



**HAL**  
open science

## Application de traitements à base de polyaminoalkylalcoxysilanes pour la désacidification et le renforcement simultanés de documents anciens sur papier

Camille Piovesan, Isabelle Fabre-Francke, Thi Phuong Nguyen, Claire  
SIBILLE-DE GRIMOÛARD, Odile Fichet, Anne-Laurence Dupont

### ► To cite this version:

Camille Piovesan, Isabelle Fabre-Francke, Thi Phuong Nguyen, Claire SIBILLE-DE GRIMOÛARD, Odile Fichet, et al.. Application de traitements à base de polyaminoalkylalcoxysilanes pour la désacidification et le renforcement simultanés de documents anciens sur papier. Support Tracé, 2018, 18. hal-04186435

**HAL Id: hal-04186435**

**<https://hal.science/hal-04186435v1>**

Submitted on 23 Aug 2023

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

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

# Application de traitements à base de **polyaminoalkylalcoxysilanes** pour la désacidification et le renforcement simultanés de documents anciens sur papier

Camille Piovesan\*, Isabelle Fabre-Francke\*\*, Thi-Phuong Nguyen\*\*\*, Claire Sibille-de Grimoüard\*\*\*, Odile Fichet\*\*, Anne-Laurence Dupont\*

## Introduction

La préservation des documents sur papier à valeur patrimoniale est une des missions cardinales des bibliothèques et archives en vue de les communiquer et de les transmettre aux générations futures.

La dégradation de la cellulose lors du vieillissement naturel du papier se fait principalement par des réactions d'hydrolyse (Darwalla E.-H., Nabar G.-M. 1956)

(Nevell T.-P., Zeronian S.-H. 1985) (Zou *et al.*, 1996) (Lai Y.-Z. 2001) (Klemm D. *et al.*, 2005) et d'oxydation (Nevell T.-P., Zeronian S.-H. 1985) (Lai Y.-Z. 2001) (Strlič M. *et al.*, 2010) (Rouchon V. *et al.*, 2011). Ces dernières conduisent à la formation de fonctions carbonyle et hydroperoxyde (Nevell T.-P., Zeronian S.-H. 1985) (Lai Y.-Z. 2001) (Souguir Z. *et al.*, 2008) (Jeong M.-J. *et al.*, 2012) et, à terme, de composés organiques de faible masse molaire, souvent volatils (COV) tels que

\* Centre de recherche sur la conservation (CRC, USR 3224), Sorbonne universités, MNHN, MIC, CNRS, CP 21, Paris, France

\*\* Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces, université de Cergy-Pontoise, France

\*\*\* Direction générale des patrimoines, service interministériel des Archives de France, ministère de la Culture, Paris, France

des acides carboxyliques (acides formique et acétique) et des aldéhydes (Dupont A.-L., Tétreault J. 2000) (Lai Y.-Z. 2001) (Dupont A.-L. *et al.*, 2007) (Strlič M. *et al.*, 2011) (Dupont A.-L. *et al.*, 2012) (Tétreault J. *et al.*, 2013). Ces acides présents dans le papier ou son environnement favorisent les scissions glycosidiques des macromolécules de cellulose, ce qui engendre sa dépolymérisation graduelle et aboutit à une fragilité mécanique croissante du papier.

## Contexte

Dans les institutions patrimoniales et les ateliers de restauration, des traitements de désacidification, de masse ou feuille à feuille, sont appliqués aux documents graphiques de manière préventive à des papiers encore peu fragiles plutôt qu'en mode curatif à des papiers très fragilisés dont la manipulation sécuritaire est compromise (Zervos S., Alexopoulou I., 2015). C'est dans ce contexte que le développement de solutions de traitement permettant non seulement la désacidification mais aussi le renforcement du papier est nécessaire. Des solutions ont été étudiées dès les années 1980 par la British Library, avec le greffage sur le papier de copolymères acryliques visant à stabiliser sa dégradation et à réparer une partie des dommages (Butler C.-E. *et al.*, 1989) (Clements D.-W.-G., 1987). Pour cela, une solution d'acrylate d'éthyle et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle (portant une fonction amine basique) est appliquée sur des livres. Ces derniers sont ensuite exposés aux rayons gamma afin d'amorcer la copolymérisation radicalaire directement au sein du papier. Bien qu'aucun changement d'apparence immédiat n'ait été constaté à l'époque, que la résistance des fibres et l'élasticité aient été améliorées et la désacidification réalisée, les recherches n'ont pas été poursuivies. En effet, outre des problèmes d'ingénierie, l'amorçage de la polymérisation par rayons gamma conduit à une dépolymérisation de la cellulose (Henniges U. *et al.*, 2012).

Des traitements de désacidification et renforcement simultanés par application d'une solution contenant de la méthylcellulose et de l'hydroxyde de calcium ont été proposées pour le traitement feuille à feuille (Guerra R. *et al.*, 1995 ; Sundholm F., Tahvanainen M., 2003a, 2003b et 2004). La réserve alcaline semble satisfaisante et une amélioration de la résistance inter et intra-fibres est observée. Cette méthode en milieu aqueux s'avère intéressante bien que laborieuse. Cependant elle n'est envisageable qu'à l'échelle d'un atelier de restauration pour des traitements ponctuels.

Amornkitbamrung L. *et al.*, (2015, 2018) ont mis au point un nouveau traitement à base d'une dispersion dans le solvant hexaméthylidisiloxane (HMDS) de nanoparticules de  $Mg(OH)_2$  (de 0,150 micron) portant une fonction de désacidification. Ces nanoparticules sont stabilisées par de la triméthylsilyl cellulose (TMSC) assurant la fonction de renforcement. Aucun changement visuel n'est observé après le traitement ( $\Delta E \leq 2$ ), et la réserve alcaline satisfait la norme ISO 9706. Une amélioration de la résistance des fibres en traction est constatée. Cependant, la résistance au pliage n'a pas été mesurée par les auteurs. Notons ici qu'une amélioration de la résistance des fibres en traction peut s'opérer par une rigidification, ce qui n'implique pas forcément une amélioration de l'élasticité et de la souplesse du papier, et parfois même entraîne une diminution de ces propriétés.

Au début des années 2000, l'utilisation des polysiloxanes portant des fonctions basiques (amines) (aminoalkylalcoxy-silanes – AAAS) comme traitement de renforcement et de désacidification simultanés a été étudiée par le CRCC en collaboration avec l'université d'Évry-Val d'Essonne. Les solutions étudiées, dont l'application est simple et respectueuse de l'environnement (chimie verte), ont apporté des résultats satisfaisants sur de nombreux plans. Ainsi, plusieurs AAAS, notamment l'AMDES (3-aminopropyl-diéthoxysilane) et l'APTES (3-aminopropyl-triéthoxysilane), en solution dans le HMDS ont été testés avec succès sur différents types de papiers modèles, récents ou vieillis artificiellement, et sur des livres anciens dont le papier était fragile (Rousset E. *et al.*, 2004 ; Ipert S. *et al.*, 2005, 2006 ; Dupont A.-L. *et al.*, 2010 ; Souguir Z. *et al.*, 2011, 2012). L'efficacité des essais de consolidation, très importante dans les cas où les papiers sont moyennement fragiles, s'est cependant avérée moins importante pour les papiers dont l'état de dégradation est plus avancé. En effet, les traitements à base d'AAAS difonctionnels, c'est-à-dire de monomères à double fonction alcoyle (di-alcoxy) comme l'AMDES (tableau 1) et qui forment des polymères linéaires, ne consolidaient pas suffisamment ces papiers très fragiles. En revanche, les traitements à base d'AAAS trifonctionnels, c'est-à-dire de monomères à triple fonction alcoyle (tri-alcoxy) comme l'APTES (tableau 1) et qui forment des polymères tridimensionnels (réseaux rigides), apportaient une rigidité parfois trop importante, ce qui entraîne une perte de souplesse.

Pour solutionner ce problème, en 2012 dans le cadre de la thèse de Camille Piovesan (Piovesan C., 2016) (projet CoMPresSil), le CRCC, en collaboration avec le

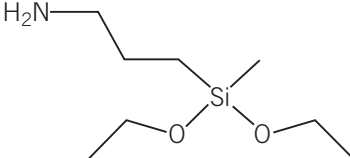
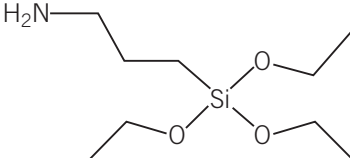
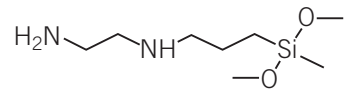
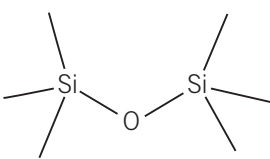
Nom Abréviation	Fournisseur Pureté	Masse molaire (g/mol)	Structure chimique
3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane AMDES (AM)	ABCR (Gelest) 97 %	191	
3-aminopropyltriéthoxysilane APTES (AP)	ABCR (Gelest) 98 %	221	
N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyl-diméthoxysilane AEAPMDMS (ou DIA)	ABCR (Gelest) 98 %	206	
Hexaméthyl-disiloxane HMDS	Sigma Aldrich >98 %	162	

Tableau 1. Monomères et solvant.

laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces (LPPI) de l'université de Cergy-Pontoise, étudie l'introduction non plus d'un seul type de monomère AAAS dans le papier, mais d'un mélange de deux monomères avec des fonctionnalités différentes (di et trifonctionnels). Il a alors été montré que la copolymérisation des deux types de monomères (co-AAAS) permet une consolidation plus adaptée à la nature semi-cristalline de la cellulose par la formation de réseaux souples, conférant résistance et flexibilité au papier traité. Les traitements co-AAAS ont, en outre, l'avantage de pouvoir être adaptés selon la nature et l'état de dégradation du papier par simple modification du mélange binaire et des proportions en monomères (Piovesan C. *et al.*, 2014, 2017, 2018).

Afin de donner suite aux travaux de Camille Piovesan sur des papiers modèles et de vérifier leur applicabilité aux documents conservés dans les établissements patrimoniaux, une étude d'un an, financée par le Service interministériel des Archives de France, a été menée en 2018 par les mêmes équipes que celles de 2012. L'objectif de cette étude était de vérifier l'efficacité des mélanges de Co-AAAS retenus, sur des documents d'archives anciens provenant des archives départementales de la Marne et de la Seine-Maritime, dont la composition, l'origine et l'état de dégradation sont très variés. Sont présentés ici les résultats obtenus

sur les papiers pelure dont la composition a été peu étudiée et qui, pourtant, posent d'importants problèmes de conservation pour les services d'archives. Ce sont ces papiers qui seraient, si la solution s'avère concluante, les premiers candidats au traitement de désacidification et renforcement « one-pot ».

## Partie expérimentale

### Les produits utilisés

Tous les réactifs et solvants ont été utilisés sans traitement préalable. Ces produits, leur masse molaire et leur abréviation ainsi que leur formule chimique sont indiqués dans le tableau 1.

### Modes d'application des traitements aux papiers

Les traitements ont été appliqués selon deux protocoles : soit par immersion, soit par vaporisation avec un spray commercial (EcoSpray, Stouls) ou un aérographe (Vidal XL). Les différents traitements sont appelés AP/AM (50/50) pour le mélange APTES 50 % / AMDES 50 %, AP/AM (5/95) pour le mélange APTES 5 % / AMDES 95 % et AP/DIA (5/95) pour le mélange APTES 5 % / AEAPMDMS 95 %. Ces formulations ont été mises au point auparavant (Piovesan C., 2016). Afin d'effectuer les caractérisations physico-chimiques

Composition traitement	Masse des monomères (g)	Volume solvant (mL)	Concentration solution (% massique)	Uptake (% massique)
AP/AM (50/50)	20 / 20	209	20	6 à 10
AP/AM (5/95)	2 / 38	209	20	6 à 14 (16 pour papier dit « pelure »)
AP/DIA (5/95)	0,8 / 15,2	241	8	6 à 13

Tableau 2. Masse, volume de solvant, concentration, durée d'immersion et prise en masse (uptake) après 48 h pour chaque traitement.

Mélange de monomères	Uptakes obtenus avec l'aérographe (% massique)	Uptakes obtenus avec l'Ecospray (% massique)
AP/AM (5/95)	4 (Marne A) 6 et 10 (papiers dits « pelure »)	4 (Marne A) 10 et 12 (papiers dits « pelure »)
AP/DIA (5/95)	4 (Marne A) 10 et 14 (papiers dits « pelure »)	11 (Marne A) 13 et 17 (papiers dits « pelure »)

Tableau 3. Uptakes.

en conditions normalisées, les papiers sont conditionnés à 23 °C et 50 % d'humidité relative (HR) en caisson climatique pendant au moins 48 heures selon la norme TAPPI T 402 sp-03.

### Traitement par immersion

Après une optimisation des conditions, le traitement par immersion a été fait comme suit. Les feuilles de papier sont plongées pendant 30 secondes dans la solution de traitement (monomères AAAS dilués dans le solvant HMDS) contenue dans une boîte en plastique fermée hermétiquement. La concentration des

solutions et les durées d'immersion sont indiquées au tableau 2. Les papiers sont ensuite séchés à température ambiante sous hotte aspirante pendant 3 à 4 heures.

### Traitement par vaporisation

Ce mode d'application a été testé lors du projet CoMPresSil dans le but d'éviter l'utilisation de solvant et une prise en main plus simple. Pour ce mode d'application, les monomères ne sont pas dilués dans le solvant HMDS mais ils sont mélangés purs directement dans le réservoir de l'aérographe. Selon les essais validés auparavant (Piovesan C., 2016), les mélanges AP/AM (5/95) et AP/DIA (5/95) ont été testés. La solution est vaporisée uniformément sur les deux faces des documents en un ou plusieurs passages, en utilisant un aérographe ou un EcoSpray (fig. 1). Différents uptakes ont été obtenus selon le nombre de passages par face (tableau 3).



Figure 1. Aérographe (Vidal XL) à gauche et EcoSpray à droite utilisés pour appliquer les traitements par vaporisation sur les papiers.

### Caractérisations physico-chimiques

Les essais suivants ont été réalisés pour caractériser les papiers (voir leur description en annexe) : mesures de prise en masse de traitement dans le papier (uptake), mesures de pH, identification des fibres par microscopie

Dénomination	Pâte	Grammage (g m <sup>-2</sup> )	pH	Opacité (%)	Indice de Jaune YI
Marne A	Plante annuelle (coton) + PCB <sup>1</sup> kraft	53	4,8	93,2	35
Seine-Maritime A (S-M A)	Plante annuelle (coton) (= papier dit « pelure »)	24	6,6	63,5	20,2
Seine-Maritime B (S-M B)	PCB <sup>1</sup> ou PCE <sup>2</sup> + PM <sup>3</sup> (= papier dit « pelure »)	32	4,7	81,2	55,9

<sup>1</sup>PCB = pâte chimique blanchie, <sup>2</sup>PCE = pâte chimique écrue, <sup>3</sup>PM = pâte mécanique

Tableau 4. Composition fibreuse, grammage, pH, opacité et indice de jaune des différents documents des AD de la Marne et de la Seine-Maritime.

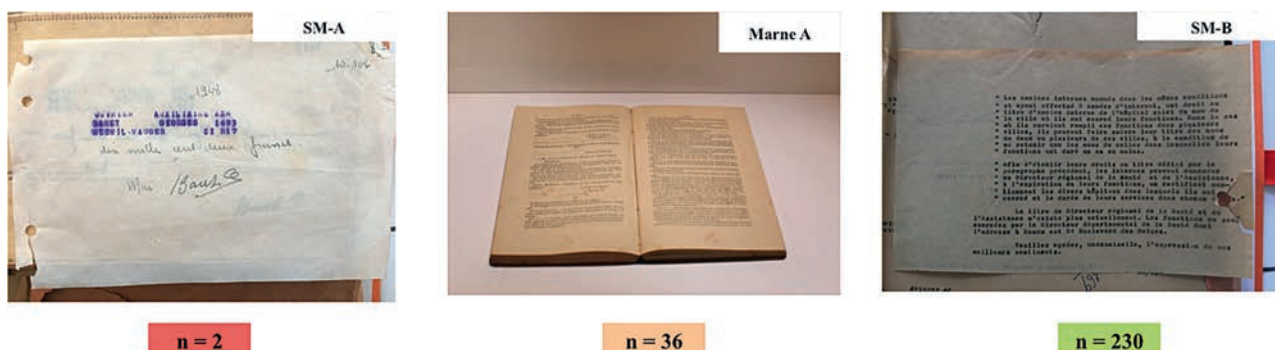


Figure 2. Images des documents et valeur de FE(n).

optique, résistance à la traction coaxiale (longueur à la rupture), résistance au pliage (Folding Endurance), mesures de l'indice de jaune et de l'opacité.

Enfin, les deux papiers pelure ont une résistance au pliage – nombre de double plis, FE(n) – très différente puisqu'elle est de 2 (S-M B) et 230 (S-M A) doubles plis (fig. 2).

## Résultats et discussion

### Le corpus de papiers d'archives

Les documents reçus en novembre 2017 en provenance des archives départementales (AD) de la Marne et de la Seine-Maritime ont été identifiés par les archivistes comme étant probablement acides (évaluation visuelle). La mesure des pH a confirmé cette analyse puisque leurs pH sont compris entre 4,7 et 6,6. L'opacité et les grammages des papiers pelure sont faibles (63,5 et 81,1 % ; 24 et 32 g.m<sup>-2</sup>, respectivement). Par contre, leur indice de jaune (YI) et leur composition fibreuse (pâte chimique de plantes annuelles ou de bois, pâte mécanique) sont ceux que l'on retrouve classiquement dans des papiers de cette époque. On peut avancer, à ce stade de l'étude, que les papiers pelure ont une composition similaire à celle des autres papiers de la même époque ; seul leur faible grammage semble les distinguer de ces derniers.

Les propriétés physico-chimiques sont compilées dans le tableau 4.

### Efficacité des traitements lors de l'application aux documents anciens d'archives

Plusieurs critères sont examinés dans l'évaluation de l'efficacité des traitements :

- la désacidification, par un pH alcalin et le dépôt d'une réserve alcaline capable de neutraliser l'acidité des documents pour ralentir leur réacidification naturelle ;
- le maintien de la lisibilité (en termes de jaunissement et de perte d'opacité), sans perte d'information pour une lecture ou une numérisation future ;
- le renforcement mécanique.

#### Critère de désacidification

Afin de vérifier la désacidification des papiers traités, des mesures de pH ont été réalisées sur un des documents (*Marne A* – pH initial = 4,8), traité par AP/AM (50/50) en immersion afin d'obtenir différents uptakes. Les pH après traitement sont présentés à la figure 3. Quel que soit l'uptake, après traitement AP/AM (50/50) le pH est compris entre 7,9 et 8,9, ce qui indique

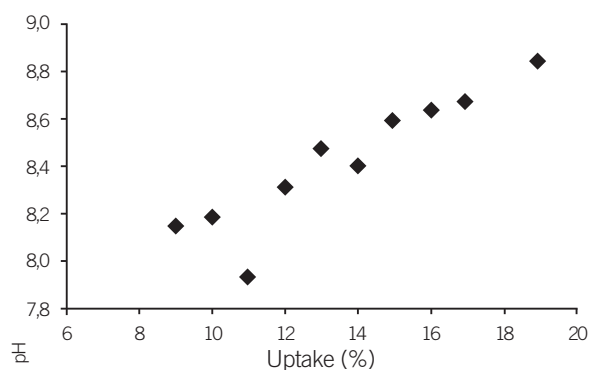


Figure 3. pH du document *Marne A* traité par AP/AM (50/50) en fonction de l'uptake.

l'alcalinité des papiers. Ces résultats concordent avec l'étude réalisée durant le projet CoMPresSil où des mesures similaires ont été réalisées sur deux papiers modèles non vieillis et vieillis artificiellement (S2, linters de coton et C4, 80 % de pâte mécanique de meule et 20 % de pâte bisulfite blanchie) et un journal acide (pH = 4,4) datant de 1922 et composé d'un mélange de pâte mécanique et de pâte kraft non blanchie. Les valeurs de réserve alcaline obtenues étaient alors supérieures ou égales à 0,4 mol.kg<sup>-1</sup>, comme le préconise la norme ISO 9706 (Piovesan C., 2016).

### Critère de lisibilité

Tout d'abord la résistance des encres au traitement a été évaluée.

Les traitements n'induisent aucune modification visuelle de couleur ou de tenue des encres, elles ne fument pas et ne se solubilisent pas (fig. 4).

La figure 5 montre les mesures d'opacité et d'indice de jaune après différents traitements.

Que ce soit par immersion ou par vaporisation (fig. 5a et 5c), malgré une légère perte d'opacité pour le

*Marne A* (de 12 % à 16 %), la lisibilité du document telle qu'évaluée par les archivistes n'est pas compromise. Pour les papiers pelure S-M A et S-M B, la perte d'opacité se situe entre 11 et 37 %. Ceci est attribué à leur très faible grammage ainsi qu'à une prise en masse plus élevée (UP entre 10 et 16 %) (tableau 3). Malgré cette diminution d'opacité, la lisibilité demeure acceptable, ces papiers portant le plus souvent des encres sur une seule des deux faces.

Par ailleurs, un jaunissement assez important est observé (25 % à 67 %), autant pour les papiers traités par immersion que par aérographe (fig. 6b et 6d). Cela est attribué à une possible réaction entre les fonctions -NH<sub>2</sub> des polysiloxanes et les groupements carbonyle qui sont présents sur la cellulose vieillie pour former des imines, colorées, appelées bases de Schiff (Souguir Z. *et al.*, 2011). Cependant, après évaluation visuelle par des archivistes, cela n'altère pas la lisibilité des documents. Ainsi, le critère de lisibilité est respecté pour tous les documents, que les traitements soient appliqués par immersion ou par vaporisation.

### Critère de renforcement mécanique

Des mesures de traction coaxiale ont été réalisées sur le document *Marne A* (mélange de pâtes chiffon et chimique). En effet, ce document comporte suffisamment de feuilles pour réaliser les essais. Pour la cellulose, cette mesure est représentative de l'ensemble des forces d'interaction au sein des microfibrilles (inter et intramoléculaires) mais est plus corrélée à la résistance inter-fibres qu'intra-fibres.

La figure 6 montre que, pour ce papier, seul le traitement AP/DIA (5/95) augmente la longueur de rupture, et ce de façon plus prononcée quand il est appliqué par immersion (+ 60 %). La capacité à la déformation

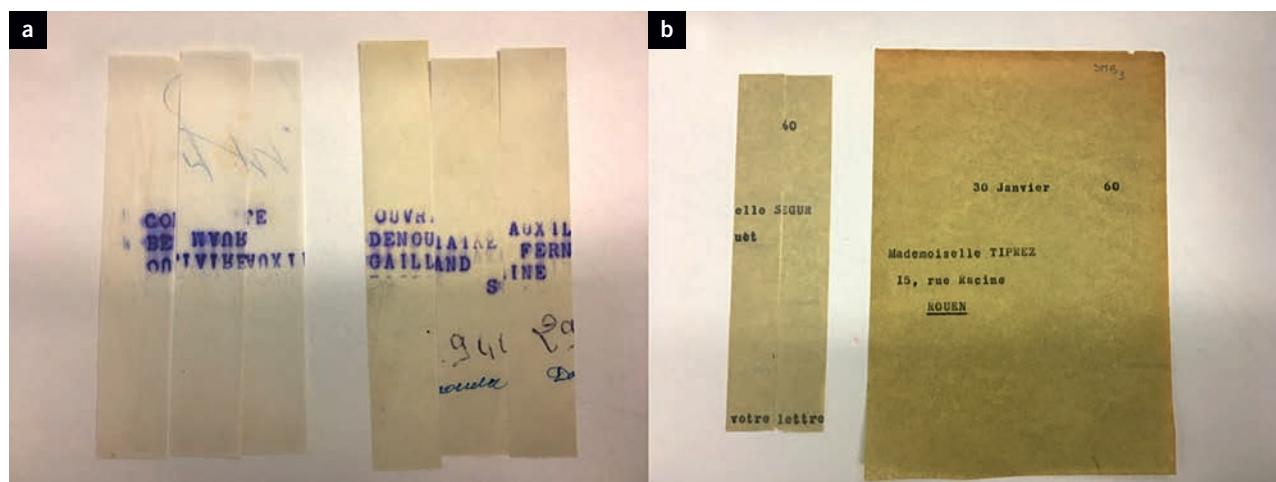


Figure 4. Images des documents. (a) SM-A et (b) SM-B, avant (à gauche) et après traitement AP/AM (50/50) (à droite).

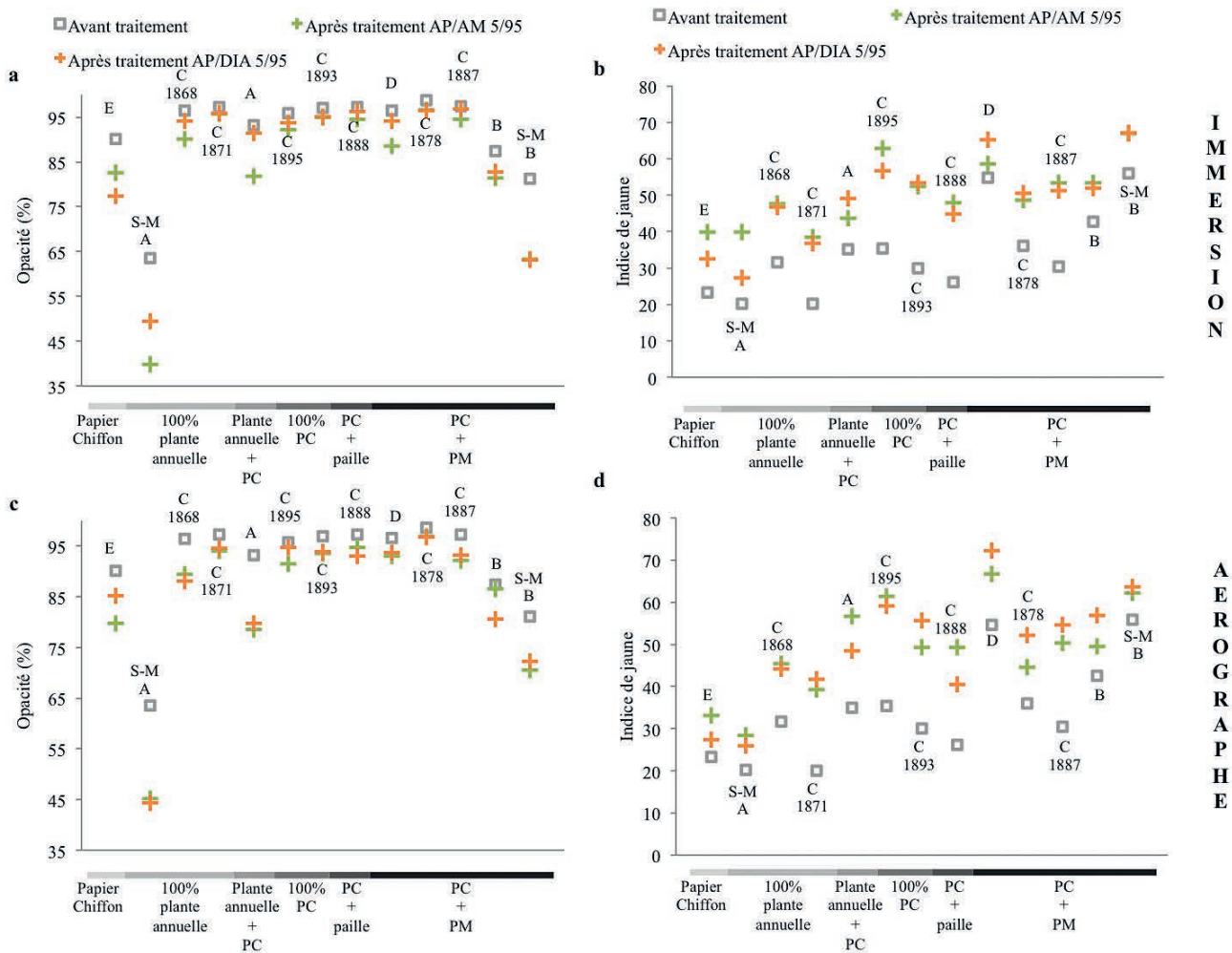


Figure 5. Opacité (a et c) et indice de jaune (b et d) des différents papiers traités par immersion et par aérographe, en fonction de leur composition (notée sous le graphique, le contenu en lignine augmentant de gauche à droite), avec PC : pâte chimique et PM : pâte mécanique.

du papier est augmentée. Cette formulation de traitement a permis de renforcer le papier. Des mesures de résistance au pliage (FE(n)) ont été réalisées (fig. 7) afin d'évaluer un éventuel regain de

souplesse des papiers. Contrairement aux essais de traction, la rupture ne se fait pas au point le plus faible de l'éprouvette mais elle est forcée localement et se propage par les microfissures et zones de faiblesse (Caufield D.-F., Gunderson D.-E., 1988). L'un des inconvénients des mesures de résistance au pliage est leur plus grande variabilité par rapport aux essais de résistance à la traction, due à la très faible surface pliée sur laquelle s'applique la contrainte. Malgré cela, la résistance au pliage est considérée comme une mesure mécanique pertinente pour suivre la dégradation du papier car sa diminution précède largement les modifications de la résistance à la traction, ce qui en fait une mesure plus sensible (Dupont A.-L., Mortha G., 2016).

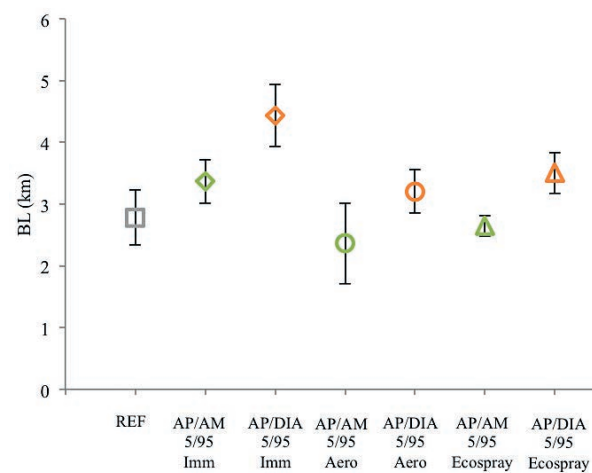


Figure 6. Longueur à la rupture (BL) du Marne A avant (REF) et après les différents traitements.



plis augmente de 195 % (39 à 115 doubles plis), de même que le traitement AP/DIA (5/95) appliqué par Ecospray (47 % pour un UP = 11 %).

La figure 7b montre les résultats de la résistance au pliage pour le papier pelure S-M A. À nouveau, le traitement AP/DIA (5/95) apporte une amélioration significative, ce qui confirme les résultats de la résistance en traction (BL), mais cette fois plus particulièrement quand il est appliqué par vaporisation (aérographe et Ecospray) (310 % et 153 %). Ceci a été attribué au fait que ce papier, initialement très résistant (n = 548), présente vraisemblablement des zones de plus grande fragilité au sein de la même feuille, ce qui expliquerait les écarts types importants sur les mesures. La cause peut en être une propagation rapide, plus que dans un papier de plus fort grammage, des contraintes de pliage mises en jeu lors de l'essai, résultant de la présence de microfissures dans le matériau. Les traitements appliqués semblent cependant restituer une résistance globale moyenne plus homogène sur l'ensemble de la feuille. Le traitement AP/DIA (5/95) apporte un renforcement mécanique beaucoup plus prononcé.

La figure 7c montre la résistance au pliage pour le SM-B. Ce document présente une résistance au pliage initiale

quasiment nulle (n = 3) et aucun changement n'est observé après traitement. L'état mécanique critique, signe de la fin de vie utile d'un papier, a été défini par différents critères, par exemple 3 doubles plis (Smith R.-D., 2004) ou 3 plis manuels (Vinter Hansen B., Vest M., 2008). Les expériences précédentes ont montré que dans le cas de ces papiers très fragiles, il est difficile de leur restituer assez de flexibilité pour modifier cette résistance. Après traitement, seul AP/DIA (5/95) appliqué par immersion semble apporter une augmentation significative de la résistance au pliage, compte tenu des incertitudes, en passant de 3 à 7 doubles plis. Cependant, il est important de se demander si ce résultat est vraiment pertinent vu les très faibles valeurs. Ainsi, les résultats obtenus sur ces trois documents montrent que l'efficacité des traitements varie selon la composition et l'état de dégradation des papiers.

## Conclusion

Les critères qui ont été définis afin de vérifier et de valider l'efficacité de traitements « one-pot » de désacidification et renforcement à base d'aminoalkylalcoxysilanes appliqués à des documents acides d'archives sont, outre la désacidification et le renforcement mécanique, la conservation de la lisibilité des écrits. Tandis que les critères de désacidification et de lisibilité ont été vérifiés pour tous les documents quel que soit le traitement co-AAAS, celui de renforcement mécanique a été moins facilement atteint à ce stade de la recherche. En effet, seuls les papiers contenant de grandes proportions de cellulose (mélange de plantes annuelles et de pâte chimique) ont pu voir leur résistance mécanique augmentée de manière significative. Par contre, le document qui comporte une grande proportion de pâte mécanique (et donc de la lignine

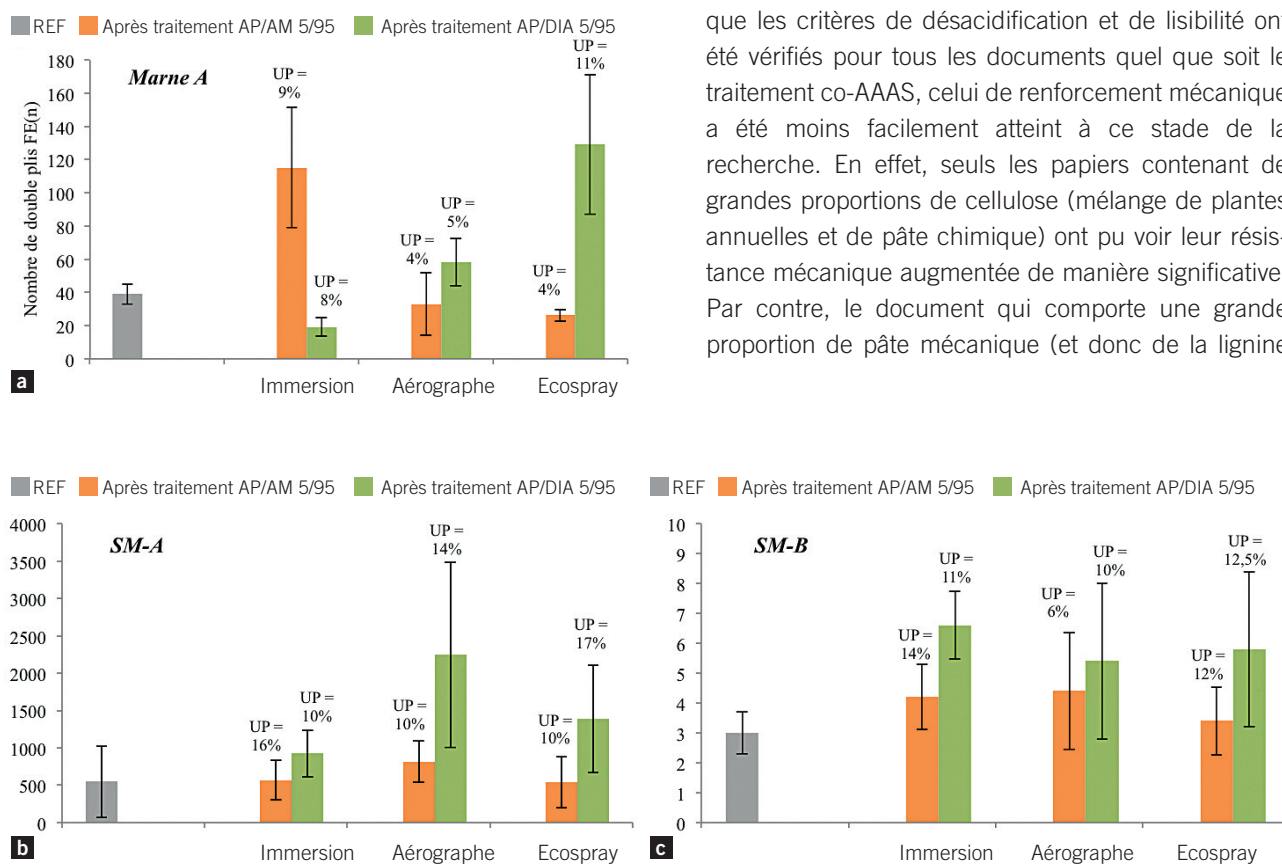


Figure 7. Mesures de résistance au pliage de (a) Marne A, (b) SM-A et (c) SM-B avant (en gris) et après traitement AP/DIA 5/95 par immersion et par vaporisation (aérographe et Ecospray).

résiduelle en plus ou moins grande quantité) présente un état de dégradation beaucoup plus avancé et un comportement mécanique plus hétérogène au départ, ce qui rend les résultats après traitement plus difficilement exploitables de par le nombre de paramètres en jeu (présence éventuelle d'encollage colophane-alun, lignine résiduelle) et les écarts types sur les mesures. Ces résultats montrent que les traitements développés peuvent à la fois désacidifier et renforcer les papiers anciens, mais pas de façon identique ni universelle. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour identifier le(s) paramètre(s)-clé(s) conduisant à ce double objectif.

## Références bibliographiques

Amornkitbamrung L., Mohan T., Hribernik S., Reichel V., Faivre D., Gregorova A., Engel P., Ribitsch R., Ribitsch V., « Polysaccharide stabilized nanoparticles for deacidification and strengthening of paper », *RSC Advances*, vol. 5, 2015, p. 32950-32961.

Amornkitbamrung L., Marnul M.-C., Palani T., Hribernik S., Kovalcik A., Kargl R., Stana-Kleinschek K., Mohan T., « Strengthening of paper by treatment with a suspension of alkaline nanoparticles stabilized by trimethylsilyl cellulose », *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 16, 2018, p. 363-370.

Butler C.-E., Millington C.-A., Clements D.-W.-G., « Graft polymerization: a means of strengthening paper and increasing the life expectancy of cellulosic archival material », *ACS Symposium Series*, vol. 410, 1989, p. 34-53.

Casey J.-P., « Properties of paper ». In *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology* vol. 3. New York : Interscience Publishers, 1960, p. 1317-1341.

Caufield D.-F., Gunderson D.-E., *Paper testing and strength characteristics*. TAPPI proceedings of the 1988 paper preservation symposium: 19-21 octobre 1988 ; Washington, DC. Atlanta, GA : TAPPI Press 31-40.

Clements D.-W.-G., « Emerging technologies – Paper strengthening », *Restaurator*, vol. 8, 1987, p. 124-128.

Daruwalla E.-H., Nabar G.-M., « Acid hydrolysis of cellulose », *Journal of polymer science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 20, 1956, p. 205-208.

Dupont A.-L., Tétréault J., « Cellulose degradation in an acetic acid environment », *Studies in Conservation*, vol. 45, 2000, p. 201-210.

Dupont A.-L., Egasse C., Morin A., Vasseur F., « Comprehensive characterisation of cellulose and lignocellulose-degradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives », *Carbohydrate Polymer*, vol. 68, 2007, p. 1-16.

Dupont A.-L., Lavédrine B., Cheradame H., « Mass deacidification and reinforcement of papers and books. VI – Study of aminopropylmethyldiethoxysilane treated papers », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, 2010, p. 2300-2308.

Dupont A.-L., Seemann A., Lavédrine B., « Capillary electrophoresis with electrospray ionisation-mass spectrometry for the characterisation of degradation products in aged papers », *Talanta*, vol. 89, 2012, p. 301-309.

Dupont A.-L., Mortha G., « Chimie des processus de vieillissement des papiers et celluloses », dans *Techniques de l'ingénieur*, 2016, réf. AF6825.

Guerra R., Vives J., Monmany J., Garrido J.-F., « Procedure for simultaneous deacidification and sizing of paper », *Restaurator*, vol. 16, 1995, p. 175-193.

Henniges U., Okubayashi S., Rosenau T., Potthast A., « Irradiation of cellulosic pulps: Understanding its impact on cellulose degradation », *Biomacromolecules*, vol. 12, 2012, p. 4171-4178.

Ipert S., Rousset E., Cheradame H., « Mass deacidification of papers and books. III – Study of a paper strengthening and deacidification process », *Restaurator*, vol. 26, 2005, p. 250-264.

Ipert S., Dupont A.-L., Lavédrine B., Begin P., Rousset E., Cheradame H., « Mass deacidification of papers and books. IV – A study of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes and their resistance to ageing », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, 2006, p. 3448-3455.

Jeong M.-J., Dupont A.-L., De la Rie R., « Degradation of cellulose at the wet-dry interface. I – Study of the depolymerization », *Cellulose*, vol. 19, 2012, p. 1135-1147.

Klemm D., Heublein B., Fink H.-P., Bohn A., « Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material », *Angewandte Chemie*, vol. 44, 2005, p. 3358-3393.

Lai Y.-Z., *Chemical degradation. Wood and cellulosic chemistry* 2<sup>nd</sup> ed. Hon N.-S., Shiraishi N., (eds.), New York : Marcel Dekker Inc, 2001, p. 443-512.

Levlin J.-E., *Pulp and paper testing. Papermaking science and technology*, Levlin J.-E. & Söderhjelm L., (eds) Helsinki : Fapet Oy.

Neevel J.-G., Reissland B., « Bathophenanthroline Indicator Paper », *Papier Restaurierung*, vol. 6, 2005, p. 28-36.

Nevell T.-P., Zeronian S.-H., *Cellulose Chemistry and its Applications*. New York : Wiley, 1985.

Piovesan C., Dupont A.-L., Fabre-Francke I., Fichet O., Lavédrine B., Cheradame H., « Paper strengthening by polyaminoalkylalkoxysilane copolymer networks applied by spray or immersion : a model study », *Cellulose*, vol. 21, 2014, p. 705-715.

Piovesan C., « Elaboration de traitements de conservation à base de réseaux de polysiloxanes pour le renforcement et la désacidification simultanés adaptables à différents papiers : exemple des papiers de presse ». Thèse de doctorat, université de Cergy-Pontoise, LPPI et CRCC, 2016.

Piovesan C., Dupont A.-L., Fabre-Francke I., Fichet O., Paris-Lacombe S., Lavédrine B., Cheradame H., « The impact of paper constituents on the efficiency of mechanical strengthening by polyaminoalkylalkoxysilanes », *Cellulose*, vol. 24, 2017, p. 5671-5684.

Piovesan C., Fabre-Francke I., Paris-Lacombe S., Dupont A.-L., Fichet O., « Strengthening naturally and artificially aged paper using polyaminoalkylalkoxysilane copolymer networks », *Cellulose*, vol. 25, 2018, p. 6071-6082.

Rouchon V., Duranton M., Burgaud C., Pellizzi E., Lavédrine B., « Room-temperature study of iron gall ink impregnated paper degradation under various oxygen and humidity conditions: time-dependent monitoring by viscosity and X-ray absorption near-edge spectrometry measurements », *Analytical Chemistry*, vol. 83, 2011, p. 2589-2597.

Rousset E., Ipert S., Cheradame H., « Mass deacidification of paper and books. II – Deacidification in the liquid phase using aminosilanes », *Restaurator*, vol. 25, 2004, p. 104-118.

Smith R.-D., « Paper stability and collection risk: a perspective and choices », *Restaurator*, vol. 25, 2004, p. 199-210.

Souguir Z., Dupont A.-L., d'Espinose de Lacaillerie J.-B., Lavédrine B., Cheradame H., « Chemical and physicochemical investigation of an aminoalkylalkoxysilane as strengthening agent for cellulosic materials », *Biomacromolecules*, vol. 12, 2011, p. 2082-2091.

Souguir Z., Dupont A.-L., Fatyeyeva K., Mortha G., Cheradame H., Lavédrine B., « Strengthening of degraded cellulosic material using a diamine alkylalkoxysilane », *RSC Advances*, vol. 2, 2012, p. 7470-7478.

Strlič M., Menart E., Cigi I.-K., Kolar J., de Bruin G., Cassar M., « Emission of reactive oxygen species during degradation of iron gall ink », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, 2010, p. 66-71.

Strlič M., Kralj Cigi I., Možir A., de Bruin G., Kolar J., Cassar M., « The effect of volatile organic compounds and hypoxia on paper degradation », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, 2011, p. 608-615.

Sundholm F., Tahvanainen M., « Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide/methyl cellulose: 1. Preparation of the solution », *Restaurator*, vol. 24, 2003a, p. 1-17.

Sundholm F., Tahvanainen M., « Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide/methyl cellulose on properties of treated paper », *Restaurator*, vol. 24, 2003b, p. 178-188.

Sundholm F., Tahvanainen M., « Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide/methyl cellulose: 3. The influence on the degradation of papers », *Restaurator*, vol. 25, 2004, p. 15-25.

Tétreault J., Dupont A.-L., Bégin P., Paris S., « The impact of volatile compounds released by paper on cellulose degradation in ambient hygrothermal conditions », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, 2013, p. 1827-1837.

Vinter Hansen B., Vest M., (2008) « The lifetime of acid paper in the collection of the royal library ». In : *Durability of paper and writing 2*, 2<sup>nd</sup> International symposium and workshop, 2008 July 7-9, Ljubljana, Slovenia.

Wyszecky G., Stiles W. S., *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, 2<sup>nd</sup> ed. New York : Wiley and Sons, 1982.

Zervos S., Alexopoulou I., « Paper conservation methods: A literature review », *Cellulose*, vol. 22, 2015, p. 2859-2897.

Zou X., Uesaka T., Gurnagul N., « Prediction of paper permanence by accelerated aging. I – Kinetic analysis of the aging process », *Cellulose*, vol. 3, 1996, p. 243-267.

## Résumé

Deux traitements à base d'aminoalkylalkoxysilanes (AP/AM (5/95) et AP/DIA (5/95)) ont été appliqués à des documents sur papier anciens et dégradés provenant des archives départementales de la Marne et de la Seine-Maritime. Le but de ces traitements est d'apporter simultanément un renforcement et une désacidification tout en conservant la lisibilité des documents. Chacun de ces critères doit donc être vérifié afin de valider l'efficacité des traitements. Pour cela, des mesures d'opacité et de jaunissement ont été réalisées et ont montré que la lisibilité des documents restait satisfaisante. Des mesures de pH (>7,9) ont prouvé qu'une réserve alcaline avait bien été déposée. Enfin, des essais de résistance mécanique en traction et au pliage ont montré des résultats variables selon la composition du document et son état de dégradation.

## Abstract

Two treatments based on aminoalkylalkoxysilanes (AP/AM (5/95) and AP/DIA (5/95)) were applied to old and degraded paper documents from the departmental Archives of the Marne and the Seine-Maritime. The purpose of these treatments is to provide simultaneous reinforcement and deacidification while preserving the readability of the documents. Therefore each criteria must be verified in order to validate the effectiveness of the treatments. Opacity and yellowing measurements were carried out and showed that the readability of the documents remained acceptable. pH measurements (> 7.9) proved that an alkaline reserve had been deposited. Mechanical testing (tensile and folding endurance) was carried out and showed variable results depending on the composition of documents and their degradation state.

## Annexe

### Mesures de prise en masse de traitement dans le papier (uptake)

Le pourcentage massique de prise en masse en co-AAAS du papier, appelé « uptake » (UP), a été mesuré en pesant les échantillons pré-conditionnés à 23 °C et 50 % HR avant et après traitement. Les valeurs d'uptake ont été calculées de la manière suivante :

$$UP(\%) = \frac{m_{\text{avant}} - m_{\text{après}}}{m_{\text{avant}}} \times 100$$

où  $m_{\text{avant}}$  et  $m_{\text{après}}$  sont les masses du papier avant et après le traitement.

### Mesures de pH du papier

Des mesures du pH des différents papiers ont été réalisées suivant la norme TAPPI T509 om-02 adaptée à une masse de papier de 100 mg afin de limiter la quantité de matière consommée.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pH-mètre Mettler Toledo MA235. Trois échantillons sont préparés par éprouvette de papier. Les valeurs mesurées sont précises à  $\pm 0,02$  unité pH et les valeurs données correspondent à la moyenne des trois mesures effectuées et l'incertitude donnée à l'écart type.

### Identification des fibres par microscopie optique

Les échantillons de papiers (quelques microgrammes) sont mouillés avec de l'eau pour faciliter le défibrage, puis déposés sur une lame de microscope avec une goutte de colorant. Pour chaque papier, un premier échantillon est coloré avec le colorant Hertzberg qui permet de distinguer la pâte chimique de la pâte mécanique. Le deuxième échantillon est coloré avec le Graff C et le troisième avec le Lofton Merritt, qui permettent de différencier les pâtes chimiques entre elles (pâtes kraft ou pâtes bisulfite, blanchies ou écruées, mi-chimiques). Les plantes annuelles sont identifiées grâce à leur coloration lie-de-vin pour les colorants Hertzberg et Graff C. La nature des fibres est identifiée par les caractéristiques morphologiques particulières de chaque espèce végétale.

### Résistance à la traction coaxiale

Les mesures de traction sont obtenues à l'aide d'un appareil de traction Adamel Lhomargy (DY-20N) en accord avec la norme NF:Q03-004. Pour cet essai, l'échantillon de papier est étiré avec une force de traction coaxiale donnée par unité de largeur (Tensile Strength, TS en  $N \cdot m^{-1}$ ) qui augmente jusqu'à obtenir la rupture de l'éprouvette (Casey J.-P., 1960, vol. 3). Une vitesse de 10 mm.min<sup>-1</sup> et une charge de 100 *dan* sont appliquées. La mesure est effectuée sur 5 éprouvettes dans le sens machine du papier. Les longueurs de rupture (Breaking length, BL en m ou km) sont calculées. Cette valeur correspond à la longueur limite (au point de rupture) au-delà de laquelle l'échantillon se rompt sous son propre poids. Elle est calculée à partir de la valeur de TS (à la rupture) et du grammage de l'échantillon avec la formule :

$$BL \text{ (en km)} = \frac{1}{9,8} \times \frac{F}{g \times l} \times 10^3$$

où F est la force nécessaire pour obtenir la rupture de l'éprouvette, g le grammage de l'échantillon et l la largeur de l'éprouvette.

### Résistance au pliage (Folding Endurance, FE(n))

La résistance au pliage (Folding Endurance, FE(n)) est mesurée avec un appareil de mesure du double pli MIT Double Fold (Tinius Olsen). Elle représente la capacité du papier à résister à la rupture lorsqu'il est soumis à une contrainte de pliage sous une charge appliquée de 0,5 kg (Levin J.-E., 1999). Cette mesure est plus représentative de la contrainte subie lors de la manipulation humaine du papier que d'autres essais mécaniques papetiers (la résistance en traction, par exemple). Elle dépend autant de la flexibilité que de la résistance en traction (Casey J.-P., 1960, vol. 3) donc des propriétés élastiques et viscoélastiques du papier [Dupont A.-L., Mortha G. 2016]. L'échantillon (10 cm × 1,5 cm) est placé entre un mors fixe et un mors mobile et subit une oscillation complète, avec un pliage dans un sens puis dans l'autre suivant le même axe. La mesure est effectuée selon la norme TAPPI T511 om-02 sur 5 éprouvettes, dans le sens machine du papier. La résistance du papier se mesure en nombre de doubles plis avant rupture.

### Colorimétrie

Les mesures sont réalisées avec un spectrophotomètre SP-64 (X-Rite) portable équipé d'une sphère d'intégration. La configuration adoptée est en mode réflexion avec une ouverture de 5 mm de diamètre, une source D65 et un angle observateur standard de 10°. La plage spectrale est de 400 à 700 nm par pas de 10 nm. La mesure est réalisée avec la composante spéculaire incluse.

Les coordonnées colorimétriques sont mesurées dans l'espace de couleur CIE L\*a\*b\* 1976 (Wyszecki G., Stiles W.-S., 1982). Pour chaque échantillon, la mesure des coordonnées colorimétriques (L\*, a\*, b\*) est faite à cinq endroits différents et la moyenne est calculée. L'indice de jaune (Yellowing index, YI) est calculé directement par le spectrophotomètre selon la norme ASTM E313-10 grâce à la formule suivante :

$$YI_{ASTM} = 100 \times \left[ \frac{(A_1 \cdot X) - (A_2 \cdot Z)}{Y} \right]$$

où  $A_1$  et  $A_2$  sont des constantes données selon la source et l'angle utilisés et sont égales dans le cas présent à 1,3013 et 1,1498 respectivement. X, Y et Z sont les composantes trichromatiques CIE (norme ISO 11664-3:2012).

### Opacité

Les mesures d'opacité sont réalisées avec le spectrophotomètre SP-64 (X-Rite) portable avec la même configuration que lors des mesures colorimétriques. L'opacité est mesurée et calculée grâce à la formule suivante (norme TAPPI T519 om-02) :

$$OP(\%) = \frac{R_0}{R_\infty} \times 100$$

où  $R_0$  est la réflectance de l'échantillon sur fond noir et  $R_\infty$  la réflectance de l'échantillon sur fond blanc (carreau de céramique).