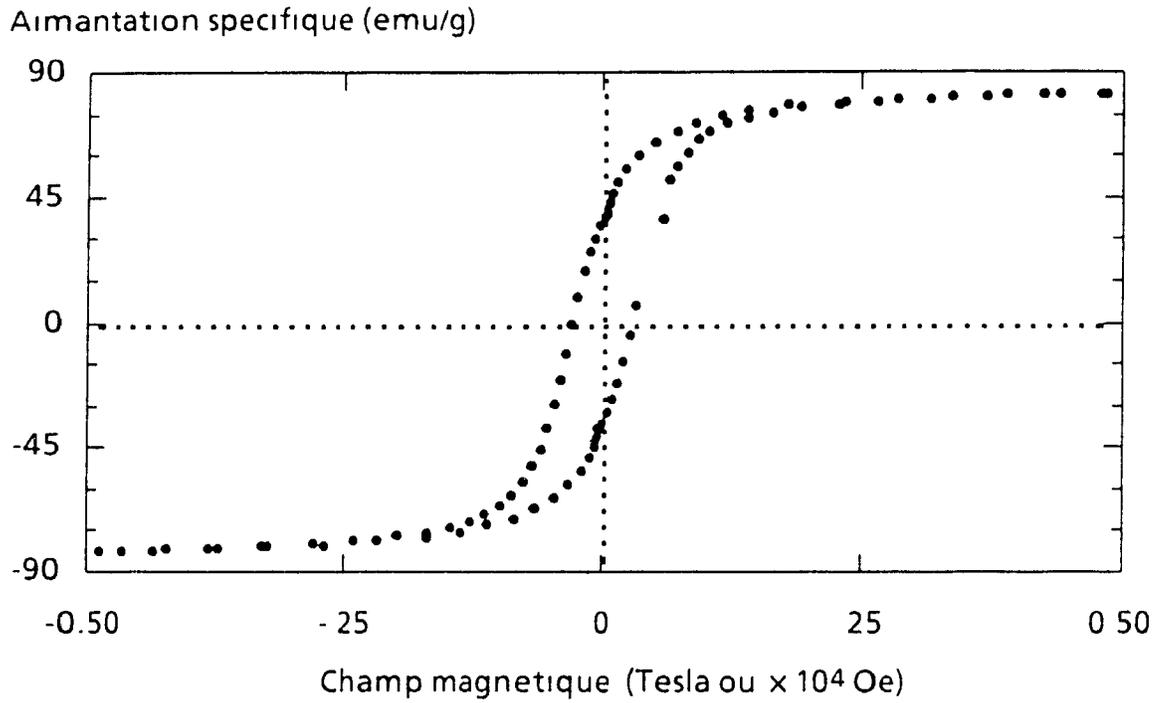


Figure 42: Boucle d'hystérésis de Fe_3O_4 "4232"

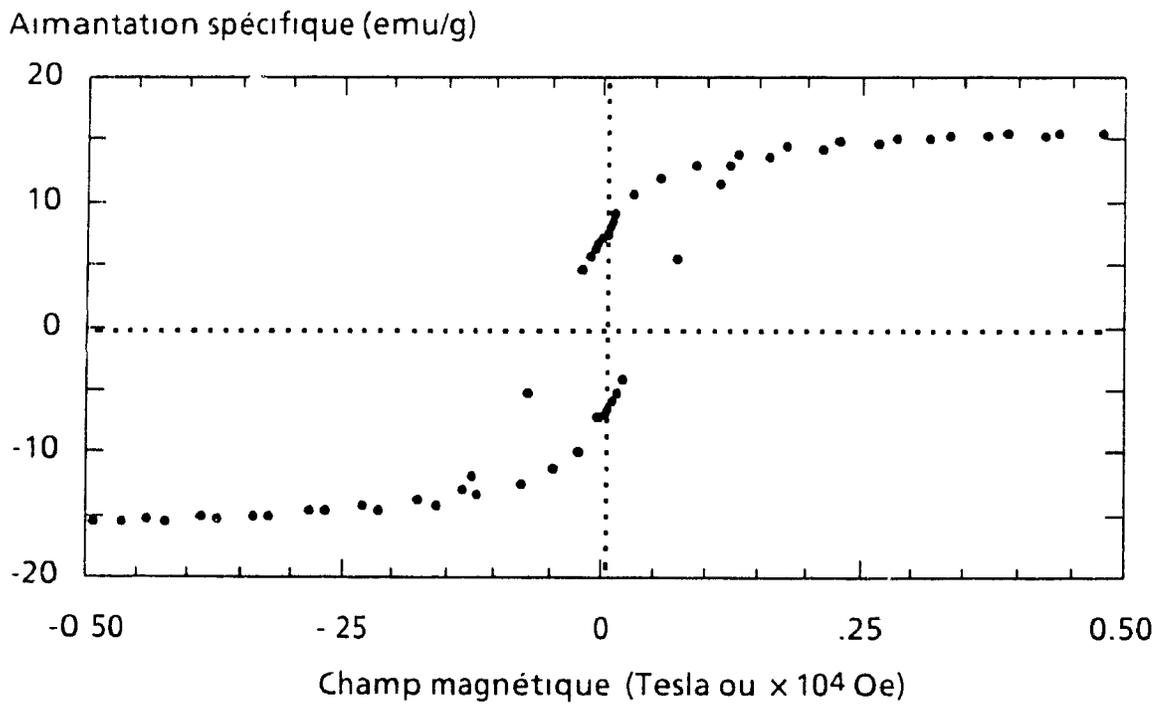


Figure 43: Boucle d'hystérésis de papier de PCTM + 24.3% Fe_3O_4 "4232".

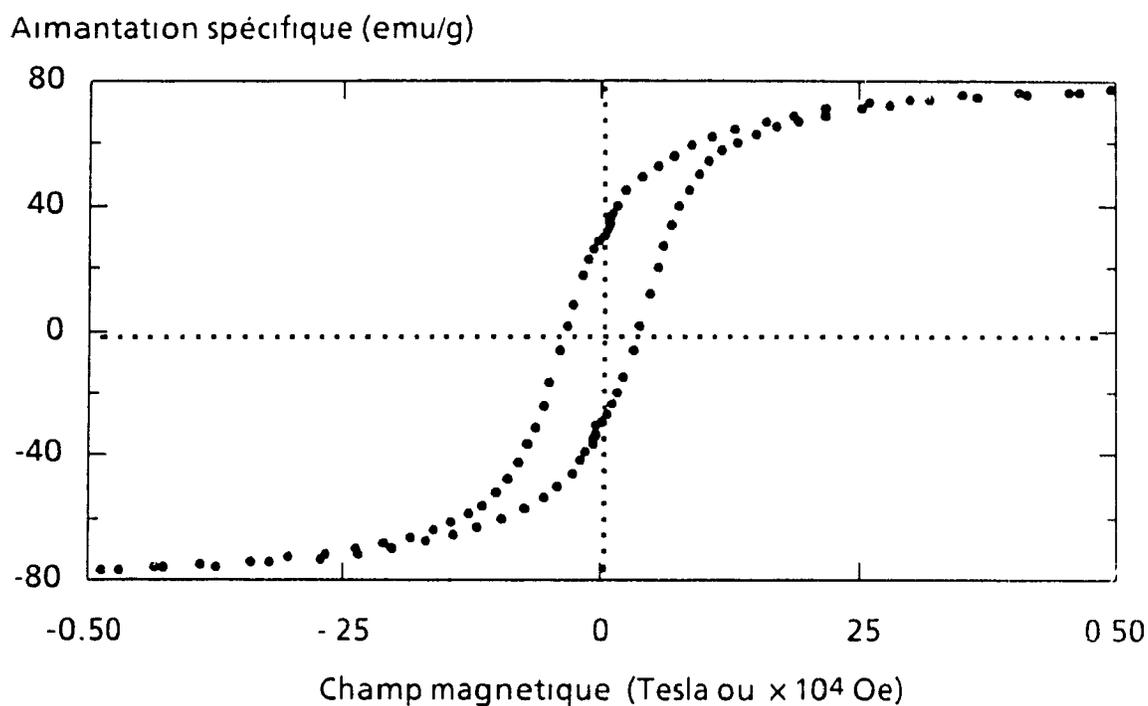


Figure 44: Boucle d'hystéresis de Fe₃O₄ "8029"

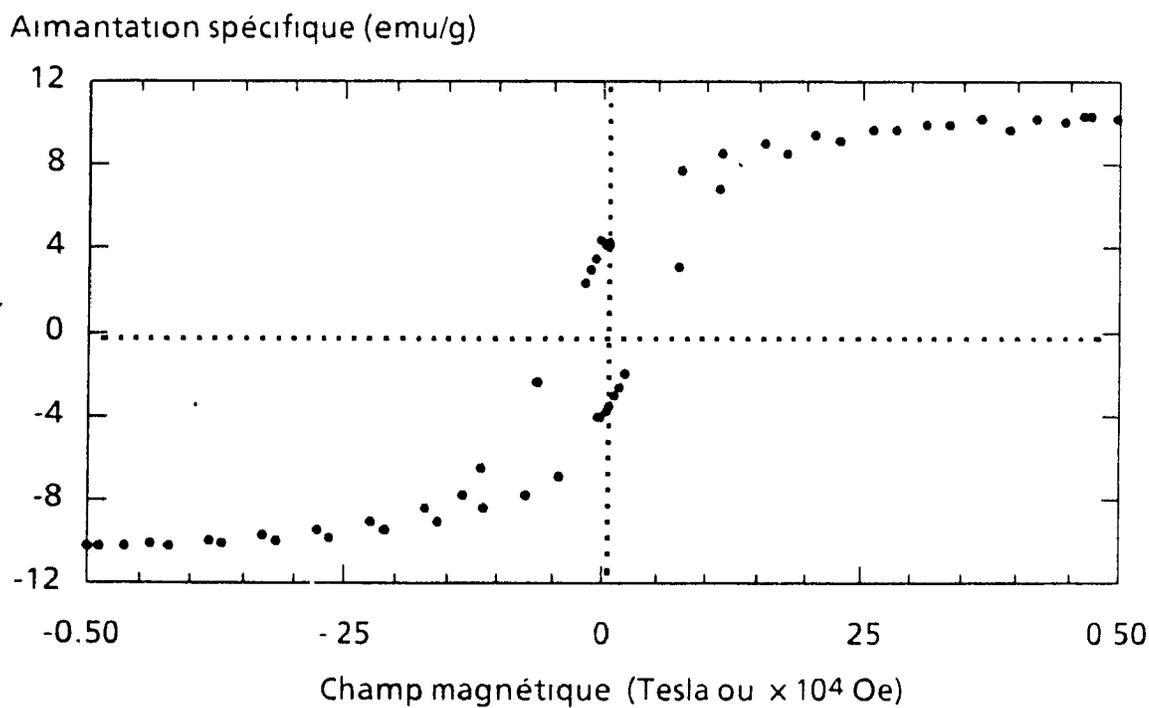


Figure 45: Boucle d'hystéresis de papier de PCTM + 17.2% Fe₃O₄ "8029"

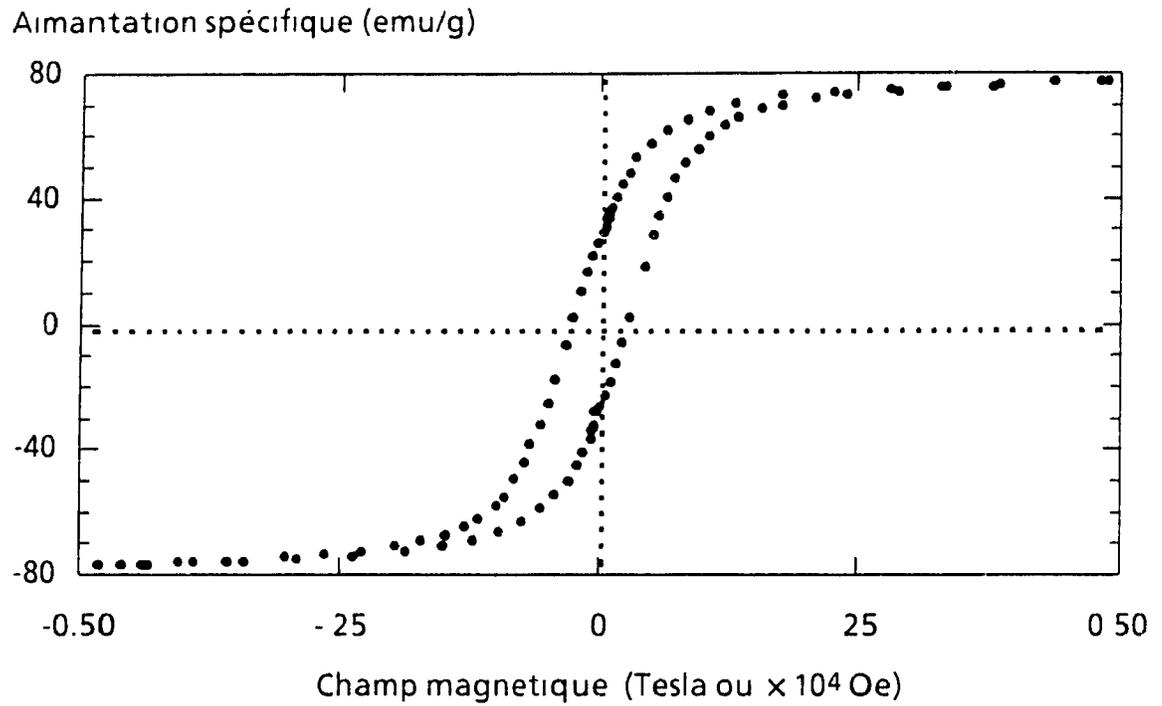


Figure 46: Boucle d'hystérésis de Fe_3O_4 "54895"

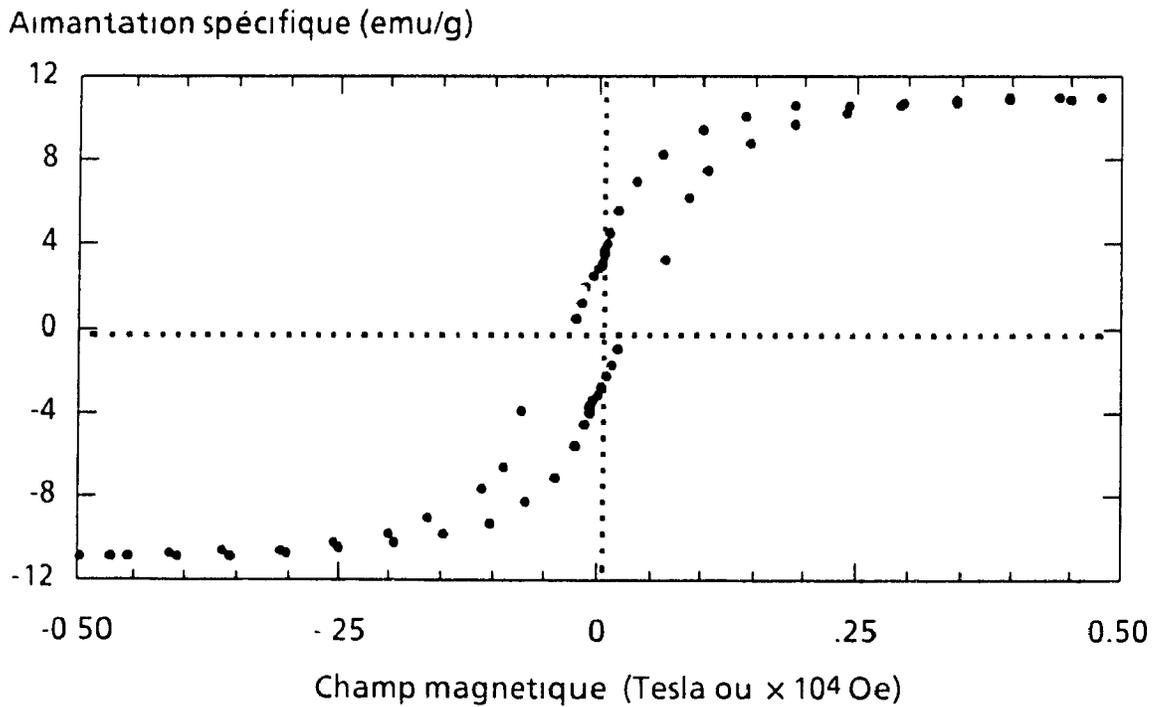


Figure 47: Boucle d'hystérésis de papier de PCTM + 18.3% Fe_3O_4 "54895" .

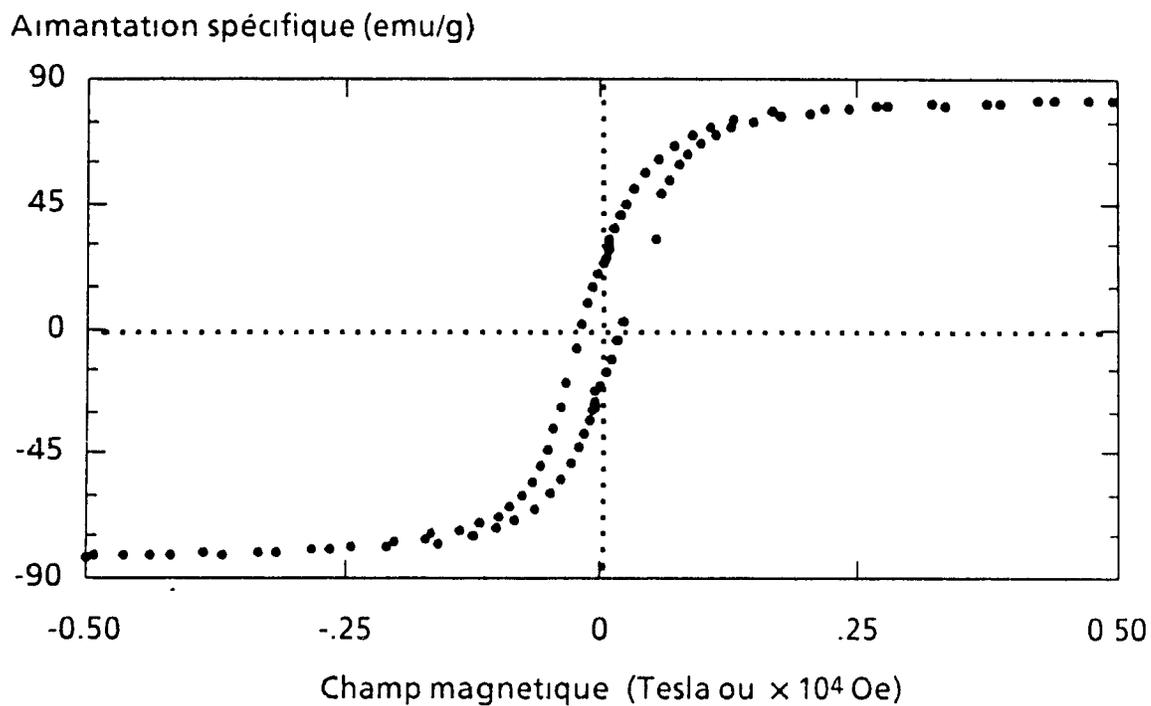


Figure 48: Boucle d'hystérésis de Fe₃O₄ "1942"

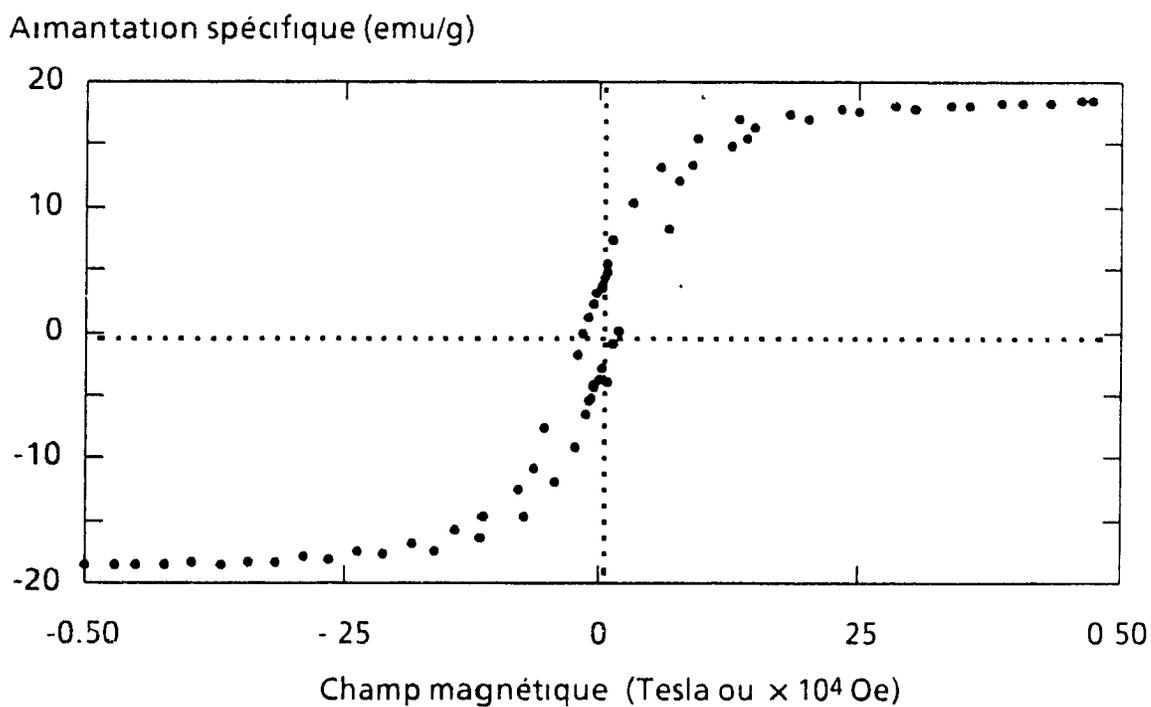


Figure 49: Boucle d'hystérésis de papier de PCTM + 32.2% Fe₃O₄ "1942"



Tableau V: Résultats des mesures des propriétés magnétiques des pigments étudiés.

Pigment	σ_s exp (emu/g)	σ_s ref (emu/g)	σ_r exp (emu/g)	σ_r ref (emu/g)	H_c exp (± 10 Oe)	H_c ref (Oe)	σ_r/σ_s exp ± 0.01	σ_r/σ_s ref
CrO ₂	77.8 \pm 0.3	74	38 \pm 1	34	500	490 \pm 20	0.49	0.46
γ -Fe ₂ O ₃	73.4 \pm 0.1	77	31 \pm 1	n.d.	270	310	0.42	----
Fe ₃ O ₄ "8029"	79.0 \pm 0.3	85	31 \pm 1	n.d.	360	320	0.39	----
Fe ₃ O ₄ "4232"	82.3 \pm 0.3	84	38 \pm 1	30	300	300	0.46	0.35
Fe ₃ O ₄ "54895"	76.6 \pm 0.3	85	27 \pm 1	n.d.	260	n.d.	0.35	----
Fe ₃ O ₄ "1942"	82.0 \pm 0.3	n.d.	21 \pm 1	n.d.	190	n.d.	0.25	----

Comme nous l'avons expliqué au premier chapitre, la mesure d'une boucle d'hystérésis à l'aide d'un magnétomètre à vibration (VSM) caractérise de façon adéquate le ferro(m)agnétisme. Pour les boucles des pigments pures, nous avons enregistré des tracés assez bien détaillés parce que nous utilisons une échelle de sensibilité plus faible. Pour les échantillons de papier magnétique, une échelle 5 à 15 fois plus sensible était requise, d'où la perte incontrôlable de résolution près de l'abscisse à l'origine et augmentation dans certains cas de l'erreur absolue sur la coercitivité interpolée par régression. Nous avons enregistré nos boucles en variant le champ à l'intérieur de l'intervalle -0.50 à 0.50 T parce que le plateau de saturation y était parfaitement défini. Pour un même échantillon, plusieurs mesures effectuées successivement ont montré pratiquement aucune différence dans les résultats; chaque boucle représentée correspond ainsi à une seule mesure. Aussi, pour un échantillon de papier donné choisi arbitrairement sur toute la surface d'une éprouvette, il existe une erreur relative d'environ 4% qui est associée à la variation du résultat de l'aimantation spécifique à saturation établie par essais de 10 échantillons différents d'un même papier. L'aimantation spécifique à saturation σ_s , l'aimantation spécifique remanente σ_r et la coercitivité H_c sont trois valeurs importantes que nous avons extraites des boucles d'hystérésis et feront l'objet d'une discussion aux paragraphes suivants.

Nous remarquons en comparant les paires de boucles d'hystérésis que le plateau σ_s se situe à une valeur proportionnelle au niveau d'adsorption du pigment compte tenu du fait que la mesure se fait par gramme de composite et que la contribution des fibres au résultat final est très négligeable par rapport à celle du pigment en tant que tel. Nous obtenons une méthode physique non destructible très utile pour confirmer le niveau d'adsorption du pigment obtenu par analyses des cendres et ainsi étudier la cinétique de chargement. L'observation attentive des courbes par paires fait ressortir des différences quant à la surface sous la courbe (\propto énergie calorifique), le pigment dans le composite acquérant généralement une coercitivité plus grande -excepté pour Fe_3O_4 "1942"- qu'à l'état pur. Les Tableaux V et AI (Appendice 2) nous permettent d'effectuer la comparaison.

- | | |
|---|---|
| ● $H_{c\text{exp}}(\text{CrO}_2) = 500 \pm 10 \text{ Oe}$ | vs $H_{c\text{exp}}(\text{CrO}_2/\text{papier}) = 650 \pm 10 \text{ Oe}$ |
| ● $H_{c\text{exp}}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 270 \text{ Oe}$ | vs $H_{c\text{exp}}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{papier}) = 446 \pm 9 \text{ Oe}$ |
| ● $H_{c\text{exp}}(\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ "8029"}) = 360 \text{ Oe}$ | vs $H_{c\text{exp}}(\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ "8029"}/\text{papier}) = 400 \pm 20 \text{ Oe}$ |
| ● $H_{c\text{exp}}(\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ "4232"}) = 300 \text{ Oe}$ | vs $H_{c\text{exp}}(\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ "4232"}/\text{papier}) = 430 \pm 20 \text{ Oe}$ |
| ● $H_{c\text{exp}}(\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ "54895"}) = 260 \text{ Oe}$ | vs $H_{c\text{exp}}(\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ "54895"}/\text{papier}) = 280 \pm 10 \text{ Oe}$ |
| ● $H_{c\text{exp}}(\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ "1942"}) = 190 \text{ Oe}$ | vs $H_{c\text{exp}}(\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ "1942"}/\text{papier}) = 148 \pm 6 \text{ Oe}$ |

On voit que l'augmentation relative la plus importante de $H_{c\text{exp}}$ porte sur les pigments aciculaires $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (+ 65%), Fe_3O_4 "4232" (+ 43%) et CrO_2 (+ 30%) Cet effet est bien connu des fournisseurs de pigment (15) et est probablement dû à l'absence de synergie dans la désaimantation entre le champ appliqué et les particules trop éloignées les unes des autres. La raison exacte pour laquelle Fe_3O_4 "1942" fait exception (-22%) nous est inconnue pour le moment mais on peut imaginer qu'il s'agisse d'un phénomène de surface puisqu'il devient chargé positivement ($+ 1.3 \pm 0.1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) après impregnation avec la pâte. La rémanence, quant à elle, est facilement accessible via les multiples points autour de l'ordonné à l'origine. Le caractère cyclique de la mesure du ferro(i)magnétisme avec le magnétomètre à vibration produit conséquemment deux demi-boucles, d'où deux séries de valeurs qui correspondent entre-elles à environ $\pm 1\%$ pour $\sigma_{s\text{exp}}$ et $\sigma_{r\text{exp}}$ et $\pm 1\text{-}5\%$ pour $H_{c\text{exp}}$.

Si nous comparons les résultats expérimentaux (σ_s , σ_r , H_c) obtenus avec les pigments seuls avec les valeurs de référence (Tableau V), on obtient une bonne corrélation entre les deux résultats. Evidemment, des différences peuvent être attribuées à l'utilisation par les fournisseurs d'un autre type d'appareil dont le champ à saturation n'était pas le même que le nôtre. Nos valeurs de $\sigma_{s\text{exp}}$ sont en général légèrement inférieures, ce qui est probablement en rapport avec une surévaluation du poids d'échantillon par perte de produit durant la manipulation et/ou par présence d'humidité. Nos valeurs de $\sigma_{r\text{exp}}$ sont légèrement supérieures dans deux cas -les valeurs sont non disponibles dans les autres cas- mais on voit que les rapports σ_r / σ_s sont assez rapprochés. Ces derniers sont entre autres supérieurs lorsqu'il s'agit de pigments aciculaires, i.e. 0.42-0.46 vs 0.25-0.39 pour les pigments à forme variable, car ils conservent mieux l'aimantation induite. Il semble évident que les pigments qui possèdent les meilleures propriétés (σ_r / σ_s et H_c optimales)

sont dans un ordre décroissant: CrO_2 , Fe_3O_4 "4232", $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 "8029", Fe_3O_4 "54895" et Fe_3O_4 "1942"

L'inconvénient majeur d'une dispersion aqueuse de CrO_2 est la génération d'ions Cr^{+6} en solution, ce qui contribue à la pollution de l'effluent. Fe_3O_4 "4232" est pour sa part très foncé, ce qui limite ses applications papetières. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ représente, avec ses propriétés magnétiques supérieures à la moyenne et sa coloration brun-orangé, un compromis intéressant.

Au tableau A1, nous regroupons tous les résultats des mesures effectuées sur nos séries d'échantillons chargés à l'intérieur du lumen. Rappelons que c'est la valeur de $\sigma_{s \text{ exp}}$ dont nous nous sommes servi pour calculer le niveau de chargement pour les Figures 50-52. Notons aussi que nous aurions pu tout aussi bien prendre $\sigma_{r \text{ exp}}$ puisque le rapport σ_r / σ_s pour un pigment est stable

3.3.2 Cinétique de chargement

Les Figures 50 à 52 montrent les courbes de cinétique de chargement des lumens de fibres d'épinette noire où les valeurs d'adsorption en g pigments / g fibres sont reportées en fonction du temps d'imprégnation en minutes. Les Figures 50 et 51 permettent de comparer les types de pigments entre-eux alors qu'à la Figure 52, on retrouve des courbes de cinétique pour les deux types de pâtes utilisées. Les résultats de l'analyse des cendres d'un échantillon sont comparés aux résultats de la mesure de l'aimantation spécifique à saturation. L'erreur expérimentale sur l'analyse des cendres est négligeable, i.e. de l'ordre de la grosseur du point, alors que l'erreur sur la mesure du magnétisme est importante ($\sim 10\%$). En effet, nous avons statistiquement déterminé une erreur relative d'environ 4% pour chaque mesure effectuée sur un échantillon individuel choisi aléatoirement. Aussi, il faut tenir compte du fait qu'une quantité d'eau est probablement présente dans le papier pour contribuer au poids total, introduisant ainsi une erreur relative pouvant être d'environ 5%. Finalement, l'erreur sur la mesure de la balance et les fluctuations du magnétomètre doivent être considérés.

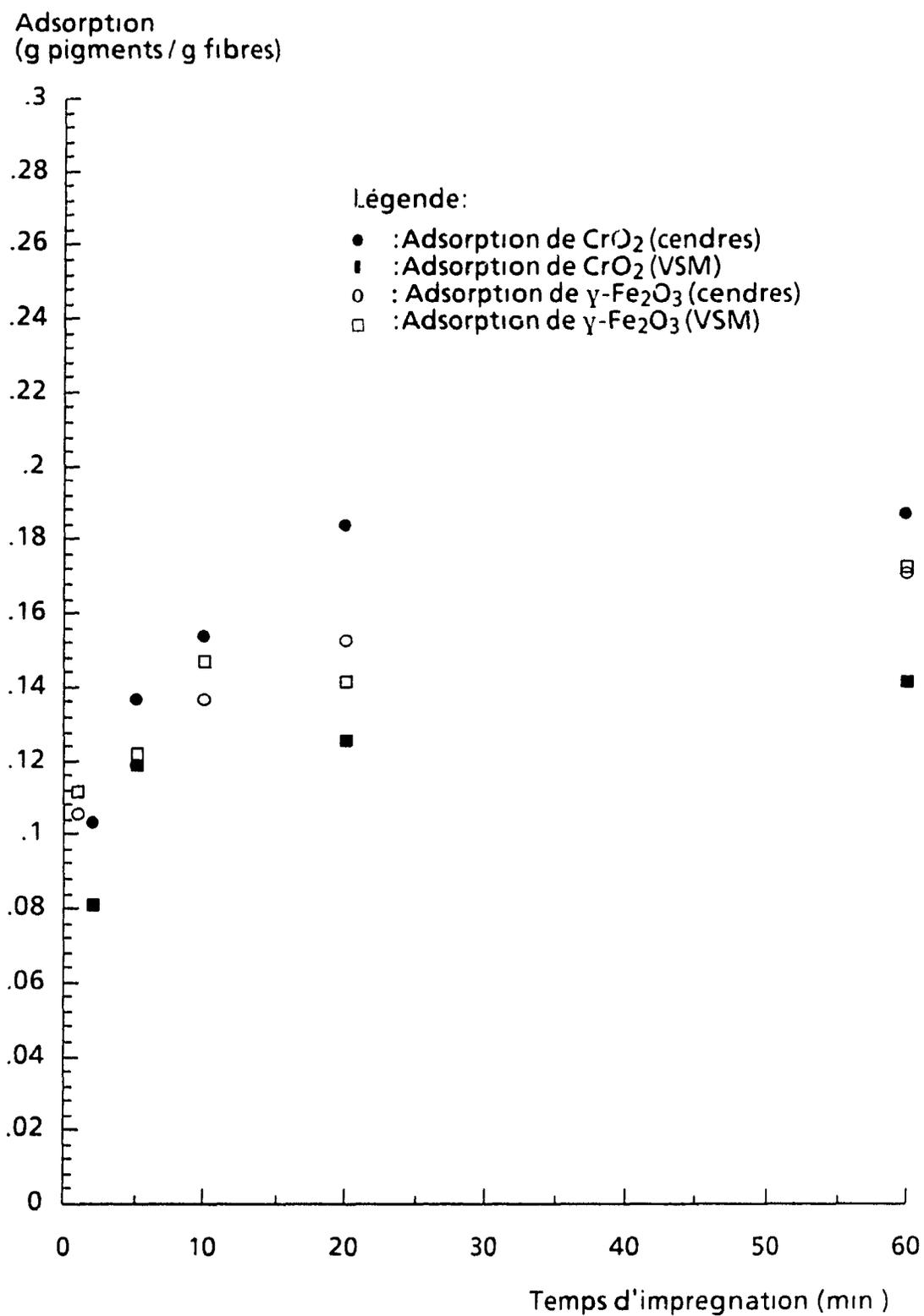


Figure 50: Adsorption de pigments magnétiques (CrO_2 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dans les lumens de fibres de PCTM en fonction du temps d'imprégnation

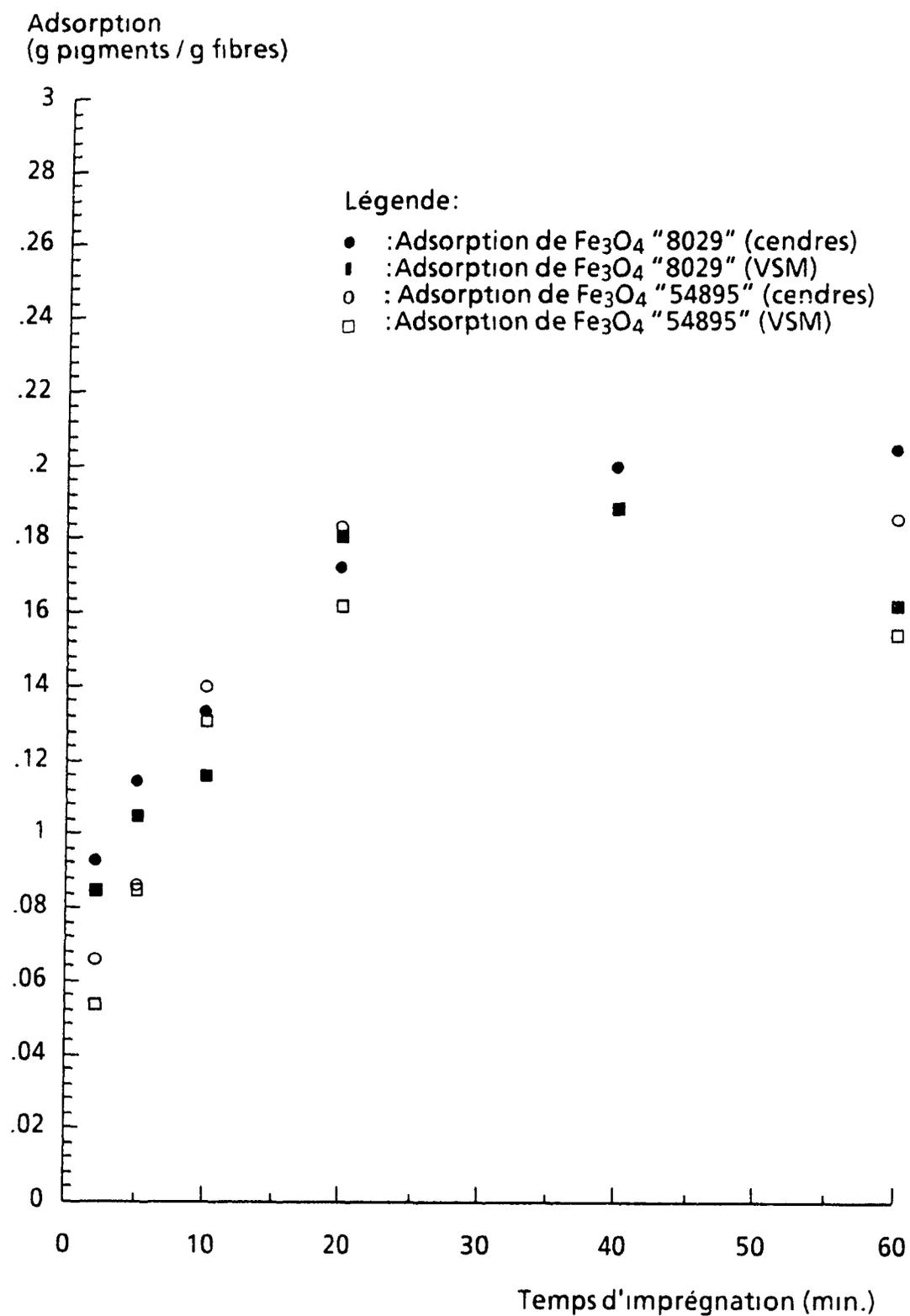


Figure 51: Adsorption de magnétite (Fe_3O_4 "8029" et "54895") dans les lumens de fibres de PCTM en fonction du temps d'imprégnation.

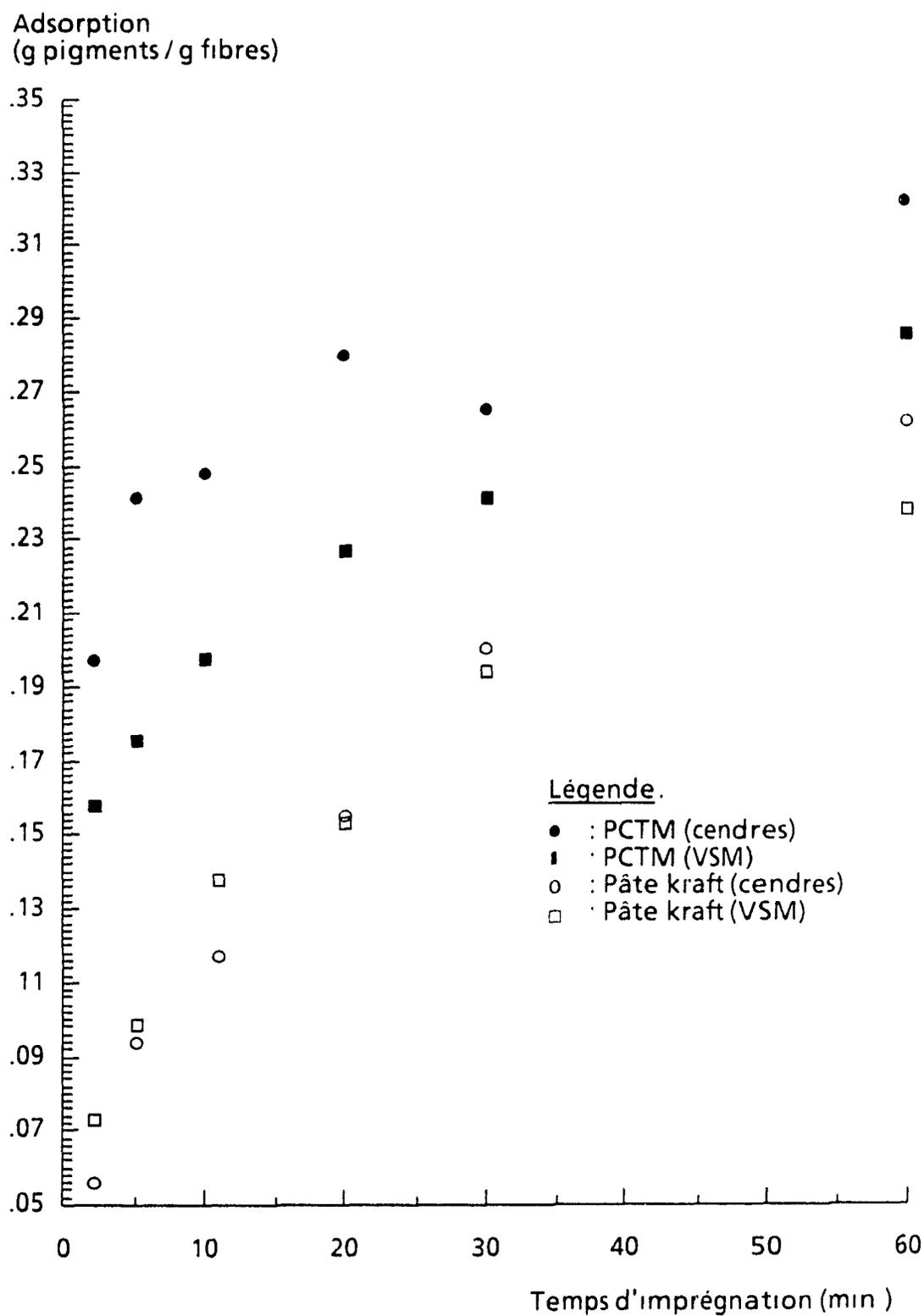


Figure 52: Adsorption de Fe_3O_4 "1942" dans les lumens de fibres de PCTM et de pâte kraft en fonction du temps d'imprégnation

Lors de l'étude de la cinétique de chargement de nos pigments, nous avons initialement fixé les paramètres expérimentaux à des valeurs considérées optimales (51) : consistance de la pâte = 1%, concentration de pigment = 20g/l et agitation mécanique = 1000 rpm. Aussi, nous avons employé une pâte conservée à l'état humide parce qu'à l'état séché, le lumen des fibres s'affaisse et il est difficile de lui faire reprendre son état original pour le rendre à nouveau accessible. Les fibres d'épinette noire représentent le meilleur choix quant à leur structure (lumen et ponctuations aréolées) favorable pour l'introduction de pigments magnétiques à l'intérieur de leur paroi cellulaire. Les procédés de mise en pâte qui ont été choisis représentent les deux types principaux de pâtes disponibles sur le marché : pâte mécanique PCTM et chimique Kraft. Notons de plus qu'une pâte à très haut rendement peut nous permettre éventuellement l'introduction de groupements réactionnels pour la synthèse de ferrites *in situ* dans la paroi cellulaire (voir Chapitre 4) et que la pâte kraft non blanchie est considérée comme un matériau de référence idéal pour le procédé de chargement des lumens (51-53).

L'analyse des effets de la nature du pigment sur le chargement des lumens devant se faire dans les mêmes conditions expérimentales et à l'état pur, nous n'avons pas fait usage d'alun ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$) ni d'agent de rétention polymérique. Nous sommes conscient que ceux-ci peuvent avoir des effets bénéfiques sur le niveau de chargement de pigments négatifs, par exemple, et nous devons considérer éventuellement leur ajout au système. En effet, il a été démontré que l'optimisation de l'ajout d'alun à environ 1% du poids en pigment conférait au TiO_2 une charge de surface positive qui permet une meilleure adsorption électrostatique sur la surface négative du lumen (52). Par ailleurs, l'ajout de polyacrylamide cationique (à environ 0,5% du poids en fibres d'une pâte kraft blanchie) avant l'addition de la charge (TiO_2) augmente de beaucoup (50%) le niveau de chargement du lumen alors que l'addition du polymère après le chargement du lumen augmente énormément la résistance au déchargement par action mécanique subséquente; le mécanisme de rétention proposé étant la formation de ponts entre les molécules de polymères adsorbés à la surface des fibres et des pigments (54). Par contre, lorsque le pigment de départ possède une charge de surface négative, le mécanisme de rétention repose sur l'attraction

électrostatique entre les fibres rendues positives à une concentration où le pigment est toujours négatif (46).

Aux Figures 50 à 52, nous analysons le comportement cinétique du chargement des lumens à l'aide des valeurs des analyses des cendres (points) alors que les valeurs obtenues à partir de la mesure du magnétisme (carrés) sont indiquées en guise de confirmation. Il faut noter, en effet, que la mesure de l'analyse des cendres est effectuée à partir d'une quantité de pâte sèche cent fois plus importante que pour la mesure moins représentative de l'échantillon à l'aide du magnétomètre. Suivant les courbes, on observe une tendance au plafonnement après un temps d'impregnation optimal d'environ 20 minutes.

De façon générale, il semble que les pigments de forme variable (Fe_3O_4 "8029" et Fe_3O_4 "54895") soient chargés par la PCTM à des niveaux supérieurs comparativement aux pigments aciculaires. Il est cependant plus évident qu'une charge positive permet d'atteindre un niveau beaucoup plus élevé en raison d'une attraction électrostatique entre les surfaces.

Nous avons ensuite étudié le comportement d'une pâte Kraft non-blanchie lors du chargement des lumens. La Figure 52 indique la différence en chargement entre les deux pâtes utilisées. On obtient des niveaux supérieurs pour la pâte chimico-thermomécanique comparativement à la pâte chimique. Le cas de Fe_3O_4 "1942" nous a semblé plus intéressant que les autres à étudier puisqu'il adopterait une charge de surface compatible au chargement des lumens. Cependant, pour la pâte Kraft, nous remarquons qu'aucun plateau n'est atteint après 60 minutes et que l'adsorption semble augmenter graduellement avec le temps d'impregnation.

Ces résultats nous indiquent que l'adsorption électrostatique du Fe_3O_4 "1942" semble se produire également sur la surface extérieure des fibres et que l'étape de lavage n'a pas été effectuée de façon adéquate. Il nous apparaît qu'il y ait toujours une certaine contamination superficielle, d'où des niveaux de chargement plus élevés que si seulement les lumens étaient chargés. On constate que le contenant à drainage dynamique a été utile pour imprégner nos pâtes mais il n'a probablement pas permis d'effectuer de lavage parfaitement efficace. Pour ce faire, il faudrait faire usage d'un classeur Bauer-McNett (51). Cette pièce d'équipement permet de laver les fibres dans un volume environ sept fois supérieur ($\sim 5\text{ l}$) avec une circulation d'eau trois fois plus importante ($\sim 6\text{ l/min}$) pour obtenir une pâte chargée uniquement dans le lumen.

La rétention de particules fines (fibres et pigments) sur la surface extérieure des fibres, telle que désirée lors de la formation d'un matelas fibreux, semble dépendre essentiellement des conditions hydrodynamiques du milieu, e.g. dans la caisse d'arrivée, et des interactions électrostatiques selon le type de charge à la surface des particules (55). En effet, étant donné la dimension colloïdale des particules, celles-ci ne peuvent être capturées par simple filtrage. Lorsque les surfaces possèdent une charge neutre, le taux de déposition varie de la façon suivante. un taux peu élevé est associé à un simple phénomène de diffusion, un taux maximum est associé à une augmentation du nombre de collisions à un courant relativement élevé (diffusion accélérée) tandis qu'un taux approchant zéro à turbulence très élevée est associé à une trop grande force hydrodynamique détachant les particules. Lorsque les surfaces sont chargées, la déposition est grandement favorisée par une attraction électrostatique et réduite à une valeur nulle (surface lisse) par une répulsion.

Par contre, la rétention de pigments sur la surface intérieure des fibres tient davantage d'un confinement mécanique, lequel peut être optimisé lorsqu'il y a présence de forces d'attraction électrostatiques. Ce confinement n'est possible que lorsque la turbulence est très élevée puisqu'elle permet le bombardement des ponctuations aréolées par les pigments en dispersion. Il apparaît que le mécanisme d'adsorption de pigments sur la surface d'une fibre (intérieure \equiv extérieure) soit du type "Langmuir" lorsque les surfaces sont de charges opposées. Ainsi, certaines hypothèses ont été faites pour appliquer ce modèle (53,56).

- 1- Il existe un processus d'adsorption des particules sur les fibres dont le taux dépend de la fréquence de collision, laquelle est elle-même fonction de la concentration de pigments en suspension. Ce taux dépend également du nombre de sites disponibles à l'adsorption en tout temps
- 2- Il existe un processus de desorption qui dépend du nombre de pigments déjà sur la surface à un temps donné et du niveau de turbulence du milieu, donc des forces de cisaillement
- 3- Un niveau maximum de chargement correspond approximativement à une monocouche de pigments

La cinétique de chargement s'exprime en tout temps par la différence entre les deux processus, i.e.

$$dm / dt = kC (M-m) - k'm \quad (3.6)$$

où m est la quantité adsorbée (g pigments / g fibres),

C est la concentration de pigments (g / l),

M est la monocouche (g pigments / g fibres),

k et k' sont les constantes d'adsorption et de desorption

À l'équilibre, $dm / dt = 0$ dans l'éq 3.6, ce qui permet d'obtenir

$$m_e = C_e M / (K + C_e) \quad (3.7)$$

où K est la constante d'équilibre k' / k .

Ce développement classique illustre que la quantité de pigment adsorbée augmente en fonction de la concentration compte tenu d'une valeur limite de rétention correspondant à une monocouche de pigments. La concentration de 20 g/l que nous avons utilisée pour nos expériences apparaît être un choix adéquat puisqu'il constitue un bon compromis entre une légère augmentation de la rétention à un taux d'application beaucoup plus important et une économie de pigments.

De plus, l'intégration de l'éq 3.6 résulte en une équation prédisant de façon satisfaisante l'adsorption en fonction du temps, i.e. une augmentation exponentielle pour atteindre un plateau. Nos résultats expérimentaux ont

démontré ce type de comportement, particulièrement dans le cas de pigments négatifs avec la PCTM

Une recherche récente (57) concernant la cinétique de rétention de pigments par une pâte propose néanmoins une approche hydrodynamique reposant essentiellement sur la théorie de Smoluchowski relative aux collisions entre particules. Dans une suspension en mouvement, les collisions entre particules résultent des mouvements Browniens (perikinetic "p"), des gradients de courants (orthokinetic "o") ou de leur combinaison. Selon la théorie de Smoluchowski, le nombre initial de collisions par unité de temps " $J_{t=0}$ " est donné par:

$$J_{t=0} = k_{12} N_1^0 N_2^0 / V \quad (3.8)$$

$$\text{où } k_{12} = k_{12}^p + k_{12}^o \quad (3.9)$$

N_1^0 et N_2^0 étant les nombres initiaux de particules de rayons a_1 et a_2 par unité de volume V

Après un certain temps, l'éq. 3.8 doit être corrigée pour tenir compte de l'adsorption de la charge, de l'effet de blocage et du détachement de particules. Ainsi, il a été démontré que l'adsorption de pigments sur les surfaces extérieures et intérieures de fibres de pâte kraft non blanchie peut être décrite par des équations où entre tout particulièrement en ligne de compte un paramètre " γ " caractéristique du système étudié.

$$\gamma = n_f D \varepsilon \quad (3.10)$$

où n_f est le nombre de fibres par unité de volume,
 D est le coefficient de diffusion des pigments,
 ε est le rapport entre l'aire des ponctuations d'une fibre et l'épaisseur de la couche de diffusion dans le lumen.

Ce modèle ayant été appliqué avec succès aux résultats qui ont déjà été publiés par Scallan et al (53,56), tout porte à croire que ce modèle pourrait décrire adéquatement des résultats de cinétique de chargement d'un système "pâte kraft / pigment magnétique" tout à fait similaire à celui de Scallan.

3.3.3 Observations aux microscopes optique et électronique.

Nous avons montré précédemment (voir Figures 33 et 34) que les pigments commerciaux que nous avons étudiés appartiennent à deux classes de morphologies bien distinctes: aciculaire et variable. La distribution en dimension ne semblait pas très étendue, ce qui est habituellement recherché afin d'optimiser la distribution du champ d'inversion lors de la mesure des propriétés magnétiques. De plus, les diamètres moyens qui ont été obtenus des fournisseurs, soit $0.4 \mu\text{m}$ pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $0.5 \mu\text{m}$ pour Fe_3O_4 "1942", correspondaient assez bien à nos observations.

Les pigments aciculaires (en forme de bâtonnets), dont le rapport entre la longueur et la largeur peut varier de 5 jusqu'à 10 en fonction de sa nature, sont ceux qui sont le plus couramment employés pour emmagasiner l'information, leur coercitivité étant supérieure en raison de l'anisotropie de l'énergie magnétique. Les pigments de forme variable, pour leur part, se retrouvent principalement dans les encres magnétiques. Ainsi, dépendamment de l'application à laquelle le papier magnétique sera voué, le choix de la forme du pigment devra être adéquat.

Les Figures 53 à 56 sont des photographies présentées par paires et prises à l'aide d'un microscope optique avec champ sombre à des grossissements de $20\times$ et $50\times$ respectivement pour montrer des fibres de PCTM chargées conventionnellement ou à l'intérieur des lumens.

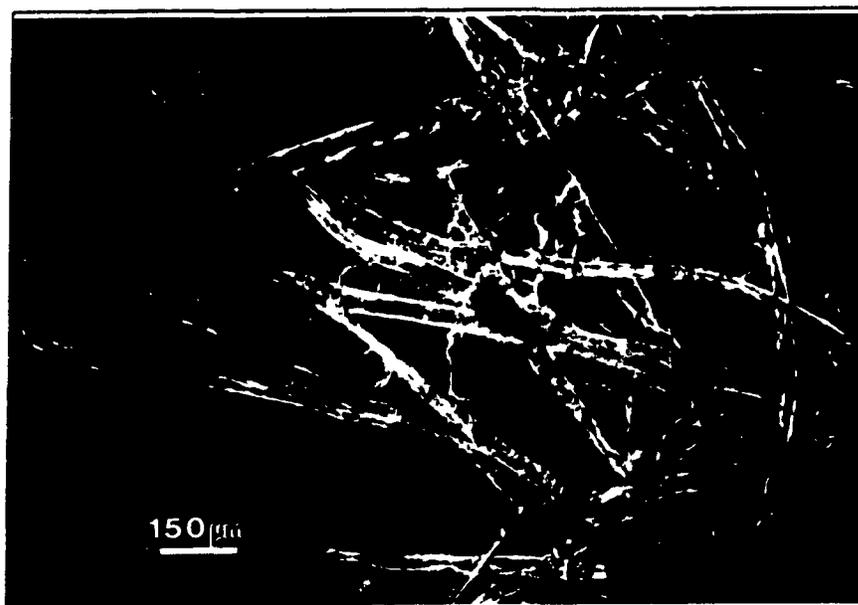


Figure 53: Photographie au microscope optique de fibres de PCTM chargées conventionnellement avec Fe_3O_4 "4232" à 0.103 g pigments / g fibres.

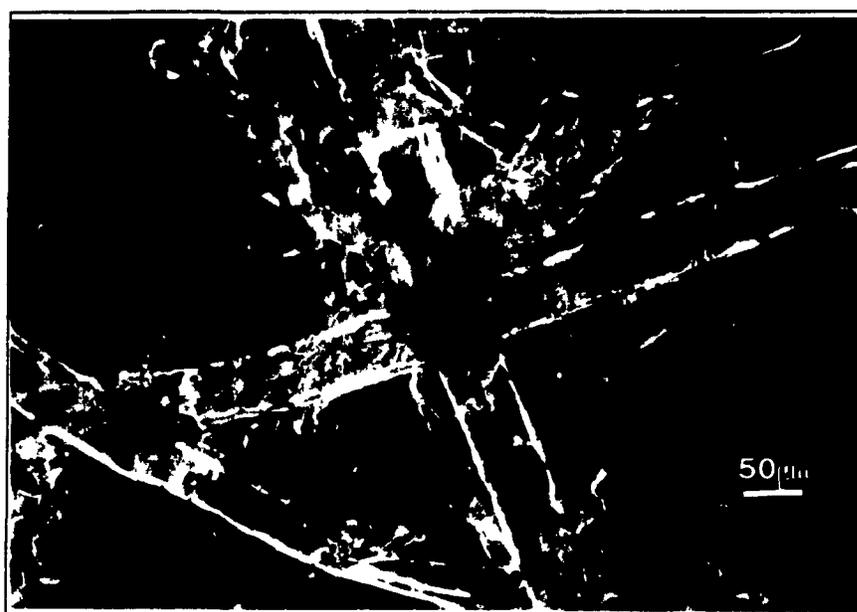


Figure 54: Photographie au microscope optique de fibres de PCTM chargées conventionnellement avec Fe_3O_4 "4232" à 0.103 g pigments / g fibres



Figure 55: Photographie au microscope optique de fibres de PCTM chargées à l'intérieur des lumens avec Fe_3O_4 "54895" à 0.183 g pigments / g fibres.

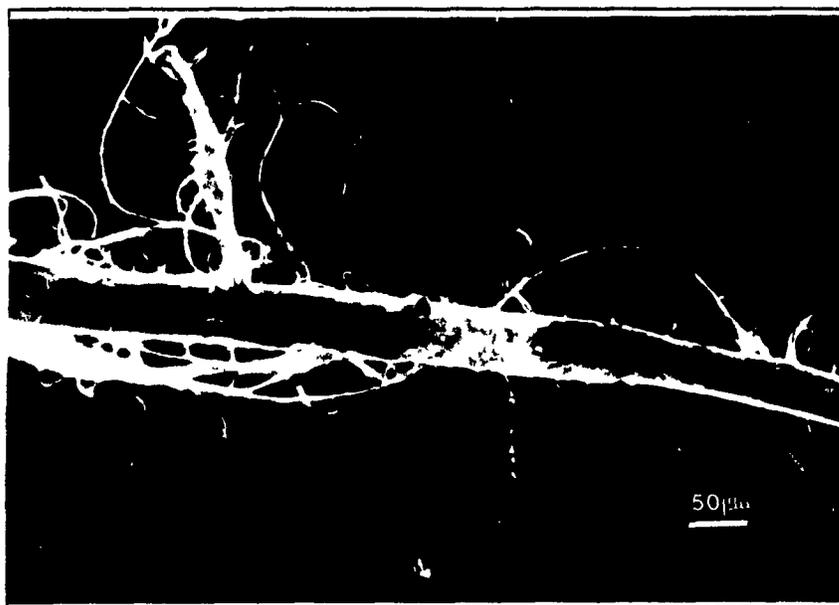


Figure 56: Photographie au microscope optique de fibres de PCTM chargées à l'intérieur des lumens avec Fe_3O_4 "4232" à 0.250 g pigments / g fibres.

Sur les deux photographies des Figures 53 et 54, on peut visualiser des fibres de PCTM chargées conventionnellement (simple mélange) avec un pigment magnétique. L'agitation peu turbulente lors d'un chargement de ce genre ne permet pratiquement pas l'adsorption de pigments à l'intérieur des lumens et c'est pourquoi ils sont adsorbés presque entièrement à l'extérieur. La présence de fibrillation contribue à l'augmentation de la surface spécifique apte à recevoir la charge, ce que l'illumination avec champ sombre met facilement en évidence. En effet, les fibres dispersées dans l'eau sont plutôt transparente sous la lumière mais la présence de pigments adsorbés permet la diffusion vers l'objectif. On remarque entre autres qu'il n'y a pas vraiment d'aggrégats car on observerait des régions plus opaques à la lumière, ce qui nous indique que la surface tend à se recouvrir plus ou moins uniformément.

Sur les deux photographies des Figures 55 et 56, nous voyons des fibres de PCTM dont les pigments sont chargés à l'intérieur des lumens. On remarque qu'il semble y avoir beaucoup moins de fibrillation sur ces fibres si on les compare avec celles du chargement conventionnel. On peut imaginer que les pigments adsorbés sur les fibrilles constituent un poids qui faciliterait leur arrachage et/ou leur affaissement lors du lavage. Egalement, il est apparent que la distribution de pigments n'est pas uniforme dans les lumens. Les fibres de PCTM, comme il a été mentionné au chapitre précédent, contiennent une importante quantité de lignine, ce qui leur confère une rigidité qui ne semble pas être favorable au mécanisme d'adsorption. Il a été proposé par Scallan et al. (51,53) que l'agitation turbulente des fibres cause leur ondulation et l'affaissement de certaines régions du lumen suivi d'un regonflement. Ce processus de pompage, qui fait sortir l'eau du lumen pour ensuite introduire la dispersion de pigment, requiert une bonne flexibilité de la paroi, ce qui ne semble pas optimal pour une PCTM. On observe ainsi sur les photos que certaines fibres sont pratiquement vides alors que des accumulations appréciables apparaissent particulièrement aux endroits où les fibres sont coupées et où une importante fibrillation empêche un lavage efficace. Le raffinage, en coupant certaines fibres, permet donc une accessibilité supérieure du lumen pour le chargement mais en même temps, les pigments deviennent plus facilement délogeables face aux forces hydrodynamiques durant l'étape de lavage

Les Figures 57 et 58 sont des photographies prises avec un microscope électronique à balayage (MEB) à des grossissements de 2000 x et 3000 x respectivement pour montrer le chargement des lumens des fibres de PCTM à travers les ponctuations aréolées et à l'intérieur d'un lumen vu en coupe.

D'abord, nous pouvons observer des ponctuations aréolées bien définies à travers lesquelles les pigments sont dirigés. Toutefois, on note que certains pigments sont demeurés accrochés à la paroi extérieure suite au lavage. Ensuite, une coupe radiale illustre parfaitement l'adsorption interne des pigments, lesquels apparaissent plus ou moins sphériques. Bien que difficilement observable, une monocouche devrait apparaître suite à un mécanisme d'adsorption de type "Langmuir". On remarque finalement que la coupe a eu un effet d'entraînement sur quelques pigments.

Les Figures 59 et 60 représentent des fibres de pâte Kraft chargées à l'intérieur des lumens. Ces photographies prises au microscope optique avec champ sombre ($G = 20x$ et $50x$) sont maintenant beaucoup plus éloquentes du procédé de chargement des lumens. La mise en évidence des interfaces de la paroi cellulaire transparente (extérieure / intérieure) nous indique clairement que les pigments sont confinés à l'intérieur des fibres. De plus, la distribution de pigments se révèle être assez uniforme. Le traitement chimique lors de la mise en pâte Kraft favorise effectivement un assouplissement de la paroi cellulaire, produisant des fibres à propriétés optimales pour le chargement des lumens. Une fois introduits dans le lumen, les pigments sont protégés par la paroi contre le lavage ultérieur de la surface extérieure. De nature plus lisse dans le cas de la pâte Kraft (aucune fibrillation), la paroi est moins susceptible de nuire à l'efficacité de ce lavage que dans celui de la PCTM. Du point de vue du procédé de chargement des lumens, on constate donc qu'une pâte Kraft non blanchie -il est inutile d'avoir au départ une pâte blanchie pour les pigments qui nous intéressent- représente un meilleur substrat que la PCTM.



Figure 57: Photographie au microscope électronique à balayage des ponctuations aréolées d'une fibre de PCTM chargée à l'intérieur du lumen avec Fe_3O_4 "54895" à 0.140 g pigments / g fibres.



Figure 58: Photographie au microscope électronique à balayage d'une coupe radiale de fibre de PCTM chargée à l'intérieur du lumen avec Fe_3O_4 "54895" à 0.140 g pigments / g fibres.

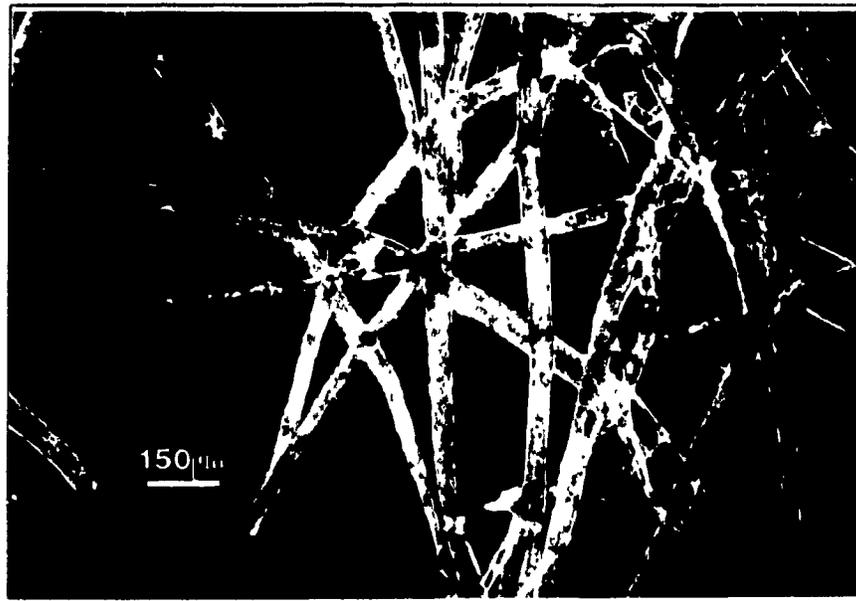


Figure 59: Photographie au microscope optique de fibres d'une pâte kraft chargées à l'intérieur des lumens avec Fe_3O_4 "1942" à 0.155 g pigments / g fibres.

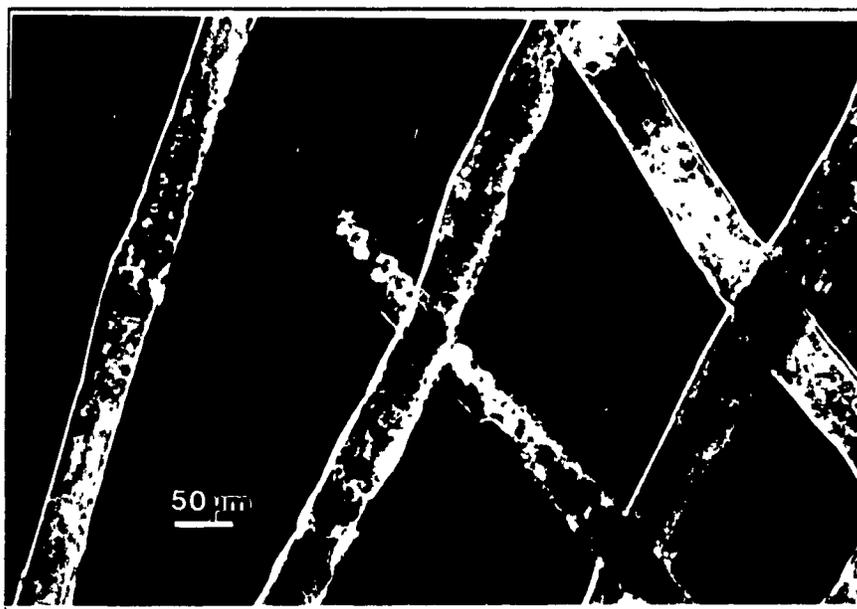


Figure 60: Photographie au microscope optique de fibres d'une pâte kraft chargées à l'intérieur des lumens avec Fe_3O_4 "1942" à 0.155 g pigments / g fibres.

3.3.4 Mesure des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des éprouvettes de papier magnétique ont été étudiées à l'aide de mesures de résistance à la traction (longueur de rupture, km). En premier lieu, la Figure 61 nous présente les différentes courbes de variation de la résistance des papiers magnétiques en fonction du niveau de chargement des lumens des fibres de PCTM.

A la Figure 62, nous comparons les courbes de variation de la longueur de rupture des papiers magnétiques en fonction de la quantité de pigments adsorbés par des fibres de PCTM et de pâte kraft selon que le chargement s'effectue conventionnellement ou à l'aide de la technique de chargement des lumens.

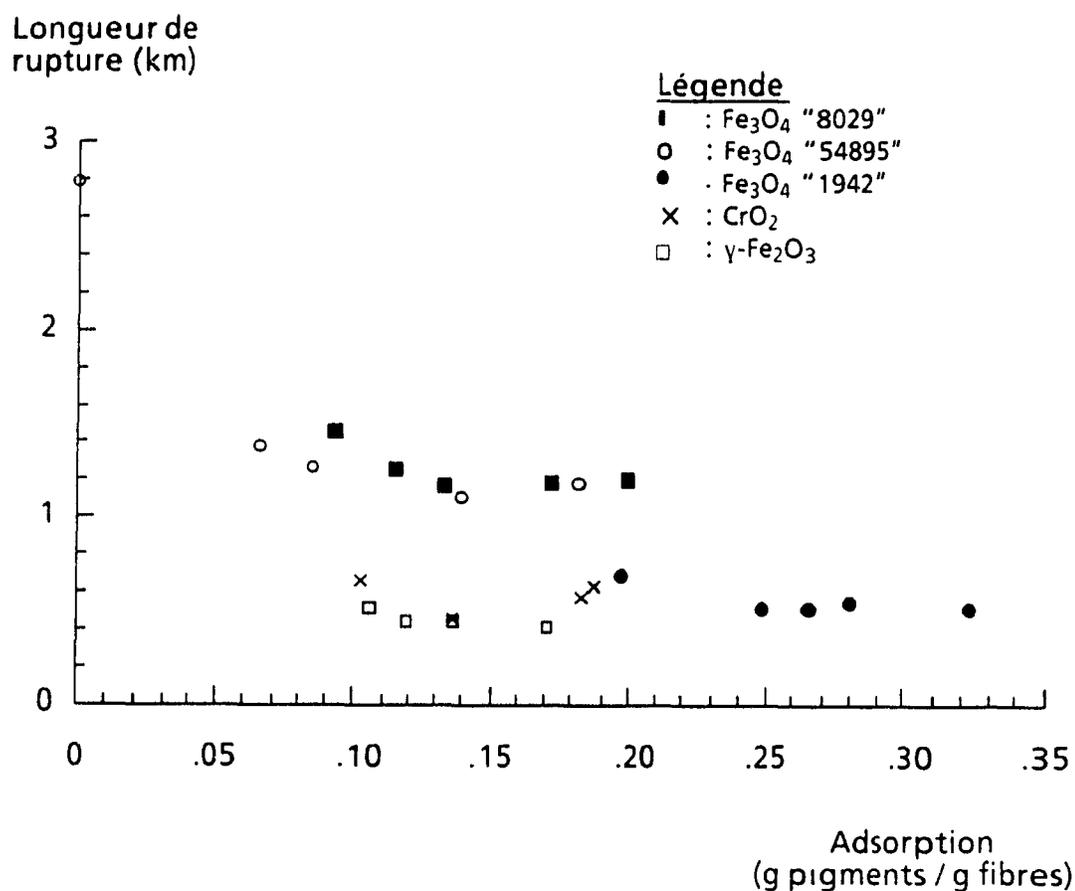


Figure 61: Résistance à la traction des éprouvettes de papier fabriquées à partir de PCTM en fonction du chargement des lumens en pigments magnétiques.

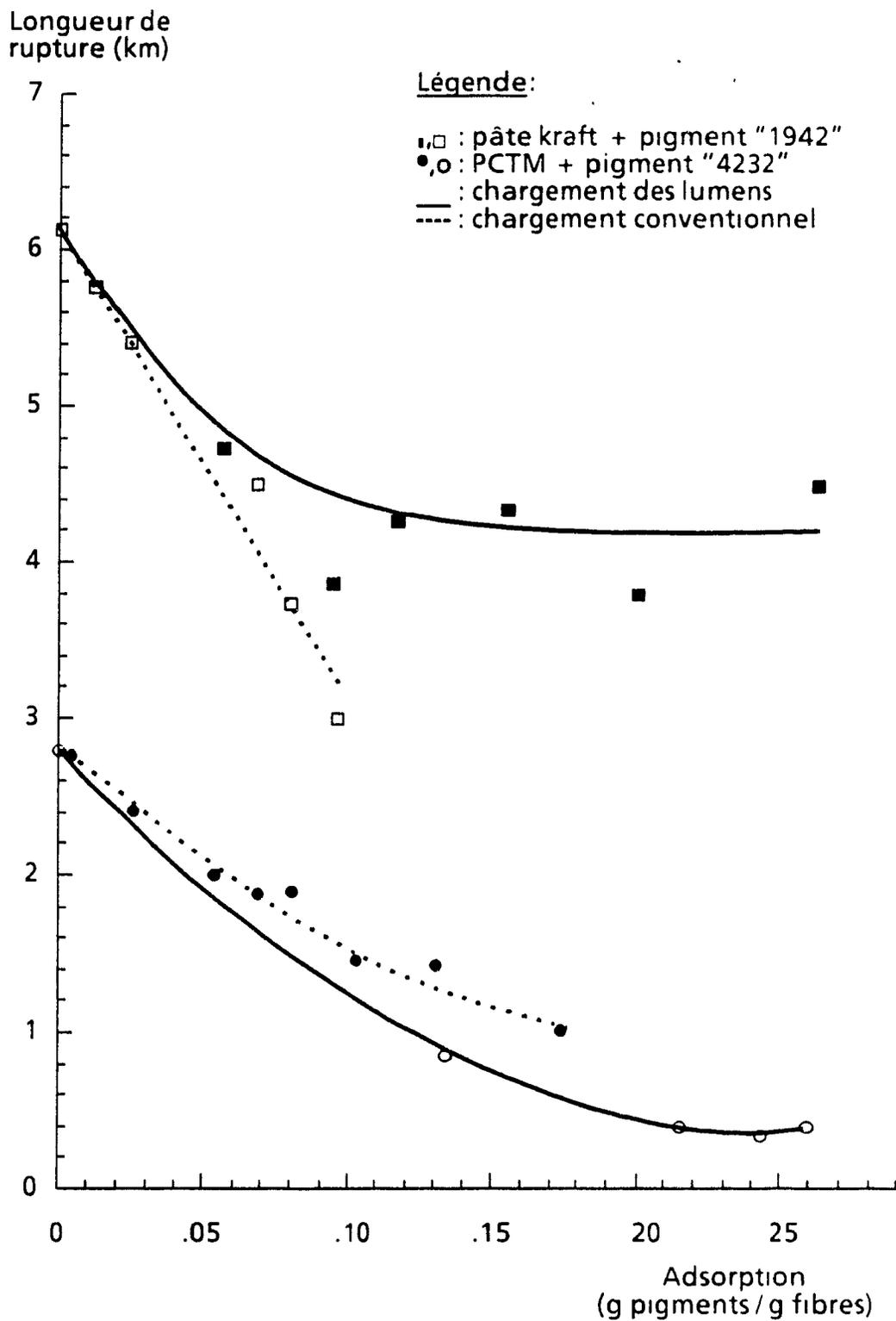


Figure 62: Résistance à la traction des éprouvettes de papier fabriquées soit à partir de pâte kraft ou de PCTM en fonction du chargement en Fe_3O_4

On observe à la Figure 61 une chute drastique de la longueur à la rupture en fonction du niveau d'adsorption. Cette chute, jusqu'à une certaine limite, est attribuée principalement au remplacement du matériau fibreux par les pigments magnétiques, ce qui implique une diminution proportionnelle du nombre de liaisons interfibres responsables de la résistance à la traction. En plus, le confinement des charges à l'intérieur du lumen nuit certainement à son affaissement lors de la formation de la feuille, d'où des surfaces réduites disponibles pour les liaisons. Enfin, une quantité non négligeable de pigments toujours présente sur la surface externe est un autre facteur jouant au détriment de la force des éprouvettes. Il est intéressant de constater que l'on affecte différemment la force du papier selon que le pigment est aciculaire ou de forme variable. Lorsque le pigment est aciculaire (γ -Fe₂O₃ et CrO₂), la chute de la longueur de rupture devient plus évidente. Cela peut s'expliquer, d'une part, par le piégeage plus efficace par les voutes fibrillaires comparativement aux pigments à forme variable. Ce piégeage devrait essentiellement dépendre de la surface spécifique du pigment, laquelle est environ trois fois plus grande lorsque le pigment est aciculaire, puisque la qualité de l'adsorption dépend de sa surface de contact. D'autre part, probablement parce qu'ils ont une forme aciculaire (une seule dimension d'importance pour offrir de la résistance), γ -Fe₂O₃ et CrO₂ réagissent moins favorablement aux forces hydrodynamiques pour pénétrer dans les lumens. Pour ce qui est de la courbe correspondant au pigment Fe₃O₄ "1942", on obtient une diminution jusqu'à une longueur de rupture similaire aux pigments aciculaires, mais pour des niveaux d'adsorption presque deux fois plus élevés. Même s'il est de forme plutôt variable, Fe₃O₄ "1942" est bien adsorbé en raison du développement des forces électrostatiques en court de réaction (52), ce qui le rend plus difficilement lavable qu'un autre pigment.

La Figure 62 illustre, d'une part, le chargement conventionnel en pigments de Fe₃O₄ "1942" de la pâte kraft. Celui-ci tend à diminuer considérablement la longueur de rupture lorsque l'adsorption se situe au-dessus de 5%, comparativement au chargement des lumens. Après 10% d'adsorption, on a diminué de moitié la force du papier par chargement conventionnel alors que par chargement des lumens, on l'a diminué de seulement 25%; l'effet relatif de diminution se faisant de moins en moins sentir à des niveaux élevés d'adsorption. Ces observations sont similaires à celles déjà obtenues pour le

même type de pâte mais avec TiO_2 utilisé comme charge (51,58) D'autre part, lorsqu'on étudie l'effet du chargement sur les propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de fibres de PCTM chargées de pigments Fe_3O_4 "4232", on obtient des résultats inverses. Effectivement, le chargement conventionnel des fibres semble produire une plus faible diminution de la résistance mécanique des papiers comparativement aux papiers fabriqués à partir de fibres de PCTM à lumen chargé. Ce type de comportement semble essentiellement dû à l'état fibrillaire externe des fibres de PCTM (Figures 53 et 54) qui permet une plus grande rétention de pigments sur la surface externe des fibres lors du chargement des lumens. Dans ce cas, la plus grande turbulence dans la suspension entraîne plus facilement les pigments dans les interstices de la membrane cellulaire externe, causant une plus grande diminution des liaisons interfibrilles et de là une plus faible longueur de rupture des papiers.

De façon générale, on voit bien que les éprouvettes fabriquées à partir de fibres de pâte kraft possèdent des longueurs de rupture beaucoup plus élevées que les fibres de PCTM. Il est alors plus avantageux d'utiliser la pâte kraft pour obtenir un papier magnétique possédant de bonnes propriétés mécaniques, si aucun adjuvant de résistance n'est employé, sachant l'effet de diminution de la longueur de rupture relié à l'ajout de charge

3.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux qui ont été présentés dans ce chapitre nous permettent d'affirmer que les objectifs de base suivants ont été rencontrés.

- Préparer du papier magnétique par chargement du lumen de fibres de bois
- Déterminer un système pâte / pigment optimal
- Développer une méthode d'analyse du magnétisme dans le papier

Nos pâtes ont été préparées dans un contenant à drainage dynamique lors des deux étapes du procédé de chargement mais nos résultats démontrent qu'il serait plus efficace d'effectuer le lavage à plus faible consistance et dans un flux d'eau plus important, e.g. avec un classeur Bauer-McNett.

La grande majorité de nos expériences ont été réalisées avec une pâte chimico-thermomécanique, laquelle est très populaire présentement dans l'industrie. Celle-ci ne s'est toutefois pas révélée être aussi bien adaptée au chargement des lumens qu'une pâte kraft. Nous recommandons alors cette dernière comme matériau de base puisque les fibres possèdent peu de fibrillation externe et les lumens sont facilement accessibles via les ponctuations aréolées. En ce qui a trait au choix du pigment magnétique le plus intéressant parmi ceux étudiés, le $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ semble représenter le meilleur compromis entre les propriétés optiques et magnétiques. Sa coloration brun-orange permet d'envisager plus facilement des applications papetières et ses propriétés magnétiques supérieures à la moyenne en font un excellent candidat pour l'emmagasinage d'information. L'orientation d'études ultérieures du système "kraft / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ " devraient se faire vers l'emploi d'alun et autres agents de rétention pour optimiser l'adsorption du pigment qui, autrement, possède une charge négative moins favorable au chargement.

L'analyse du ferro(i)magnétisme introduit dans notre papier a été faite par la mesure de boucles d'hystérésis à l'aide d'un appareil de type magnétomètre à vibration. L'aimantation spécifique à saturation nous a servi tout particulièrement à calculer les niveaux de chargement en pigments magnétiques du papier pour confirmer de façon non destructive nos analyses chimiques (mesure des cendres) lors de l'étude de la cinétique de chargement.

Chapitre 4: Synthèse de ferrites *in situ* dans un substrat cellulosique.

4.1 Introduction

Nous avons démontré au chapitre précédent qu'une approche "physique" pour préparer du papier magnétique, i.e. par chargement du lumen des fibres de bois avec des pigments ferro(i)magnétiques disponibles commercialement, était possible. De façon complémentaire, nous allons explorer dans ce chapitre-ci une approche "chimique" pour rendre des fibres cellulosiques magnétiques. Ainsi, la synthèse à même la paroi cellulaire nous permettra d'obtenir des particules de ferrites beaucoup plus petites, ce qui donnera lieu à un tout autre niveau de propriétés optiques et magnétiques. Cette méthode chimique débute par l'utilisation d'un substrat cellulosique modifié pour posséder des qualités d'échangeur d'ions Fe(II). La précipitation *in situ* d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$, suivi d'une oxydation attentionnée, sont ensuite les étapes du procédé permettant de rendre la matrice hôte superparamagnétique.

La méthodologie expérimentale du procédé chimique est inspirée d'un système modèle permettant de préparer des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à même une matrice de polystyrène sulfoné et réticulé au divinylbenzène. Nous allons donc reproduire un tel système, lequel nous servira comme point de départ pour des expériences ultérieures avec un substrat cellulosique. Par la suite, nous étudierons l'oxydation de gels de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pour comprendre davantage le mécanisme de formation de ferrites en milieu aqueux. Enfin, nous nous attarderons sur un substrat cellulosique adéquat, soit le Na-carboxyméthylcellulose possédant un nombre considérable de groupements carboxyliques échangeurs d'ions. Cependant, étant donné que le nombre de groupements réactionnels doit être connu pour effectuer des réactions stoechiométriques, nous abordons la caractérisation de nos substrats par titrage conductimétrique à la première section du chapitre.

4.2 Caractérisation des substrats par titrage conductimétrique

4.2.1 Introduction

La raison d'être de cette section de chapitre repose sur la nécessité de caractériser la quantité de sites réactionnels des substrats de départ que nous prévoyons utiliser pour la synthèse chimique de ferrites afin de préparer des fibres magnétiques. La technique de titrage conductimétrique que nous avons employée est reconnue pour sa capacité à mesurer le nombre de groupements acidiques forts et faibles d'une pâte (59,60) et sa consistance (61). Ainsi, des échantillons de Na-carboxyméthylcellulose (Na-CMC), de PCTM et de pâte hautement sulfonée ont été titrés par neutralisation des groupements acidiques avec la soude caustique (titrage "normal") ou selon un échange des ions Na^+ par des ions H^+ (titrage "direct"). L'avantage principal du titrage conductimétrique d'une pâte réside dans la possibilité de différencier ses deux types de groupements acidiques (sulfoniques " SO_3H " et carboxyliques " COOH ") en une seule expérience simple et relativement précise ($\pm 2\%$).

4.2.2 Théorie et Conditions expérimentales

Lors d'un titrage conductimétrique, la conductivité spécifique " K " d'une solution est fonction de sa conductance " G " mesurée et de la constante " k " de la sonde utilisée:

$$K = G k \quad (\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ ou } \text{S cm}^{-1}) \quad (4.1)$$

où G est mesurée en ohm^{-1} (ou S) et k est en cm^{-1}

La constante " k " peut être évaluée soit en mesurant la conductance d'une solution de KCl de référence dont la conductivité spécifique est bien connue à une température donnée ou en se servant d'une autre sonde à constante prédéterminée. Cette deuxième façon de procéder nous a permis de calculer notre constante " k_2 " à partir de la mesure avec notre sonde d'une conductance " G_2 " pour une solution quelconque dont la conductivité spécifique avait été préalablement obtenue de sa conductance " G_1 " mesurée avec la sonde de constante " k_1 " (Laboratoire du Dr. A.M. Scallan, Paprican)

Habituellement, pour les courbes associées au titrage conductimétrique d'acides (ou bases) solubles, la conductance est donnée par la sommation de la contribution de tous les ions en solution, H^+ et OH^- étant les ions les plus conducteurs de courant. Cependant, en ce qui concerne les groupements acides qui sont chimiquement retenus à une matrice macromoléculaire, e.g. la paroi cellulaire, les anions ne contribuent pas à la conductance de la solution et produisent une distribution inégale de tous les ions mobiles entre l'eau dans la matrice et la solution externe, ce qui amène une pression osmotique favorable au mouillage de la matrice (62). Cette distribution, appelée "équilibre de Donnan", peut être affectée par la présence d'électrolyte neutre comme NaCl durant le titrage. En fait, il a été trouvé qu'en présence de 10^{-3} M NaCl, la distribution d'ions est plus uniforme et la courbe de titrage est mieux définie (59).

Nous utilisons les produits et appareils suivants pour la partie expérimentale

NaOH 0.1000 ± 0.0004 N

HCl 0.120 ± 0.001 N

NaCl 0.001 N

Eau déionisée

Na-CMC #CLD-2 (The Buckeye Cellulose Corporation, USA)

Pâte hautement sulfonée et PCTM (Paprican)

Azote

Microburette (± 0.05 ml)

Becher (600 ml)

Appareil à conductance (Radiometer, modèle CDM 2)

Sonde (Radiometer, modèle CDC 104, $k = 0.276 \pm 0.003$)

Les étapes lors de l'échange d'ions pour la forme H^+ (pâte) sont

- Disperser environ 2.5 g de pâte humide ($\sim 30-50\%$ consistance) dans 300 ml HCl 0.12 N et agiter doucement pour 30 minutes. Filtrer et répéter.
- Filtrer la pâte et la rincer avec de l'eau déionisée.
- Laver la pâte (au moins trois fois) dans 300 ml d'eau déionisée pour 10 minutes (Répéter trois fois).

La procedure lors de l'echange d'ions pour la forme H⁺ (Na-CMC) est:

- Disperser environ 1 g de Na-CMC dans 300 ml HCl 0.12 N et agiter doucement pour 30 minutes Centrifuger le gel pour repeter
- Laver le gel (trois fois) a l'eau déionisée et centrifuger.
- Extraire l'eau du gel avec du méthanol et centrifuger (trois fois).
- Sécher au dessiccateur et peser avant le titrage.

Concernant le titrage "normal", nous suivons les étapes suivantes:

- Disperser la pâte ou le Na-CMC dans 450 ml NaCl 0.001 N et ajouter 5.00 ± 0.01 ml HCl 0.120N (sauf pour la pâte hautement sulfonée).
- Titrer la suspension avec des ajouts de 0.5 ml NaOH 0.1000 N et attendre environ 2 min avant de prendre la lecture de la conductance.
- Continuer le titrage jusqu'à un excès alcalin
- Filtrer, secher et peser la pâte
- Calculer le nombre de groupements acides de la façon suivante:

$$[\text{COOH ou SO}_3\text{H}]_{(\text{meq/kg})} = \frac{1000 [\text{NaOH}] (a - b)}{m} \quad (4.2)$$

où a = titre de NaOH (ml)

b = titre de NaOH pour les autres acides forts

m = masse d'échantillon (g)

Finalement, lors du titrage "direct" du Na-CMC, nous procedons comme suit:

- Disperser une quantité précise de Na-CMC (environ 0.5 g) dans 450 ml NaCl 0.001 N et ajouter 5.00 ± 0.01 ml HCl 0.120N.
- Titrer la suspension avec des ajouts de 0.5 ml HCl 0.12 N et attendre 5 min. avant de prendre la lecture de la conductance (valeur stable)
- Continuer le titrage jusqu'a un excès acide.
- Calculer le nombre de groupements COOH en adaptant l'eq 4.2.

4.2.3 Résultats et discussion

La Figure 63 présente la courbe du titrage conductimétrique de 0.404 ± 0.001 g d'un échantillon de Na-CMC. La première section de la courbe à pente négative (0-6.0 ml) correspond à la neutralisation des 5.00 ± 0.01 ml HCl 0.12N ajoutés initialement. La Figure 64 présente la courbe du titrage conductimétrique "direct" de 0.566 ± 0.001 g d'un même échantillon de Na-CMC. La première section (0-4.0 ml) correspond aussi à la neutralisation de la base ajoutée initialement. La Figure 65 présente quant à elle la courbe du titrage conductimétrique de 2.130 ± 0.001 g d'un échantillon de PCTM. La première section (0-6.8 ml) correspond à la fois à la neutralisation de l'acide ajouté initialement et au titrage des acides sulfoniques de la pâte. La Figure 66 donne finalement la courbe du titrage de 1.827 ± 0.001 g d'un échantillon d'une pâte hautement sulfonée. La première section (0-14.8 ml) correspond uniquement au titrage des acides sulfoniques puisqu'aucun ajout préalable d'acide n'avait été fait.

L'ajout d'une quantité d'acide avant le titrage permet de tracer une droite bien définie qui marque de façon précise l'étendue de la section centrale. Ce faisant, on évite une certaine confusion entre une faible concentration de groupements acides forts et le fait que le titrage d'acides faibles (légerement dissociés) débute par une courbure, e.g. à la Figure 63. Dans le cas d'un titrage direct, on s'assure que tous les groupements réactionnels sont associés à des ions Na^+ , e.g. à la Figure 64. L'excès de NaOH en fin de titrage joue également le rôle de bien définir la quantité des groupements acides faibles. Finalement, une concentration en NaCl de 10^{-3} M est optimale puisqu'à une plus faible valeur, on a une courbe moins bien définie (60) et qu'à une plus grande valeur, la conductance totale de la solution est trop importante pour pouvoir bien distinguer les petites variations dues au titrage.

Au Figures 63 et 65, on observe un plateau dont la conductance correspond à la quantité de NaCl présente dans la solution (59); le sodium ajouté sous forme de NaOH restant associé au groupement réactionnel (électroneutralité) suite à la neutralisation de l'acide. Cependant, à la Figure 64, il n'y a pas de plateau puisque le NaCl produit par l'échange d'ion sous la

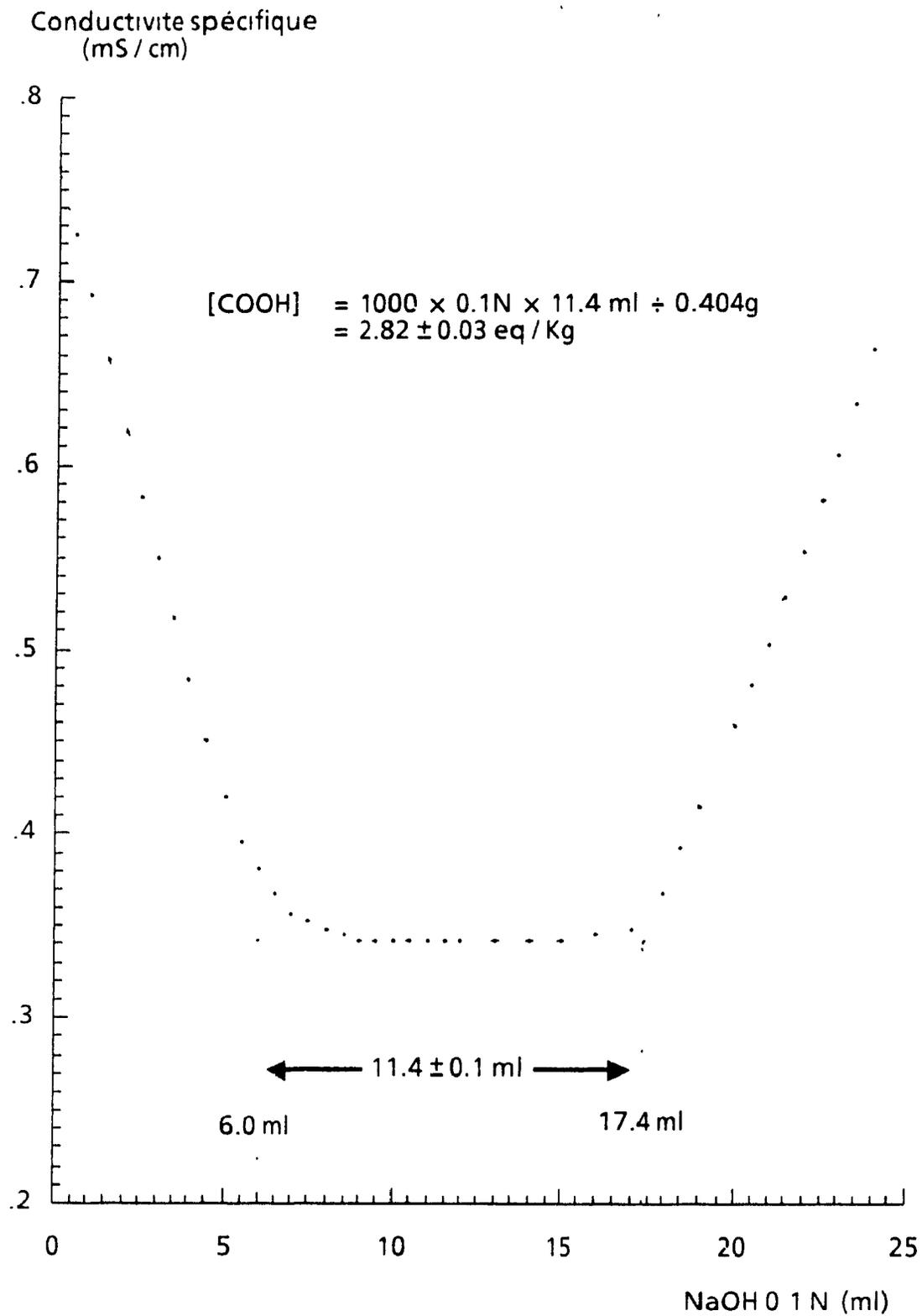


Figure 63: Titrage conductimétrique d'un échantillon de Na-CMC.

Conductivité spécifique
(mS/cm)

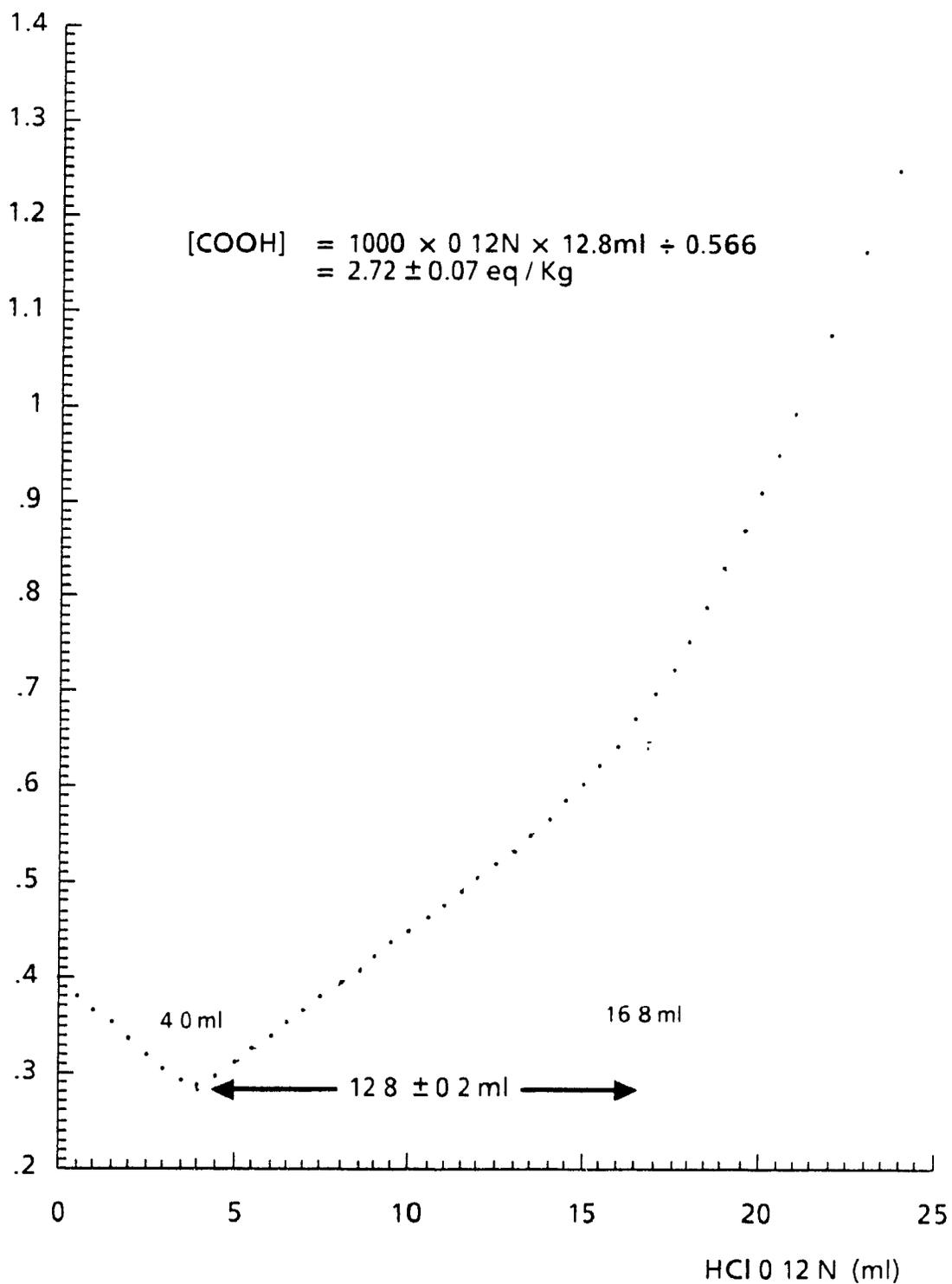


Figure 64: Titrage conductimétrique direct d'un échantillon de Na- CMC

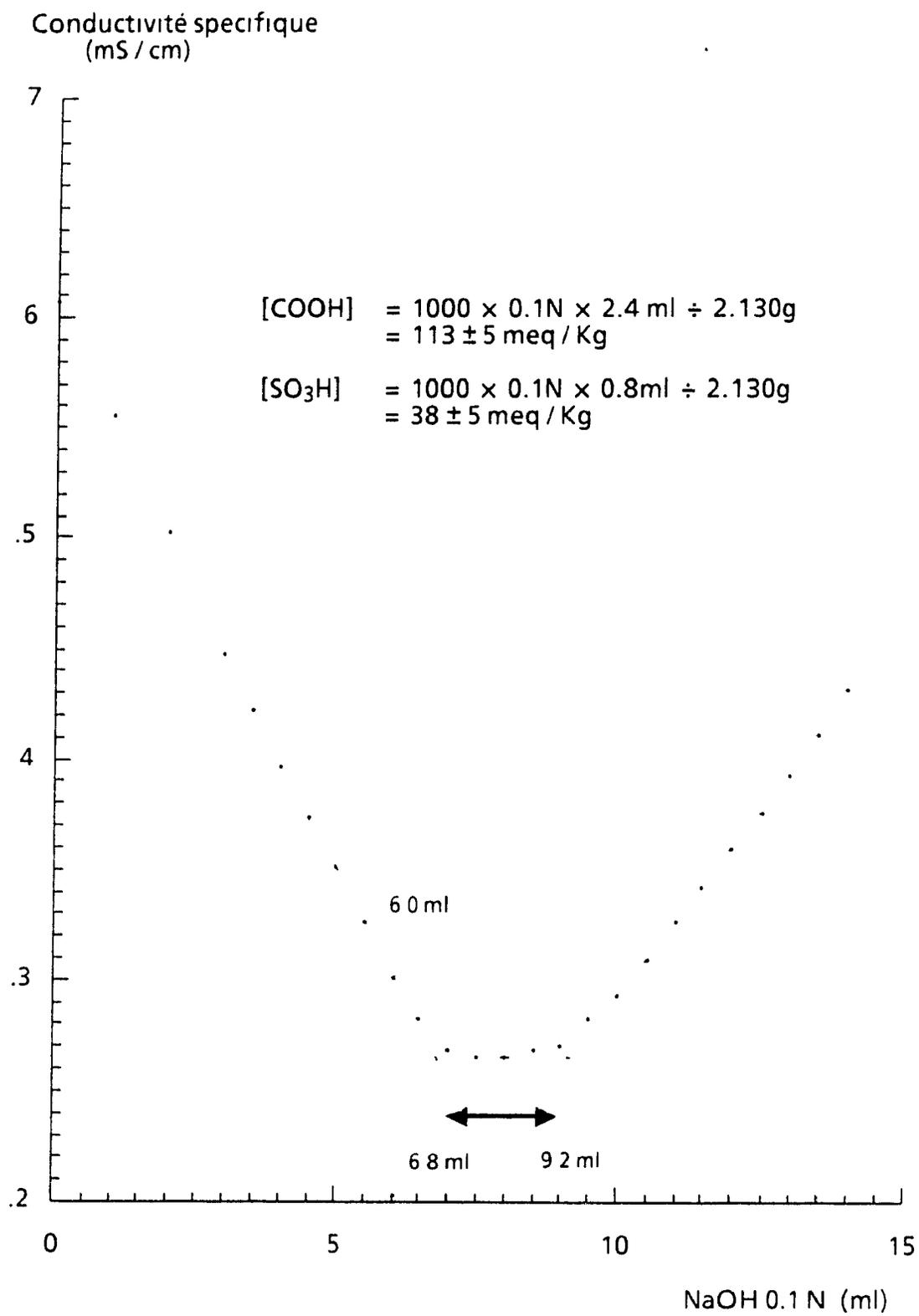


Figure 65: Titrage conductimétrique d'une PCTM.

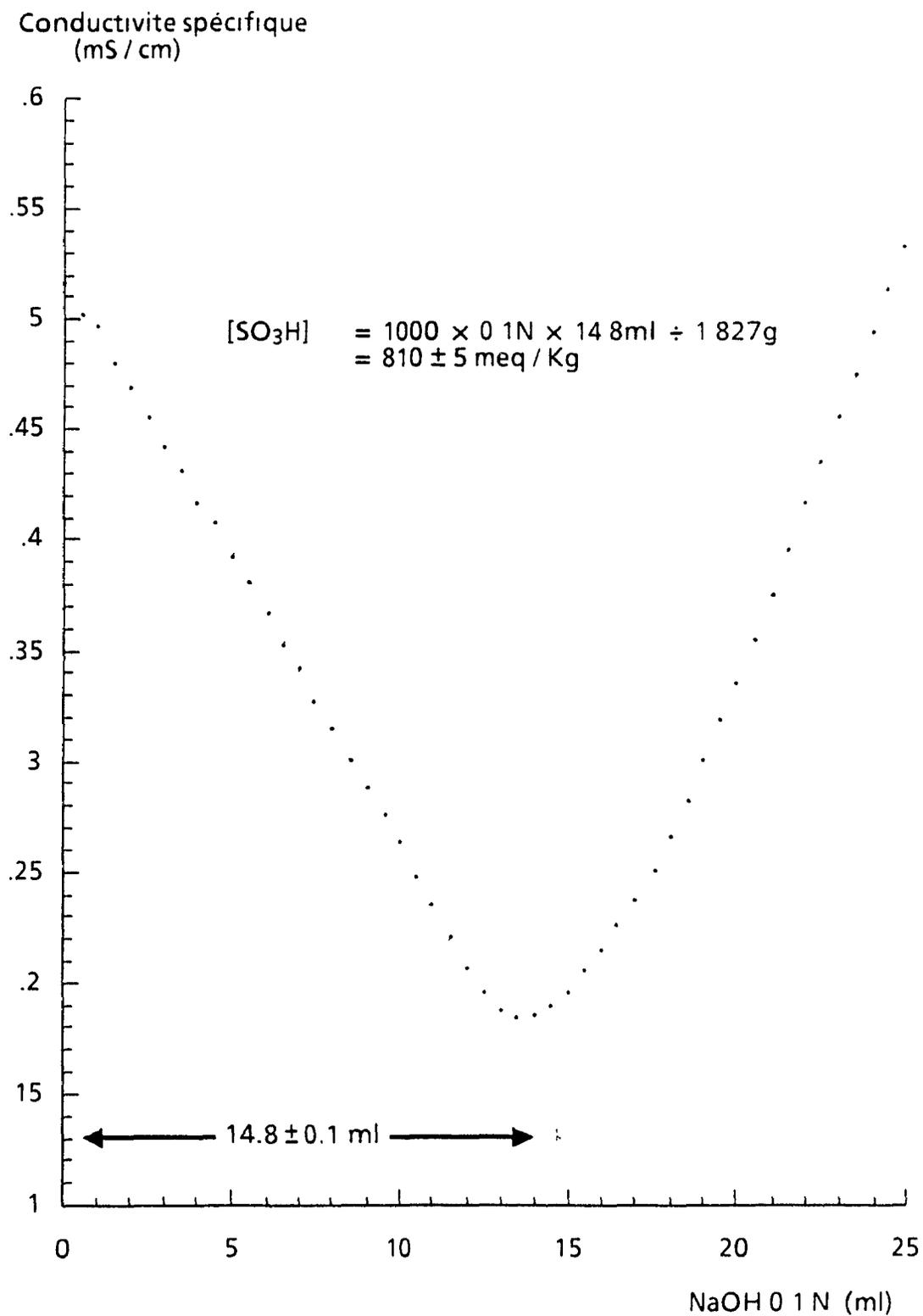


Figure 66: Titrage conductimétrique d'un échantillon de pâte chimique hautement sulfonée.

forme H^+ migre de la paroi cellulaire vers la solution externe pour contribuer directement à l'augmentation de la conductance mesurée.

Pour les titrages des Figures 63-65, nous avons calculé le nombre de groupements carboxyliques à partir du volume (ml) délimité par les deux points d'intersection des trois droites. À la Figure 63, le plateau de 11.4 ± 0.1 ml s'étend de 6.0 ml jusqu'à 17.4 ml. À la Figure 64, la section centrale de 12.8 ± 0.2 ml s'étend de 4.0 ml jusqu'à 16.8 ml. À la Figure 65, le plateau de 2.4 ± 0.1 ml s'étend de 6.8 ml jusqu'à 9.2 ml. Pour le titrage de la Figure 66, la première section à pente négative qui s'étend jusqu'à 14.8 ml correspond au titrage des groupements sulfoniques. Les résultats obtenus sont donc :

$[COOH]_{Na-CMC}$	= 2.82 ± 0.03 eq / Kg (titrage "normal")
	= 2.72 ± 0.07 eq / Kg (titrage "direct")
$[COOH]_{PCTM}$	= 113 ± 5 meq / Kg
$[SO_3H]_{PCTM}$	= 38 ± 5 meq / Kg
$[SO_3H]_{P\grave{a}te\ sulfon\acute{e}e}$	= 810 ± 5 meq / Kg

On voit que le Na-CMC contient environ 3.5 fois plus de groupements acides que la pâte hautement sulfonée et plus de 18 fois plus que la PCTM commerciale. Le Na-CMC contient entre autres près de 25 fois plus d'acides carboxyliques que la PCTM alors que la sulfonation poussée en laboratoire (Paprican) permet d'obtenir 20 fois plus d'acides sulfoniques qu'une PCTM.

4.2.4 Conclusions

- Le Na-CMC est un substrat qui contient un nombre très élevé de groupements acides comparativement à une pâte commerciale. Ce dérivé cellulosique superabsorbant représente donc un candidat très intéressant pour l'optimisation d'une synthèse *in situ* de ferrites, même si ses propriétés fibreuses sont relativement affectées lors de la gélification.
- La pâte hautement sulfonée, bien que comportant 3.5 fois moins de groupements acides que le Na-CMC, conserve davantage ses propriétés fibreuses, ce qui le rend plus avantageux du point de vue papetier. Cette pâte constitue alors une succession logique au Na-CMC pour préparer des fibres magnétiques.

4.3 Synthèse de ferrites à même une résine échangeuse d'ions

4.3.1 Introduction

Les composites de polymères à propriétés magnétiques sont des matériaux généralement préparés par mélange entre des ferrites et un polymère thermoplastique, e.g. le polystyrène. On les retrouve souvent sous forme de loquets, e.g. pour les portes de réfrigérateurs, et même en biotechnologie où ils peuvent servir pour des essais immunologiques ou comme sondes d'analyse pour l'ADN (Bangs Laboratories). Un procédé original d'encapsulation de particules de ferrites par polymérisation en surface a déjà été inventé (63), de même qu'un mode de recouvrement en surface de particules de polystyrène par des ferrites (64). La précipitation *in situ* de particules magnétiques dans des films polymériques (PMMA) a de plus été reportée par Calvert et al (65, 66). Enfin, les résines échangeuses d'ions fabriquées de polystyrène sulfoné et réticulé avec du divinylbenzène (PS-DVB) se sont révélées être tout particulièrement bien adaptées à la croissance *in situ* de ferrites (67, 68). C'est ce dernier modèle qui a inspiré l'approche "chimique" de notre projet de recherches et dont nous allons traiter dans cette section de chapitre. En effet, les propriétés superparamagnétiques ainsi obtenues sont réputées pour améliorer la densité optique du matériau, i.e. couleur moins foncée que les ferrites commerciales, tout en conservant des effets magnétiques. LODM "Low Optical Density Magnetic material" (69). C'est en se familiarisant avec ce système que nous espérons donc développer une approche complémentaire au chargement des lumens.

4.3.2 Méthodologie

Le procédé de chargement de la résine s'effectue de la suivante

- a. Lavage de la résine. Environ 25 g d'une résine de type Amberlite IR-120 + (Polystyrène sulfoné et réticulé avec du divinylbenzène, Aldrich) sont lavés de toute matière organique résiduelle en agitant dans l'éthanol acidifié (10% HCl) durant 1 heure puis en ramenant à pH neutre en rinçant à plusieurs reprises (10 minutes ch) à l'eau déionisée.
- b. Échange d'ions. À 185 ml d'une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 0.7 M faite à partir d'eau déionisée (139.2 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ / l), on ajoute les 25 g (poids avant

lavage) de résine et on agite durant 2 heures pour permettre une bonne diffusion des ions ferreux à travers la résine et l'échange d'ions. Par la suite, on decante et on lave la résine à l'eau déionisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ions Fe(II) dans l'effluent (test avec NaOH)

c. Précipitation et oxydation. On met en suspension la résine dans un bécher contenant 185 ml d'eau déionisée puis on ajoute 5 ml de NaOH 15 M (60 g / 100 ml) et on agite pour amener le pH à 14. La suspension verte est ensuite chauffée jusqu'à une température de 60 °C et 7.5 ml de H₂O₂ 20% sont introduits goutte à goutte sur une période de 30 minutes sous une importante agitation mécanique. Après l'ajout, on ramène le tout à la température de la pièce en continuant l'agitation pour 2h30. Ensuite, on lave plusieurs fois la résine à l'eau déionisée pour ramener le pH à une valeur neutre, on filtre et on sèche à 110 °C durant toute une nuit pour obtenir ~14 g du matériau sec. Une quantité de ~0.7 g de résidu magnétique a aussi été recolté suite à l'évaporation de l'effluent brun-foncé de la réaction.

d Cycles subséquents. Étant donné que la résine est régénérée suite à la précipitation de l'hydroxyde ferreux, il devient possible de procéder à des cycles subséquents de chargement en suivant à nouveau la procédure des étapes b et c pour saturer la résine en ferrites.

Les rayons-x générés par un appareil Philips PW1730 à partir d'une source de Cu (Filtre de Ni utilisé pour ne laisser passer que la radiation K_{α1}) ont été diffractés par les échantillons pulvérisés, lesquels étaient introduits dans de petits tubes de verre. Le temps d'exposition a été fixé à environ 4 heures pour permettre une bonne résolution des raies sur le pellicule photographique. Un standard de NaF était utilisé pour déterminer la distance entre l'échantillon et le film.

La mesure de l'aimantation spécifique à saturation a été effectuée à l'aide d'un prototype de magnétomètre portatif qui nous a été fabriqué par le Xerox Research Center of Canada de Mississauga, Ontario. Calibré avec des échantillons de Ni de grande pureté (99.9%) dont l'aimantation spécifique à saturation est de 54.7 emu/g, cet appareil possède deux échelles de sensibilité permettant des mesures à ±0.1 emu et à ±1 emu sous un champ fixe de 2000 gauss.

La spectroscopie Photoacoustique Infra-Rouge a Transformée de Fourier (PA-IR-TF) est une méthode qui permet de caractériser les échantillons opaques ou trop épais pour la transmission lumineuse en spectroscopie IR conventionnelle (70); elle est donc très adéquate pour des échantillons de papier et/ou pigments magnétiques. Avec cette technique, un faisceau de lumière incidente à intensité modulée est projeté sur l'échantillon enfermé dans une cellule acoustique. L'absorption de lumière cause une augmentation de température qui se propage en onde thermique de surface. Étant donné que la cellule est fermée, l'augmentation de température génère une augmentation de pression correspondante. Tout comme le faisceau de lumière, la pression est aussi modulée et peut être détectée par un microphone branché à un pré-amplificateur. Le spectrophotomètre IR-TF utilisé était du type Mattson Cygnus 25, modifié pour effectuer des mesures photoacoustiques; la cellule et le pré-amplificateur étant fabriqués par EG&G Princeton Applied Research. Les spectres obtenus provenaient de la moyenne de 100 balayages comportant 2048 points ayant une résolution de $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$ chacun; le carbone noir servant d'échantillon de référence.

4.3.3 Résultats et Discussion

La chimie impliquée dans la préparation du matériau LODM est illustrée à la Figure 67. Le caractère cyclique de la synthèse est démontré par la régénération de la matrice lors de l'étape de précipitation du $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ainsi, il est possible d'atteindre un niveau d'aimantation assez élevé après plusieurs cycles subséquents de chargement. C'est ce que nous avons vérifié expérimentalement et mis en évidence à la Figure 68. On constate que le premier cycle ne donne pas lieu à un chargement très important mais qu'entre le second et le quatrième cycle, il y a une augmentation substantielle. Enfin, on assiste à un plafonnement autour de 20 emu/g après le quatrième chargement, ce qui peut être attribué à la limite physique de remplissage des interstices de la matrice poreuse. En effet, à ce niveau correspond un chargement d'environ 0,33 g ferrites / g résine. Le taux de réticulation est un facteur déterminant quant au niveau de chargement atteint puisque le gonflement dans l'eau de la résine en dépend.

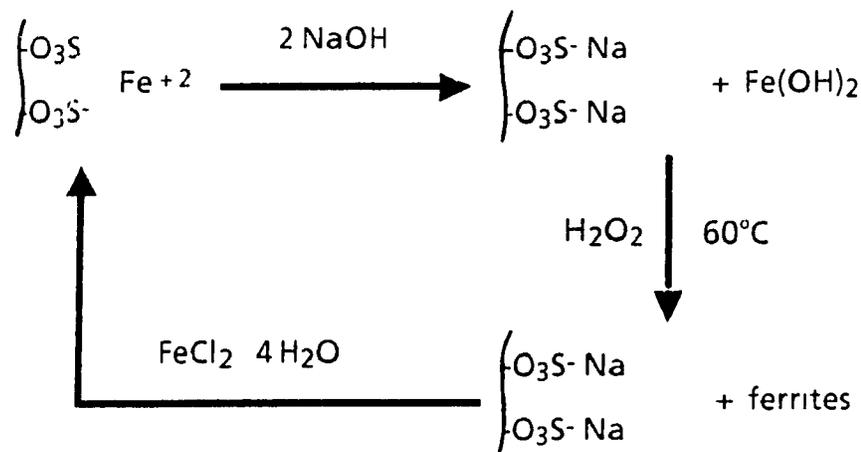


Figure 67: Chimie de la préparation du composite LODM.

Aimantation spécifique
à saturation (emu / g)

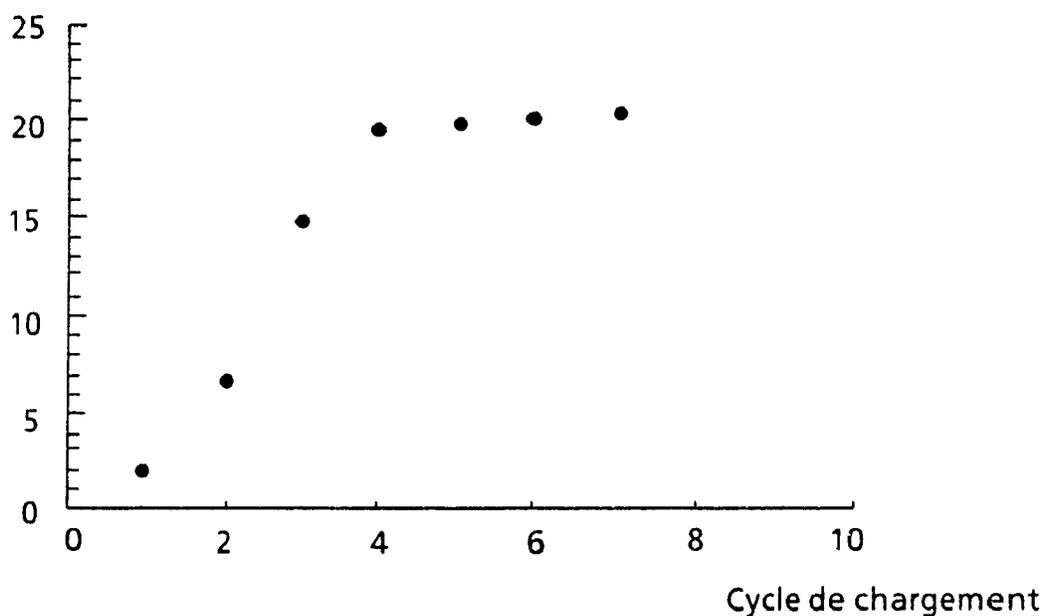


Figure 68: Variation du magnétisme du composite LODM en fonction du cycle de chargement.

Lorsque nous avons analysé notre composite LODM par spectroscopie PA-IR-TF, les trois bandes d'absorption suivantes ont été clairement observées 590, 626 et 710 cm^{-1} . Ces dernières correspondent exactement aux bandes provenant du spectre enregistré pour le pigment Fe_3O_4 pur. Par ailleurs, la diffraction des rayons-x de notre produit a révélé trois raies correspondant à des distances réticulaires de 2.94 ± 0.02 , 2.51 ± 0.01 et 2.08 ± 0.01 Å. Ces distances ont été observées à la fois pour le pigment Fe_3O_4 pur et pour le pigment $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur. Finalement, la diffraction des électrons (générée par un appareil de type Philips EM400T, lequel a également servi pour la microscopie électronique à transmission) a fait ressortir, en plus des distances réticulaires précédentes, d'autres valeurs supplémentaires 1.71 ± 0.02 , 1.61 ± 0.01 et 1.48 ± 0.01 Å. Ces valeurs peuvent aussi bien être affectées à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qu'à Fe_3O_4 . Donc, étant donné qu'il ne nous est pas possible de discriminer l'oxyde $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, on doit en venir à la conclusion qu'il y a sûrement des pigments Fe_3O_4 dans notre composite avec possibilité de présence de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cependant, le brevet et le rapport de Ziolo (68,69) font état d'un composite comportant uniquement des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La présence d'une quantité importante de magnetite dans le nôtre s'explique par une oxydation incomplète, laquelle pouvant être associée à une température inférieure de notre étuve lors du séchage comparativement à celle reportée. En effet, cette étape se révèle importante puisqu'elle doit permettre à la résine de passer d'une couleur foncée à une couleur plutôt rouge-ambre caractéristique du composite comportant le $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ce que nous n'avons pas observé.

Le composite LODM en est un superparamagnétique, i.e. qu'il possède peu ou pas de rémanence ni de coercitivité, ce que la forme en "S" de la boucle d'hystérésis de la Figure 69 nous indique. Cette propriété magnétique est causée par des particules (~cubiques) qui ont une dimension d'environ 100-200 Å (Figure 70). On constate ici que le procédé de Ziolo permet d'obtenir des particules 20-30 fois plus petites que les pigments commerciaux. Ces particules, parce qu'elles sont très petites, sont beaucoup moins denses optiquement et offrent des propriétés magnétiques tout à fait particulières. Habituellement, les matériaux qui sont ferro(m)agnétiques possèdent également une coloration très foncée parce que l'absorption de lumière et l'ordre des moments magnétiques sont en théorie intimement reliés (69). En effet, le couplage d'échange de Heisenberg (voir Chap. 1) requiert des états

électroniques non localisés. Cette délocalisation électronique est associée à des niveaux énergétiques excités facilement accessibles, lesquels sont aussi requis pour l'absorption lumineuse. Or, dans les très petites particules, le recouvrement des fonctions d'onde se fait sur une distance inférieure. Conséquemment, la réduction en densité optique s'ensuit d'une modification des propriétés magnétiques. Le couplage d'échange demeure fort à l'intérieur des particules superparamagnétiques puisqu'on peut les aimanter, mais l'agitation thermique des moments magnétiques résulte en une rémanence et une coercitivité pratiquement nulle. Le composite LODM se révèle ainsi adéquat à l'application pour laquelle il a été conçu, i.e. un révélateur (xérogaphique) magnétique auquel un colorant peut être ajouté. Il va sans dire que la présence de la matrice est essentielle pour créer ces propriétés superparamagnétiques puisqu'en son absence, l'oxydation d'un gel de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ produit du Fe_3O_4 ferrimagnétique (voir section suivante).

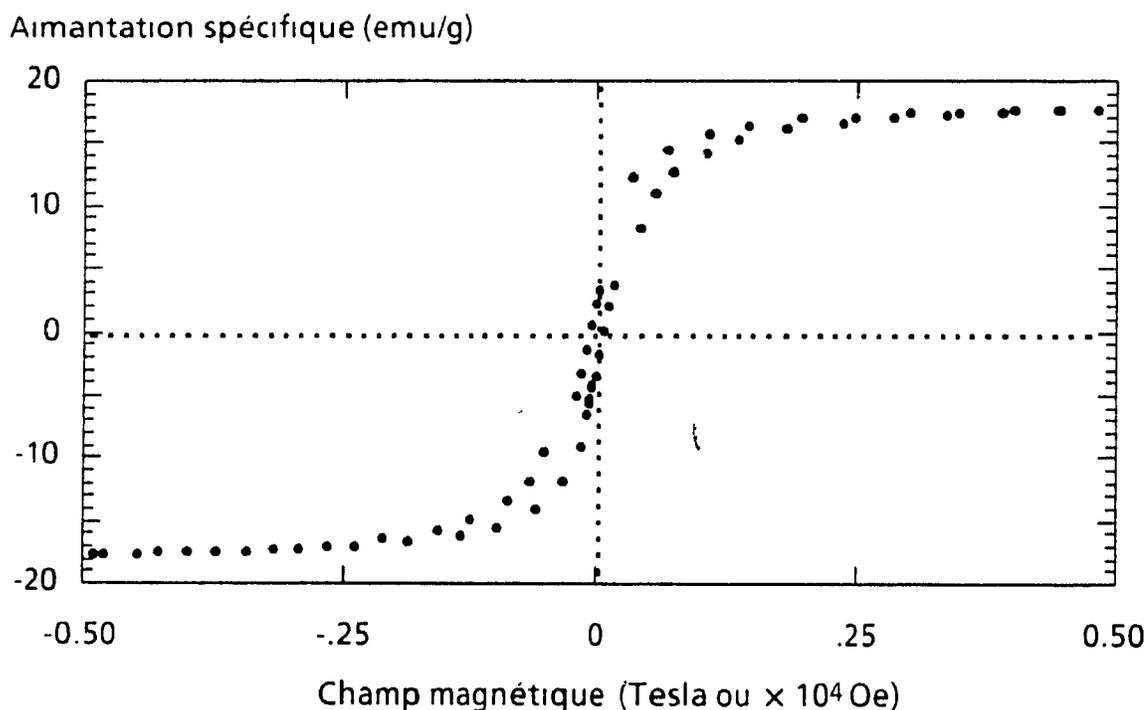


Figure 69: Boucle d'hystérésis d'un composite LODM.

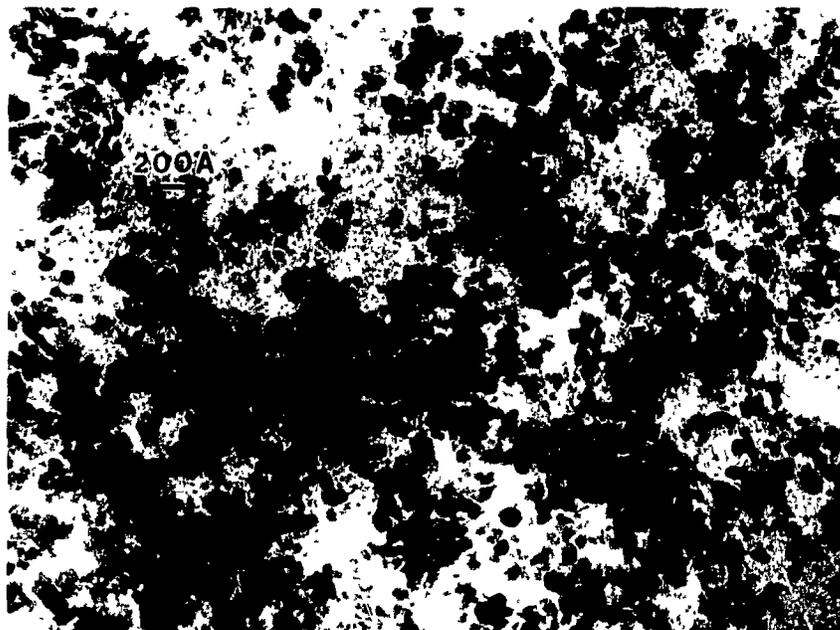


Figure 70: Photographie au microscope électronique a transmission d'un composite LODM

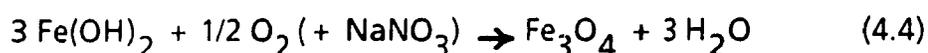
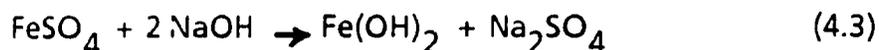
4.3.4 Conclusions

- Le procédé de Ziolo, qui exploite les propriétés échangeuses d'ions d'une matrice de PS-DVB, permet de faire croître un bon nombre de particules de ferrites superparamagnétiques monodispersées, et ce particulièrement lorsque plusieurs cycles de chargement sont effectués
- Bien qu'elle joue un rôle critique pour la croissance de très petites particules, la matrice de résine est de nature chimiquement inerte suite à sa régénération après chaque cycle. Cela laisse supposer qu'on pourrait la remplacer par une matrice cellulosique et adapter le procédé à ce nouveau substrat de façon à opérer à des conditions de pH moins drastiques

4.4 Synthèse de ferrites en milieu aqueux

4.4.1 Méthodologies conventionnelles

Les particules cubiques de magnétite ont été les premières à avoir été utilisées pour l'enregistrement magnétique. Elles étaient préparées en précipitant de l'hydroxyde ferreux en milieu alcalin puis en l'oxydant à 70-90 °C en présence de nitrate de sodium:



Ce type de procédé représente encore un intérêt marqué pour l'industrie (71) et a déjà été étudié en fonction de plusieurs paramètres (concentration, pH, nature des cations) afin de produire des particules de Fe_3O_4 de forme plutôt sphérique; c'est alors qu'un mécanisme décrivant la cristallisation de magnétite à partir de gels d'hydroxyde ferreux a pu être proposé par Sugimoto et Matijevic (72). Premièrement, le gel blanc de Fe(OH)_2 précipite lorsque les ions ferreux sont mélangés avec les ions hydroxydes. Avec l'introduction des ions nitrates, lesquels oxydent lentement les ions ferreux, de très petites particules primaires de Fe_3O_4 ($\ll 0.1 \mu\text{m}$) commencent à se former en bonne quantité dans le gel sans qu'il n'y ait d'agrégation entre elles. Ensuite, alors que le gel se dissout considérablement pour faire place aux ferrites qui s'accumulent, on assiste à la formation d'agrégats. Les sites de croissance regroupent alors les particules primaires environnantes et donnent lieu à un phénomène de recristallisation par contact pour générer des particules secondaires plus grosses. Cette coagulation de particules primaires résulte essentiellement des forces attractives magnétiques et de van der Waals lorsqu'il y a peu de répulsion électronique. Effectivement, la dimension moyenne des particules semble être fortement dépendante de l'excès d'ions ferreux dans le gel ou du pH; les particules secondaires étant plus petites lorsque générées à pH élevé plutôt qu'à pH neutre à cause d'une répulsion plus grande entre les particules primaires (charge de surface). La structure résiduelle du gel pourrait finalement prévenir la coagulation entre les

particules secondaires afin qu'il y ait monodispersité. Un schéma du modèle de formation des particules sphériques de Fe_3O_4 est présente à la Figure 71

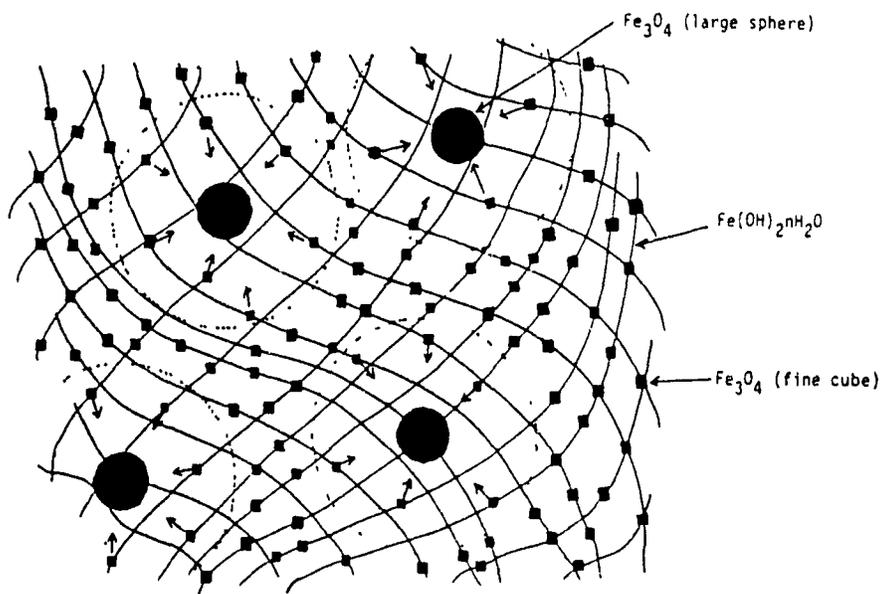
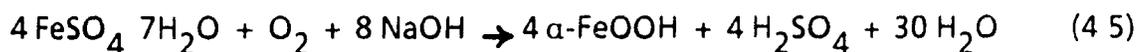


Figure 71: Modèle de formation de Fe_3O_4 en particules sphériques; (Sugimoto, T, Adv. Colloid Interface Sci., 28, 65-108 (1987))

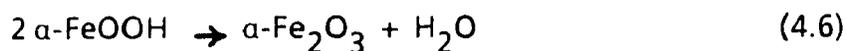
Ce mécanisme, lorsqu'appliqué à un système tel que celui du composite LODM, expliquerait pourquoi on obtient des cristaux superparamagnétiques. La structure réticulée de la matrice, contrairement à un simple gel de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ne permet pas d'aggrégation; ce qui est en plus favorisé par le pH très élevé du procédé mis au point par Ziolo.

Aujourd'hui, les particules aciculaires de ferrites disponibles commercialement sont généralement préparées à partir de goethite synthétique ($\alpha\text{-FeOOH}$) (73,74). Cette dernière est initialement produite sous forme de précipité colloïdal lorsqu'une solution de sulfate ferreux, à laquelle on ajoute de la soude caustique, est agitée à l'air libre:

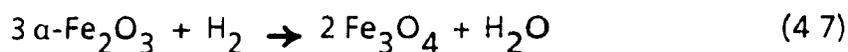


Les particules de goethite sont ensuite employées comme site de croissance pour de plus gros cristaux pouvant adopter une forme aciculaire. En effet, c'est en préparant une autre solution de sulfate ferreux contenant du fer à

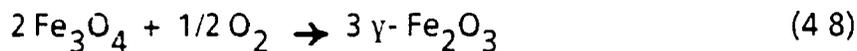
l'état élémentaire, en la chauffant à 60 °C, en rajoutant la suspension colloïdale précédente et en barbotant de l'air dans le mélange que l'industrie obtient des cristaux jaunes de α -FeOOH aciculaires. Lorsqu'on deshydrate à 230-270 °C, l'hématite rouge et poreuse est générée :



Des cristaux aciculaires de magnétite noire résultent ensuite d'une réduction par chauffage (300-400 °C) sous atmosphère d'hydrogène :



L'étape finale pour l'obtention de γ -Fe₂O₃ aciculaire et brun-orangé consiste à réoxyder la magnétite à environ 250 °C.



Récemment, il a été démontré que des particules aciculaires d'hématite pouvaient être préparées par voie directe en faisant l'hydrolyse forcée à température élevée de solutions d'ions ferriques en présence d'ions phosphates (73). Ainsi, les étapes de préparation de goéthite étant éliminées, des particules de maghémite non poreuses et à meilleure valeur de coercitivité peuvent être obtenues (76).

4.4.2 Méthodologie expérimentale

Nous venons tout juste de décrire comment il était possible de synthétiser en milieu aqueux des ferrites par oxydation d'un gel d'hydroxyde ferreux, eq. 4.3-4.4. Expérimentalement, nous avons vérifié l'efficacité de cette méthode puisqu'elle est très similaire à celle utilisée pour préparer le composite LODM; nous adopterons plus tard cette méthode pour un substrat cellulosique

La procédure expérimentale regroupe les manipulations suivantes

A 10.0 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (198.8 g/mole) dissous dans 300 ml d'eau déionisée contenue dans un erlenmeyer, on ajoute une solution de soude caustique de 4.0 g / 30 ml H_2O pour précipiter stoechiométriquement l'hydroxyde ferreux (0.15 M $\text{Fe}(\text{OH})_2$). On mélange légèrement le tout à l'air libre pour favoriser l'obtention d'une dispersion homogène verte laiteuse ("green rust") que l'on transvide dans un ballon à triple col de 500 ml. Après avoir amené la dispersion à 65 °C dans un bain d'eau, on commence à faire barboter de l'oxygène dans la dispersion agitée mécaniquement à bas régime (~30 rpm). Tout en contrôlant avec un débitmètre le taux d'introduction d' O_2 dans le milieu réactionnel (ml / min.), on maintient une atmosphère d'azote au-dessus de la dispersion. Après un temps de réaction de 2 hres, on refroidit la dispersion pour la filtrer et on laisse finalement sécher l'oxyde à l'air libre.

4.4.3 Résultats et Discussion

La production de magnétite dans les conditions ci-haut décrites a été étudiée en fonction du débit d' O_2 introduit dans le système, comme le montre la Figure 72. Le rendement en magnétite a été calculé à partir du rapport entre la mesure de l'aimantation spécifique à saturation de l'oxyde synthétisé et la valeur acceptée pour le pigment Fe_3O_4 pur, soit de 85 emu / g. Le débit d' O_2 (ml / min.) peut être associé à un taux d'oxydation même s'il y avait excès de gaz non capté par le milieu durant la réaction, le gaz ne réagissant pas complètement avec le milieu et générant des bulles en surface. On constate donc qu'à un débit de 1 ml / min., le rendement se situe autour de 20% pour augmenter à peu près linéairement (pente ~3.5% / ml O_2 / min.) jusqu'à 20 ml O_2 / min.. Tamaura et al. (77) ont déjà observé que la formation de Fe_3O_4 par très faible oxydation à l'air de gels de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ procédait dans le temps selon trois séquences: (i) formation d'oxydes de fer(III) et formation lente de Fe_3O_4 , (ii) formation rapide de Fe_3O_4 , (iii) formation linéaire de Fe_3O_4 . D'après notre graphique, l'augmentation du débit d' O_2 nous permet de distinguer la troisième étape seulement. A un débit supérieur, on assiste ensuite à un plafonnement s'approchant à 98% de la valeur de 85 emu / g, soit 83.5 emu / g pour 80 ml O_2 / min..

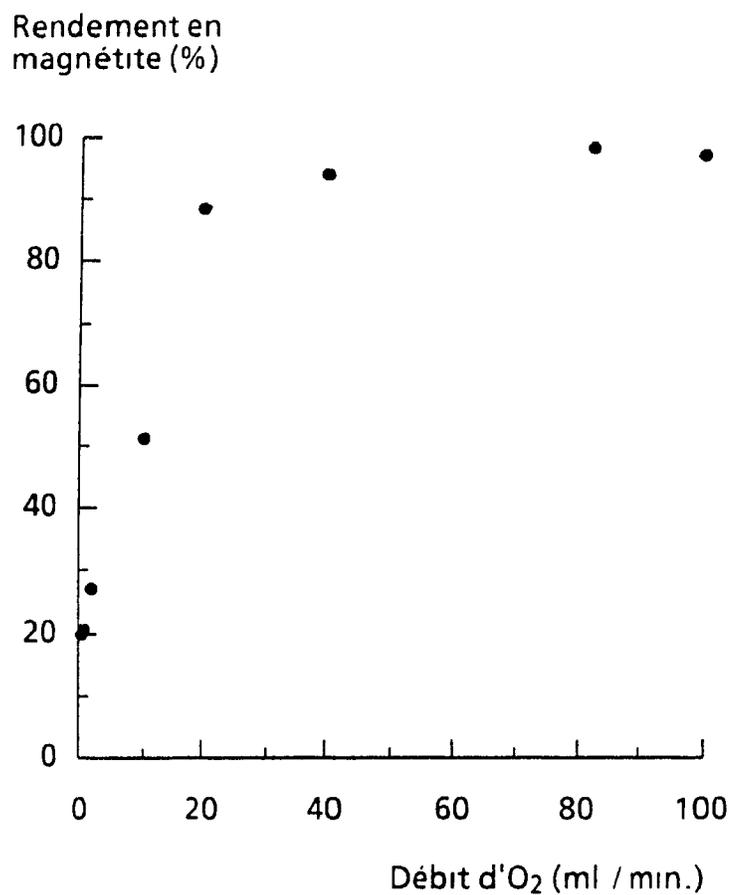
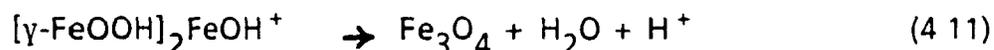
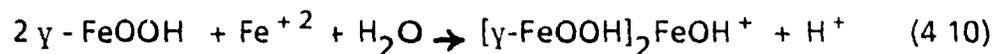


Figure 72: Rendement en magnétite en fonction du débit d'O₂ introduit dans un gel de Fe(OH)₂.

D'une part, les solides bruns et peu magnétiques que nous avons obtenus à faible taux d'oxydation correspondent probablement à des mélanges de magnétite, de lépidocrocite (γ -FeOOH), et de goéthite (α -FeOOH). En effet, en plus du magnétisme caractéristique de Fe₃O₄, nous avons observés en spectroscopie PA-IR-TF les bandes suivantes: 589 cm⁻¹, 717 cm⁻¹ (Fe₃O₄); 787 cm⁻¹, 884 cm⁻¹ (α -FeOOH); 1155 cm⁻¹, 3383, 514 cm⁻¹ (γ -FeOOH). De plus, un gel de Fe(OH)₂ est reconnu pour s'oxyder lentement ⁽⁷⁸⁾ (formation de la "rouille").



Ainsi, Tamaura et al. (79) ont proposé un mécanisme de formation de Fe_3O_4 en deux étapes: (i) formation d'un intermédiaire de $\gamma\text{-FeOOH}$, lors de l'oxydation d'ions Fe(II) , (ii) transformation sans oxydation de l'intermédiaire en Fe_3O_4 par adsorption d'ions Fe(II) .



La présence de goethite dans notre précipité brun faiblement magnétique peut être attribuée à une oxydation des ions Fe(II) en ions Fe(III) avant l'étape de précipitation de Fe(OH) , bien qu'il semble être normalement un des produits d'oxydation de Fe(OH)_2 (77).

D'autre part, nous sommes convaincus que l'oxyde magnétique brun-noir est bel et bien la magnétite parce que le niveau élevé d'aimantation spécifique à saturation en fait foi, de même que ses absorptions PA-IR-TF (581 , 622 et $720 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$). Par ailleurs, nous avons observé 17 raies de diffraction des électrons (Tableau VI) qui ont toutes été reportées dernièrement comme provenant du pigment Fe_3O_4 (80). S'il y avait eu présence de maghémite, nous aurions observé 2 raies supplémentaires à 3.41 et 3.75 \AA (nous les avons obtenues du pigment commercial). Il nous a été possible de bien distinguer toutes ces raies en raison du fait que les cristaux étaient assez petits et relativement bien dispersés (Figure 73). En effet, leur dimension est inférieure à $0.1 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui a déjà été démontré par Kiyama (81) dans des conditions similaires aux nôtres.

La chimie des ions ferreux / ferriques en solution pour générer des hydroxydes, des oxohydroxydes et des oxydes est très vaste et complexe, comme Blesa et Matijević l'ont démontré lors d'une excellente revue de la littérature à ce sujet (82).

Tableau VI: Résultats de diffraction des électrons par des pigments Fe_3O_4 synthétiques; les raies les plus intenses étant soulignées.

Distance réticulaire d_{hkl} (Å \pm 1%)	Indice de Miller hkl	Distance réticulaire d_{hkl} (Å \pm 1%)	Indice de Miller hkl
4.82	111	1.28	533
<u>2.96</u>	220	1.21	444
<u>2.52</u>	311	1.12	642
2.45	222	<u>1.09</u>	731
<u>2.09</u>	400	1.05	800
<u>1.72</u>	422	0.99	822
<u>1.61</u>	511	0.97	751
<u>1.48</u>	440	0.94	840
1.33	620	----	----

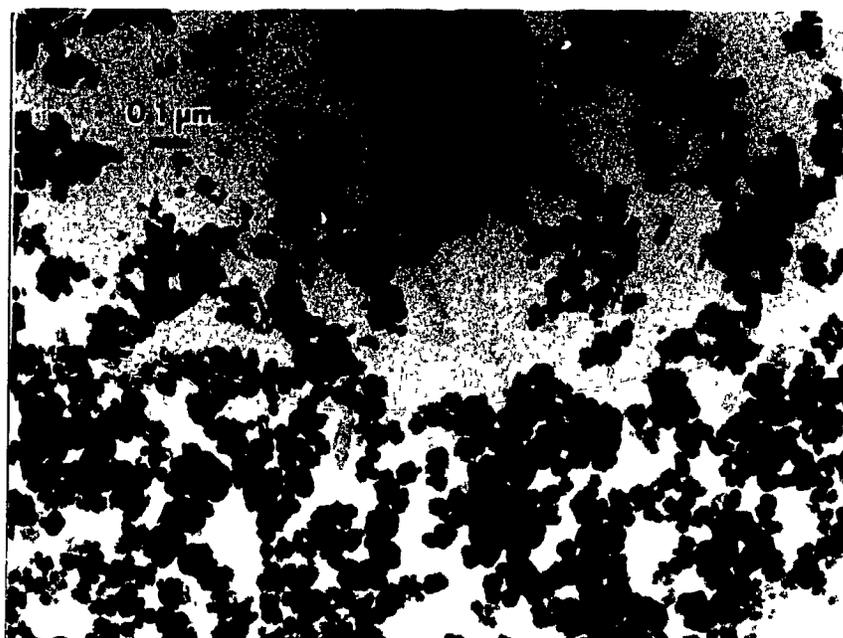


Figure 73: Pigments Fe_3O_4 synthétisés à partir de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

4.5 Synthèse de ferrites à même une matrice cellulosique

4.5.1 Introduction

Les oxydes, les oxohydroxydes et les hydroxydes de fer revêtent une importance considérable dans la nature. Pour l'être humain, par exemple, les fonctions biologiques de transport d'oxygène dans le plasma et l'emmagasinage de fer dans les cellules sont assumées par l'hémoglobine, la ferritine et l'hémosidérine, protéines qui contiennent respectivement 65, 13 et 12% du fer total d'un corps adulte (83). La ferritine, entre autres, consiste en un enrobage de protéines autour d'un noyau composé à 57% de fer et 10-15% de phosphate dont la formule serait $(\text{FeOOH})_8 (\text{FeOH}_2\text{PO}_4)$. Dans d'autres systèmes biologiques, on trouve aussi de nombreux composés du fer, tels que montrés au Tableau VII.

Tableau VII: Oxydes de fer formés dans des systèmes biologiques.
(d'après Mark P. Andrews, AT&T Bell Laboratories)

Minéral	Organisme	Function
Magnetite (Fe_3O_4)	Bactéries Mollusques (chiton) Arthropodes (abeille) Chordés (thon, pigeon)	Magnétoreception Dents Magnétoreception? Magnétoreception?
Ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	Bactéries Champignons Mollusques Animaux	Emmagasinage et transport du fer
Goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Mollusques	Dents
Lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$)	Mollusques (chiton) Porifères (éponges)	Dents ?
Oxydes amorphes	Bactéries, Protozoaires, Annélides, Mollusques	?

Les bactéries magnétiques (e.g. *Aquaspirillum magnetotacticum*), qui vivent habituellement dans les sédiments au fond des mers, produisent des cristaux intracellulaires de magnetite (84-86). Ainsi, en étant sensible au champ magnétique de la terre, elles peuvent s'orienter vers le nord lors de leurs déplacements. Ces bactéries exercent généralement un contrôle sur la quantité (~10-20), la dimension (~500 Å), la morphologie (~cubique), la distribution (chaînes) et l'orientation des cristaux à l'intérieur de la cellule. Le degré de perfection de ces "biominerais" en fait d'ailleurs d'excellents candidats pour la fabrication de toner magnétique (87) ou de matériaux pour les séparations magnétiques en biotechnologie (88). Présentement, on retrouve sur le marché scientifique spécialisé leur équivalent commercial, soit le produit BioMag[®] (Advanced Magnetics Inc., MA, USA), lequel consiste en une suspension stable de ferrites superparamagnétiques possédant une couche fonctionnelle en surface permettant d'accrocher des protéines ou autres ligands (e.g. anticorps, antigènes, enzymes, acides nucléiques, etc.). Récemment, une publication fort intéressante de Mann et Hannington (80) portait sur l'utilisation de vésicules phospholipidiques comme compartiments biologiques pour la croissance de particules d'oxydes de fer (goethite, magnetite et ferrihydrite) d'environ 200-1000 Å de dimension.

Les tracheïdes, qui sont les principales cellules du bois de résineux, peuvent également posséder des propriétés magnétiques; ce que nous avons démontré au chapitre précédent par l'introduction de ferrites à l'intérieur du lumen des fibres. Il est par ailleurs possible de synthétiser des particules superparamagnétiques à même un dérivé cellulosique (50) en utilisant le procédé développé par Ziolo pour le composite LODM. En effet, le N-carboxyméthylcellulose est le substrat de départ avec lequel nous avons travaillé en raison de son nombre élevé de groupements réactionnels comparativement à une pâte de bois conventionnel. Cette approche complémentaire, qui imite en quelque sorte la chimie qui a lieu dans les bactéries, sera discutée plus en détail dans cette section-ci du chapitre puisqu'elle permet de préparer un autre type de fibres magnétiques.

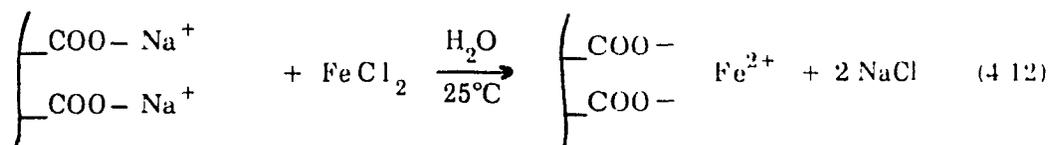
4.5.2 Méthodologie

A 3.0 g de Na-CMC #CLD-2 (The Buckey Cellulose Corporation, USA) dispersés dans 300 ml d'eau déionisée (tricol de 500 ml) pour former un gel (10 g/l), nous avons ajouté une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de 0.28 g/20 ml. Après avoir agité la dispersion durant 5 minutes pour permettre l'échange d'ions (la dispersion devient brun-jaune), nous avons précipité stoechiométriquement l'hydroxyde ferreux dans le gel en y versant 25 ml NaOH 0.112 M. La dispersion est ensuite légèrement mélangée pour la rendre uniformément verte ("green rust") et chauffée à 65 °C dans un bain d'eau. On barbotte finalement de l'oxygène dans la dispersion agitée mécaniquement à très bas régime sous une atmosphère d'azote. Après la réaction, on refroidit le gel pour l'épaissir par centrifugation puis on forme un film sur une plaque de verre en laissant sécher le gel à l'air libre.

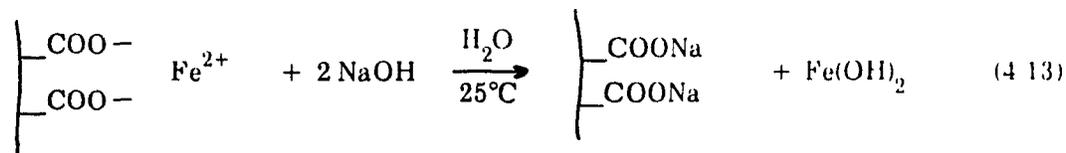
4.5.3 Résultats et Discussion

Les principales étapes de préparation de fibres à propriétés magnétiques par synthèse *in situ* dans la paroi cellulaire de Na-CMC sont donc.

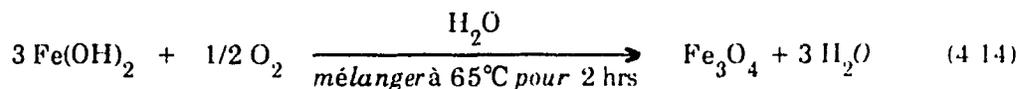
1. Echange d'ions



2. Précipitation



3. Oxydation



Tout comme pour le procédé de Ziolo (composite LODM), on regenère l'état initial de la matrice hôte suite à la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, lequel s'oxyde rapidement en "rouille verte" sous l'effet de l'oxygène dissous dans l'eau Kiyama (81), lors d'une étude de l'oxydation dans l'eau de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ par l'air, a trouvé que cet intermédiaire entrainait dans le processus de production de ferrites:



La composition de la "rouille verte" a été donnée par Bernal et al. (89) comme étant $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ce qui implique une déshydratation pour la transformer en magnétite. d'où l'effet favorable d'une température élevée lors de la réaction. De plus, la solubilité à 65 °C de l'oxygène dans l'eau se trouve fortement diminuée, ce qui permet un taux d'oxydation assez lent. En effet, lorsque le taux d'oxydation des ions $\text{Fe}(\text{II})$ augmente au-delà d'une certaine limite, l'étape de croissance de la magnétite sur les sites de $\gamma\text{-FeOOH}$ s'en trouve affectée et on obtient généralement que de la goéthite (82). C'est ainsi dire que la 3^{ème} étape de notre procédé est intimement reliée à ce facteur déterminant qu'est le taux d'oxydation, ce qu'on note à la Figure 74.

Aimantation spécifique
à saturation (emu / g)

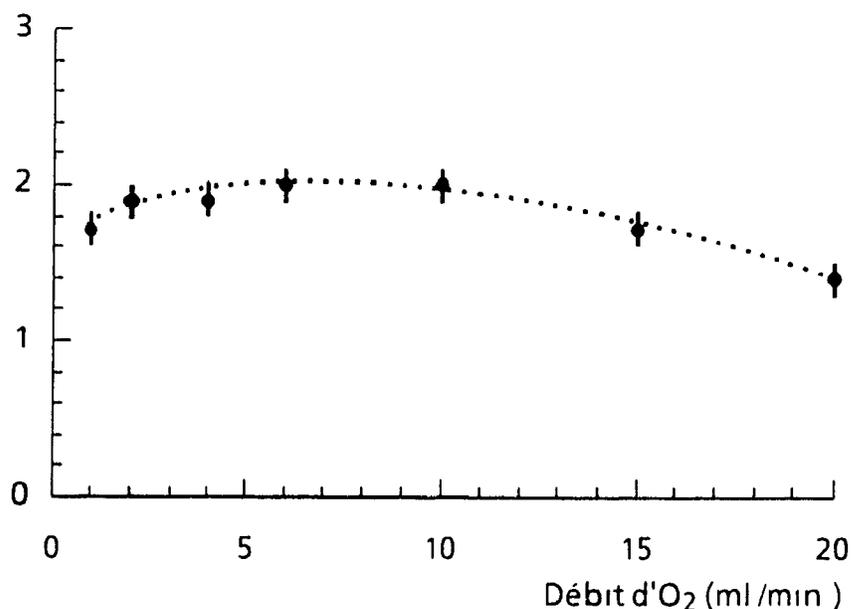


Figure 74: σ_s en fonction du débit d'O₂ lors de la synthèse du composite CMC/ferrites; temps de réaction = 2 heures.

Pour nos conditions expérimentales, un débit se situant entre 6 et 10 ml O₂ / min. est optimal pour atteindre une aimantation spécifique à saturation de 2.0 ± 0.1 emu/g, laquelle se situe à $\sim 67\%$ de la valeur calculée (p/r à la quantité de FeCl₂ 4H₂O) si un rendement parfait avait été obtenu. Un temps de réaction de 2 heures semble par ailleurs tout à fait adéquat pour réaliser la réaction (Figure 75).

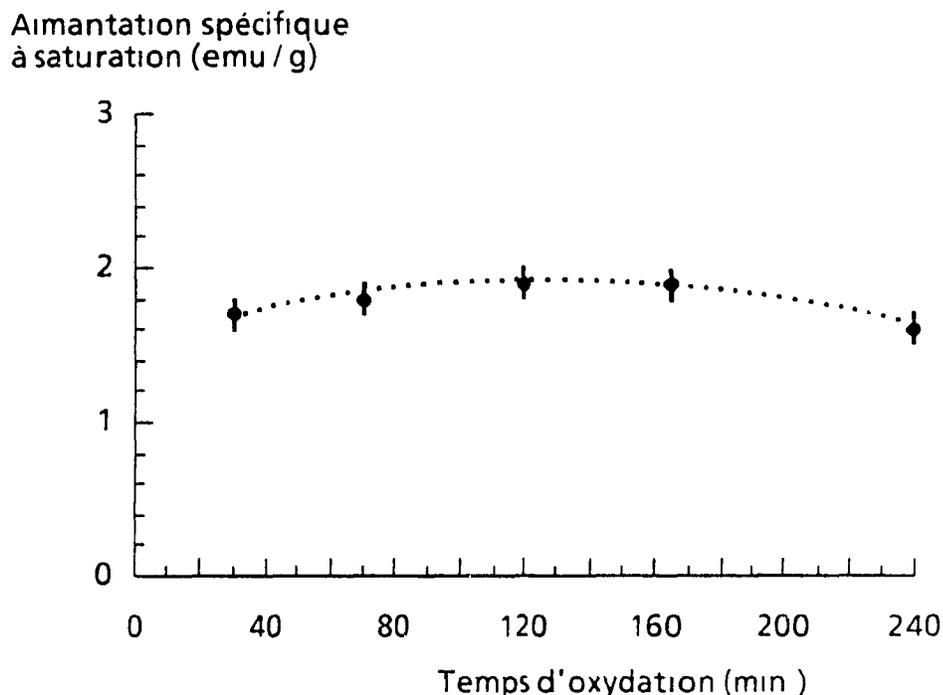


Figure 75: σ_s en fonction du temps de réaction lors de la synthèse du composite CMC/ferrites; débit d'O₂ introduit = 4 ml/min

Lorsqu'on a complété la formation des ferrites, on assiste à une diminution du magnétisme parce qu'il peut s'ensuivre d'autres transformations (81,82):



Etant donné que la concentration d'ions ferreux est très faible dans le gel, la présence d'oxygène en solution affecte davantage leur état d'oxydation et c'est pourquoi il pourrait être rentable de dégazer l'eau utilisée avant de faire l'échange d'ions. La quantité optimale de ferrites produites repose essentiellement sur l'utilisation de tous les sites échangeurs d'ions disponibles

On pourrait même envisager d'effectuer plusieurs cycles entre les deux premières étapes avant de procéder à l'oxydation finale.

A la Figure 76, on distingue clairement les particules d'environ 100Å que nous avons synthétisé dans le gel. A cette dimension, elles sont moins dense optiquement et c'est la raison pour laquelle nos films avaient une coloration plutôt brune. Tout comme pour la matrice de PS-DVB, le Na-CMC est réticulé et contient un nombre important de groupements carboxyliques; c'est ce qui lui donne ses propriétés de fibres supergonflantes ⁽⁹⁰⁾ pour former un gel. On imagine donc la croissance des ferrites à même la paroi des fibres, près des sites réactionnels, procédant selon le même mécanisme expliqué à la section 4.3 en référence aux travaux de Sugimoto et Matijević ⁽⁷²⁾.

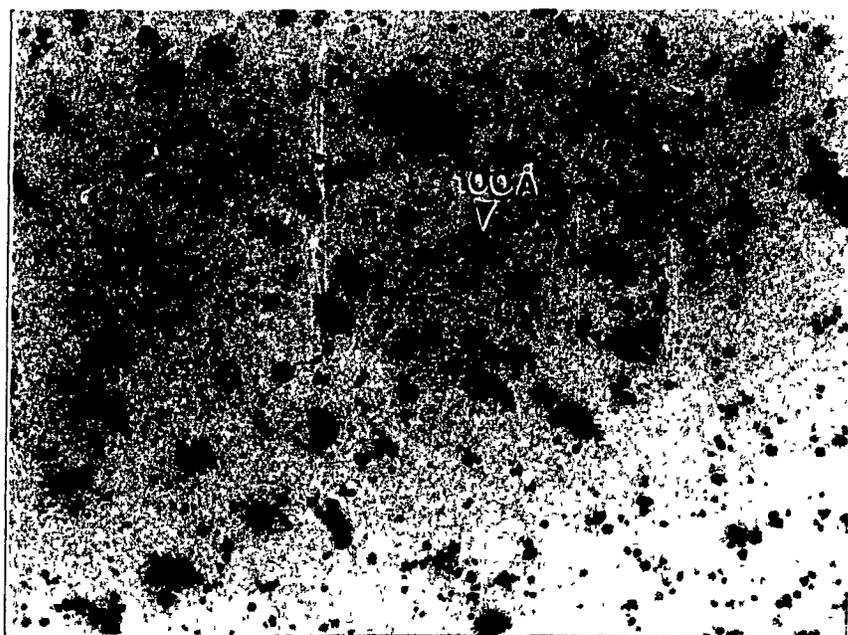


Figure 76: Particules de ferrites ($\sim 100 \text{ \AA}$) dans le composite de Na-CMC superparamagnétique.

Nous avons analysé nos films par diffraction des rayons-x et des électrons, ce qui nous a permis de distinguer de façon claire uniquement les raies de la magnetite. De plus, les bandes à 585, 625 et 708 cm^{-1} des spectres PA-IR-TF ont confirmé l'importance de la fraction Fe_3O_4 . On constate à la Figure 77 le superparamagnétisme de ces particules puisqu'on a une courbe typique en forme de "S".

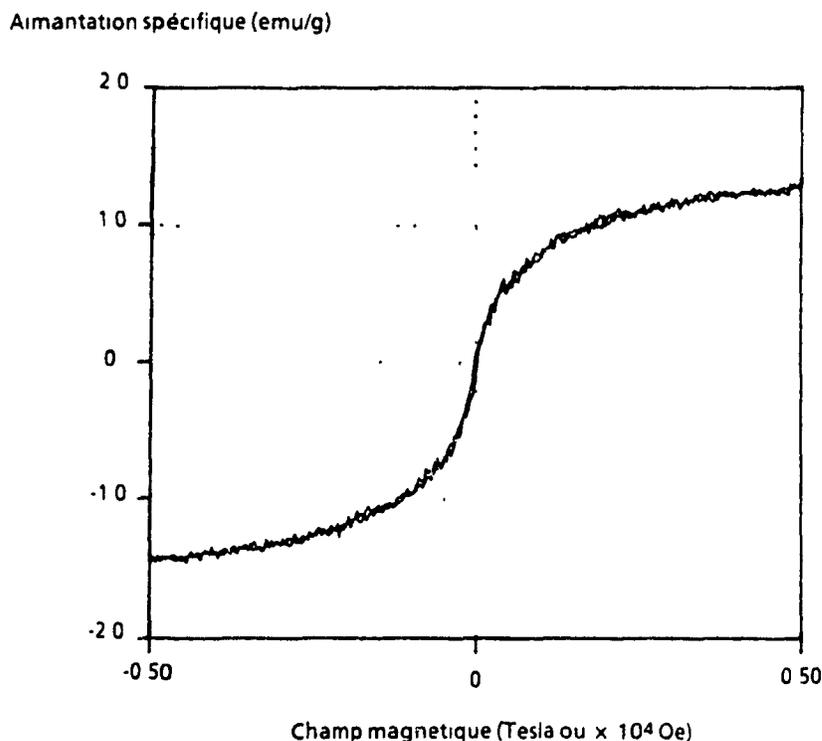


Figure 77: Boucle d'hystérésis d'un film de CMC superparamagnétique.

Si nous comparons nos conditions expérimentales à celles du procédé de production du composite LODM, on se rend compte qu'elles sont beaucoup plus douces. Premièrement, en précipitant stoechiométriquement l'hydroxyde ferreux, on travaille à pH neutre, ce qui est essentiel pour conserver notre substrat cellulosique le plus intacte possible. En effet, il est bien connu qu'à pH trop basique, on assiste à la réaction de "peeling" qui raccourci les polymères de cellulose à partir de l'extrémité réductrice. Par ailleurs, en milieu acide, on sectionne un peu partout les chaînes de cellulose par hydrolyse. Deuxièmement, le choix de l'oxygène plutôt que le peroxyde repose à la fois sur sa "douceur" comme agent oxydant et sur l'aspect pratique de son utilisation.

D'après les Figures 78 et 79, nous voyons que notre échantillon de Na-CMC est passablement modifié suite à un gonflement à l'eau et un séchage à l'air mais l'état fibreux demeure néanmoins reconnaissable; la gélification ayant pour effet de gonfler et séparer en quelque sorte les microfibrilles.



Figure 78: Fibres de Na-carboxyméthylcellulose.

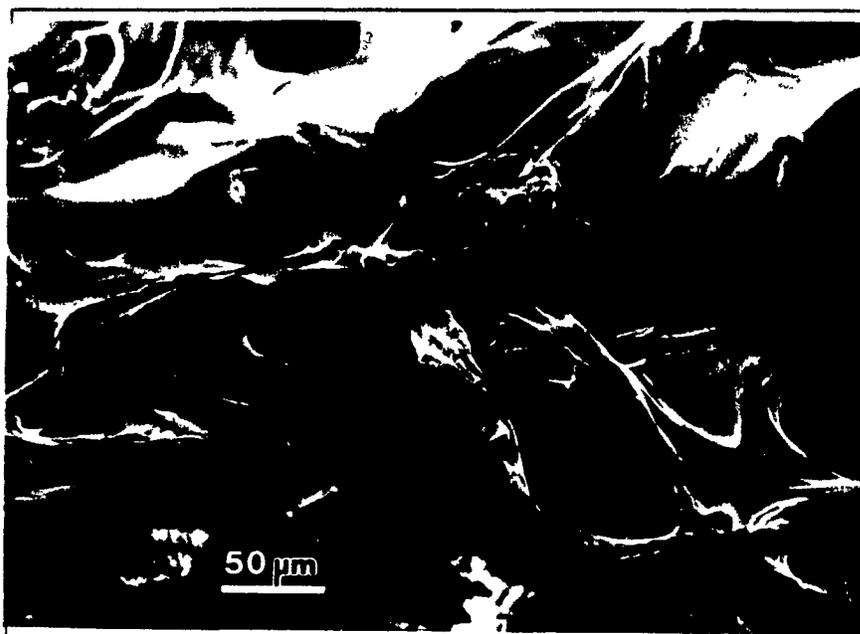


Figure 79: Film de Na-CMC suite à une gélification et un séchage à l'air.

Le Na-CMC ne constitue pas le seul substrat cellulosique échangeur d'ions qui pourrait servir de "modèle" pour notre synthèse *in situ*. En effet, les dérivés suivants sont également disponibles (91) le phosphonométhylcellulose "Na₂-PC" (Cell-OPO₃Na₂), le sulfoéthylcellulose "Na-SEC" (Cell-OC₂H₅SO₃Na), le carboxyéthylcellulose "Na-CE" (Cell-OC₂H₅COONa) ou la cellulose oxydée (Cell-COONa).

Le substrat Na-CMC, bien qu'il nous permette de préparer des fibres superparamagnétiques, ne permet pas de préparer du "papier magnétique" proprement dit. Les films que nous avons obtenus ressemblent davantage à du parchemin et c'est pourquoi il faudra considérer ultérieurement un substrat plus avantageux du point de vue papetier.

Il faut finalement rappeler que c'est en raison de leur petite dimension que nos ferrites ont une densité optique inférieure, propriété qui a déjà été exploitée par Kodak (92) pour coder des trames de films cinématographiques avec des pigments de γ -Fe₂O₃ aciculaires dont la longueur était d'environ 1 μ m et moins et la largeur inférieure à 600 Å.

4.5.4 Conclusions

- Les propriétés échangeuses d'ions d'un dérivé cellulosique, le Na-carboxyméthylcellulose, ont été exploitées pour fixer des ions ferreux. Par la suite, l'ajout d'une solution basique a permis de précipiter l'hydroxyde ferreux qui a finalement été transformé en ferrites par oxydation contrôlée à une température de 65 °C.
- Le composite préparé par oxydation de Fe(OH)₂ dans le gel de Na-CMC était constitué principalement de particules de magnétite d'environ 100 Å et à caractère superparamagnétique.
- L'état fibreux de la matrice de Na-CMC étant passablement modifié par la gélification lors du procédé, on doit considérer que ce composé de départ représente principalement un intérêt comme "modèle" pour préparer des fibres à propriétés magnétiques par synthèse *in situ*.

4.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons réussi à démontrer qu'il était possible de procéder par une approche "chimique" pour rendre des fibres cellulosiques magnétiques. La méthodologie expérimentale du procédé était inspirée d'un système permettant de préparer des particules de ferrites à même une matrice de polystyrène sulfoné et réticulé au divinylbenzène (PS-DVB), i.e. composite LODM. Nous avons ainsi utilisé un substrat cellulosique modifié pour posséder des qualités d'échangeur d'ions Fe(II), le Na-carboxyméthylcellulose, lequel a été caractérisé par la technique de titrage conductimétrique afin de déterminer la concentration en sites réactionnels. Ensuite, nous avons précipité l'hydroxyde ferreux à même la paroi cellulaire. L'oxydation de Fe(OH)₂ nous a permis d'obtenir de très petites particules de ferrites (~100 Å), lesquelles étaient brunes plutôt que noires (densité optique inférieure) et possédaient des propriétés superparamagnétiques.

Un survol de la chimie du Fe(OH)₂ en milieu aqueux a révélé l'existence d'un mécanisme particulier pour la croissance de particules de magnétite. Ce mécanisme, qui implique la formation de petites particules primaires superparamagnétiques s'agglomérant éventuellement pour recristalliser en particules secondaires ferrimagnétiques, peut expliquer le rôle de la matrice pour contrecarrer l'avenement des particules secondaires, d'où finalement notre composite superparamagnétique.

Finalement, nous avons montré que la diffraction des rayons-x et des électrons, de même que la spectroscopie Photoacoustique Infra-Rouge à Transformée de Fourier (PA-IR-TF) permettaient une caractérisation adéquate de la fraction inorganique du composite, laquelle étant principalement composée de magnétite.

Chapitre 5: Possibilités de travaux de recherches à poursuivre.

5.1 Chargement des lumens

Suite a notre etude du chargement en pigments commerciaux des lumens de fibres cellulosiques (Chap. 3), nous en étions venu à la conclusion que le système "pâte kraft / pigment $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ " representait le meilleur compromis pour fabriquer du papier magnétique. Ainsi, nous recommandons que des études ultérieures se concentrent davantage sur ce systeme, et ce de façon à optimiser l'adsorption, e.g. par l'emploi d'alun ou autres agents de retention. Les effets du pH et de la concentration pourraient être étudiés de façon plus approfondie afin de déterminer les conditions optimales reliees à ce systeme en particulier.

De plus, il nous semble important que les expériences soient dorenavant menees avec un désintegrateur britannique (stade d'impregnation) et un classeur Bauer-McNett (stade de lavage) plutôt que le simple contenant a drainage dynamique. Consequemment, on ameliorera l'efficacite du procede et on pourra comparer plus facilement les resultats obtenus avec ceux publies pour le système "pâte kraft / pigment TiO_2 ".

Afin de mieux comprendre la cinetique de chargement de la pate kraft avec le pigment $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nous pensons qu'il serait par ailleurs valable de determiner les parametres permettant de tracer les courbes theoriques a travers les points experimentaux, i.e. en appliquant le modele d'adsorption du type "Langmuir" ou bien celui propose par Petlicki et Alince (57).

En ce qui a trait aux proprietes optiques du papier magnetique, il sera intéressant d'observer en laboratoire l'amelioration apportee par l'usage d'une machine de type "formette dynamique" permettant de fabriquer un papier multicouches: une ou plusieurs couches de fibres magnetiques recouvertes de pâte blanchie. Cette technique particuliere, en augmentant la "blancheur" du papier, diluera neanmoins le magnétisme de façon proportionnelle; il faudra trouver le seuil minimum de detection qu'on ne pourra dépasser.

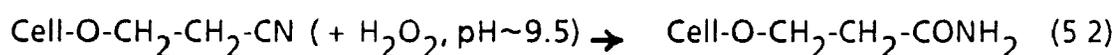
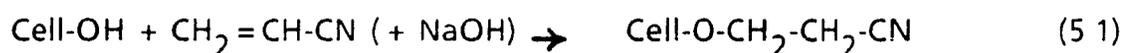
Etant donné que les propriétés mécaniques du papier chargé de pigments sont drastiquement affectées, il pourrait être opportun d'utiliser des agents de résistance tels que l'amidon

Quant à la densité magnétique du matériau, elle pourrait être facilement améliorée par calandrage

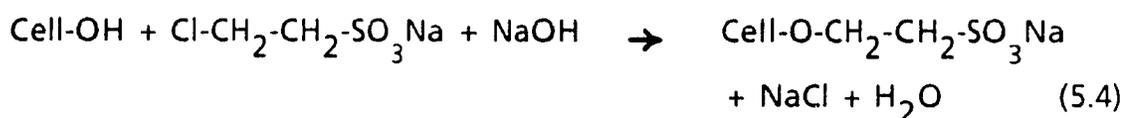
Parce que notre étude ne portait que sur quelques pigments, il est évident que d'autres produits pourraient faire l'objet de travaux, que ce soit pour améliorer les propriétés magnétiques ou apporter toute autre propriété pouvant être désirable pour une application particulière (e.g photoactivité, conductivité, etc.).

5.2 Synthèse *in situ*

Comme nous en avons discuté au Chapitre 4, il existe plusieurs autres dérivés cellulosiques possédant des propriétés d'échangeurs d'ions ⁽⁹¹⁾ qui pourraient servir de système "modèle" pour fabriquer des fibres superparamagnétiques. Premièrement, la réaction de la cellulose avec l'acrylonitrile permet de produire éventuellement le carboxyéthylcellulose:



La sulfoéthylation de la cellulose s'écrit:



Les groupements hydroxyles primaires de la cellulose (position C₆) peuvent être partiellement oxydés en groupements carboxyliques par traitement au dioxyde d'azote (NO₂). Enfin, le phosphonométhylcellulose offre une double capacité de combinaison aux ions ferreux par site réactionnel.



On pourrait aussi tenter d'appliquer notre procede a des fibres "Alginate" qui possèdent des proprietes echangeuses d'ions. En effet, ces dernières sont essentiellement composees de molécules d'acide alginique, i.e un copolysaccharide d'acide mannuronique (mannose à alcool primaire oxyde) et d'acide guluronique (galactose à alcool primaire oxyde) Etant donne que chaque unité constituante de ce copolysaccharide possède un groupement acide COOH , i.e degré de substitution égal à un, les fibres d'alginate de sodium constituent un substrat comportant environ 125 fois plus de sites réactionnels potentiels que notre substrat de Na-CMC. Ces fibres en filaments continus sont produites industriellement pour le marché du textile, entre autres, et possèdent une orientation privilegiee le long du filament embobiné. Cette propriete filamenteuse pourrait être interessante à exploiter pour préparer une bobine de fibres superparamagnetiques

Par ailleurs, toute chimie impliquant n'importe quel échange d'ions peut virtuellement être imaginee pour préparer des particules a même les sites réactionnels

Le substrat qui devra probablement être utilisé pour fabriquer du papier superparamagnetique proviendra d'une sulfonation poussee des fibres de bois de façon à fixer un nombre considerable de groupements SO_3Na sur la lignine. Nous avons fait le titrage conductimetrique au Chapitre 4 d'une telle pâte, laquelle comportait environ 4 fois plus de groupements acides qu'une pâte sulfonee ordinaire. Cette pâte "speciale" est donc actuellement disponible pour d'eventuelles experiences

5.3 Applications

5.3.1 Effets dus à un champ magnetique

L'observation première de la presence du magnetisme dans nos papiers et films s'est faite a l'aide d'un aimant permanent, une attraction apparaissant soudainement sous l'effet du champ magnetique. Il devient donc evident qu'on peut exploiter ce phenomene pour inventer de nouvelles applications. Par exemple, si on a une table a dessin ou un babillard aimante, on pourrait leur fixer des feuilles ou memos sans l'aide d'aucun adherant ou punaise. Il est aussi possible de creer un nouveau mode de deplacement de feuilles sous

l'action d'un champ magnétique dans un copieur ou tout autre système de distribution ou manipulation de papier. Finalement, l'effet d'un champ magnétique se faisant sentir même lorsque les fibres sont dispersées dans l'eau, on peut imaginer contrôler leur orientation dans le matelas fibreux lors de la formation et ainsi créer des propriétés anisotropiques particulières.

Nous avons observé que l'orientation des échantillons de papier dans le champ magnétique de notre magnétomètre semblait avoir une certaine importance quant à la valeur obtenue lors de la mesure de l'aimantation spécifique; la valeur la plus exacte, par comparaison avec les cendres, provenant d'une orientation des feuilles de façon à ce que les lignes de champ passent au travers du plan du papier. Il faudrait peut-être explorer davantage cette avenue afin de trouver l'explication de ce phénomène.

5.3.2 Emmagasiner l'information

Une filière intéressante dans laquelle les fibres à propriétés magnétiques pourrait se retrouver est rattachée au papier-monnaie et autres documents d'importance. D'ailleurs, différentes technologies destinées à empêcher la contrefaçon font constamment l'objet de R&D dans le monde entier. En effet, un panoplie de dispositifs optiques apportent depuis peu une sécurité accrue à de nombreuses devises étrangères et canadiennes. Par exemple, la Banque d'Australie a été la première à introduire dans son papier-monnaie un mince réseau de diffraction qui modifie la réflexion de la lumière incidente. Pareillement, l'Argentine, le Zaïre et la Thaïlande utilisent présentement pour leurs devises une encre spéciale développée par Sicpa Sesurink Corp (Suisse) et qui change de couleur en fonction de l'angle d'incidence de la lumière. Au Canada, et ce depuis 1986, nous avons remplacé nos billets de \$2, \$5 et \$10 par des nouveaux qui comprennent quelques artifices graphiques sécuritaires, incluant des couleurs pastels plus subtiles et de la microimpression. Cependant, l'introduction sur le marché de photocopieurs couleur très perfectionnés et de "scanners" capables de reproduire la couleur et le relief change considérablement les règles actuelles de l'art. Ainsi, depuis le 1er décembre 1989, un nouveau billet de \$50 faisant appel à une technologie mise au point par le CNRC est en production. Ce billet est doté d'une vignette apposée au recto, dans le coin supérieur gauche, laquelle consiste en une multicouche mince optique qui a la propriété de passer du doré au vert

lorsqu'on l'incline sous la lumière; la multicouche étant composée de couches ultraminces ($\sim 1.5 \mu\text{m}$) d'un matériau céramique transparent. Un tel revêtement de couches minces, qui protège par ailleurs aussi les permis de conduire en Colombie-Britannique, est produit par la compagnie Identocard Ltd, de Toronto, et porte la marque de commerce Identicoat[™]

Les fibres magnétiques, à l'instar de la plupart des autres dispositifs, offrent l'avantage d'être virtuellement non apparentes si introduites à même le matériau papetier constituant le billet de banque. La faisabilité de ce procédé est facilement démontrable en utilisant un appareil de type "formette dynamique" qui permet de former une feuille de papier par juxtaposition de plusieurs couches successives de fibres, les fibres magnétiques pouvant donc être emprisonnées en "sandwich" par des fibres blanchies de pâtes traditionnelles. Si une machine à papier de type conventionnel est employée, on peut toujours imaginer l'introduction d'un filet de fibres magnétiques le long du billet de banque. Le magnétisme ainsi introduit dans le papier-monnaie, par l'entremise de nos fibres spécialisées, offre par conséquent l'opportunité d'intégrer un signal sécuritaire qui pourrait ultérieurement être détecté pour validation, tout comme c'est le cas présentement pour les papiers munis d'une encre magnétique tels les chèques personnels.

Serait-il légitime de penser qu'on puisse utiliser le papier magnétique pour emmagasiner de l'information tout comme s'il s'agissait d'une disquette et ainsi en faire un véhicule d'information à deux modes (visuel et magnétique) ? Premièrement, un défi considérable apparaît immédiatement quant à la densité magnétique du matériau. En effet, pour les disquettes, les techniques de couchages en surface permettent d'atteindre des niveaux très élevés de densité d'information. Par contre, lorsque les pigments sont à l'intérieur des lumens, la matrice de papier joue un rôle de diluant. Donc, à prime abord, on peut proposer de fabriquer du papier magnétique supercalandre pour encourager ses qualités de substrat aimantable: des bandes découpées à même des éprouvettes standard n'ayant pu être adéquatement aimantées et/ou relues dans une enregistreuse de cassettes lors d'un test "maison" ni même par le genre de dispositif qui aimante habituellement les cartes à bande magnétique, e.g. la carte de métro.

5.3.3 Impression magnétographique

L'impression magnétographique effectuée directement sur du papier magnétique représente finalement une application qui s'avère inusitée mais non négligeable. En effet, la compagnie Honeywell-Bull (France) pourrait s'intéresser à notre papier puisqu'elle est entre autres spécialisée dans la fabrication du système d'impression magnétographique sans impact M9060, lequel est présentement fourni en papier MagNet[®] par la compagnie Aussedat-Rey (Chambery). La technologie d'impression magnétographique, très similaire à la xérographie (ou électrophotographie¹) repose sur les deux phénomènes suivants: (i) aimantation en des points spécifiques d'une surface composée d'une substance ferromagnétique et (ii) attraction magnétique de révélateur ferromagnétique. Ainsi, le procédé opère en une séquence de cinq opérations successives (93): (i) nettoyage et désaimantation de la surface, (ii) formation d'une image latente "magnétique" sur la surface, (iii) développement de l'image en cascade de l'encre sèche magnétique sur la surface, (iv) transfert de l'image développée sur du papier et (v) fixation de l'image au papier. Si du papier magnétique devait être utilisé pour l'impression magnétographique, on pourrait éliminer l'étape du transfert de l'image; le papier devenant le matériau sur lequel l'image serait directement formée, développée, puis fixée, simplifiant par le fait même le procédé. La question de base à laquelle il faut expérimentalement répondre est la suivante: l'aimantation du papier génère-t-elle un champ rémanent suffisant en surface pour pouvoir attirer un "toner" magnétique afin de développer l'image latente? La réponse intuitive à cette question nous indique pourquoi il faudrait penser à possiblement utiliser un pigment ferromagnétique à rémanence de beaucoup supérieure à celui utilisé précédemment lors du chargement des lumens, e.g. particules submicrométriques de fer ou cobalt préparées en utilisant un procédé basé sur l'action réductrice de l'éthylène-glycol (94)

CONCLUSION GENERALE

Ce projet de recherches portait principalement sur la preparation et l'étude de fibres et de papier a proprietes magnetiques. Une part importante de nos travaux a reposé sur la technologie developpee a Paprican de chargement du lumen des fibres de bois avec des pigments disponibles commercialement. Ainsi, nous avons reussi a fabriquer du papier magnetique en chargeant des pâtes chimico-thermomécanique et kraft d'épinette noire avec des pigments Fe_3O_4 (magnetite) et $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemite) ferrimagnetiques, de même qu'avec un pigment CrO_2 ferromagnetique. C'est alors que nous avons determine que le composite "kraft / $\gamma-Fe_2O_3$ " possédait une combinaison optimale de proprietes optiques, mécaniques et magnétiques. D'une part, les fibres de pâte kraft possèdent peu de fibrillation et les lumens sont facilement accessibles via les ponctuations areolees, ce qui fait de cette pâte un excellent matériau papetier de base pour le procede en question. De plus, les proprietes mecaniques du papier fabrique a l'aide de cette pâte sont superieures a celui provenant d'une PCTM. D'autre part, le pigment $\gamma-Fe_2O_3$ est de couleur brun-orange, ce qui permet d'envisager plus facilement des applications papetieres, Fe_3O_4 et CrO_2 étant noirs. Enfin, les proprietes magnetiques superieures a la moyenne de la maghemite en font un excellent candidat pour l'emmagasinement d'information.

La seconde partie du projet a permis de demontrer que des ferrites pouvaient être synthetisees a même un substrat cellulosique. Cette approche, essentiellement "chimique", reposait quant a elle sur des travaux ayant déjà été effectues sur des resines polymeriques et que nous avons adaptes avec succès. En effet, nous avons exploite les proprietes échangeuses d'ions d'un dérivé cellulosique "modèle", le Na-carboxymethylcellulose, pour fixer des ions ferreux. L'ajout d'une solution basique provoquant la precipitation d'hydroxyde ferreux à même la paroi cellulaire, nous avons transforme le tout par oxydation contrôlée a une temperature de 65 °C. Le composite ainsi obtenu comportait des fibres permettant de former un film brun superparamagnetique, i.e avec $Fe_3O_4 \sim 100 \text{ \AA}$, ressemblant au parchemin.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Arès, Andre et Marcoux, Jules. Electricité. Lidec, Montréal, 1977.
- 2- McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology, 6th ed; Volume 10. McGraw-Hill, N.Y , 1987
- 3- Wildi, Théodore. Understanding units. The book society of Canada Limited, Agincourt, 1973
- 4- Resnick, R. and Halliday, D. , Lebel, A. et Thériault, C. (trad.) Electricité et magnétisme Editions du Renouveau Pedagogique Inc., Ottawa, 1979.
- 5- Feynman, R P., Leighton, R.B. and Sands, M . The Feynman Lectures on Physics; Vol. 2. Addison-Wesley Pub. Co., Reading (Mass), 1964
- 6- Stevenson, R. and Moore, R.B. Physique, matière et énergie McGraw-Hill, Montréal, 1971. chap.20
- 7- Banwell, C.N . Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3rd ed. McGraw-Hill book Co., London, 1983, Atkins, P.W. . Physical Chemistry, 2nd ed. W H Freeman and Co, San Francisco , 1982
- 8- Gantcheff, Georges S. Chimie théorique et expérimentale, Tome 1 Les Editions HRW Ltée, Montreal, 1974
- 9- Dobbs, E.R. Electricity and Magnetism; Student physics series. Roulledge & Kegan Paul, London (England), 1984.
- 10-Kittel, Charles. Introduction to Solid-State Physics, 3rd ed John Wiley & Sons Inc , N Y , 1966.
- 11-Heck, C Magnetic Materials and their Applications Crane, Russak & Company Inc., N Y., 1974.
- 12-Chikazumi, S. Physics of Magnetism. John Wiley & Sons Inc , N.Y. , 1964.
- 13-Sandford, R.L and Cooter, I L. Basic Magnetic Quantities and the Measurement of the Magnetic Properties of Materials, National Bureau of Standards Monograph 47 U S. Dept of Commerce, Washington, 1962.
- 14- Sharrock, M.P Particulate Recording Media MRS Bulletin, 15(3), 53-61 (1990).

- 15-Information technique de DuPont Electronics et Magnavox Inc.
- 16-Anderson, Kevin J. . Magnetic Recording Materials. Historical note
MRS Bulletin, 15(3), 88-89 (1990)
- 17-Encyclopedia of Science and Technology; Volume 7 (sous Magnetic Materials par S. Chikazumi de l'Univ Keio et Magnetic Recording par E. Della Torre de l'Univ Georges Washington)
Academic Press Inc. (R.A.Meyers,ed), Orlando (USA), 1987
- 18-Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2th ed; Volume 12 (sous Magnetic Materials, Properties and Tape).
John Wiley & Sons Inc., N Y , 1967
- 19-Lemke, James U. Magnetic Storage Principles and Trends
MRS Bulletin, 15(3), 31-35 (1990).
- 20-L'industrie canadienne des pâtes et papiers. Rapport annuel pour 1989.
Association Canadienne des Producteurs de Pâtes et Papiers (ACPPP),
Montreal, 1990;

Tables de statistiques 1989, 43 ieme édition. ACPPP, Montreal, 1989
- 21-Clark, James d'A. . Pulp Technology and Treatment for Paper
Miller Freeman Publications Inc , San Francisco, 1978
- 22-Kocurek, M J et Stevens, C F B (Editeurs). Pulp and Paper Manufacture
Volume 1: Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for
Pulping The Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI-
ACPPP), Montreal, 1983
- 23-Smook, G.A. (auteur) et Traduction de Villers-Côte Inc. .
Manuel du Technicien et de la Technicienne en Pâtes et Papiers
Cegep de Trois-Rivieres et The Joint Textbook Committee of the Paper
Industry (TAPPI-ACPPP), Trois-Rivieres, 1989
- 24-Sjostrom, E. Wood Chemistry Fundamentals and Applications
Academic Press Inc., New York, 1981
- 25-Fengel, D. et Wegener, G Wood Chemistry, Ultrastructure, Reaction
Walter de Gruyter, New York, 1984

- 26-McCubbin, Neil. Techniques de base de l'industrie des pâtes et papiers, et ses pratiques de protection, Guide de formation SPE 6-EP-83-1F (traduction) Service de protection de l'environnement, Ministère de l'environnement du Canada, Hull, 1984
- 27-Garceau, J.J. (Rédacteur) Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques. Section technique de l'ACPPP, Montréal, 1989.
- 28-Bonin, J. . Les machines a papier. Cégep de Trois-Rivieres,Trois-Riv., 1988.
- 29-Casey, James P. (Editeur). Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology, 3rd ed, Vol 2. Wiley-Interscience, New-York, 1980
- 30-Tanaka, T., Koyo Sangyo Co. Ltd., "Magnetic recording paper", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 54039898 (27 mars 1979).
- 31-Honshu Paper Co Ltd., "Magnetic recording sheet manufacture", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58000098 (5 janvier 1983).
- 32-Yasui, M. et Yamaguchi, A., Hitachi Maxell Ltd., "Preparation of thermal and magnetic recording paper", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60037523 (27 août 1985)
- 33-Viguiet, R. et Vichemont, M., "Pencil for applying a magnetic layer to a nonmagnetic base", Fr. Demande 2175654 (30 novembre 1973)
- 34-Dazy Inter S.A. (Suisse), "Material for documents", Netz Appl. 7406230 (13 novembre 1974).
- 35-Aomi, K., Miwa Shikan Kogyo K. K., "Paper", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 53038704 (10 avril 1978)
- 36-Anon, "Improvements in ticketing materials", Res. Discl., 201, 15 (1981)
- 37-Watanabe, T et Otaki, K., Ricoh Co. Ltd., "Thermal recording magnetic papers for tickets", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60264289 (27 dec. 1985)
- 38-Kobayashi, Y , Fuji Photo Film Co. Ltd., "Photographic print with image recording track", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62038459 (19 février 1987)
- 39-Nakanouchi, Y et Morio, S., Riken Corp., "Magnetic shield paper", Konbatekku, 6, 32 (1989)

- 40-Ehara, S., Watanabe, T., Ohguchi, T. Shimada, K., Nihon Vinyl Kogyo K K ,
"Building interior wall materials", Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 52052978 (28
avril 1977).
- 41-Murata Mfg. Co. Ltd., "Magnetic paper", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP
56005880 (7 fevrier 1981).
- 42-Chiampo, P., Fiat Lubrificanti, "Lubricant filter with a paper filter element
for internal combustion engines, provided with magnetized particles
dispersed in the paper", Eur. Pat. Appl. 265389 (27 avril 1988)
- 43-Kondo, M., Nippon Electric Co. Ltd., "Paper containing magnetic powder",
Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60200000 (9 octobre 1985)
- 44-Sakata, I et Furuichi, H , Chuetsu Pulp Industry Co. Ltd , "Magnetic
cellulose materials", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61083400 (26 avril 1986).
- 45-Nicolucci, C., Cartaria Favini S.r.l., "Process for the manufacture of
magnetic paper", Eur. Pat. Appl 306639 (15 mars 1989)
- 46-Alince, B., Colloids Surfaces, 23, 199 (1987)
- 47-Alince, B., Colloids Surfaces, 33, 279 (1988).
- 48-Green, H.V., Fox, T J et Scallan, A.M., PAPRICAN, "Lumen-loaded paper
pulp, its production and use", U S Pat 4 510 020 (9 avril 1985)
- 49-Davy, M F. et Barclay, H G , PAPRICAN, "An economic assessment of lumen-
loading", Pulp and Paper Report 696 (Septembre 1988)
- 50-Ricard, S. et Marchessault, R H , dans Materials Interactions Relevant to the
Pulp, Paper, and Wood Industries; Volume 197 Passaretti, J D , Caulfield,
D., Roy, R. et Setterholm, V (editeurs). Materials Research Society
Publications Department, Pittsburgh (PA), 1990.
- 51-Green, H V., Fox, T.J. et Scallan, A M., Pulp Paper Can. 83(7), 203 (1982)
- 52-Middleton, S.R. et Scallan, A.M., Colloids Surfaces, 16, 309 (1985)
- 53-Scallan, A.M. et Middleton, S.R., dans Papermaking Raw Materials, Vol 2
Punton, V (ed.). Mechanical Engineering Publications Ltd , London, 1985
- 54-Middleton, S.R. et Scallan, A.M., J. Pulp Paper Sci. 15(6), 229 (1989)

- 55-van de Ven, T.G.M., PAPRICAN, "Physico-chemical and hydrodynamic aspects of fines and fillers retention", PPR 727 (Mars 1989).
- 56-Middleton, S.R. et Scallan, A M , PAPRICAN, "A kinetic model for the adsorption of fillers by pulp fibres", PPR 738 (Mai 1989).
- 57-Petlicki, J. et Alince, B., PAPRICAN, "Kinetics of pigment retention in the presence of polymer", PPR en preparation (Juin 1990).
- 58-Miller, M.L. et Paliwal, D.C., J. Pulp Paper Sci. 11(3), J84 (1985).
- 59-Katz, S., Beaton, R.P et Scallan, A.M., Svensk Papperstidning, 87(6), R48 (1984)
- 60-Scallan, A.M., Katz, S. et Argyropoulos, D.S., dans Cellulose and Wood. John Wiley, New York, 1989, p. 1457
- 61-Scallan, A.M , Tappi Journal, 72(11), 157 (1989).
- 62-Grignon, J. et Scallan, A.M., J. Appl. Polym. Sci., 25, 2829 (1980).
- 63-Yamaguchi, T , Kojima, H., Ono, T., Hoshi, H., Hirakawa, M. et Watanaba, I., Lion Fat and Oil Co. Ltd, "Magnetic material based on ferrites", Ger. Offen. DE 2309081 (27 mars 1973).
- 64-Tanaka, M., et Hayashi, K , J. Mater Sci., 25(2A), 987-91 (1990).
- 65-Calvert, P , Broad, A. et Cloke, G , Polym Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 29(2), 246 (1988)
- 66-Sobon, C.A , Bowen, H K , Broad, A et Calvert, P.D , J.Mater Sci. Lett., 6(8), 901 (1987); Calvert, P D. et Mann, S , J. Mater. Sci. 23, 3801 (1988)
- 67-Takeuchi, K , Kujita, K et Yamashita, H , Japan Kokai Tokkyo Koho JP 53146986 (1978).
- 68-Ziolo, Ronald F., Xerox Corporation, "Developer composition containing superparamagnetic polymers", U.S. Pat. 4 474 866 (20 octobre 1984).
- 69-Ziolo, Ronald F., Xerox Corporation, "Low optical density magnetic materials for use in highlight color magnetic developers. Their preparation and properties." Rapport X84-00008 (novembre 1984).
- 70-Graham, J A , Grim III, W H et Fateley, W G., dans Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol 4 Academic Press Inc., 1985 Chap. 9. Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy of Condensed-phase

- samples. Vidrine, D.W., dixit. Chap. 4: Photoacoustic Fourier Transform Infrared Spectroscopy of solids and liquids.
- 71-Matsuzawa, M. et Kozuka, Y., NGK Insulators Ltd, "Wet preparation and ageing of industrial magnetites for manufacturing ferrites", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62223026 (1 er octobre 1987).
- 72-Sugimoto, T. et Matijević, E., J. Colloid Interface Sci , 74(1), 227 (1980).
- 73-Bate, G., dans "Magnetic Oxides; Part 2". Craik, D J. (éd). John Wiley and Sons Ltd, N.Y., 1975. Chap. 12.
- 74-Sugihara, H. et Imaoka, Y , Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 230 (1984).
- 75-Ozaki, M., Kratochvil, S. et Matijević, E., J. Colloid Interface Sci., 102(1), 146 (1984).
- 76-Izaki, M. et Matijević, E., J. Colloid Interface Sci., 107(1), 199 (1985).
- 77-Tamura, Y., Buduan, P V. et Katsura, T., J Chem Soc Dalton Trans , 1807 (1981).
- 78-Powers, D., "Magnetic Behavior of Basic Iron(III) Compounds", Ph D Thesis, Caltech, Pasadena (CA,USA), 1975. p.145-6
- 79-Ito, K., Tamura, Y et Katsura, T , J Chem. Soc., Dalton Trans., 189 (1983)
- 80-Mann, S. et Hannington, J P., J. Colloid Interface Sci , 122(2), 326 (1988)
- 81-Kiyama, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 47(7), 1646 (1974)
- 82-Blesa, M.A. et Matijević, E., Adv. Colloid Interface Sci , 29, 173 (1989)
- 83-Cotton, F.A. et Wilkinson, G. . Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text (4 th ed). John Wiley & Sons, N Y , 1980 Chap. 31 (Bioinorganic Chemistry).
- 84-Blakemore, R., Science, 190, 377 (1975).
- 85-Frankel, R.B., Annu. Rev. Biophys. Bioeng., 13, 85 (1984).
- 86-Matsunaga, T et Kamiya, S., Appl. Microbiol. Biotechnol., 26, 328 (1987)
- 87-Kishi, H., Yano, T., Yamamoto, N., et Sakuranaga, M , Cana K.K , "Preparation of magnetic iron oxide for magnetic toner from magnetotactic *Aquaspirillum magnetotacticum*", Jp. Kokai Tokkyo Koho JP 62294089 (21 décembre 1987).

- 88-Schwartz, B.B et Blakemore, N , Biomagnetech Corp., "Magnetotactic bacteria or magnetosomes as reagent for clinical assay, immunoassay, and separation procedures", US Patent no 4677067 (30 juin 1987)
- 89-Bernal, J.D., Dasgupta, D.R et Mackay, A.L., Clay Min. Bull 4, 15 (1959).
- 90-Dean, W L. et Ferguson, G.N., The Buckey Cellulose Corporation, "Bibulous Cellulosic Fibers", US Patent no. 3589364 (29 juin 1971).
- 91-Bikales, N.M. et Segal, L. (éditeurs). High Polymers Vol. 5, 2nd ed: Cellulose and Cellulose Derivatives Part V. Wiley-Interscience, N.Y., 1971
Section D Ethers from α - β -unsaturated compounds (Bikales, N.M.) et
Section H Ion-exchange Celluloses (Guthrie, J.D)
- 92-Audran, R G et Huguenard, A.P., Eastmann Kodak Company, "Magnetic Recording Elements Containing Transparent Recording Layer", US Patent no 4 302 523 (24 novembre 1981)
- 93-Schaffer, R.M. . Electrophotography; 2nd ed. Focal Press, N.Y , 1980. p. 216
- 94-Fievet, F., Lagier, J.P. et Figlarz, M , Materials Research Society Bulletin, 14(12), "Fine Particles Part I", 29 (1989).

APPENDICE 1

Afin de quantifier les propriétés magnétiques de la matière, le système d'unités C.G.S. de Gauss est celui qui est le plus souvent utilisé. Ainsi, la perméabilité du milieu sous vide étant fixée égale à un, l'excitation magnétique H et le champ magnétique B ont des unités qui sont équivalentes:

$$H \text{ (oersted)} \equiv B \text{ (gauss)}$$

De plus, les appareils de type VSM tels que ceux produits par "EG&G Princeton Applied Research" utilisent la définition suivante du moment magnétique

$$1 \text{ e.m.u.} = 1 \text{ gauss cm}^3$$

$$\text{où } \text{e.m.u.} = \text{"electromagnetic unit"}$$

$$\text{Ainsi, } 1 \text{ e.m.u.} \equiv 1 \text{ oersted } 10^{-6} \text{ m}^3$$

Dans le système international (S.I.) M.K.S.A. non-rationalisé

$$1 \text{ Oe} = 10^3 / (4\pi) \text{ A m}^{-1}$$

$$\text{Donc, } 1 \text{ e.m.u.} = 10^{-3} / (4\pi) \text{ A m}^2$$

$$\text{Par la suite, } 1 \text{ e.m.u.} / \text{g} = 1 / (4\pi) \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$$

Afin d'obtenir des unités MKSA rationalisées, il faut multiplier par 4π (1)

$$1 \text{ e.m.u.} / \text{g} = 1 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$$

C'est ainsi dire que pour le moment magnétique.

$$1 \text{ e.m.u.} = 10^{-3} \text{ A m}^2$$

Finalement, pour l'aimantation M , on aura.

$$1 \text{ e.m.u.} / \text{cm}^3 = 10^3 \text{ A m}^{-1}$$

APPENDICE 2

Tableau A1: Resultats des mesures des proprietes magnetiques des papiers fabriques a partir de pâtes a lumen chargé

Pâte / pigment / Impregnation (min)	σ_s exp (± 0.1 emu/g)	σ_r exp (± 0.1 emu/g)	H_c exp	σ_r/σ_s exp
PCTM / CrO ₂ / 60	9.7	4.4	640	0.45 ± 0.01
PCTM / CrO ₂ / 20	8.7	4.6	640	0.53 ± 0.02
PCTM / CrO ₂ / 5	8.3	4.4	670 ± 20	0.53 ± 0.02
PCTM / CrO ₂ / 2	5.8	3.2	650	0.55 ± 0.03
PCTM / γ -Fe ₂ O ₃ / 60	10.8	5.7	460 ± 20	0.53 ± 0.01
PCTM / γ -Fe ₂ O ₃ / 20	9.1	4.8	440 ± 10	0.53 ± 0.02
PCTM / γ -Fe ₂ O ₃ / 10	9.4	4.8	445 ± 5	0.51 ± 0.02
PCTM / γ -Fe ₂ O ₃ / 5	8.0	4.5	----	0.56 ± 0.02
PCTM / γ -Fe ₂ O ₃ / 1	7.4	3.8	440 ± 20	0.51 ± 0.02
PCTM / Fe ₃ O ₄ "8029" / 60	11.0	3.6	405 ± 5	0.33 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "8029" / 40	12.5	4.5	405 ± 15	0.36 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "8029" / 20	12.1	3.7	405 ± 5	0.31 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "8029" / 10	8.2	3.0	425 ± 25	0.36 ± 0.02
PCTM / Fe ₃ O ₄ "8029" / 5	7.5	2.5	375 ± 5	0.33 ± 0.02
PCTM / Fe ₃ O ₄ "8029" / 2	6.2	2.3	----	0.37 ± 0.02
PCTM / Fe ₃ O ₄ "4232" / 60	16.6	7.3	----	0.44 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "4232" / 40	15.6	7.4	450	0.47 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "4232" / 10	15.3	6.9	430	0.45 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "4232" / 5	13.6	5.5	410	0.40 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "4232" / 2	9.0	3.7	420	0.41 ± 0.02
PCTM / Fe ₃ O ₄ "54895" / 60	10.2	2.3	270 ± 10	0.22 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "54895" / 20	10.7	2.8	295 ± 5	0.26 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "54895" / 10	8.9	2.2	----	0.25 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "54895" / 5	6.0	1.4	270 ± 10	0.23 ± 0.02
PCTM / Fe ₃ O ₄ "54895" / 2	3.9	0.8	290	0.21 ± 0.03
PCTM / Fe ₃ O ₄ "1942" / 60	18.3	3.1	----	0.17 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "1942" / 20	15.2	2.6	150	0.17 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "1942" / 10	13.6	2.2	155 ± 5	0.16 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "1942" / 5	12.3	2.0	----	0.16 ± 0.01
PCTM / Fe ₃ O ₄ "1942" / 2	11.2	2.0	150	0.18 ± 0.01
Kraft / Fe ₃ O ₄ "1942" / 60	15.8	2.6	140	0.16 ± 0.01
Kraft / Fe ₃ O ₄ "1942" / 30	13.4	2.2	----	0.16 ± 0.01
Kraft / Fe ₃ O ₄ "1942" / 20	10.9	1.8	140	0.17 ± 0.01
Kraft / Fe ₃ O ₄ "1942" / 11	10.0	1.6	145 ± 5	0.16 ± 0.01
Kraft / Fe ₃ O ₄ "1942" / 5	7.4	1.2	155 ± 5	0.16 ± 0.02
Kraft / Fe ₃ O ₄ "1942" / 2	5.8	0.9	150	0.16 ± 0.02

GLOSSAIRE

- μ = perméabilité du milieu ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$ pour le vide)
 \underline{B} = champ magnétique (weber m⁻²)
 \underline{C} = couple de forces (N m)
 $\underline{\mu}$ = moment magnétique (J T⁻¹); $\underline{\mu}_l$ pour orbital et $\underline{\mu}_s$ pour de spin
 \underline{l} = moment orbital d'un électron (J s).
 \underline{s} = moment axial d'un électron.
 g = facteur de Lande.
 \underline{J} = moment angulaire total
 n = nombre quantique principal.
 l = nombre quantique orbital
 m_l = nombre quantique magnétique
 s = nombre quantique de spin
 $\mu_B = e h / (4 \pi m) =$ magneton de Bohr
 ω = fréquence de précession (rad s⁻¹)
 \underline{M} = aimantation (A m⁻¹)
 \underline{H} = excitation magnétique (Oe).
 χ = susceptibilité magnétique
 μ_r = perméabilité relative
 H_c = coercitivité (Oe)
 B_s = champ magnétique à saturation
 B_r = champ magnétique rémanent
 σ_s = aimantation spécifique à saturation (emu / g)
 σ_r = aimantation spécifique rémanente (emu / g)