



**HAL**  
open science

## Fragilisation des fibres et des liaisons interfibres dans de papier vieilli : lien entre structure, propriétés et durabilité

Caroline Vibert, Anne-Laurence Dupont, Justin Dirrenberger, Denise Ricard, Bruno Fayolle

### ► To cite this version:

Caroline Vibert, Anne-Laurence Dupont, Justin Dirrenberger, Denise Ricard, Bruno Fayolle. Fragilisation des fibres et des liaisons interfibres dans de papier vieilli : lien entre structure, propriétés et durabilité. 31ème colloque national "DÉformation des POLymères Solides", Oct 2023, Anglet, France. hal-04371261

**HAL Id: hal-04371261**

**<https://hal.science/hal-04371261>**

Submitted on 3 Jan 2024

**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.

# Fragilisation des fibres et des liaisons interfibres dans de papier vieilli : lien entre structure, propriétés et durabilité

Caroline Vibert<sup>a,b,c,1,\*</sup>, Anne-Laurence Dupont<sup>b</sup>, Justin Dirrenberger<sup>c</sup>, Denise Ricard<sup>a</sup>, Bruno Fayolle<sup>c</sup>

<sup>a</sup>ANDRA, Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, Châtenay-Malabry, France

<sup>b</sup>CRC, CNRS UAR 3224, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France

<sup>c</sup>PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM Université, Paris, France

## Résumé

Le papier est un matériau fibreux dont la durabilité est essentielle à la conservation de documents historiques. Il est principalement constitué de cellulose, qui est sujette à dégradation à la fois par hydrolyse et par oxydation, entraînant la fragilisation du papier. Sa microstructure complexe composée de fibres orientées, enchevêtrées et adhérentes les unes aux autres représente un défi pour l'étude de l'impact de la dégradation chimique sur les propriétés mécaniques. Une étude sur plusieurs papiers avec des microstructures différentes, et vieillis sous différentes conditions d'expositions, a permis une approche globale du problème. A partir des différents essais mécaniques, on conclue que l'altération des fibres participe davantage au processus de fragilisation du papier que la détérioration des liaisons interfibres. Plus précisément, les coupures de chaînes de cellulose gouvernent la fragilisation des fibres, indépendamment de la nature oxydative ou hydrolytique du mécanisme de dégradation chimique. L'analyse de la morphologie des fibres suggère que cette fragilisation entraîne des ruptures au niveau des défauts de la fibre sous des faibles niveaux de contrainte.

**Mots clés :** Cellulose, Matériau fibreux, Hydrolyse, Oxydation, Microstructure

## 1. Introduction

Le papier est un matériau principalement constitué de fibres végétales de cellulose, polymère semi-cristallin susceptible à la dégradation dans des conditions normales d'utilisation. Bien que le papier soit couramment employé pour des usages à court terme, sa dégradation doit être prise en compte dans certaines situations, notamment le recyclage ou l'archivage. Pour une utilisation sur de l'archivage à long terme, comme par exemple pour la conservation des documents à l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), il est possible d'utiliser un papier dit permanent comme support d'information (ISO 9706), lequel, bien que sa dégradation soit plus lente qu'un papier classique, est toutefois sujet au vieillissement [1]. Quels sont les mécanismes d'endommagement du papier, dans le cas d'une utilisation en archive ? Comment estimer sa durée de vie ?

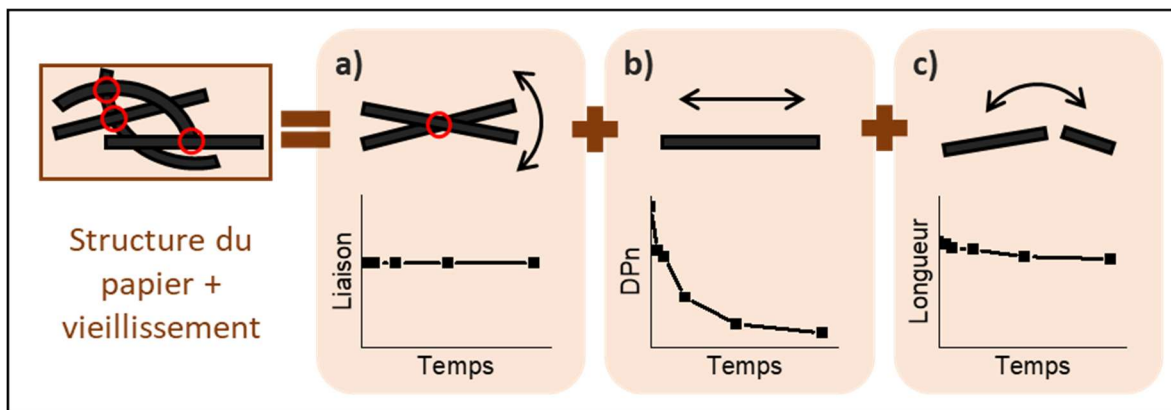


Figure 1 : Schéma descriptif de la méthodologie de l'étude.

\*Corresponding author

Email address: [caroline.vibert@ensam.eu](mailto:caroline.vibert@ensam.eu) (First author)

<sup>1</sup>Present address: Laboratoire PIMM, HESAM Université, Paris, France

La tenue mécanique du papier est due à la résistance propre des fibres, à l'enchevêtrement des fibres, et aux liaisons interfibrilles. Cette adhésion entre les fibres est facilitée par des liaisons faibles entre les molécules de cellulose, telles que des liaisons hydrogène [2], ainsi que par l'enchevêtrement de fibrilles, fibres micrométriques issues de traitements mécaniques lors de la fabrication et présentes à la surface des fibres [3]. Cette adhésion peut donc être sensible au vieillissement du papier, notamment via des ruptures de fibrilles ou des modifications de polarité de la cellulose. Plusieurs hypothèses d'endommagement sont alors envisagées (*Figure 1*) [4]: rupture des liaisons interfibrilles (a), fragilisation de manière homogène le long de la fibre (b), ou hétérogène au niveau de défauts des fibres (c) [5]. Plus précisément, il s'agit d'évaluer l'évolution de la probabilité de ces trois modes d'endommagement avec le vieillissement chimique de la cellulose.

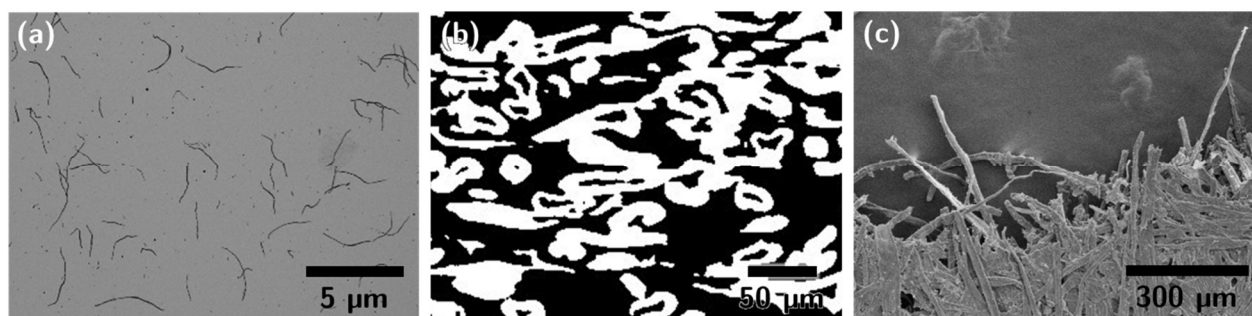
## 2. Matériaux et méthodes

Plusieurs papiers présentant des microstructures différentes sont sélectionnés pour cette étude : papiers permanents à base de fibres de bois (A et B), papier filtre à base de fibre de coton (C), présentant diverses densités, longueur de fibres et teneur en additifs. Afin d'étudier la durabilité de ces papiers en fonction de leur microstructure, ils sont vieillis artificiellement à 90 °C sous différentes conditions d'atmosphère (air, oxygène, azote) et d'humidité relative (0, 50, 90 % HR) afin de favoriser différents modes de dégradation chimique de la cellulose (oxydation, hydrolyse). Ces vieillissements sont réalisés en tubes fermés pour éviter les échanges de produits volatils avec l'atmosphère, pour des durées allant jusqu'à 50 semaines.

Les papiers sont caractérisés au cours du vieillissement d'un point de vue chimique, mécanique et morphologique. Des tests mécaniques macroscopiques classiques (traction uniaxiale) et plus spécifiques au papier (pliage, traction à mors jointifs) permettent d'identifier les phénomènes de fragilisation au cours de la dégradation chimique, exprimée sous forme de diminution du degré de polymérisation (DP) de la cellulose (mesuré par chromatographie d'exclusion stérique). Le suivi de l'évolution de la microstructure des fibres est effectué en parallèle via des observations *in situ* en microtomographie aux rayons X, et des mesures *ex situ* de la taille des fibres par analyse MorFi [6]. Cette technique consiste à capturer des images de fibres de papier en solution, et permet une analyse d'image automatique sur plusieurs dizaine de milliers de fibres en quelques minutes.

## 3. Résultats

L'étude multi-échelle de la microstructure du papier a permis d'obtenir des informations statistiques concernant l'évolution de la morphologie des fibres en fonction du vieillissement chimique et de la sollicitation mécanique (*Figure 2*). La longueur des fibres de cellulose dans le papier ne semble pas évoluer en absence de sollicitation mécanique, mais décroît fortement sous des faibles contraintes pour des niveaux de dégradation chimique élevés, révélant ainsi la diminution du critère à rupture des fibres au cours du vieillissement. Le rayon des fibres n'évolue pas, ce qui indique la constance de la surface de contact entre les fibres. Enfin, l'étude du faciès de rupture en traction permet de conclure que les ruptures de fibres contribuent davantage à la fragilisation du papier que les liaisons interfibrilles, et ce d'autant plus que de degré de polymérisation de la cellulose décroît.



*Figure 2* : Caractérisation morphologique des papiers non vieillis: Image obtenue par analyse MorFi de fibres de papier permanent A (a), tomographie aux rayons X d'une section de papier filtre de coton C (b), microscopie du faciès de rupture en traction du papier permanent A (SEM) (c).

La caractérisation mécanique des papiers au cours du vieillissement permet de montrer que l'évolution des propriétés mécaniques dépend essentiellement du type de sollicitation et du type de papier (*Tableau 1*). En particulier, la comparaison des résultats obtenus en traction à mors disjoints et à mors jointifs permet de découpler l'effet de la résistance des fibres de celui de la résistance des liaisons interfibrilles. En effet, la résistance à la traction à mors jointifs, qui sollicite essentiellement les fibres [7], décroît plus fortement. Les fibres fragilisent donc davantage que les liaisons interfibrilles. De plus, on montre que les conditions d'exposition, et notamment la présence d'oxygène lors du

vieillessement, n'ont que peu d'influence sur les résultats mécaniques.

Propriété mécanique	Papier	Condition d'exposition	Pente (MPa / 100 unités de DP)
Contrainte à rupture en traction monotone à mors disjoints	Permanent A	Air, 50 % HR	-0,66
		Azote, 50 % HR	-0,55
	Coton C	Air, 50 % HR	-2,49
		Azote, 50 % HR	-2,23
Contrainte à rupture en traction à mors jointifs	Permanent A	Air, 50 % HR	-0,70
		Azote, 50 % HR	-0,68
	Coton C	Air, 50 % HR	-22,4
		Azote, 50 % HR	-22,5

*Tableau 1* : Evolution des propriétés mécaniques en fonction du vieillissement chimique suivant le type de sollicitation, la nature du papier et les conditions d'exposition, exprimé comme la diminution de la propriété pour une diminution du DP de la cellulose de 100 unités.

#### 4. Conclusions

En conclusion, ces résultats indiquent que la fragilisation du papier est uniquement pilotée par la diminution de degré de polymérisation de la cellulose, et non par son oxydation. Ces scissions de chaînes conduisent à une fragilisation des fibres du papier sans modifier significativement les liaisons interfibres, qui continuent à assurer une tenue mécanique du papier jusqu'à des niveaux de dégradation importants (jusqu'à environ 60% de réduction du DP pour les papiers étudiés). La fragilisation de la fibre se traduit par une rupture prématurée, qui a essentiellement lieu au niveau des concentrations de contrainte, soit au niveau des défauts des fibres.

#### Références

- [1] C. Vibert, B. Fayolle, D. Ricard, et A.-L. Dupont, « Decoupling hydrolysis and oxidation of cellulose in permanent paper aged under atmospheric conditions », *Carbohydr. Polym.*, p. 120727, 2023, doi: 10.1016/j.carbpol.2023.120727.
- [2] U. Hirm et R. Schennach, « Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper », *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 10503, 2015, doi: 10.1038/srep10503.
- [3] S. Deogekar et R. C. Picu, « Strength of stochastic fibrous materials under multiaxial loading », *Soft Matter*, vol. 17, n° 3, p. 704-714, 2021, doi: 10.1039/D0SM01713B.
- [4] W. J. Batchelor, J. He, et W. W. Sampson, « Inter-fibre contacts in random fibrous materials: experimental verification of theoretical dependence on porosity and fibre width », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 24, p. 8377-8381, 2006, doi: 10.1007/PL00021935.
- [5] P. N. Ciesielski *et al.*, « Nanomechanics of cellulose deformation reveal molecular defects that facilitate natural deconstruction », *PNAS*, vol. 116, n° 20, p. 9825-9830, 2019, doi: doi.org/10.1073/pnas.1900161116.
- [6] I. Ali, « Study of the mechanical behavior of recycled fibers. Applications to papers and paperboards. », Université de Grenoble, France, 2012. doi: 10.31237/osf.io/46w8m.
- [7] D. H. Page, « A theory for the tensile strenght of paper », *Tappi J.*, vol. 52, n° 4, p. 674-681, 1969.