



Renforcement et désacidification de papiers patrimoniaux par des réseaux de copolymères de polyaminoalkylalcoxysilanes. Mécanismes, stabilité et optimisation

Nathan Ferrandin-Schoffel

► To cite this version:

Nathan Ferrandin-Schoffel. Renforcement et désacidification de papiers patrimoniaux par des réseaux de copolymères de polyaminoalkylalcoxysilanes. Mécanismes, stabilité et optimisation. Matériaux. CY Cergy Paris Université, 2021. Français. NNT: . tel-03221504v2

HAL Id: tel-03221504

<https://hal.science/tel-03221504v2>

Submitted on 4 Sep 2021

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.



THÈSE

pour l'obtention du titre de

Docteur de **CY Cergy Paris Université**

Spécialité : Chimie des polymères – Science des matériaux

Ecole doctorale : Science et Ingénierie, CY Cergy Paris Université

Renforcement et désacidification de papiers patrimoniaux par des réseaux de copolymères de polyaminoalkylalcoxysilanes. Mécanismes, stabilité et optimisation

présentée et soutenue par

Nathan FERRANDIN-SCHOFFEL

le 17 mars 2021 devant le jury composé de :

Nathalie Steunou	Professeure, Institut Lavoisier de Versailles	Rapporteure
Gérard Mortha	Professeur, Grenoble INP - Pagora	Rapporteur
Bruno Fayolle	Professeur, laboratoire PIMM, Arts et Métiers	Examineur
Ann Bourgès	Ingénieure de recherche, C2RMF	Examinatrice
Hervé Cheradame	Professeur émérite, Université d'Évry-Val-d'Essonne	Invité
Anne-Laurence Dupont	Directrice de recherche, CRC, MNHN	Directrice
Odile Fichet	Professeure, LPPI, CY Cergy Paris Université	Directrice

Remerciements

Je tiens à remercier de nombreuses personnes qui, chacune à leur manière, ont joué un rôle dans cette thèse.

Tout d'abord, je remercie très chaleureusement mes deux directrices, Dr Anne-Laurence Dupont et Pr Odile Fichet. Je suis ravi d'avoir travaillé à leurs côtés. Par leurs grandes qualités professionnelles et humaines, j'ai bénéficié d'un cadre que je peux qualifier d'idéal. Je leur dois une grande partie des connaissances et des méthodes scientifiques que j'ai acquises au cours de cette thèse. Du fait de leur disponibilité, de leur bienveillance et de leur complémentarité, je mesure toute la chance que j'ai eue.

Je tiens également à remercier Dr Isabelle Fabre-Francke qui a joué un rôle déterminant dans l'encadrement de mon travail au début de ma thèse. Elle m'a fourni de précieux conseils qui m'ont parfaitement aiguillé dans ma recherche, avec la gentillesse qui la caractérise.

Je remercie Pr Nathalie Steunou et Pr Gérard Mortha de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ces travaux. Je remercie également Pr Bruno Fayolle, Dr Ann Bourgès et Pr Hervé Cheradame d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et de participer à mon jury de thèse.

Je remercie la Fondation des Sciences du Patrimoine qui a financé ce projet, et qui m'a accordé une bourse de fin de thèse me permettant de l'achever dans les meilleures conditions. Je remercie en particulier Monsieur Emmanuel Poirault et Madame Anne-Julie Etter pour leur grande disponibilité.

Je remercie Pr Bertrand Lavédrine et Pr Véronique Rouchon (successivement directeurs du Centre de Recherche sur la Conservation), et Pr Frédéric Vidal (ancien directeur du Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces) de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs.

Je remercie très chaleureusement Charlotte Martineau-Corcos et Mohamed Haouas de l'Institut Lavoisier de Versailles d'avoir très gentiment réalisé des expériences en RMN des liquides et des solides, en me consacrant parfois des journées entières. C'est à eux que je dois la beauté (j'ose le mot !) d'une grande partie des spectres présentés dans ce manuscrit.

Je remercie les membres de la BnF impliqués dans ce projet, à savoir Eleonora Pellizzi, Stéphane Bouvet, Olivier Jacquot et Philippe Vallas. Je les remercie également pour les

échanges intéressants que nous avons pu avoir, ainsi que pour leur accueil dans leurs structures. Je n'oublie pas Anthony Esteves, qui a réalisé son stage de master 2 à la BnF et avec qui j'ai pris plaisir à discuter de nos travaux respectifs (et de *Peaky Blinders*).

Je tiens absolument à remercier deux Camille différentes, qui ont chacune été très importantes pour la réalisation de mes travaux. Tout d'abord, Camille Piovesan, sans qui je n'aurais jamais écrit la même thèse étant donné l'apport fondamental de ses recherches sur les AAAS. J'ai vraiment apprécié sa bienveillance (dès notre première rencontre), son soutien dans les moments importants et toutes les discussions (professionnelles ou pas) que j'ai eues avec elle dans le bureau qu'on a partagé pendant une bonne partie de mon doctorat. Par ailleurs, je remercie Camille Barbier que j'ai pris beaucoup de plaisir à côtoyer et à co-encadrer dans le cadre de son projet de fin d'étude. Elle a apporté des résultats extrêmement intéressants, typiquement pour l'étude de la pré-désacidification.

Des remerciements tout particulier s'imposent à l'adresse de ce que j'aime appeler la « dream team papier ». Au sein de cette équipe de choc, je remercie Sabrina pour son aide, sa profonde gentillesse et sa bonne humeur intarissable (et pour les gâteaux provinois de Florian), mais aussi Alice (et ses gâteaux aussi...), Nesibe, Julien et Caroline.

Je remercie Dr Sigrid Mirabaud pour sa confiance et les opportunités uniques qu'elle m'a offertes, non seulement en me co-encadrant dans le cadre de mon stage de master 2, mais aussi en me proposant de réaliser des enseignements à l'Inp. J'ai conscience qu'elle a été déterminante pour mon insertion dans le (petit) monde des sciences du patrimoine. Je tiens également à remercier Pr Phil S. Baran, ainsi que Richard et Susan Ulevitch qui m'ont donné l'opportunité de réaliser un stage de master 1 incroyable à San Diego. Les connaissances et les techniques expérimentales que j'ai acquises sur place en synthèse organique m'ont été précieuses pour la réalisation de ces travaux de thèse.

Je remercie l'ensemble des membres des équipes du CRC et du LPPI que j'ai pris un plaisir sincère à côtoyer. Merci à Oulfa, Sophie, Marie, Aurélia, Laurie, Fabien, Christine, Anne, Aurélie, Tanguy, Kilian, Sandra, Laurianne, Malala, Léon, Michel, Céline, Mylène, Maria, Sabine, Sylvie, Marie-Angélique, Françoise, Chantal, Bin, Théo, Victor, Giselle, Morgane, Nikita, Lauren, Océane et Kévin du CRC ; Anne-Sophie, Frédéric, Quentin DM, Quentin M, Adeline, Thomas, Diego, Kätlin, Fabrice, Sophie, Pierre-Henri, Nelly, Séverine, Linda, Gilberte, Alaé, Thanh-Tuan, Philippe, Sébastien, Xavier, Cédric V, Cédric P, Clément, Thybault, Soria, Soline, Vincent, Emilande, Charyle et Alexandre du LPPI. Je remercie

également Grégoire, Lola et Séverin du MNHN pour nos discussions intéressantes et nos retrouvailles régulières sympathiques à la cantine du campus (du moins, avant l'apparition du coronavirus).

Non, je ne les ai pas oubliés. A savoir les doctorants du CRC et de la FSP qui m'ont soutenu (et que je soutiens !), et avec qui j'ai partagé de très bons moments. Merci à Anne-Cécile, Lucie, Clara, Baptiste, Caroline (qui a donc le privilège d'être deux fois dans cette liste, « dream team papier » oblige), Violaine, Pierre, Clément, Juliette et Silvia. Je leur souhaite le meilleur pour la suite.

J'adresse un clin d'œil à l'ensemble des étudiants à qui j'ai eu le plaisir de donner des cours, que ce soit à l'Inp ou à Cergy. Ils ont rendu ma vie de doctorant à la fois plus riche et plus épanouie. J'en profite aussi pour remercier les quelques anciens élèves de l'Inp avec qui j'ai eu l'opportunité de converser (entre autres) de mon sujet : je pense par exemple à Lucie, Solène, Ludivine, Ombeline, Alexandre, Bathilde, ou encore Loren. Enfin, je remercie Axelle et Etienne de Grenoble – INP Pagora, avec qui j'ai eu des discussions très intéressantes sur le papier et/ou les AAAS.

Pour terminer, je remercie mes proches : merci à mes parents, Sarah, Hugo, Adam, Jules, Nicolas, Kaoruko, Tsukiko, Maiko, Christophe, Axelle, Philippine, Cassandre, Côme, Victoria, Martine, Jeannine, Harry, Lydiane, Elisabeth, et Anna, entre autres. Je tiens à remercier tout particulièrement mes grands-parents : mon grand-père pour la passion contagieuse avec laquelle il parle des objets d'arts, ainsi que pour nos discussions philosophiques hebdomadaires ; et ma grand-mère pour sa présence et son soutien précieux dans les moments les plus importants.

Table des matières

<u>Abréviations</u>	11
<u>Normes</u>	15
<u>Introduction générale</u>	17
<u>Chapitre I : Étude bibliographique</u>	22
1. Des fibres végétales au papier	25
1.1. Composition des fibres végétales.....	26
1.2. La mise en pâte.....	33
1.3. La fabrication de la feuille.....	40
2. Les réactions de dégradation du papier	46
2.1. L'hydrolyse acide.....	47
2.2. Les réactions d'oxydation.....	48
2.3. Réactions avec les bases.....	50
2.4. Autres facteurs de dégradation.....	52
3. Les propriétés mécaniques du papier	53
3.1. Les mesures mécaniques.....	53
3.2. Facteurs impactant les propriétés mécaniques du papier.....	56
4. Les traitements de désacidification et de renforcement	59
4.1. Agents de désacidification.....	61
4.2. Agents de renforcement.....	63
4.3. Principaux traitements de masse.....	68
5. Les aminoalkylalcoxysilanes (AAAS)	70
5.1. Généralités sur les AAAS.....	70
5.2. Application des AAAS au papier.....	73
6. Conclusion	82
<u>Chapitre II : Étude temporelle de papiers lignocellulosiques traités avec des aminoalkylalcoxysilanes</u>	85
1. Inventaire des papiers traités à disposition	88
1.1. Papiers modèles et papier journal J4.....	88
1.2. Papiers de livres.....	92

2. Traitement des papiers modèles et de J4.....	94
3. Étude temporelle des papiers traités.....	97
3.1. Évolution du pH.....	98
3.2. Évolution de la chromaticité et de l'opacité.....	104
3.3. Progression de la polycondensation.....	110
3.4. Évolution des propriétés mécaniques.....	116
4. Conclusion.....	128

Chapitre III : Étude des réactions et des interactions entre les aminoalkylcoxysilanes et les constituants du papier

1. Étude de papiers traités.....	133
1.1. Caractérisation physico-chimique des papiers journaux J1, J2 et J3	134
1.2. Caractérisation physico-chimique des papiers journaux traités.....	136
1.3. Étude de papiers traités avec AM à fort uptake.....	143
2. Étude de mélanges AM/molécule modèle.....	152
2.1. Modèles des polysaccharides.....	152
2.2. Modèles de la lignine.....	157
2.3. Bilan de l'étude des modèles.....	171
3. Conclusion.....	173

Chapitre IV : Éléments d'optimisation des traitements à base d'aminoalkylalcoxysilanes

1. Moyens afférant au substrat lignocellulosique.....	179
1.1. Pré-traitement de réduction avec le borohydrure de sodium.....	180
1.2. Pré-traitement de désacidification avec l'hydroxyde de calcium.....	199
1.3. Comparaison des deux pré-traitements réalisés	206
2. Moyens afférant à l'agent de renforcement. Optimisation de la polycondensation des aminoalkylalcoxysilanes.....	207
2.1. Choix des moyens d'accélérer la polycondensation des AAAS.....	208
2.2. Suivi cinétique par IRTF de solutions d'AM en présence de catalyseurs et/ou chauffées.....	210
2.3. Chauffage de papiers traités.....	219
2.4. Bilan sur l'utilité de l'étape thermique post-traitement.....	223
3. Conclusion.....	224

<u>Conclusion générale et perspectives</u>	227
<u>Références bibliographiques</u>	233
<u>Matériels et méthodes</u>	252
1. Matériel	255
1.1. Papiers.....	255
1.2. Produits chimiques.....	256
2. Vieillissement artificiel	258
3. Traitement chimique du papier	259
3.1. Réduction	259
3.2. Désacidification	260
3.3. Application des aminoalkylalcoxysilanes	261
4. Caractérisations physico-chimiques	263
4.1. Teneur en eau à l'équilibre.....	263
4.2. Taux de cendres.....	263
4.3. Détermination de la présence de colophane.....	264
4.4. Angle de contact.....	264
4.5. pH.....	265
4.6. Indice de cuivre.....	265
4.7. Mesures de résistance mécanique.....	267
4.8. Identification des fibres et des pâtes.....	269
4.9. Spectroscopie.....	269
<u>Table des illustrations</u>	275
1. Liste des Figures	275
2. Liste des Tableaux	285
<u>Annexes</u>	287

Abréviations

AAAS	Aminoalkylalcoxysilane
Al(acac)₃	Acétylacétonate d'aluminium
AM	3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane (parfois appelé aussi AMDES)
AP	3-aminopropyltriéthoxysilane (parfois appelé aussi APTES)
AR	Réserve alcaline (<i>Alkaline Reserve</i>)
ATR	Spectroscopie infrarouge en mode réflectance totale atténuée (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BL	Longueur de rupture (<i>Breaking Length</i>)
BKP	Pâte kraft blanchie (<i>Bleached Kraft Pulp</i>)
BSP	Pâte bisulfite blanchie (<i>Bleached Sulfite Pulp</i>)
CD	Sens travers (<i>Cross Direction</i>)
co-AAAS	Copolymère d'AAAS
COV	Composé Organique Volatil
CP	Polarisation croisée (<i>Cross Polarization</i>)
CTMP	Pâte chimico-thermomécanique (<i>Chemi Thermo Mechanical Pulp</i>)
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DEZ	Diéthyl de zinc
DIA	N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyl-diméthoxysilane (parfois appelé aussi AEAPMDMS ou DIAMINO)
DM	Diméthyl-diéthoxysilane (parfois appelé aussi DMDES)
DMSO	Diméthylsulfoxyde

DP	Degré de polymérisation
$\overline{DP_n}$	Degré de polymérisation moyen en nombre
$\overline{DP_v}$	Degré de polymérisation moyen viscosimétrique
EB	Déformation à la rupture (<i>Elongation at Break</i>)
ECF	Séquence de blanchiment sans dichlore gazeux (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (<i>Energy-Dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EMC	Teneur en eau à l'équilibre (<i>Equilibrium Moisture Content</i>)
ETA	Époxypropyltriméthylammonium
FAS	Acide sulfinique de formamidine (<i>Formamidine Sulfonic Acid</i>)
FE	Résistance au double pli (<i>Folding Endurance</i>)
GWP	Pâte mécanique (<i>GroundWood Pulp</i>)
HDI	Hexaméthylène diisocyanate
HMDSO	Hexaméthylidisiloxane (parfois appelé aussi HMDS)
HR	Humidité relative
HTPDMS	<i>Hydroxyl-Terminated PolyDiMethylSiloxane</i>
IRTF	Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
KH560	3-glycidoxypropylméthoxysilane
MAS	Rotation à l'angle magique (<i>Magic Angle Spinning</i>)
MBA	<i>N,N</i> -méthylènebisacrylamide
MC	Teneur en eau (<i>Moisture Content</i>)
MCell	Méthylcellulose

MD	Sens marche ou machine (<i>Machine Direction</i>)
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MEMC	Carbonate méthylique d'éthoxymagnésium (<i>Methyl Ethoxide Magnesium Carbonate</i>)
MGPO	Méthyl- β -D-glucopyranoside
MG3	Butoxytriglycolate de magnésium
ML	Lamelle moyenne (<i>Middle Lamella</i>)
MMA-BA-ST	Poly(méthylméthacrylate-co-butylacrylate-co-styrène)
MMMC	Carbonate méthylique de méthoxymagnésium (<i>Methyl Methoxide Magnesium Carbonate</i>)
N(Cu)	Indice de cuivre
N(Fe)	Nombre de double plis
OCR	Reconnaissance optique de caractères (<i>Optical Character Recognition</i>)
OTMS	Octadécyltriméthoxysilane
PAA	Polyamidoamine
PEI	Polyéthylèneimine
polyAM	Polymère d'AM
polyAP	Polymère d'AP
polyDIA	Polymère de DIA
PVA	Alcool polyvinylique (<i>PolyVinyl Alcohol</i>)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
TBAB	Complexe borane- <i>tert</i> -butylamine (<i>Tert-ButylAmine Borane</i>)
TCF	Séquence de blanchiment sans composé chloré (<i>Totally Chlorine Free</i>)

TEA	Énergie absorbée à la rupture (<i>Tensile Energy Absorption</i>)
TEOS	Tétraéthoxysilane
TMP	Pâte thermomécanique (<i>Thermo Mechanical Pulp</i>)
TMS	Triméthylsilyl
TMSC	Triméthylsilylcellulose
TS	Contrainte maximale, ou résistance à la traction (<i>Tensile Strength</i>)
UP	Prise en masse (<i>Uptake</i>)
UV	Ultraviolet
USP	Pâte bisulfite écrue (<i>Unbleached Sulfite Pulp</i>)
Y	Module de Young
ZS	Résistance à la traction à mors jointifs ou à portée nulle (<i>Zero Span</i>)

Normes

ISO 187:1990	Papier, carton et pâtes - Atmosphère normale de conditionnement et d'essai et méthode de surveillance de l'atmosphère et de conditionnement des échantillons
ISO 2471:2008	Papier et carton - Détermination de l'opacité sur fond papier - Méthode de réflexion en lumière diffuse
ISO 5631-2:2015	Papier et carton - Détermination de la couleur par réflectance diffuse - Partie 2 : Conditions de lumière du jour extérieure (D65/10 degrés)
ISO 9184:1990	Papier, carton et pâtes - Détermination de la composition fibreuse
ISO 9706	Information et documentation - Papier pour documents - Prescriptions pour la permanence
TAPPI T 211 om-02	Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C
TAPPI T 402 sp-03	Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products
TAPPI T 430 cm-99	Copper number of pulp, paper and paperboard
TAPPI T 494 om-01	Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus)
TAPPI T 509 om-14	Hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (cold extraction method)
TAPPI T 511 om-02	Folding endurance of paper (MIT tester)
TAPPI T 544 sp-03	Effect of moist heat on properties of paper and board
TAPPI T 550 om-08	Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis

Introduction générale

Etymologiquement, le mot « papier » provient du grec *pâpyros*, et du latin *papyrus*, nom de la célèbre plante d’Egypte (*Cyperus papyrus*) dont nos ancêtres se servaient pour écrire. Selon l’Encyclopédie de Diderot et d’Alembert, le papier est « *le simple produit d'une substance végétale, inutile d'ailleurs, pourrie par l'art, broyée, réduite en pâte dans de l'eau, ensuite moulée en feuilles carrées de différentes grandeurs, minces, flexibles, collées, séchées, mises à la presse, et servant dans cet état à écrire ses pensées, et à les faire passer à la postérité* » (Diderot 1765). Aujourd’hui, le papier peut être défini comme une matière cellulosique faite à partir d’une pâte de fibres végétales, étalée en couche mince et séchée, et débitée par feuilles pour écrire, imprimer, réaliser des œuvres d’art, ou encore envelopper. En ce sens, le papier se distingue du papyrus, qui n’est pas le fruit du travail d’une pâte, mais de la superposition de fines lamelles découpées dans la tige de la plante, superposées en couches entrecroisées puis compressées. Il se distingue aussi du parchemin, peau animale apprêtée pour l’écriture.

La composition du papier a sensiblement changé au fil du temps. En Europe, il était autrefois fabriqué de façon artisanale à partir de chiffons, de lin ou de chanvre, notamment. A partir de la seconde moitié du XIX^e s., concomitamment aux révolutions industrielles, les procédés de fabrication se sont mécanisés et le papier a été produit en grandes quantités à partir de pâtes de bois. Les additifs papetiers, utilisés pour améliorer ses propriétés physiques et optiques, ont également varié. Or, certains composants des pâtes de bois et des additifs, plus que d’autres constituants, sont sources d’acidité, favorisant et accélérant les réactions de dégradation du papier au cours du temps, et à terme sa fragilisation. La présence de lignine, biopolymère abondant dans le bois, et d’alun-colophane, mélange utilisé sous forme de colle pour diminuer la perméabilité du papier, sont les principales causes de sa lente décomposition. Du fait de la présence de ces composés, un grand nombre de papiers produits entre le milieu du XIX^e s. et la seconde moitié du XX^e s. sont devenus très fragiles, ce qui incite les archives et les bibliothèques à en retirer l’accès au public. Ainsi, environ 25 % des documents sur papier conservés à la Bibliothèque du Congrès des Etats-Unis seraient actuellement rendus inaccessibles (Baty et al. 2010). Deux stratégies de préservation très différentes sont le plus souvent appliquées, à savoir la désacidification et la numérisation. Si cette dernière permet la préservation de l’information par la dématérialisation du support, elle ne saurait constituer une solution pour la conservation matérielle des œuvres et documents sur papier.

Les traitements de désacidification permettent de prévenir et limiter l'acidification du papier, en neutralisant les acides et en y introduisant une réserve alcaline, tampon qui permet de retarder la formation d'acides sur le long terme. Ainsi, plusieurs traitements de masse ont été développés au cours des dernières décennies afin de ralentir le processus de dégradation des vastes collections de documents sur papier des archives et des bibliothèques. Cependant, il n'existe actuellement pas de traitement chimique de masse qui désacidifie et, simultanément, renforce le papier. Cette double fonction apparaît pourtant indispensable pour remédier à une dégradation avancée.

Dans cette optique, des traitements à base d'aminoalkylalcoxysilanes (**AAAS**) ont été développés en France. Ces travaux, menés depuis 2003 à l'initiative du professeur Hervé Cheradame, sont le fruit d'un partenariat scientifique entre le Centre de Recherche sur la Conservation (CRC), le Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI) de CY Cergy Paris Université et le Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE) de l'université d'Évry-Val-d'Essonne, et d'un partenariat applicatif avec la Bibliothèque nationale de France (BnF) et les Archives de France (SIAF). Les AAAS portent une ou plusieurs fonctions amines qui neutralisent les acides et, introduites en excès, constituent une réserve alcaline. En outre, ces molécules forment des polymères au sein du réseau fibreux du papier, supposés apporter une résistance mécanique au substrat.

S'inscrivant dans cette recherche, Camille Piovesan a étudié au cours de son doctorat (2012 – 2016) des traitements basés sur des mélanges d'AAAS (Piovesan 2016). L'intérêt de tels mélanges est d'adapter la flexibilité des réseaux de copolymères (**co-AAAS**) au sein du papier, afin d'améliorer leur résistance, à la fois au pliage et à la traction. En plus d'appliquer les divers traitements par immersion, c'est-à-dire en plaçant les papiers dans un bain dilué d'AAAS, une méthode d'application par spray a été proposée, en pulvérisant les mélanges directement sur les feuilles, sans dilution. L'application des co-AAAS sur différents papiers a montré que si les traitements sont systématiquement efficaces pour les désacidifier, le renforcement mécanique obtenu est variable. Ainsi, la lignine et le collage alun-colophane ont été identifiés comme les deux principaux paramètres limitant l'efficacité de ces traitements. Suite à ce développement méthodologique du traitement co-AAAS et l'observation phénoménologique de son efficacité et de ses défauts d'efficacité, les mécanismes mis en jeu entre ces polymères et le papier demeuraient à approfondir.

L'objectif de la présente thèse est, en premier lieu, de mieux comprendre la nature des interactions et des réactions ayant lieu entre les AAAS et certains composants du papier, afin d'identifier les causes entravant son renforcement. Une fois ces mécanismes identifiés, il sera possible de proposer une optimisation du traitement co-AAAS, et de le tester sur les papiers les plus dégradés, comme le sont souvent les papiers de presse anciens. Par ailleurs, le transfert de technologie et l'application des AAAS ne pourront être envisagés qu'une fois l'efficacité et l'innocuité à long terme des AAAS confirmées. Il faut donc étudier l'évolution au fil des années du papier traité.

Ce manuscrit est divisé en quatre parties :

Le chapitre I est une étude bibliographique, s'attardant sur la composition du papier, sur les mécanismes de sa dégradation, et sur ses propriétés mécaniques. Les traitements de désacidification et de renforcement du papier seront ensuite présentés, avec un focus particulier sur les traitements AAAS et co-AAAS.

Le chapitre II est consacré à la stabilité dans le temps des papiers traités avec des AAAS et à l'identification des facteurs limitant l'efficacité du traitement. Cette étude a été réalisée sur des feuilles de papiers journaux et des pages de livres datant pour la plupart de la première moitié du XX^e s., et sur plusieurs papiers « modèles » de laboratoire dont tous les constituants sont connus. Ces derniers se différencient par la présence ou non de lignine et/ou d'alun-colophane, ce qui permettra de discriminer le rôle de chacun de ces composants vis-à-vis de l'efficacité du renforcement.

Le chapitre III s'attarde sur l'identification des réactions chimiques susceptibles d'intervenir entre les principaux composants du papier – en particulier la lignine – et les AAAS. Ainsi, après une caractérisation des AAAS dans le papier par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), leur réactivité en solution en mélange binaire avec des molécules modèles portant les principales fonctions de la cellulose et de la lignine sera étudiée. Les réactions identifiées seront discutées dans l'optique d'expliquer les différences d'efficacité du traitement co-AAAS des papiers.

Le chapitre IV est consacré à l'optimisation du traitement co-AAAS à la lumière des principales conclusions des chapitres II et III. L'application d'un pré-traitement de réduction et de désacidification du papier, ainsi que l'emploi de catalyseurs et de chauffage pour accélérer la copolymérisation des AAAS *in situ* seront étudiées, ce afin d'améliorer l'efficacité du renforcement du papier.

Chapitre I

Étude bibliographique

Sommaire du chapitre

1. Des fibres végétales au papier.....	25
1.1. <u>Composition des fibres végétales</u>	26
1.1.1. <i>La cellulose</i>	27
1.1.2. <i>Les hémicelluloses</i>	29
1.1.3. <i>La lignine</i>	30
1.1.4. <i>Autres composants</i>	33
1.2. <u>La mise en pâte</u>	33
1.2.1. <i>Les pâtes de chiffon</i>	34
1.2.2. <i>Les pâtes mécaniques</i>	36
1.2.3. <i>Les pâtes chimiques</i>	36
1.2.3.1. <i>Le procédé au bisulfite</i>	37
1.2.3.2. <i>Le procédé au sulfate (ou procédé kraft)</i>	38
1.2.4. <i>Le blanchiment</i>	39
1.3. <u>La fabrication de la feuille</u>	40
1.3.1. <i>Principe</i>	40
1.3.2. <i>Les additifs</i>	42
1.3.2.1. <i>Les charges</i>	43
1.3.2.2. <i>Les produits de collage</i>	43
1.3.2.2.1. <i>L'encollage des papiers artisanaux</i>	43
1.3.2.2.2. <i>La colophane</i>	44
1.3.2.2.3. <i>Les résines synthétiques</i>	46
2. Les réactions de dégradation du papier.....	46
2.1. <u>L'hydrolyse acide</u>	47
2.2. <u>Les réactions d'oxydation</u>	48
2.3. <u>Réactions avec les bases</u>	50
2.4. <u>Autres facteurs de dégradation</u>	52

3. Les propriétés mécaniques du papier.....	53
3.1. <u>Les mesures mécaniques</u>	53
3.1.1. Résistance à la traction co-axiale.....	53
3.1.2. Résistance à la traction à mors jointifs (ZS) ou à portée nulle.....	55
3.1.3. Résistance au pliage (FE).....	55
3.2. <u>Facteurs impactant les propriétés mécaniques du papier</u>	56
3.2.1. Les constituants du papier.....	56
3.2.2. La teneur en eau (MC).....	57
3.2.3. L'état de dégradation du papier.....	57
4. Les traitements de désacidification et de renforcement.....	59
4.1. <u>Agents de désacidification</u>	61
4.1.1. Agents de désacidification en phase aqueuse.....	61
4.1.2. Agents de désacidification en phase organique.....	63
4.1.3. Le diéthyl de zinc.....	63
4.2. <u>Agents de renforcement</u>	63
4.2.1. Le parylène.....	64
4.2.2. Les dérivés cellulosiques.....	64
4.2.3. Les polymères acryliques.....	65
4.2.4. Le chitosan et l'alcool polyvinylique.....	66
4.2.5. Les polyamidoamines.....	66
4.2.6. Autres recherches récentes.....	67
4.3. <u>Principaux traitements de masse</u>	68
5. Les aminoalkylalcoxysilanes (AAAS).....	70
5.1. <u>Généralités sur les AAAS</u>	70
5.2. <u>Application des AAAS au papier</u>	73
5.2.1. Modes d'application.....	74
5.2.2. Prise en masse (uptake) des papiers après traitement.....	75
5.2.3. Étude de la polymérisation in situ.....	77
5.2.4. Caractéristiques physico-chimiques des papiers traités.....	78
5.2.4.1. Introduction d'une réserve alcaline.....	78
5.2.4.2. Renforcement mécanique.....	79
5.2.5. Modifications physiques macroscopiques des papiers traités.....	82
5.2.6. Propriétés fongistatiques des papiers traités.....	82
6. Conclusion.....	82

Dans ce chapitre, la composition du papier sera étudiée en détail (§1). Il sera ainsi question des composants des fibres végétales qui le constituent, des procédés de mise en pâte, et de la fabrication de la feuille. Par la suite, les principaux mécanismes de dégradation du papier seront décrits (§2), ce qui permettra de mieux comprendre leurs effets sur les propriétés mécaniques du matériau (§3). Un état de l'art des traitements de désacidification et de renforcement du papier sera ensuite réalisé, avec un résumé des principaux traitements de masse appliqués aux collections dans certaines grandes bibliothèques et archives à travers le monde (§4). Enfin, les AAAS en tant que traitements de désacidification/renforcement du papier seront présentés (§5), permettant de bien comprendre les principales problématiques de cette thèse.

1. Des fibres végétales au papier

Le papier est un matériau complexe dont la composition et les méthodes de fabrication ont sensiblement évolué au fil du temps. Son invention a longtemps été attribuée à Cai Lun, haut fonctionnaire eunuque de la Cour des Han en Chine, vers 105 après J.-C. Ce dernier a proposé à l'empereur Han Hedi d'officialiser une méthode de fabrication à partir d'écorces d'arbres, de tissus usés, de chanvre et de filets de pêches (Hunter 1978). Toutefois, au cours du XX^e s., plusieurs papiers de chanvre plus anciens d'au moins deux siècles ont été découverts, par exemple en Mongolie-Intérieure et dans la province du Gansu (Bloom 2001). Ces trouvailles archéologiques permirent de situer la date de fabrication des premiers papiers au plus tard vers le II^e s. avant J.-C. (Biasi 1999). Par la suite, en Asie, outre le bambou et le chanvre, d'autres plantes furent exploitées pour la fabrication des papiers, notamment l'écorce du *Broussonetia papyrifera*, communément appelé mûrier à papier. En fonction des ressources locales, le rotin, les pailles de riz et de blé, les fibres d'hibiscus, de jute, ou encore de lin commencèrent également à être exploités (Biasi 1999).

Le papier devint un support d'écriture majeur dans le monde arabe à partir du VIII^e s., après que les Arabes firent prisonniers des artisans papetiers à Samarcande, suite à la bataille de Talas contre les Chinois en 751 (Bloom 2001). Remplaçant progressivement le papyrus, les secrets de fabrication se propagèrent progressivement au Moyen-Orient, en Palestine, en Egypte, dans l'ensemble du Maghreb, puis en Sicile et en Espagne aux X^e et XI^e s. Les fibres de chanvre et le lin étaient alors les plus utilisées (Biasi 1999).

Les premières utilisations documentées du papier en Italie datent du XII^e s., alors importé du Moyen Orient par des marchands vénitiens et génois (Hunter 1978). Mais le papier ne fut fabriqué sur son sol que bien plus tard. Vers 1270, la ville italienne de Fabriano devint le premier centre connu de production de papier en Occident, rencontrant rapidement un succès commercial considérable. Les centres papetiers se développèrent alors progressivement vers le nord. Les premiers moulins à papier français furent bâtis au XIV^e s. Dès lors, les procédés de fabrication du papier, dont les chiffons de lin, de chanvre et plus tard de coton constituaient la matière première, ne connurent qu'une lente évolution jusqu'à la seconde moitié du XIX^e s. Par la suite, le papier commença à être produit en grande quantité à partir de bois, qui demeure aujourd'hui le matériau de base phare de la pâte à papier.

Avant de décrire les procédés de fabrication des feuilles, en passant par l'étude des divers procédés de mise en pâte et des additifs papetiers, il est nécessaire de s'attarder sur la composition des fibres végétales, qui constituent la matière première du papier.

1.1. Composition des fibres végétales

La cellulose, les hémicelluloses et la lignine sont les trois principaux biopolymères constituant les fibres végétales, représentant à eux seuls généralement plus de 80 % de ses constituants chimiques (Tableau 1.1). Leurs proportions varient sensiblement selon la source de la fibre. Ainsi, la lignine est en moyenne beaucoup plus abondante dans le bois que dans les fibres du lin, du chanvre, et elle est absente de la graine du coton.

Tableau 1.1. Composition chimique de fibres végétales (%) (Jawaid and Abdul Khalil 2011).

Fibre	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine
Coton	83	6	-
Lin	64	17	2
Chanvre	74	18	4
Bois de résineux	30 - 60	20 - 30	21 - 37
Bois de feuillus	31 - 64	25 - 40	14 - 34

La Figure 1.1 montre une représentation schématique d'une fibre de bois. Toute fibre végétale contient un canal central appelé lumen, délimitant une paroi cellulaire. Cette dernière est composée de plusieurs couches : la lamelle moyenne (ML, « Middle Lamella »), la paroi primaire (P), et la paroi secondaire (S), elle-même définie par trois sous-couches S1, S2 et S3. Les microfibrilles cellulosiques de la paroi primaire sont disposées de façon aléatoire, alors

qu'elles sont arrangées de façon plus ordonnée dans la paroi secondaire, en enroulement à des angles différents par rapport à l'axe de la fibre selon la sous-couche considérée. La sous-couche S2, la plus épaisse, présente l'angle le plus petit, et détermine les propriétés mécaniques de la fibre (Salmén 1985; Pereira et al. 2015). La lamelle moyenne, quant à elle, sépare et relie les différentes fibres végétales.

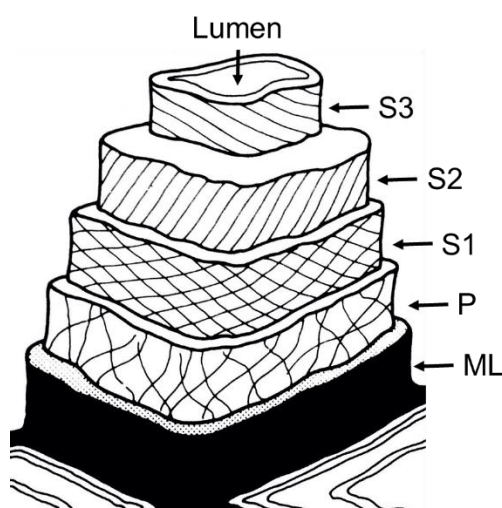


Figure 1.1. Représentation schématique de la structure d'une fibre de bois (Salmén 1985). L'orientation des microfibrilles est indiquée par les lignes noires au sein des différentes couches.

Afin de bien comprendre la constitution du papier, il est nécessaire de s'attarder sur les principales molécules composant les fibres végétales.

1.1.1. La cellulose

La cellulose (Figure 1.2a) est la principale biomolécule constituant le papier. Présente dans toutes les parois végétales, il s'agit du biopolymère le plus abondant sur Terre, représentant 35 % à 55 % de la biomasse lignocellulosique (Zhou et al. 2016). C'est un polysaccharide biosynthétisé à partir d'un seul type d'ose, le β -D-glucopyranose (Figure 1.2b). Les résidus de glucose sont reliés entre eux par des fonctions acétal, du fait de la liaison covalente entre le OH équatorial du C4 d'une unité, et le C1 d'une autre unité. On parle de liaisons glucosidiques de type β -(1 $\rightarrow$ 4). Leur configuration anomérique fait que chaque résidu consécutif est orienté à 180° par rapport à l'autre. Les unités anhydroglucose assemblées forment ainsi une longue chaîne linéaire. Dans la nature, le degré de polymérisation (DP), défini comme le nombre d'anhydroglucoses de la cellulose, se situe entre plusieurs centaines et plus de 10 000 (Zhou et

al. 2016). Le cellobiose (Figure 1.2c), disaccharide composé de deux résidus de β -D-glucopyranose, est le motif répétitif de la cellulose. Enfin, la cellulose native comporte un groupe terminal constitué d'un groupe C4-OH (groupe non réducteur), et à l'autre extrémité de la chaîne, un groupe C1-OH (groupe réducteur) qui est en équilibre avec une structure aldéhyde (en présence d'eau) (Figure 1.2a).

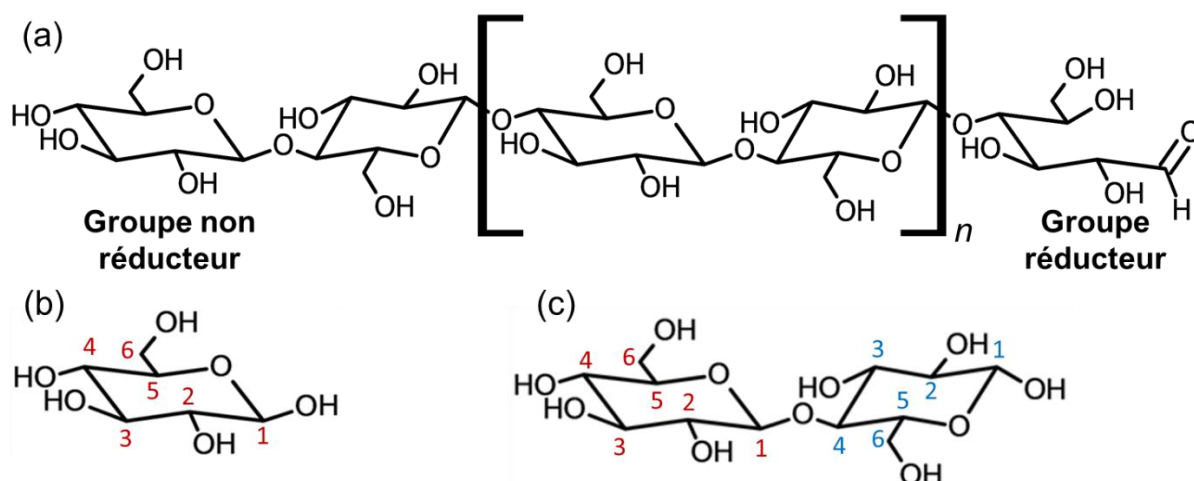


Figure 1.2. Structures (a) de la cellulose (composée ici de $2n + 3$ résidus de glucose), (b) du β -D-glucopyranose et (c) du cellobiose.

La cellulose est hydrophile, du fait de la présence de trois groupes hydroxyle par unité anhydroglucose (sur les C2, C3 et C6), lesquels peuvent établir des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires (Figure 1.3). De cette façon, les macromolécules de cellulose interagissent entre elles pour former des microfibrilles, elles-mêmes assemblées en fibres.

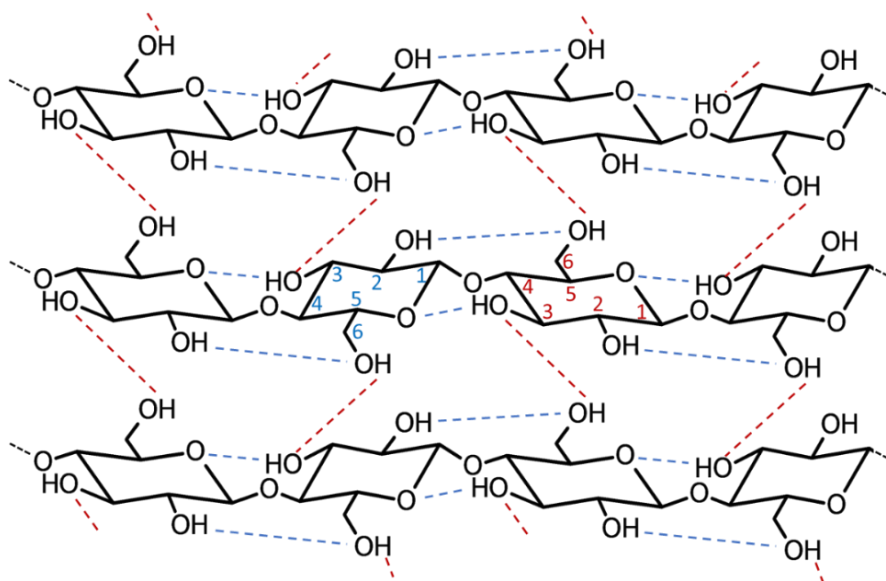


Figure 1.3. Liaisons H intramoléculaires (bleu) et intermoléculaires (rouge) de la cellulose.

Les molécules de cellulose adjacentes peuvent former des liaisons hydrogène directement entre elles, ce qui, au sein de la fibre, résulte en des zones inaccessibles pour les molécules d'eau lorsque la densité des liaisons intermoléculaires est maximale. Ces régions très organisées constituent les zones cristallines qui rendent la cellulose insoluble dans l'eau et de nombreux solvants organiques. En revanche, l'eau peut pénétrer dans les zones amorphes où les liaisons hydrogène sont moins denses, et interagir avec les groupes hydroxyle libres, ce qui explique le caractère hydrophile de la cellulose et le gonflement des fibres en présence d'eau. Ainsi, à 100 % HR, l'épaisseur des fibres peut augmenter de plus de 20 % (Banik and Bruckle 2011).

1.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses constituent entre 20 et 35 %_m de la biomasse lignocellulosique (Zhou et al. 2016), et sont la deuxième catégorie de polymères naturels la plus abondante dans les fibres, après la cellulose. Présentes dans toutes les couches constituant la fibre végétale, les hémicelluloses sont des polysaccharides entourant les microfibrilles cellulosiques et interagissant avec elles essentiellement via des liaisons hydrogène (Ishii and Shimizu 2001). Comparativement à la cellulose, leurs DP sont bien plus petits, de l'ordre de 100 à 200 (Area and Cheradame 2011; Zhou et al. 2016). Ce sont des copolymères amorphes, linéaires ou ramifiés, constitués notamment de cinq monosaccharides : le D-glucose, le D-mannose, le D-galactose et le D-xylose sous leurs formes pyranoses (hexoses), et le L-arabinose sous sa forme furanose (pentose) (Figure 1.4). Les acides uroniques (oses portant un acide carboxylique par l'oxydation du carbone C6) entrent également dans leur composition (Ebringerová et al. 2005; Zhou et al. 2016, 2017).

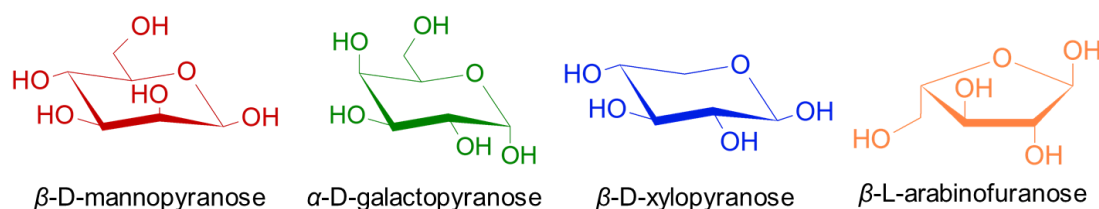


Figure 1.4. Exemples d'oses composant les hémicelluloses.

Les hémicelluloses composant les diverses fibres du monde végétal sont de natures très diverses. Les galactoglucomannanes (Figure 1.5a) sont les principales hémicelluloses constituant les bois de résineux (Chen 2014; Zhou et al. 2016; Jones et al. 2017). Il s'agit d'hétéropolysaccharides dont la chaîne principale est composée majoritairement de mannose,

mais aussi de glucose, sur laquelle sont greffées quelques unités galactose. Les arabinoglucuronoxylanes (Figure 1.5b), composés d'une chaîne linéaire de xylose sur laquelle des unités arabinose et glucose sont greffées, sont les hémicelluloses majoritaires dans les bois de feuillus (Chen 2014; Zhou et al. 2016). Les arabinoxylanes, qui diffèrent des arabinoglucuronoxylanes par l'absence d'unités glucose, sont abondants au sein des herbacées (Zhou et al. 2016). Des groupes acétyle (en violet sur la Figure 1.5) peuvent être présents sur les C2 et C3 des chaînes osidiques (Ebringerová et al. 2005; Chen 2014; Zhou et al. 2016). Selon la fibre végétale, le degré d'acétylation peut varier entre 0,1 et 0,7 (Zhou et al. 2016). La présence d'acides uroniques (en noir sur la Figure 1.5b) rend les hémicelluloses acides.

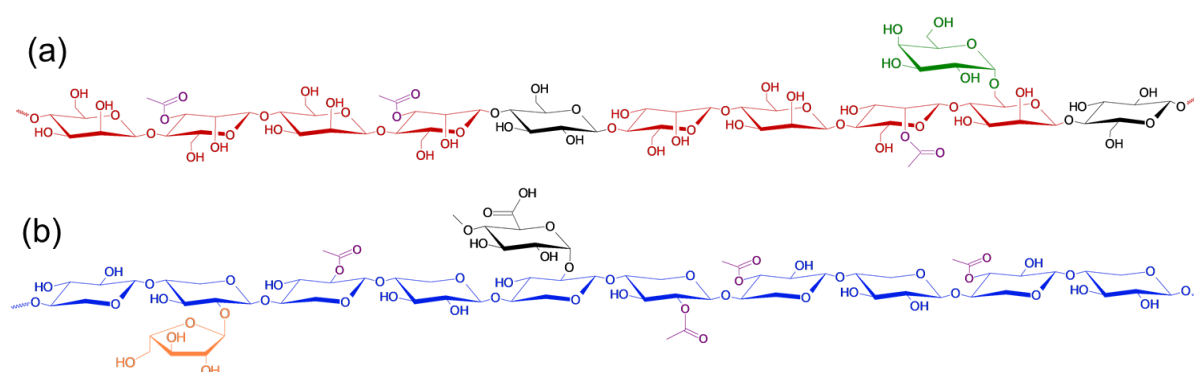


Figure 1.5. Structures (a) du galactoglucomannane et (b) de l'arabinoglucuronoxylane (d'après Zhou et al. 2017). Le code couleur des différentes unités osidiques est le même que pour la Figure 1.4.

1.1.3. La lignine

Molécule largement associée au bois, la lignine est un polyphénol de structure complexe, formant un réseau tridimensionnel avec la cellulose et les hémicelluloses au sein de la fibre végétale (Area and Cheradame 2011). Elle est associée aux polysaccharides par des liaisons glycosidiques, éther ou ester. Macromolécule amorphe et hydrophobe, la lignine confère de la rigidité et de la résistance mécanique aux parois cellulaires (Pereira et al. 2015). La lignine est particulièrement abondante dans les lamelles moyennes : elle constitue environ 50 %_m de la masse totale du bois, contre environ 20 %_m de leur paroi secondaire (Adler 1977; Chen 2014).

La lignine est biosynthétisée à partir de trois monolignols : l'alcool paracoumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure 1.6), qui correspondent aux unités *p*-hydroxyphénylpropane (H), guaiacylpropane (G) et syringylpropane (S) constituant le biopolymère. La différence entre les trois précurseurs est le nombre de groupes méthoxy sur le

noyau aromatique (0, 1 et 2, respectivement). La proportion des trois précurseurs varie selon l'origine de la fibre (Tableau 1.2). Par exemple, la lignine du bois de résineux est constituée à 95 % d'unités G, tandis que celle du bois de feuillus contient des quantités équivalentes d'unités S et G (Pandey 1999; Dorrestijn et al. 2000; Sakakibara and Sano 2001; Brunow and Lundquist 2010). De ce fait, la lignine de bois de feuillus contient davantage de groupes méthoxy que celle de bois de résineux.

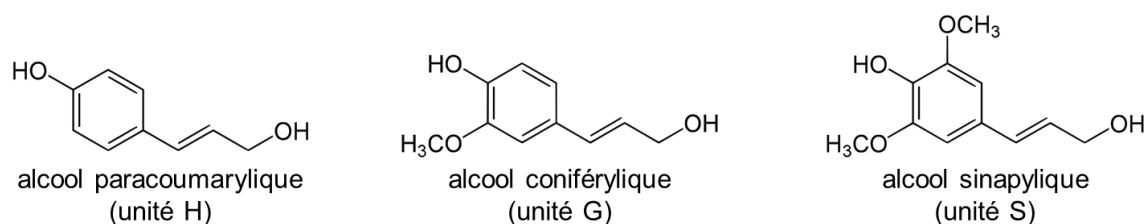


Figure 1.6. Structures des trois principaux monolignols.

Tableau 1.2. Composition approximative de différentes classes de la lignine (Brunow and Lundquist 2010).

Fibre	(H)	(G)	(S)
Résineux	4 %	95 %	1 %
Feuillus	≈ 2 %	≈ 50 %	≈ 50 %
Pailles	5 %	70 %	25 %

Les différentes unités phénylpropane sont liées entre elles par des liaisons C-C ou des fonctions éther (Figure 1.7), mais la liaison β -O-4 est toujours la plus répandue (Dorrestijn et al. 2000; Sakakibara and Sano 2001). Outre les fonctions éther et méthoxy, la lignine contient, dans l'ordre décroissant d'abondance, des alcools aliphatiques, des phénols, des carbonyles et des carboxyles (Adler 1977; Sakakibara and Sano 2001; Brunow and Lundquist 2010).

Une structure possible (car difficile à analyser à l'état natif) d'une lignine de résineux est fournie sur la Figure 1.8.

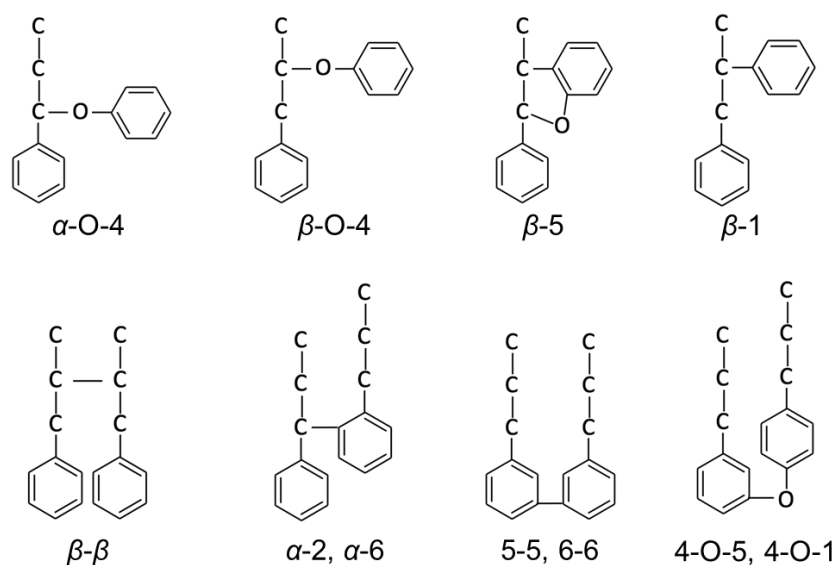


Figure 1.7. Principales liaisons entre les unités constitutives de la lignine (Sakakibara and Sano 2001).

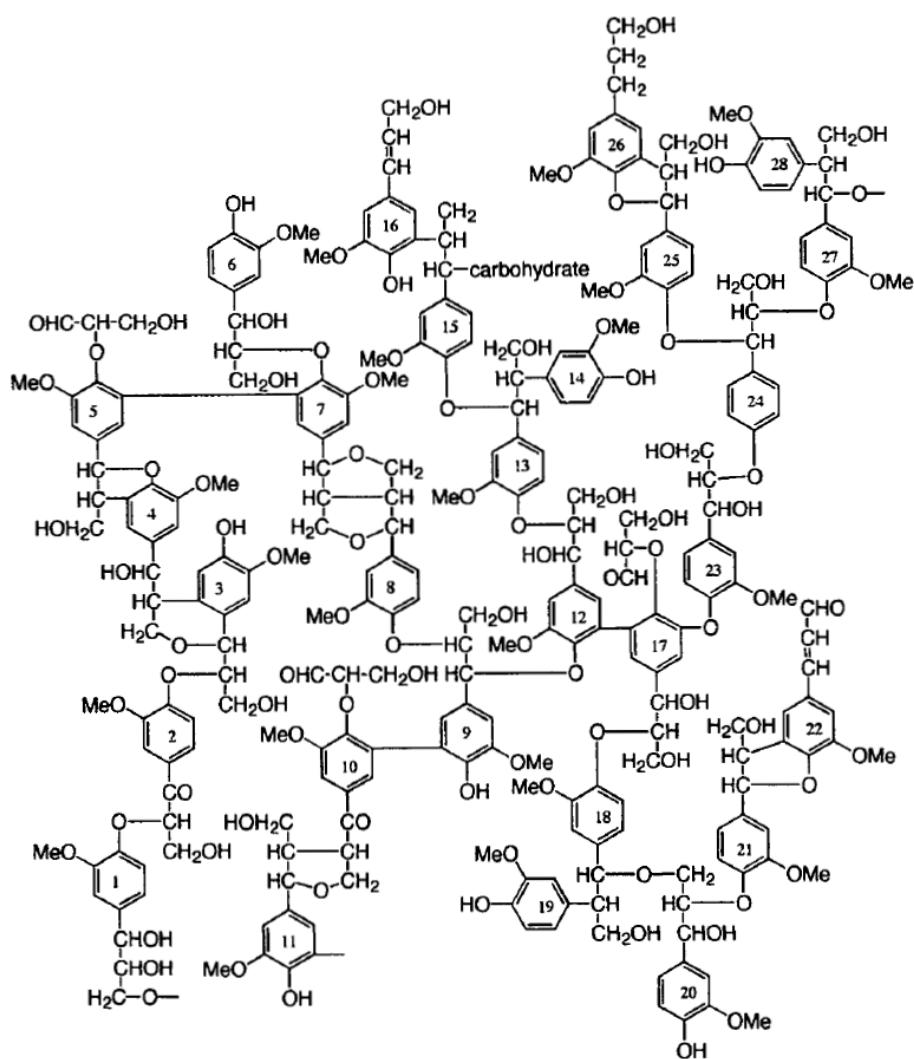


Figure 1.8. Modèle structural de la lignine de résineux (Sakakibara 1980).

Par ailleurs, l'oxydation de la lignine aboutit à la formation de groupes quinoïde chromophores, responsables de son jaunissement et de son brunissement (cf §2.2). De ce fait, lorsqu'elle est présente dans la pâte, la lignine induit un jaunissement important du papier avec le temps.

1.1.4. Autres composants

Outre la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, les fibres végétales contiennent, en moindres quantités, d'autres composés organiques, qui sont solubilisés dans les liqueurs de cuisson lors de la mise en pâte. Les pectines, polysaccharides acides dont le constituant principal est l'acide galacturonique, font partie de ces composés, ainsi que des protéines et des molécules organiques de plus faibles poids moléculaires dits « extractibles ». Ces derniers regroupent des glucides, des cires, des graisses, des terpénoïdes (incluant les résines naturelles), ou encore des dérivés phénoliques (dont des lignanes, c'est-à-dire des composés constitués d'unités phénylpropane, des tanins, et des flavonoïdes) (Lai 2001; Cael 2018). Dans le bois, la quantité de composés extractibles est généralement de l'ordre de 5 à 10 % (Lai 2001).

Enfin, des minéraux, appelés aussi cendres car ils constituent la matière restante après incinération et élimination des composés organiques, sont aussi présents dans les fibres. Ils peuvent représenter jusqu'à 4 % de la composition du bois (Baeza and Freer 2001). Les principaux minéraux contenus dans les fibres végétales sont le potassium, le calcium, le magnésium, le sodium, le silicium, ou encore les phosphates.

Ainsi, les fibres végétales sont constituées de diverses substances. Parmi celles-ci, la cellulose est le matériau de base du papier. En outre, comme nous allons le voir, la composition du papier dépend du procédé de mise en pâte et de l'ajout d'additifs.

1.2. La mise en pâte

Qu'elle soit obtenue à partir de chiffons ou de bois, la pâte à papier est produite en désolidarisant les fibres cellulosiques les unes des autres, sans trop les dégrader. Dans le cas des pâtes de bois, ce processus est réalisé soit par voie mécanique, soit par voie chimique. Selon le procédé, le degré de purification de la pâte varie, notamment du fait de l'élimination ou non de la lignine présente dans les fibres.

1.2.1. Les pâtes de chiffon

En Europe, entre le XIII^e et la première moitié du XIX^e s., la fabrication des pâtes était principalement réalisée dans les moulins (fonctionnant à l'énergie hydraulique). Le chiffon, qui constituait la matière première essentielle du papier (Biasi 1999), était obtenu à partir de vieilles toiles usagées (de lin ou de chanvre) collectées par les chiffonniers. Après avoir été déliées (c'est-à-dire, débarrassées de leurs coutures et triées (Diderot 1765)), les lambeaux découpés au dérompoir étaient fermentés dans l'eau pendant plusieurs semaines dans des cuves appelées pourrissoirs. La matière obtenue était ensuite introduite dans des piles remplies d'eau et défibrée par écrasement à l'aide de maillets armés de clous (Figure 1.9). Ce « défilage » permettait l'obtention de la pâte, qui était ensuite raffinée en la battant dans d'autres piles équipées de maillets cloutés plus tranchants, aboutissant à une pâte plus homogène.

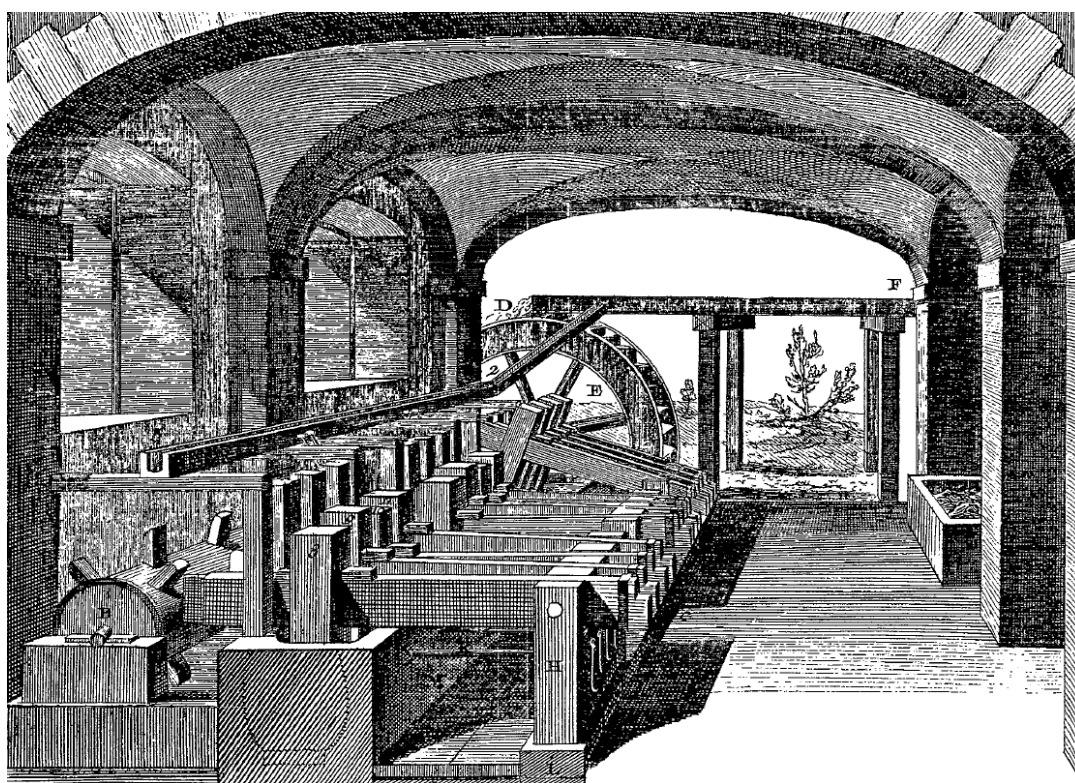


Figure 1.9. Planche de l'Encyclopédie (Diderot 1765) : piles à maillet.

Vers 1455-1456, Johannes Gutenberg imprima le premier livre en Europe. Dès lors, face à la demande croissante des imprimeries, la production papetière se développa considérablement au fil des siècles, et évolua afin d'améliorer la rentabilité de fabrication. A la fin du XVII^e s., les Hollandais développèrent une cuve (dite « cylindre hollandais », ou « pile hollandaise ») qui permettait d'obtenir un papier plus blanc et plus fin, à partir d'une pâte plus homogène, tout en

broyant les chiffons plus rapidement, avec moins de perte de matière et moins de main d'œuvre. Ce cylindre, équipé de lames dans une cuve ovale, remplaçait le défilage et le raffinage des chiffons autrefois effectués par les maillets. L'opération de pourrissage, qui induisait un jaunissement et une dégradation biologique des chiffons (Biasi 1999), était quant à elle désormais supprimée.

Au cours du XIX^e s., la quantité de papiers produits fut telle que le prix du papier chuta. Dans le même temps, le chiffon devint une denrée de plus en plus rare et demandée, ce qui entraîna une hausse de son coût. Le chiffon devint ainsi moins adapté pour la production de masse, ce qui poussa à la recherche d'autres matières premières. Dès lors, le bois devint la matière première naturelle de la pâte à papier. Toutefois, les fibres textiles et les chiffons sont encore aujourd'hui utilisés pour fabriquer les billets de banque, les papiers cigarettes, ou encore les feuilles pour aquarelle et autres papiers d'art.

1.2.2. Les pâtes mécaniques

Les pâtes mécaniques désignent toute pâte obtenue à partir d'une opération mécanique de défibrage du bois, éventuellement en présence de composés chimiques. Les procédés mis en œuvre ne permettent pas d'éliminer la lignine des fibres, et la composition chimique de la pâte est proche de celle du bois d'origine. Cette pâte est de qualité médiocre, de faible résistance, et jaunit fortement avec le temps. Toutefois, son faible coût de production, son opacité et son rendement élevé (supérieur à 90 % (Petit-Conil 1999)), en font une matière incontournable pour les papiers de consommation courante à courte durée de vie, notamment le papier journal, le papier magazine, ou encore les cartons. Il existe divers procédés d'obtention de la pâte mécanique :

- La pâte mécanique de meule (GWP, Ground Wood Pulp) : ce procédé de défibrage a été mis au point en 1846 par l'inventeur allemand Henri Voelter, avant de se généraliser dans les années 1860 (Biasi 1999). Des rondins de bois écorcés sont râpés en présence d'eau dans une grosse meule (Figure 1.10). Les frottements entre les rondins et la meule génèrent de la chaleur qui permet de ramollir la lignine et de séparer les fibres cellulosiques. Le défibrage s'effectue à pression atmosphérique ou sous haute pression.

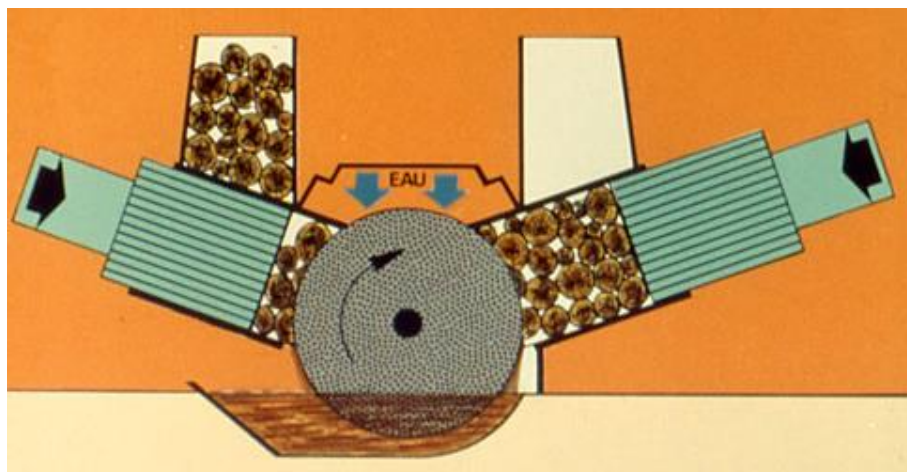


Figure 1.10. Schéma d'un défibreur à meule moderne (tiré de Coste 2006).

- La pâte mécanique de raffineur : ce procédé, mis au point dans les années 1930, consiste à défibrer des copeaux de bois avec des disques métalliques en rotation. Il présente l'avantage de pouvoir recycler divers déchets de scierie et de moins abîmer les fibres par rapport à la meule, fournissant une pâte de meilleure qualité. Ce procédé est à l'origine de la pâte thermomécanique et de la pâte chimico-thermomécanique, exploitées à partir des années 1960.
- La pâte thermomécanique (TMP, Thermo Mechanical Pulp) : avant d'être traités mécaniquement par les raffineurs à disques, les copeaux de bois subissent un traitement thermique par vapeur d'eau sous pression, généralement entre 110 °C et 130 °C (Petit-Conil 1999), permettant de faciliter le défibrage.
- La pâte chimico-thermomécanique (CTMP, Chemi Thermo Mechanical Pulp) : intermédiaire entre les pâtes fabriquées par un procédé mécanique et un procédé chimique, elle est obtenue en appliquant de la soude et du sulfite de sodium sur les copeaux de bois, en vue de faciliter leur raffinage par la suite. Cette pâte présente de meilleures propriétés mécaniques que les autres pâtes précédemment citées (Vallette and Choudens 1992).

1.2.3. Les pâtes chimiques

Les pâtes chimiques sont obtenues par cuisson des substances fibreuses en présence de composés chimiques, dans des grandes cuves appelées lessiveurs. L'intérêt de ces procédés est de dépolymériser ou de solubiliser une grande partie de la lignine afin de l'éliminer plus

facilement, sans trop dégrader les fibres cellulosiques. Cependant, les pâtes chimiques présentent des coûts plus élevés de production et des rendements plus faibles (entre 45 % et 55 % (Petit-Conil 1999)) que les pâtes mécaniques. De ce fait, de nombreux papiers datant de la fin XIX^e s. – début XX^e s. sont fabriqués à partir de mélanges des deux types de pâtes.

Il existe deux principaux procédés de production de la pâte chimique : le procédé au bisulfite et le procédé kraft.

1.2.3.1. Le procédé au bisulfite

Exploité depuis les années 1860 (Biasi 1999), les copeaux de bois (essentiellement de résineux) sont cuits en présence de SO₂ et d'ions calcium, sodium ou magnésium à 120 – 150 °C pendant 6 à 9 h, en milieu aqueux acide (Gellerstedt 2001). La dissolution du dioxyde de soufre dans l'eau (éq. 1) aboutit à la formation d'ions HSO₃⁻ et SO₃²⁻ via les équilibres décrits par les éq. 2 et 3 :



La lignine du bois est extraite par des réactions de sulfonation (Figure 1.11), particulièrement efficaces en milieu acide, qui rendent la biomacromolécule soluble dans la liqueur de cuisson. Le procédé au bisulfite aboutit ainsi à des pâtes relativement claires, du fait qu'une grande partie de la lignine a été éliminée. Durant ce procédé de fabrication de la pâte, la cellulose, et surtout les hémicelluloses, sont aussi partiellement dégradées par leur hydrolyse en milieu acide (Gellerstedt 2001; Arnoul-Jarriault 2015).

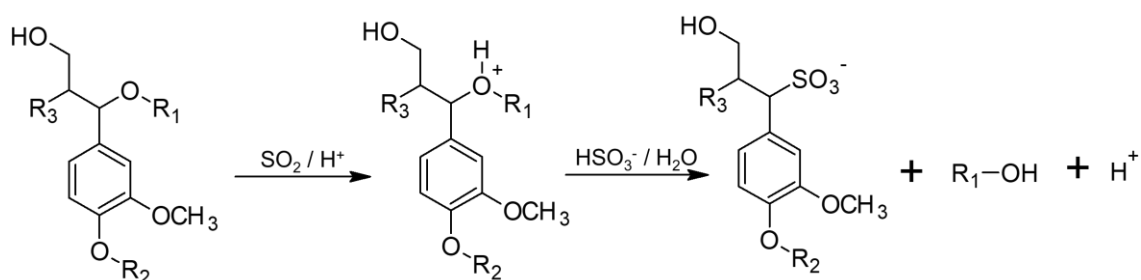


Figure 1.11. Réaction de sulfonation de la lignine en milieu acide (d'après Gellerstedt 2001).

1.2.3.2. Le procédé au sulfate (ou procédé kraft)

Exploité depuis les années 1880 (Biasi 1999), ce traitement chimique est depuis les années 1940 le plus répandu pour la fabrication du papier (Axegård 2019). Il est appliqué à la fois aux bois de résineux et de feuillus. Les copeaux sont chauffés en présence de NaOH et de Na₂S à 140 – 170 °C pendant 1 à 2 h (Gellerstedt 2001). La dépolymérisation de la lignine s'effectue principalement via des ruptures des liaisons β -aryl au sein des unités structurales β -O-4 (Gellerstedt 2001) (Figure 1.12). Ce procédé conduit à des fragments de masses faibles solubles dans la liqueur de cuisson. Comme pour le procédé au bisulfite, la cellulose et les hémicelluloses sont aussi dégradées, cette fois via des réactions de « peeling » et d'hydrolyse alcaline (cf §2.3) (Gellerstedt 2001). Les pâtes obtenues sont brunâtres, du fait de la formation de quinones et autres systèmes conjugués (Gellerstedt 2001; Arnoul-Jarriault 2015), mais elles sont plus résistantes que celles obtenues avec le procédé au bisulfite car les fibres cellulosiques isolées sont de meilleure qualité.

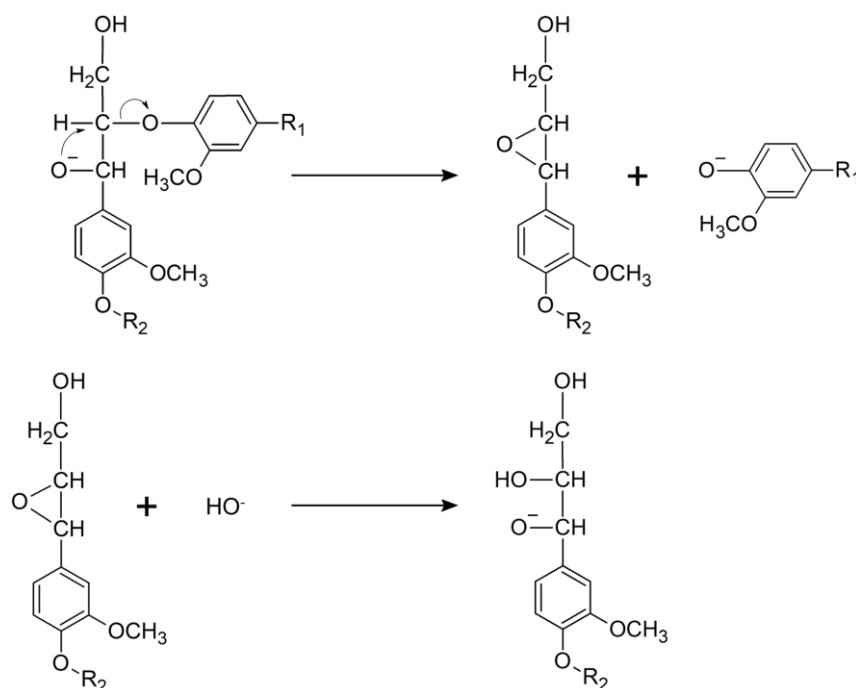


Figure 1.12. Rupture des liaisons éther β -aryl de la lignine au cours du procédé kraft (Arnoul-Jarriault 2015).

Le procédé kraft permet d'exploiter du bois de moindre qualité (Biasi 1999). Du fait de la couleur brune très prononcée de la pâte obtenue et de la difficulté du processus de blanchiment (cf §1.2.4), il fut pendant longtemps dédié quasi exclusivement à la fabrication des papiers d'emballage, des cartons et des papiers d'usages industriels.

1.2.4. Le blanchiment

La pâte chimique obtenue au terme de la cuisson est dite écrue (relativement claire, mais pas tout à fait blanche), cela étant dû à la présence de jusqu'à 5 % de lignine résiduelle (Gellerstedt 2001). Pour acquérir sa pleine blancheur, elle doit subir un traitement de blanchiment. Au XIX^e s. et durant la première moitié du XX^e s., les dérivés chlorés, tels les hypochlorites de calcium ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$) et de sodium (NaOCl , ou eau de Javel actuelle), étaient les agents de blanchiment des pâtes bisulfites les plus utilisés, avec le dichlore et le dioxyde de chlore à partir des années 1920 (Torén and Blanc 1997). La lignine résiduelle est plus difficile à extraire des pâtes kraft, qui nécessitent plus d'étapes de blanchiment. Celles-ci n'ont été réellement mises en œuvre qu'à partir des années 1940 (Gellerstedt 2001).

La réactivité du dichlore et du dioxyde de chlore avec la lignine est schématisée sur la Figure 1.13. Les réactions de substitution sur les noyaux aromatiques par le dichlore sont les plus importantes (Biermann 1996), et entraînent des scissions de chaînes qui facilitent l'extraction de la lignine résiduelle. Le blanchiment avec le ClO_2 correspond à l'oxydation de la lignine qui induit l'apparition de groupes carboxyle, transformés en carboxylates en milieu aqueux alcalin qui rendent la lignine soluble et donc éliminable par extraction (Gellerstedt et al. 1995; Biermann 1996).

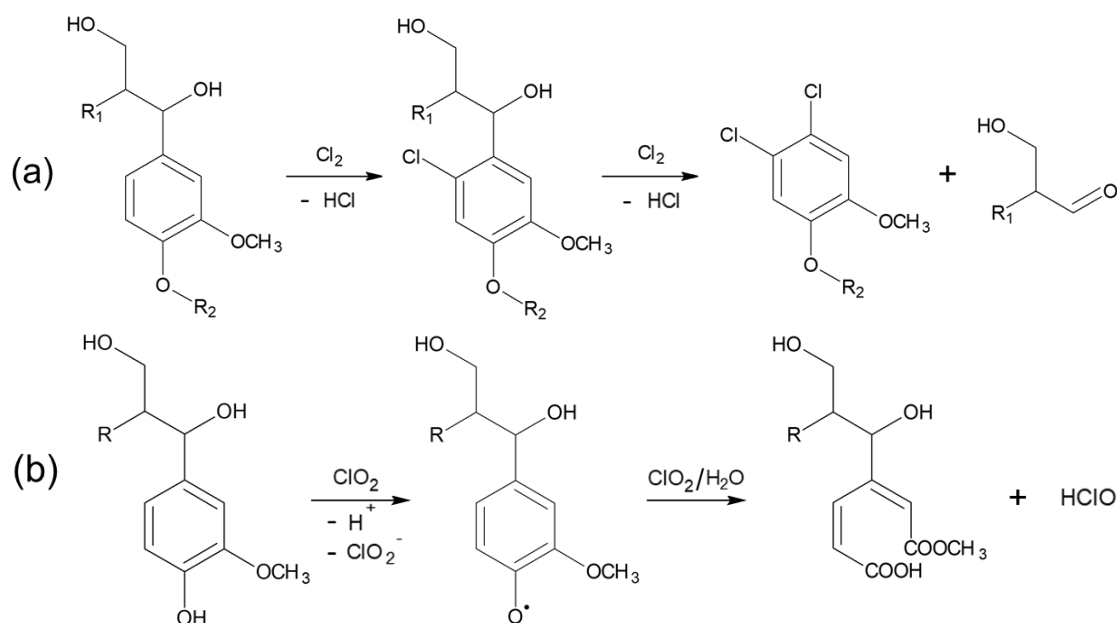


Figure 1.13. Exemples de réaction de blanchiment : (a) dichlore et (b) dioxyde de chlore avec la lignine (Gellerstedt et al. 1995; Biermann 1996).

Du fait de la toxicité des composés organochlorés et de leur effet néfaste sur l'environnement, des méthodes multi-stades sont développées depuis les années 1970 pour blanchir la pâte sans dichlore gazeux (séquences ECF, Elemental Chlorine Free, les plus utilisées à l'heure actuelle), voire sans composé chloré (séquences TCF : Totally Chlorine Free). Ainsi, alors que le dioxyde de chlore est couramment exploité lors des séquences ECF (Gellerstedt 2001), il est exclu des séquences TCF. L'oxygène moléculaire, le peroxyde d'hydrogène, le FAS (Formamidine Sulfonic Acid) et l'ozone font partie des agents de blanchiment non chlorés utilisés dans l'industrie papetière.

Alors que le blanchiment des pâtes chimiques consiste à en retirer la lignine résiduelle, cette dernière n'est que structurellement modifiée lors de celui des pâtes mécaniques. En effet, le blanchiment consiste alors à détruire les systèmes conjugués de la macromolécule qui sont responsables de sa couleur. Dans l'industrie papetière contemporaine, cette opération est notamment effectuée avec le peroxyde d'hydrogène et l'hydrosulfite de sodium (Gellerstedt 2001).

1.3. La fabrication de la feuille

1.3.1. *Principe*

Une fois la pâte obtenue, elle est mise en forme pour obtenir la feuille de papier. Jusqu'au XIX^e s., les feuilles étaient fabriquées à la main. Délayée dans l'eau tiède, la pâte était puisée dans une cuve à l'aide d'une forme, c'est-à-dire un réseau serré de fils en laiton (appelés vergeures) sur un support de bois, permettant d'obtenir la feuille (Figure 1.14). Séparées par des feutres, les feuilles obtenues étaient placées sous presse afin d'en extraire l'eau, puis détachées. Elles étaient ensuite mises à sécher dans des salles aérées des moulins appelées étendoirs. La solidité mécanique du papier est assurée par la formation de liaisons hydrogène entre les différentes fibres de cellulose lors du séchage (Ek et al. 2009).

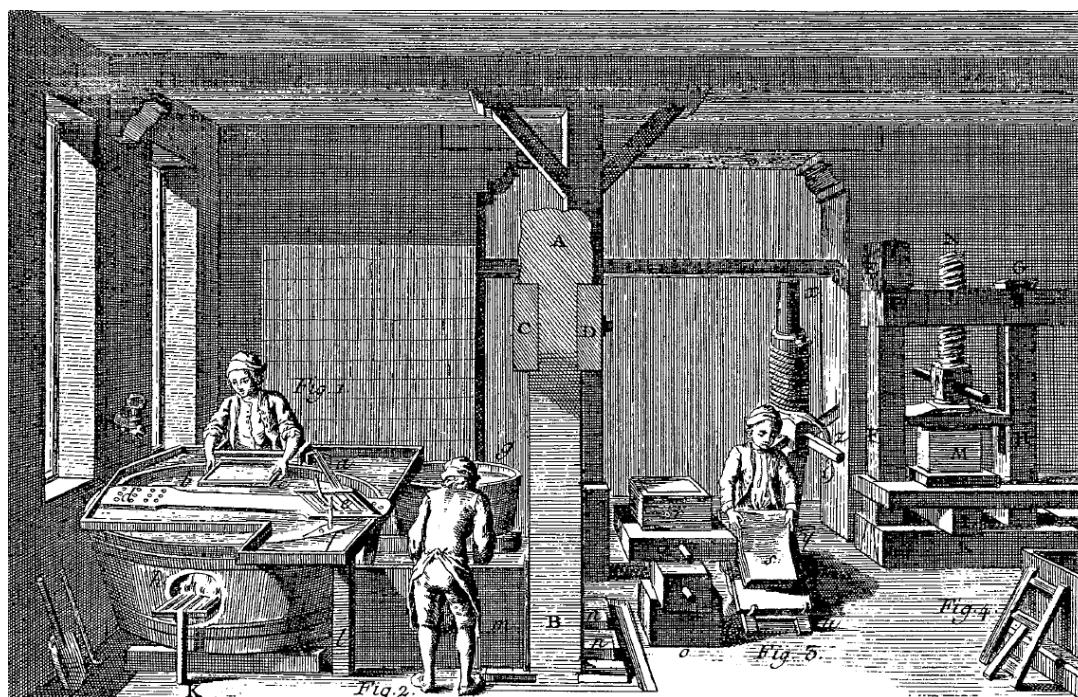


Figure 1.14. Planche de l'Encyclopédie (Diderot 1765). A gauche : artisan (ouvreur) qui lève dans la cuve une feuille de papier sur la forme, à côté d'un autre artisan (coucheur) qui forme une pile de feuilles séparées par des feutres. A droite : presse des feuilles.

Les premières machines à papier, qui permirent de mécaniser le procédé de fabrication, en grande partie importées de Grande-Bretagne (nonobstant un premier brevet d'invention français déposé par Louis-Nicolas Robert en 1798), ont proliféré en Europe à partir des années 1830 (Hunter 1978; Biasi 1999). Depuis, malgré l'optimisation, la sophistication et l'augmentation de la taille des machines avec le temps, le principe demeure le même. La fabrication de la feuille se déroule aujourd'hui en plusieurs étapes (Figure 1.15) :

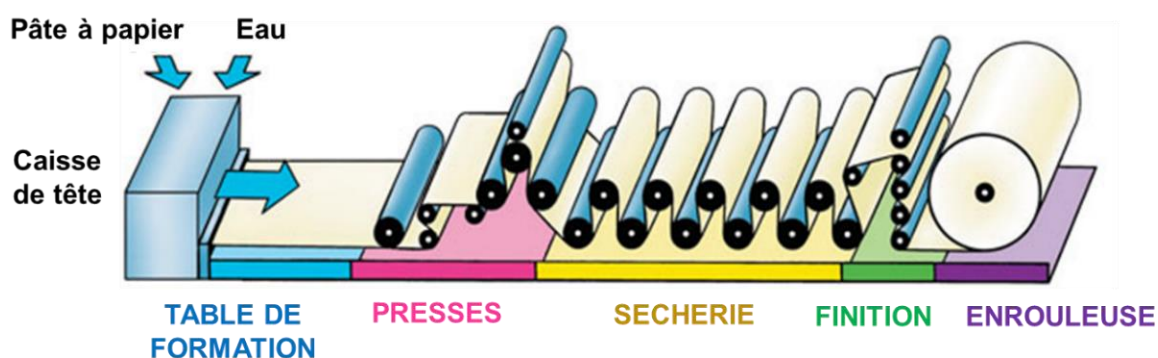


Figure 1.15. Schéma d'une machine à papier (www.lepapier.fr/fabrication.htm, consulté le 29/09/2020).

- Après avoir été raffinée et lavée avec de l'eau, la pâte est déversée via la caisse de tête, assurant un dépôt homogène, sur une toile horizontale appelée *table de formation*. La feuille se forme par un mouvement saccadé de la toile, à travers laquelle l'eau est égouttée. Les fibres s'alignent préférentiellement dans le sens de l'avancement de la toile (sens machine ou sens marche) ;
- La feuille passe sous *presse* entre deux cylindres recouverts de feutre absorbant, réduisant encore la quantité d'eau dans le papier. La feuille devient plus dense ;
- La feuille passe en contact de cylindres chauffés à la vapeur dans la *sécherie*, où l'eau est encore davantage éliminée ;
- Lors de sa *finition*, la surface de la feuille peut être enduite d'un mélange liquide d'un liant (souvent l'amidon) et de produits minéraux (charges minérales, pigments, colorants...). Cette opération de *couchage* permet d'améliorer les propriétés optiques et les qualités d'impression du papier. Par ailleurs, la feuille peut aussi être lissée, ou bien subir un *calandrage*, opération d'apprêt consistant à la mettre sous pression, éventuellement en chauffant pendant un temps très court. La feuille obtenue, trivialement plus fine et plus dense, est plus lisse et plus brillante, mais aussi plus imperméable à l'eau, sa porosité étant réduite ;
- Enfin, la feuille est *enroulée* sur une bobine mère, elle-même découpée en bobines filles.

Des additifs sont ajoutés au cours du processus de fabrication lors, par exemple, de l'étape de finition. Cependant, comme nous allons le voir, certains additifs peuvent aussi être ajoutés en amont de la fabrication, à savoir lors de la mise en pâte.

1.3.2. Les additifs

Les additifs ont notamment pour rôles d'améliorer les propriétés optiques et mécaniques du papier, ainsi que son imprimabilité. Les principaux additifs sont des charges, des produits de collage, des colorants, des agents de rétention de la pâte, ou encore des azurants optiques, molécules fluorescentes absorbant les rayonnements UV et émettant une lumière bleue, permettant de masquer le jaunissement naturel du papier.

Dans la mesure où seuls les charges et les produits de collage seront mentionnés dans ce manuscrit, seuls ces deux types d'additifs sont décrits.

1.3.2.1. Les charges

En papeterie, les charges sont des minéraux introduits pour améliorer les propriétés optiques (blancheur, opacité) et l'imprimabilité des feuilles. Les plus couramment utilisées sont le kaolin (argile blanche composée principalement de kaolinite de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), le carbonate de calcium (CaCO_3), le talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou encore le dioxyde de titane (TiO_2). En Europe, le kaolin était la charge la plus utilisée pour les papiers d'impression jusqu'aux années 1960, période à partir de laquelle le carbonate de calcium devint massivement exploité (Hubbe and Gill 2016). Aujourd'hui, la plupart des papiers d'impression contiennent du CaCO_3 , base de Brønsted leur conférant de l'alcalinité (Williams 1981; Zeronian et al. 1989; Ahn et al. 2011; Banik and Bruckle 2011).

Peu coûteuses, les charges peuvent représenter jusqu'à 30 % de la masse d'une feuille de papier (Hubbe and Gill 2016). Elles sont directement incorporées dans la pâte (charges de masse), ou bien ajoutées en surface lors du couchage du papier (charges de couchage), de son enduction ou de son collage (presse encolleuse).

1.3.2.2. Les produits de collage

Comme mentionné précédemment, le papier est un matériau hydrophile et poreux. Suivant l'application souhaitée, il peut donc être nécessaire d'augmenter son imperméabilité à l'eau. Pour cela, des produits de collage sont appliqués sur la surface de la feuille (encollage) ou dans la masse lors de la production de la pâte. La nature de ces additifs a considérablement varié au cours du temps.

1.3.2.2.1. L'encollage des papiers artisanaux

Entre le XIV^e s. et le XIX^e s. (Hunter 1978; Biasi 1999), en Europe, la gélatine a été le principal produit de collage utilisé en papeterie. Elle remplaçait alors les colles d'amidon de riz ou de blé précédemment exploitées par les Asiatiques et les Arabes (Hunter 1978; Biasi 1999). La gélatine, produit de dénaturation du collagène, protéine animale la plus abondante, est obtenue en faisant bouillir des morceaux de peau et d'os. Le procédé consistait à immerger rapidement une poignée de cent à deux cents feuilles dans un bain aqueux de gélatine maintenu

à environ 40 °C, puis à les presser pour retirer l'excédent de colle. Après séchage, les feuilles étaient mises une dernière fois sous presse, avant d'être séchées puis lissées.

A partir du XVI^e s., il était courant d'ajouter de l'alun dans le bain de gélatine, afin notamment de préserver la colle de sa biodégradation, de la rendre moins visqueuse, et de permettre un meilleur accrochage de la gélatine sur les fibres du papier (Dupont 2002; Banik and Bruckle 2011). L'alun avait alors pour formule $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (alun « romain » ou « de roche »). Par la suite, l'alun « de papetier », de formule $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (Banik and Bruckle 2011), a été couramment utilisé à partir du XIX^e s., concomitamment à l'émergence de l'industrie papetière. Peu coûteux, ce dernier était extrait de la bauxite. Cela était notamment réalisé avec de l'acide sulfurique, qui peut parfois être présent dans le papier sous forme résiduelle et contribuer à son acidité.

1.3.2.2.2. La colophane

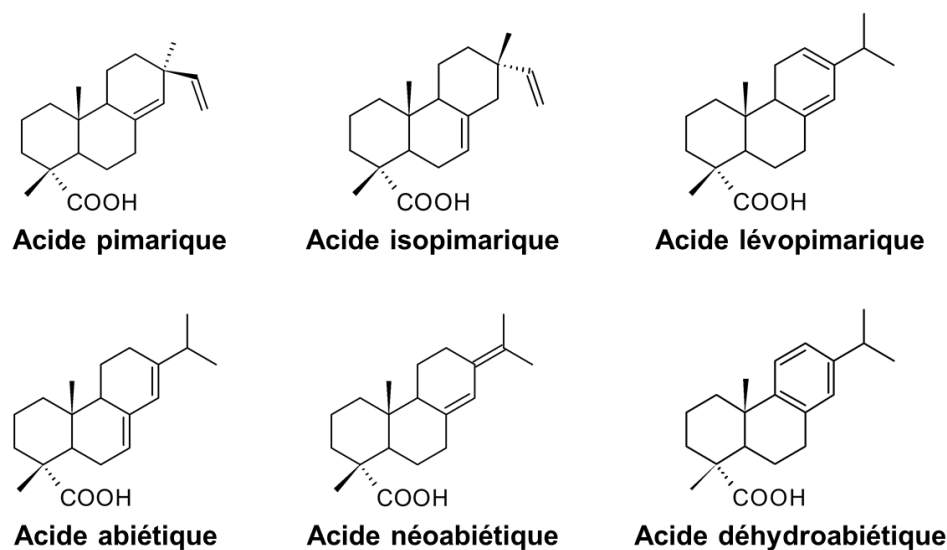


Figure 1.16. Structures des principaux composés terpénoïdes constituant la colophane (Mills and White 1994).

La colophane est une résine naturelle, obtenue après distillation de la térébenthine, une oléorésine collectée sur les pins. Il s'agit d'un mélange complexe, constitué en grande partie de composés diterpénoïdes (terpènes oxydés à 20 carbones) (Mills and White 1994; Gess 1996), amphiphiles et acides, pouvant être de type *pimarique* ou de type *abiétique* (Figure 1.16).

Procédé mis au point en 1807 (Biasi 1999; Kupczak et al. 2018), le collage à la colophane se réalise dans la masse (c'est-à-dire en l'incorporant dans la pâte). De ce fait et par son faible

coût, il est beaucoup plus adapté pour la production industrielle du papier et est ainsi massivement utilisé dans l'industrie papetière sur la période mi-XIX^e s. – mi-XX^e s.

Le collage à la colophane se réalise généralement en présence d'alun de papetier. Tout d'abord, la résine est dissoute en solution aqueuse alcaline via une réaction acido-basique, soit avec Na_2CO_3 , soit avec NaOH (Gess 1996; Banik and Bruckle 2011), aboutissant à la formation d'un sel amphiphile soluble. L'alun est alors utilisé pour précipiter les carboxylates introduits dans la pâte, aboutissant à la formation de savons métalliques. En milieu acide ($\text{pH} < 5$), les ions aluminium hydratés peuvent prendre la forme $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ou $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (Banik and Bruckle 2011), et interagir avec les groupes hydroxyle de la cellulose via des interactions charge/dipôle (Figure 1.17A). Le groupement anionique neutralisé par le cation aluminium est orienté vers la fibre, tandis que le squelette hydrocarboné est orienté vers l'extérieur, conférant ainsi un caractère hydrophobe au papier (Gess 1996).

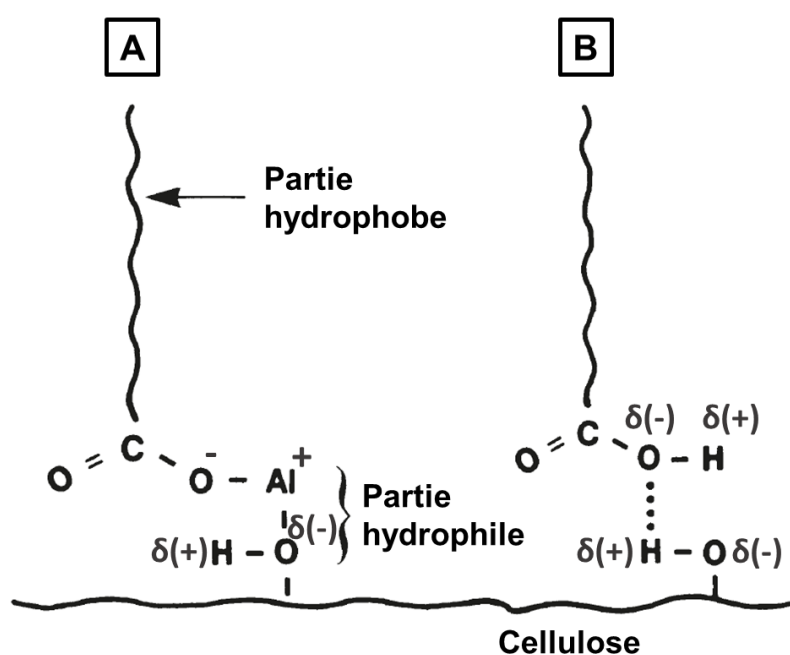


Figure 1.17. Interactions possibles entre le collage à la colophane et la cellulose (d'après Gess 1996).

Sans alun, la colophane peut interagir directement via des liaisons hydrogène avec la cellulose (Figure 1.17B). Toutefois, cette interaction est plus faible et donc plus facile à casser, ce qui peut mener à une migration des molécules constituant la colophane et à la perte de l'hydrophobie du papier (Gess 1996).

1.3.2.2.3. Les résines synthétiques

Des résines synthétiques, présentant l'avantage de pouvoir être appliquées en milieu neutre ou alcalin, ont été développées à partir des années 1940. Les ASA (Alkenyl Succinic Anhydrides, synthétisés pour la première fois en 1974) et les AKD (Alkyl Ketene Dimers, brevetés en 1953) sont les principaux produits de collage synthétiques exploités dans l'industrie papetière (Figure 1.18) (Roberts 1996; Banik and Bruckle 2011). Ils sont alors directement liés à la cellulose par des liaisons covalentes via des réactions d'estérification avec les groupes hydroxyle de la biomacromolécule (Roberts 1996; Isogai 2001).

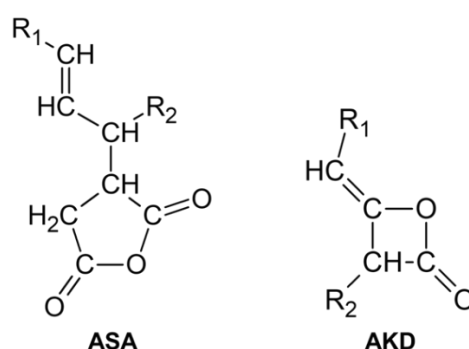


Figure 1.18. Structures des ASA et AKD. R₁ et R₂ correspondent à des groupes alkyle de 1 à 16 carbones (ASA) ou de 14 à 18 carbones (AKD) (Roberts 1996).

Ainsi, du fait de la variété des constituants des fibres, qui peuvent être de différentes natures, de la diversité des procédés de mises en pâte, des étapes de blanchiment et de l'ajout d'additifs, le papier est un matériau complexe. Cela est d'autant plus vrai qu'au-delà de sa fabrication, il subit des réactions de dégradation avec le temps, entraînant des changements importants au sein de ses constituants moléculaires.

2. Les réactions de dégradation du papier

Les liaisons osidiques (groupes acétals) de la cellulose peuvent être hydrolysées en conditions acide et basique. Ces réactions aboutissent à des scissions de chaîne au sein du biopolymère, qui fragilisent le papier, la cellulose étant son principal constituant. La cellulose peut aussi subir des réactions d'oxydo-réduction. Des facteurs endogènes (médiats graphiques, additifs, lignine, produits de dégradation) et exogènes (humidité, température, polluants, microorganismes) peuvent accélérer les processus de dégradation (Area and Cheradame 2011).

2.1. L'hydrolyse acide

L'acidité a un impact majeur sur l'état de conservation du papier. En présence d'eau, le DP de la cellulose diminue d'autant plus vite avec le temps que le pH est bas (Daruwalla and Nabar 1956; Zou et al. 1996a), cela étant dû à la catalyse acide de l'hydrolyse du biopolymère (Figure 1.19). L'hydrolyse acide est la principale réaction de dégradation du papier (Zou et al. 1994, 1996a; Stephens et al. 2008).

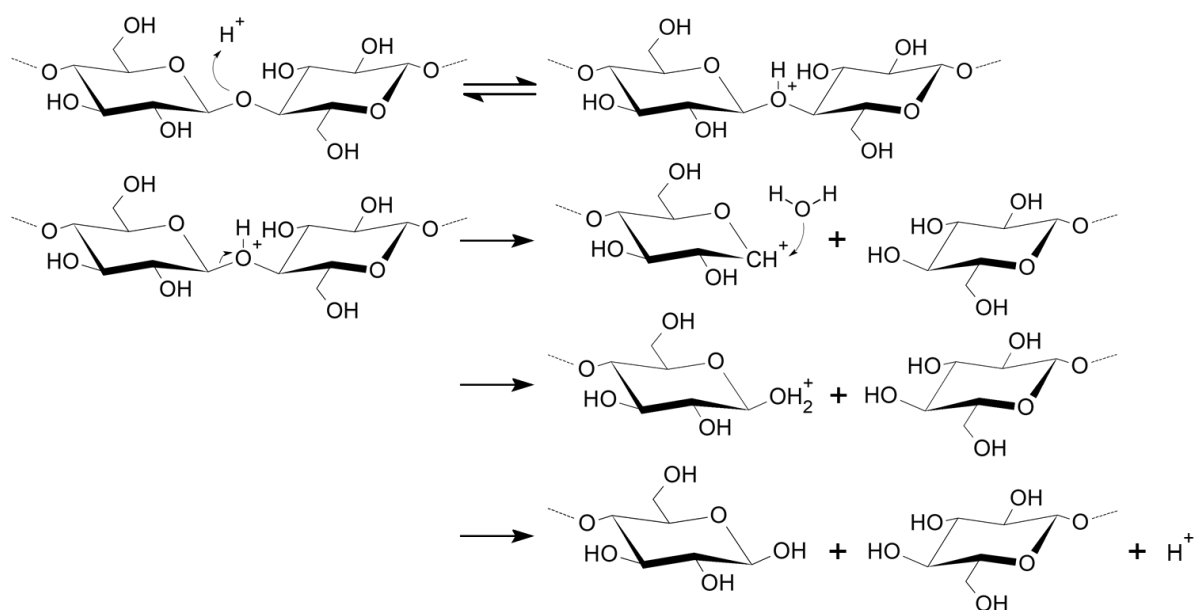
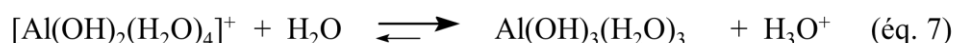
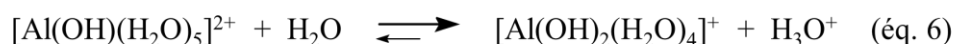
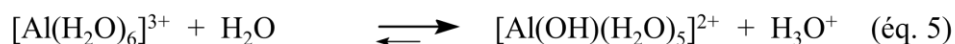


Figure 1.19. Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose (d'après Nevell 1985).

Les sources d'acidité (et donc de dégradation) pour le papier sont multiples. Le collage alun-colophane est reconnu comme la principale d'entre elles (Williams 1981; Cali 1987; Chamberlain 2007; Area and Cheradame 2011; Jablonsky et al. 2020). Du fait qu'elle est constituée de terpénoïdes acides, la colophane catalyse l'hydrolyse de la cellulose. L'alun, quant à lui, souvent utilisé en excès par rapport à la colophane lors du collage, se décompose en présence d'eau et dégage des ions hydronium selon les réactions suivantes (Banik and Bruckle 2011) :



Outre les réactions de décomposition de l'alun, l'ion Al^{3+} , en tant qu'acide de Lewis, peut aussi catalyser l'hydrolyse de la cellulose (Baty and Sinnott 2005).

D'autres sources d'acidité et donc de dégradation du papier ont été identifiées, comme :

- Certaines encres, en particulier les encres métallo-galliques (Shahani and Wilson 1987; Rouchon et al. 2004; Kolar et al. 2006; Gimat et al. 2017), qui sont composées de tanins riches en acides galliques, ainsi que de sulfates de fer ou de cuivre, sources de protons lorsque les ions métalliques sont oxydés ;
- Certains polluants de l'air, comme le dioxyde de soufre (SO_2) et les oxydes d'azote (NO_x) (Kimberly 1932; Johansson et al. 2000; Shahani and Harrison 2002; Fenech et al. 2010) ;
- Certains composés organiques volatils (COVs) acides (Dupont and Tétreault 2000; Tétreault et al. 2013) ;
- Certains produits d'oxydation du papier (§2.2).

2.2. Les réactions d'oxydation

Bien que l'hydrolyse acide soit la principale réaction de dégradation du papier, les réactions d'oxydation jouent également un rôle important. D'une part, plusieurs groupes caractéristiques de la cellulose peuvent être oxydés, en grande partie par le dioxygène de l'environnement, mais aussi en présence de lumière (Carter 1996a; Area and Cheradame 2011). La cellulose peut également être oxydée lors des procédés de mise en pâte, et en particulier lors de l'étape de blanchiment avec l'utilisation d'oxydants (NaClO , Cl_2O , H_2O_2 ou encore O_3) (Ahn et al. 2019). Enfin, les réactions d'oxydation radicalaires auto-catalytiques sont particulièrement destructives pour la cellulose (Jeong et al. 2014). Celles-ci sont catalysées en milieu alcalin, ainsi qu'en présence d'ions métalliques, tels $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, abondants dans les encres métallo-galliques (Kolar 1997).

Le C1 terminal de la cellulose est le plus sensible à l'oxydation (Figure 1.20), aboutissant à la formation d'acides carboxyliques (Lai 2001). De plus, ces réactions peuvent avoir lieu en milieu de chaîne, sur les C2, C3 et C6. La Figure 1.21 montre la structure des carbonyles (aldéhydes et cétones) (composés A, C et D) et des carboxyles (composés B, E et F) résultant de l'oxydation des groupes hydroxyle et acétal de la cellulose (Whitmore and Bogaard 1994; Lai 2001; Potthast et al. 2006). L'oxydation peut aussi mener à des ruptures de chaînes (composé E).

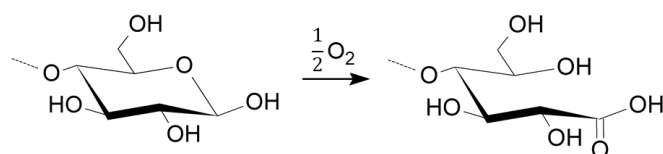


Figure 1.20. Oxydation du groupe terminal réducteur de la cellulose.

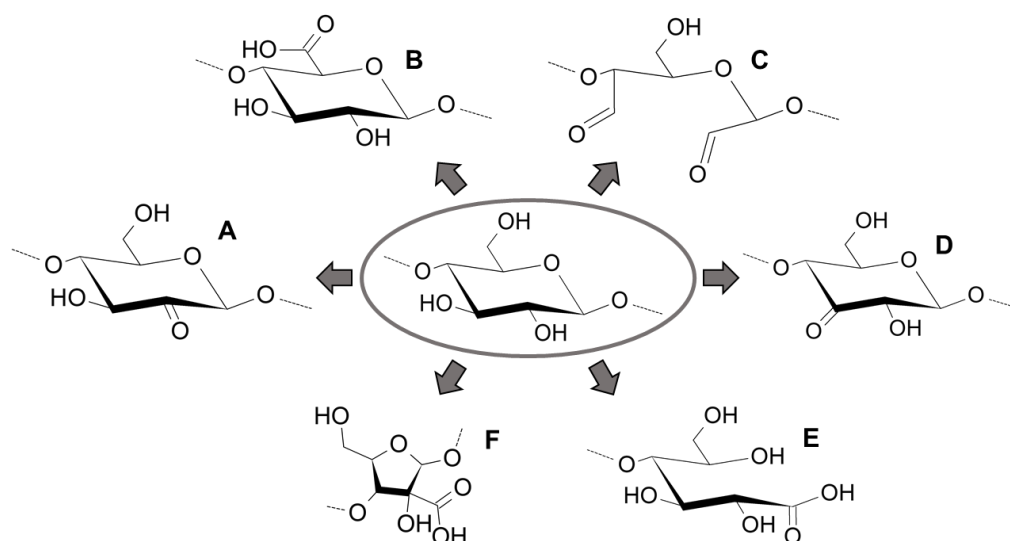


Figure 1.21. Produits d'oxydation possibles de la cellulose (d'après Lai 2001).

Les acides carboxyliques formés catalysent l'hydrolyse de la cellulose. Parallèlement, les hémicelluloses sont aussi sujettes aux réactions d'hydrolyse et d'oxydation, car elles sont constituées d'unités osidiques plus réactives que le glucose, et sont plus accessibles aux réactifs de par leur localisation dans la fibre et leur nature amorphe (Jablonský et al. 2011; Dupont et al. 2018).

Enfin, de par la présence de nombreux noyaux aromatiques et groupes carbonyle, la lignine absorbe la plupart des rayons UV de la lumière, ce qui la rend très sensible à la photo-oxydation (Heitner 2010; Paulsson and Parkås 2012). Des radicaux phénoxyle sont générés par clivage des liaisons β -O-4 (comme lors du blanchiment de la pâte avec le dioxyde de chlore, cf §1.2.4),

ou à partir des groupes phénoliques du biopolymère (Figure 1.22). Les radicaux formés réagissent avec le dioxygène de l'air et forment des chromophores absorbant dans le visible, tels que des quinones et des dérivés quinoïdes (Heitner 2010; Paulsson and Parkås 2012), qui sont responsables du jaunissement de la pâte (Schmidt and Heitner 1993; Huang et al. 1995; Heitner 2010). Ainsi, la lignine est la principale source de jaunissement du papier (Carter 1996a), ce qui explique pourquoi les papiers fabriqués à partir de pâte mécanique deviennent particulièrement jaunes avec le temps.

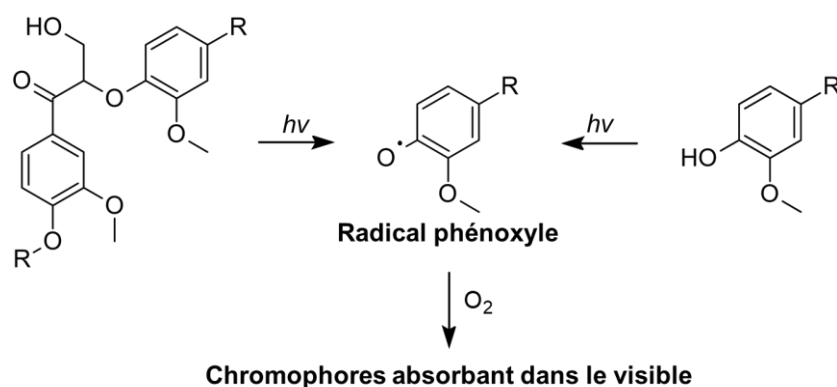


Figure 1.22. Résumé des réactions aboutissant à la formation de chromophores responsables du jaunissement de la lignine (Schmidt and Heitner 1993).

Les réactions d'oxydation et d'hydrolyse des principaux constituants du papier (cellulose, hémicelluloses, lignine) dégagent aussi des composés organiques de faibles masses, dont certains sont volatils (COVs) et/ou acides et participent en retour à la catalyse de l'hydrolyse de la cellulose (Lattuati-Derieux et al. 2004; Dupont et al. 2007; Strlič et al. 2007, 2011; Fenech et al. 2010; Gibson et al. 2012; Tétreault et al. 2013). Ainsi, le formaldéhyde, le furfural, l'acide acétique, l'acide formique, le benzaldéhyde, la vanilline et l'acide vanillique ont été répertoriés parmi beaucoup d'autres. L'émission de COVs par les papiers peut alors accélérer le processus de dégradation des documents cellulotiques conservés à leur voisinage, y compris de ceux qui ne sont pas intrinsèquement acides (contamination croisée).

2.3. Réactions avec les bases

L'hydrolyse de la cellulose est également catalysée en milieu basique (Figure 1.23). De plus, la réaction de « peeling » (Figure 1.24) intervenant sur le groupe terminal réducteur de la cellulose induit une baisse lente et progressive du DP (Nevell 1985a; Loon and Glaus 1997; Lai 2001). Cependant, ces réactions ne sont significatives qu'à plus de 100 °C pour la réaction de

« peeling », et à plus de 170 °C pour l'hydrolyse basique, et à pH très basique, par exemple lors du procédé kraft (Nevell 1985a; Lai 2001).

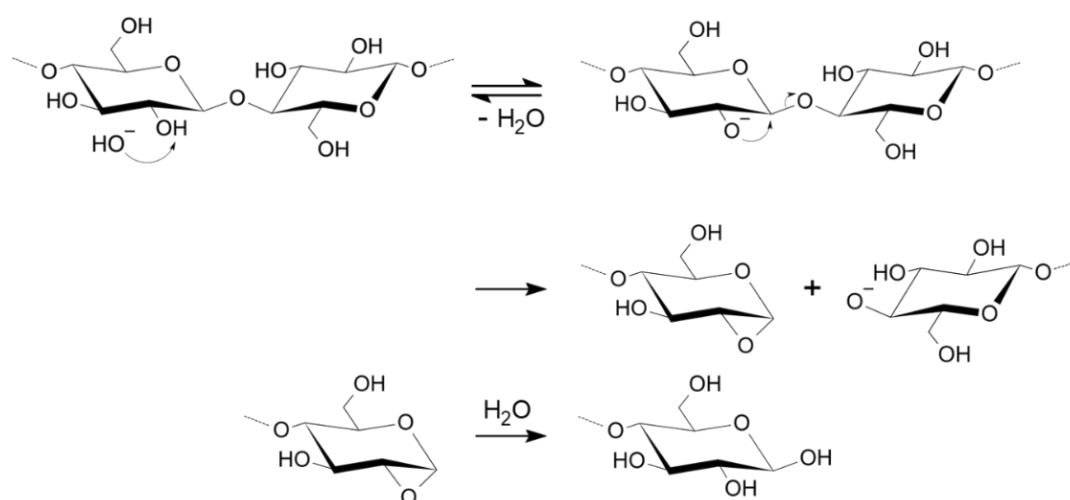


Figure 1.23. Mécanisme de l'hydrolyse en milieu basique de la cellulose (Gellerstedt 2001).

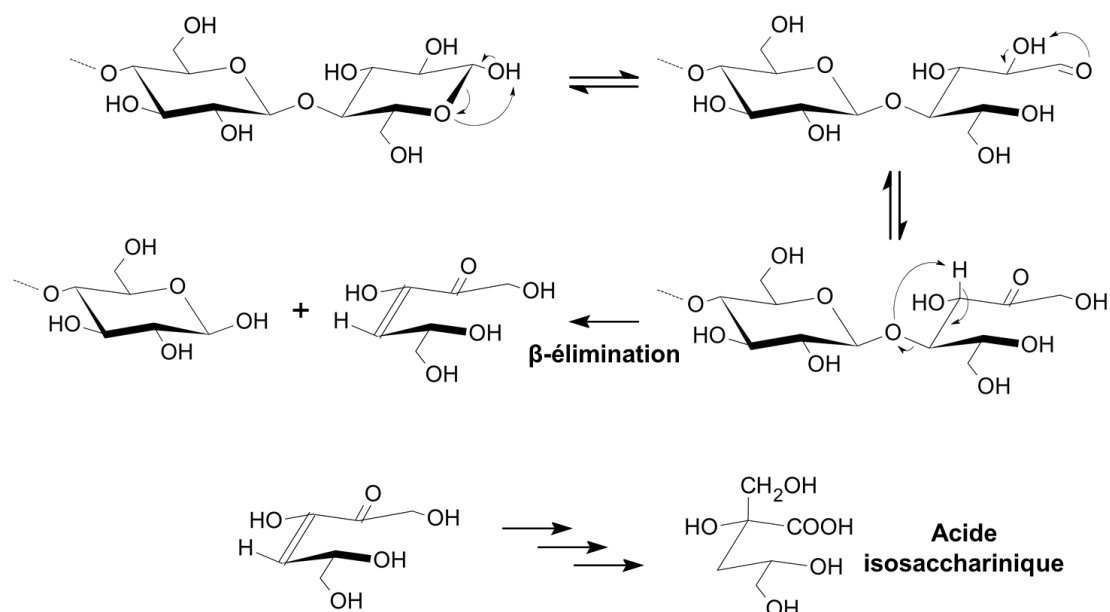


Figure 1.24. Mécanisme de la réaction de « peeling » sur la cellulose, conduisant à la formation de l'acide isosaccharinique (Loon and Glaus 1997; Lai 2001).

Par ailleurs, en présence de groupes carbonyle en milieu de chaîne (cellulose oxydée) et d'ions hydroxyde, la réaction de β -alkoxy-élimination peut provoquer la rupture des liaisons osidiques (Nevell 1985b; Ahn et al. 2012). Certains auteurs ont émis l'hypothèse qu'elle pouvait intervenir à température ambiante, lorsque le papier a subi un traitement de désacidification conférant au papier un pH très élevé (Zervos and Alexopoulou 2015). Toutefois, les papiers traités présentent généralement une alcalinité modérée ($\text{pH} < 9$), et ne

sont *à priori* que peu concernés par ces réactions. Par ailleurs, il a été démontré que l'hydrolyse acide intervenant au sein de papiers non désacidifiés est bien plus néfaste pour la cellulose que la β -alkoxy-élimination pouvant intervenir après l'introduction d'une forte alcalinité dans le papier (Ahn et al. 2012, 2013).

2.4. Autres facteurs de dégradation

La cellulose se dégrade d'autant plus vite que la température (Figure 1.25a) et l'humidité relative (Figure 1.25b) sont élevées (Whitmore and Bogaard 1994; Zou et al. 1994, 1996a). De plus, le papier peut être attaqué par des micro-organismes et autres insectes et nuisibles. Enfin, certains ions métalliques jouent un rôle dans la dégradation du papier, sans que les mécanismes réactionnels ne soient encore bien connus. Ainsi, dans le cas des encres métallo-galliques, la présence d'ions fer (II) et de dioxygène aboutirait à la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) pouvant être impliquées dans la dépolymérisation de la cellulose (Strlič et al. 2010; Gimat 2016).

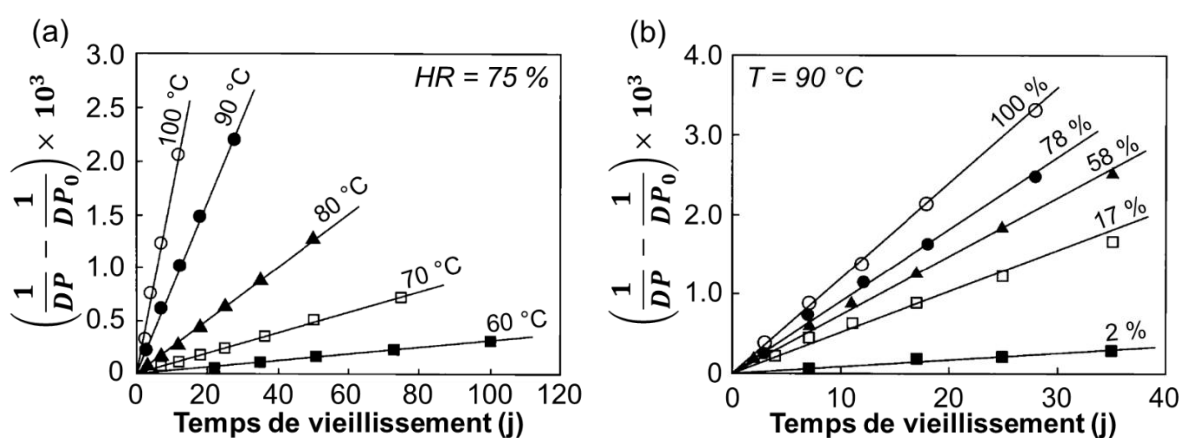


Figure 1.25. Effet de (a) la température (T) et (b) l'humidité relative (HR) lors de vieillissements hygrothermiques sur le DP de la cellulose en fonction du temps (d'après Zou et al. 1996). DP_0 réfère au DP avant vieillissement. Echantillon de papier : pâte bisulfite blanchie de résineux.

A cause des réactions de dégradation, le papier devient naturellement de plus en plus acide et fragile avec le temps. C'est d'autant plus vrai s'il contient de l'alun, de la colophane, et/ou de la lignine. En conséquence, les propriétés mécaniques du papier sont impactées.

3. Les propriétés mécaniques du papier

Les propriétés mécaniques du papier dépendent de ses constituants (fibres, additifs) et de son état de dégradation, mais aussi des conditions climatiques lors de la mesure (température, humidité relative). Par ailleurs, l'orientation moyenne des fibres affectent également les caractéristiques mécaniques, selon que les mesures sont effectuées dans le *sens marche* ou *machine* (ou MD, « *Machine Direction* ») de la feuille, dans lequel la majorité des fibres sont orientées, ou dans le *sens travers* (ou CD, « *Cross Direction* »), perpendiculaire à ce dernier.

Il existe divers moyens permettant d'évaluer les propriétés mécaniques du papier. La résistance à la traction co-axiale, la résistance à la traction à mors jointifs, et la résistance au pliage sont présentées dans ce manuscrit.

3.1. Les mesures mécaniques

3.1.1. Résistance à la traction co-axiale

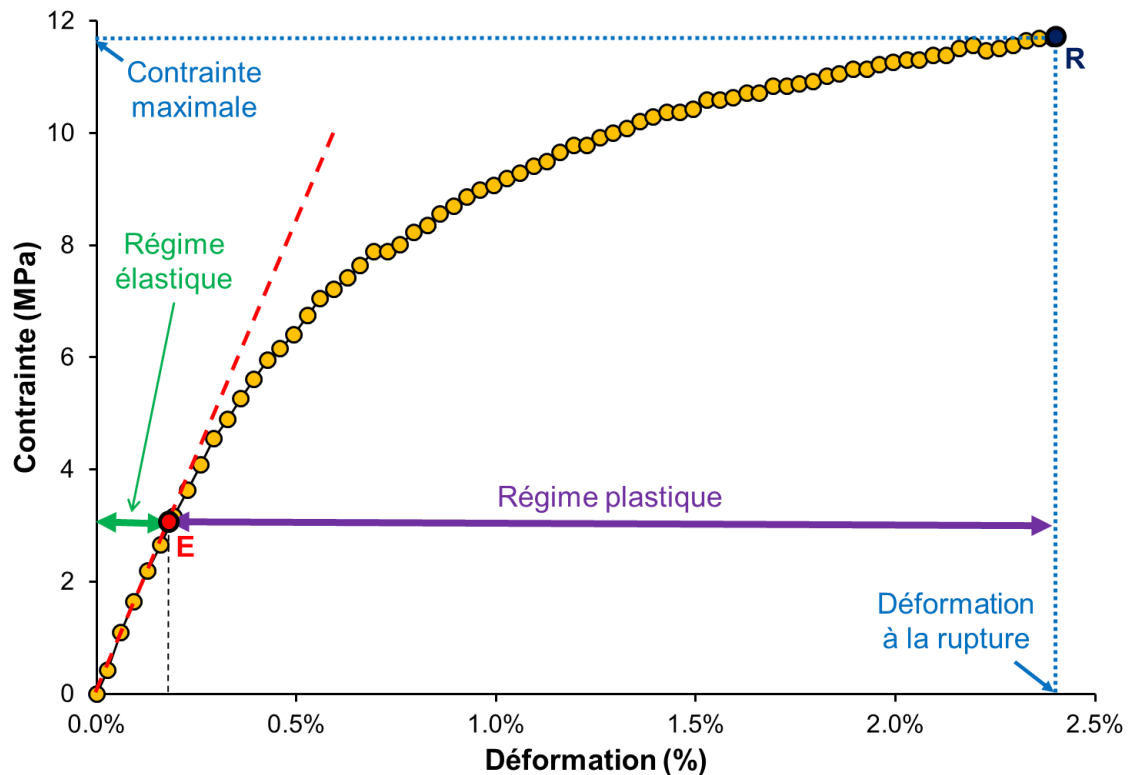


Figure 1.26. Exemple de courbe de traction (contrainte en fonction de la déformation) obtenue en MD (*Machine Direction*) pour un papier de coton sans additifs (données personnelles). E : Point élastique. R : Point de rupture.

La résistance à la traction est la contrainte maximale qu'un matériau peut supporter par étirement avant rupture. La Figure 1.26 montre un exemple de courbe de traction (contrainte-déformation), mesurée pour une bandelette de papier de coton, de longueur supérieure à 50 mm et de largeur de 15 mm (norme TAPPI T 494 om-01). Elle permet de distinguer deux régimes de déformation : le régime élastique (à gauche du point élastique E), correspondant à la déformation réversible du papier, et le régime plastique (à droite de E) correspondant à sa déformation irréversible. Diverses grandeurs peuvent être déduites de cette courbe :

- La *contrainte maximale* (TS, « Tensile Strength ») (MPa ou N.m⁻²) est la contrainte appliquée au point de rupture R. Elle correspond à la résistance du papier, et est égale au rapport de la force de traction mesurée à la rupture et de la surface normale à cette force. Elle est plus élevée lorsque l'essai s'effectue en MD qu'en CD (Casey 1961a). La *longueur de rupture* (BL, « Breaking Length ») (km), grandeur utilisée par les papetiers (Casey 1961a; Ek et al. 2009), est calculée à partir de TS selon l'équation suivante :

$$BL = \frac{102 \times TS \times e}{g} \quad (\text{éq. 8})$$

où e est l'épaisseur de la bandelette de papier (mm) et g son grammage (g.m⁻²). La longueur de rupture correspond à la longueur que la bandelette, suspendue par une extrémité, peut supporter sans se fissurer sous son propre poids (norme TAPPI T 494 om-01).

- La *déformation à la rupture* (%) est mesurée au point R. Elle correspond au rapport de l'allongement maximal que peut subir un papier avant rupture sur la longueur initiale de l'éprouvette. Elle représente donc sa malléabilité et sa ductilité.
- L'*énergie absorbée à la rupture* (TEA, « Tensile Energy Absorption ») (J.m⁻²) est l'énergie absorbée par unité de surface par le papier au point de rupture. Il s'agit de l'aire sous la courbe contrainte-déformation. Le TEA peut être considéré comme une indication de la durabilité du papier étudié (Brandis 1994).
- Le *module de Young* (E ou Y) (MPa) est le rapport de la contrainte et de la déformation dans le domaine élastique, c'est-à-dire la pente à l'origine de la courbe contrainte-déformation. Le module de Young est d'autant plus élevé que le papier est rigide.

3.1.2. Résistance à la traction à mors jointifs (ZS) ou à portée nulle

La résistance à la traction co-axiale fournit des informations sur la résistance du matériau, sans toutefois pouvoir différencier l'impact des liaisons inter-fibres de la résistance moyenne des fibres elles-mêmes (résistance interfibres vs résistance intrafibres). La *résistance à la traction à mors jointifs* (ZS, « Zero Span ») informe sur la résistance des fibres, plutôt que sur celle du réseau fibreux (Casey 1961a; Ek et al. 2009). La mesure consiste en effet à solliciter une bandelette de papier en traction avec un écartement initial négligeable entre les mors, de façon à, théoriquement, être tous les deux positionnés sur les mêmes fibres. Le ZS d'un papier est plus élevé en MD qu'en CD (Casey 1961a).

La mesure est réalisée sur des échantillons secs ou humides (gonflement maximal des fibres dans l'eau). Dans ce dernier cas, les liaisons inter-fibres sont supposées être éliminées en présence d'eau, ce qui permet de s'en affranchir pour ne prendre en compte que la résistance intrafibres, ce qui n'est pas le cas lors de mesures à l'état sec (Hagglund et al. 2004). Toutefois, cette hypothèse a précédemment été remise en question. En effet, la baisse du ZS observée à l'état humide ne serait pas seulement due à la rupture des liaisons inter-fibres en présence d'eau, mais dépendrait aussi du type de pâte à partir de laquelle le papier a été fabriqué, l'humidification induisant une baisse significative de la résistance des fibres ayant été dégradées lors de leurs traitements mécaniques ou chimiques (Gurnagul and Page 1989).

3.1.3. Résistance au pliage (FE)

La *résistance au pliage* (FE, « Folding Endurance ») est un test de fatigue du papier. La mesure consiste à soumettre une bandelette de papier à la fois à une contrainte de pliage et à une charge (par exemple, de 500 g). Pour cela, l'éprouvette est pliée autour d'un axe dans un sens puis dans l'autre jusqu'à sa rupture. La résistance s'exprime en nombre de double plis jusqu'à la rupture (N(FE)), ou plus généralement avec le logarithme de cette valeur pour les nombres élevés :

$$FE = \log_{10} [N(FE)] \quad (\text{éq. 9})$$

La contrainte de pliage étant appliquée sur une zone très localisée de l'éprouvette, les données obtenues ont une dispersion élevée, contrairement par exemple à celles des mesures de résistance à la traction co-axiale. Cependant, fournissant à la fois des indications sur la

flexibilité du papier et sur sa résistance à la traction, la résistance au double pli est depuis longtemps considérée comme une des mesures permettant le mieux d'estimer sa fragilité, par exemple pour les documents d'archives et de bibliothèques (Barrow and Sproull 1959; Ek et al. 2009; Princi 2011), mais aussi pour les billets de banque, les cartes géographiques, ou encore pour certains papiers d'emballage (Ek et al. 2009). Le FE est généralement – mais pas systématiquement – plus grand en MD qu'en CD pour une même feuille de papier (Casey 1961a).

3.2. Facteurs impactant les propriétés mécaniques du papier

3.2.1. *Les constituants du papier*

La résistance du papier dépend des fibres le constituant. En ce sens, le papier est d'autant plus résistant à la traction et au pliage que les fibres cellulosiques sont longues et ont un DP élevé (Casey 1961a; Bégin et al. 1998). Les propriétés mécaniques du papier dépendent aussi de la présence d'éléments plastifiants ou rigidifiants qui modifient les liaisons intra- et interfibres. Celles-ci sont plus fortes lorsque des macromolécules hydrophiles sont présentes dans le réseau du papier, car elles favorisent la création de liaisons hydrogène entre les microfibrilles constituant la fibre cellulosique, ainsi qu'entre les fibres elles-mêmes. C'est par exemple le cas des hémicelluloses (Casey 1961b; Gurnagul and Page 1989), abondantes dans les pâtes écruées et surtout mécaniques, et de l'amidon (Banik and Bruckle 2011), entre autres utilisé lors de l'étape de finition de fabrication du papier pour améliorer ses propriétés mécaniques. La présence de ces composés augmente la résistance à la traction et au double pli du papier. A l'inverse, la lignine a tendance à entraîner une baisse du TS et du FE, en rendant le papier plus rigide (Casey 1961b). Les traitements physiques de surface (apprêt), tel le calandrage, mènent quant à eux généralement à une légère hausse du TS et à une baisse du FE (Casey 1961b). En effet, la densification du réseau fibreux favorise la création de liaisons inter-fibres, menant à une hausse de la résistance et de la rigidité du papier (Ek et al. 2009).

Les charges sont quant à elles connues pour diminuer les propriétés mécaniques du papier. En effet, elles entravent les liaisons inter-fibres en s'intercalant au sein du réseau fibreux, ce qui aboutit à une baisse du TS et du FE (Bown 1996; Hubbe and Gill 2016). En revanche, l'impact des agents de collage, tel le mélange alun-colophane, sur la résistance initiale du papier n'est pas clairement établi.

3.2.2. La teneur en eau (MC)

Les propriétés mécaniques du papier sont extrêmement sensibles à sa *teneur en eau* (MC, « Moisture Content »). Le séchage du papier le rend plus rigide, et son humidification plus flexible. L'eau gonfle les fibres et les lubrifie, mais casse aussi des liaisons inter-fibres dans les zones accessibles (amorphes). Ainsi, un plus grand MC correspond généralement à une hausse de FE et de EB, et à une baisse de TS et du module de Young (Casey 1961a; Ek et al. 2009; Banik and Bruckle 2011; Linvill and Östlund 2014).

La teneur en eau du papier dépendant de l'humidité et de la température, les essais mécaniques sont réalisés selon des normes préétablies (TAPPI T 402 sp-03 ou ISO 187:1990) en conditions hygrothermiques stables (par exemple, 23 °C et 50 % HR). Ces normes préconisent d'humidifier les papiers par adsorption d'eau afin d'éviter les différences de MC liées à l'hystérésis observée entre des conditionnements en adsorption ou en désorption d'humidité (Figure 1.27).

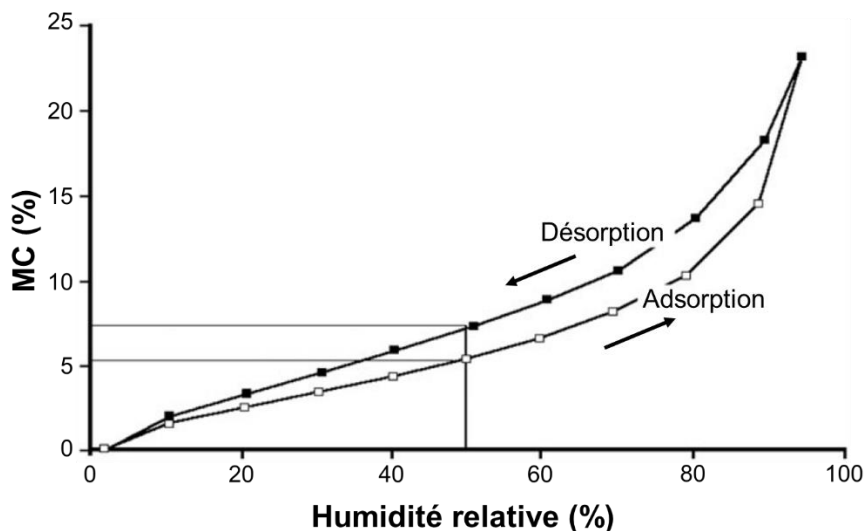


Figure 1.27. Effet d'hystérésis sur la sorption d'humidité (isotherme à 23 °C) d'un papier filtre de coton (Whatman) (Moropoulou and Zervos 2003). Pour HR = 50 %, le MC est d'environ 5 % en adsorption, et d'environ 7 % en désorption.

3.2.3. L'état de dégradation du papier

Comme vu précédemment, certaines réactions de dégradation entraînent la diminution du DP de la cellulose. Tant que le degré de polymérisation moyen en nombre ($\overline{DP_n}$) reste supérieur à plusieurs centaines (environ 400-500 selon Smith 2004), cette baisse affecte peu les

caractéristiques mécaniques. Par contre, en-dessous de ce seuil, la diminution du DP a un impact important sur la résistance des fibres, et donc les propriétés mécaniques du papier (TS, EB, ZS et FE) (Zou et al. 1994, 1996a; Havlínová et al. 2009).

La Figure 1.28 montre les variations de ZS et de FE en fonction du degré de polymérisation moyen viscosimétrique ($\overline{DP}_v$) de la cellulose au sein du papier au fil de son vieillissement. Dans les deux cas, pour un $\overline{DP}_v$ d'environ 500, la résistance a diminué de moitié par rapport aux valeurs initiales, montrant à quel point les deux grandeurs sont sensibles au vieillissement du papier. En particulier, le FE devient quasi nul pour un $\overline{DP}_v$ proche de 250.

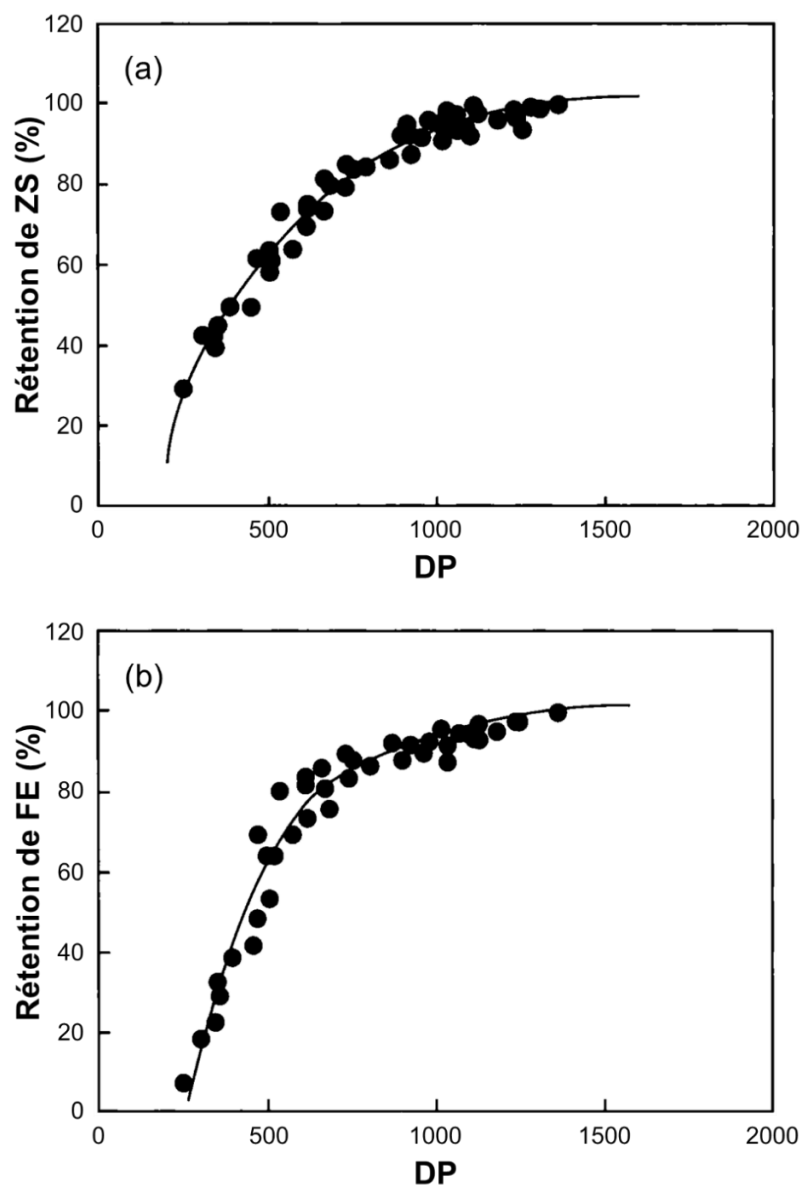


Figure 1.28. Rétention (% par rapport à la valeur initiale) de (a) ZS et (b) FE en fonction du $\overline{DP}_v$ de la cellulose au sein d'un papier (pâte bisulfite blanchie) soumis à un vieillissement artificiel (différentes conditions de température et d'humidité) (Zou et al. 1996a).

L'hydrolyse acide étant la principale réaction de dégradation de la cellulose, le papier se fragilise progressivement en présence de composés acides. Sans la neutralisation de ces derniers, les documents atteignent à terme un stade de décomposition tel qu'ils ne sont plus manipulables sans dommage. Un simple lavage à l'eau est souvent pratiqué mais il n'extrait que les composés acides solubles du papier, et ne le protège pas des futures réactions d'hydrolyse. C'est pourquoi, au cours des dernières décennies, des traitements de désacidification ont été développés afin de ralentir ces processus de dégradation du papier et de le préserver par la suite en y introduisant une réserve alcaline.

4. Les traitements de désacidification et de renforcement

Une étude menée par la BnF dans les années 1990 sur environ 21 000 imprimés de sa collection a montré qu'environ 63 % des papiers produits jusqu'en 1980 étaient acides. En particulier, les documents publiés entre 1870 et 1960 présentent les pH les plus bas (Nguyen 2011), du fait de l'utilisation massive de pâtes mécaniques et du collage alun-colophane au cours de cette période. Ces documents sont donc voués à rapidement disparaître si aucune action n'est entreprise pour les préserver sur le long terme.

Le constat alarmant est le même pour les bibliothèques du monde entier. Aux Etats-Unis, William J. Barrow, dont les travaux fondateurs sur la conservation du papier ont été parmi les premiers à quantifier l'étendue des dégâts, réalisa en 1959 une étude sur 500 livres américains publiés entre 1900 et 1940, montrant que 76 % d'entre eux comportaient des pages ayant une résistance au double pli N(FE) moyenne inférieure à 12 (Barrow and Sproull 1959). Par ailleurs, une étude portant sur 384 livres conservés à la Bibliothèque Nationale de Pologne a montré que la majorité des ouvrages datant de la période 1880 – 1980 présentent un pH de surface proche de 4 (Figure 1.29) (Sobucki and Drewniewska-Idziak 2003).

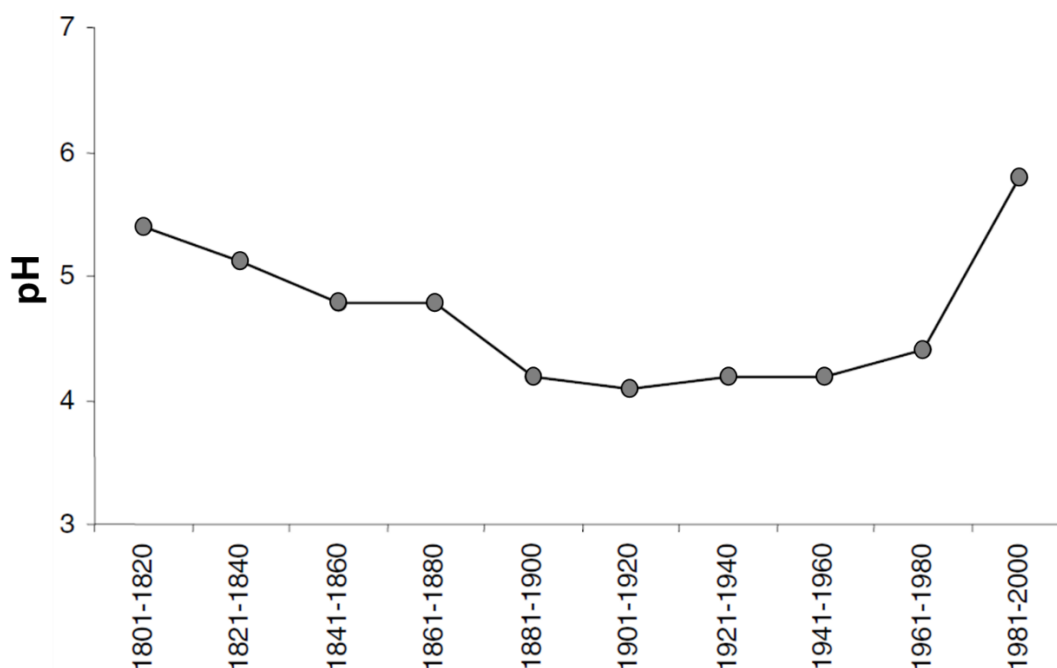


Figure 1.29. pH moyen des livres conservés à la Bibliothèque Nationale de Pologne en fonction de leur date de parution (Sobucki and Drewniewska-Idziak 2003).

Au cours des dernières décennies, des recherches ont porté sur des procédés de désacidification, permettant à la fois de neutraliser les acides au sein du papier et d'y introduire une réserve alcaline (AR, « Alkaline Reserve ») qui a pour fonction de neutraliser les acides générés ultérieurement. D'après la norme ISO 9706, cette dernière doit être supérieure à $0,4 \text{ mol.kg}^{-1}$ (ou 40 méq $[\text{HO}^-]/100 \text{ g}$) pour que le papier puisse être qualifié de « permanent » (symbole ∞). Les traitements ont été d'abord développés pour un usage à l'échelle de l'atelier du conservateur-restaurateur sur des œuvres graphiques, puis à l'échelle de masse pour les vastes collections d'archives et de bibliothèques (cf Tableau 1.3). Les divers traitements s'appliquent généralement par pulvérisation (spray) ou par immersion (bain).

Les composés utilisés pour la désacidification sont choisis selon leur capacité à neutraliser les acides et à introduire une AR, mais aussi en fonction de leurs effets indésirables. Le jaunissement, la solubilisation des encres, le dépôt de résidus en surface du papier ou encore la toxicité des produits doivent donc être évalués. Le solvant utilisé (aqueux ou organique) peut aussi avoir un impact sur les propriétés du document désacidifié. Pour les traitements de masse, les solvants organiques aprotiques sont généralement recommandés car ils ne solubilisent pas les encres solubles dans l'eau, tout en limitant le gonflement des fibres celluloseuses (pouvant durablement déformer le papier) et réduisant le temps de séchage post-traitement (Dupont et al. 2010; Baty et al. 2010; Hubbe et al. 2017). Toutefois, du fait du gonflement des fibres et d'une meilleure pénétration du solvant, les solutions aqueuses permettent une meilleure extraction des

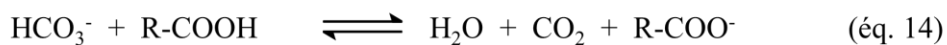
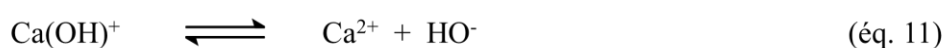
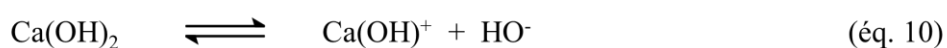
composés acides neutralisés que les traitements organiques (Banik and Bruckle 2011). De plus, les ateliers des conservateurs-restaurateurs indépendants ne sont pas toujours équipés pour la manipulation de solvants organiques, et les traitements en phase aqueuse sont généralement moins coûteux et plus faciles à mettre en œuvre (Lienardy and Van Damme 1990).

4.1. Agents de désacidification

4.1.1. *Agents de désacidification en phase aqueuse*

L'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 , le bicarbonate de calcium $\text{Ca(HCO}_3)_2$ et le bicarbonate de magnésium $\text{Mg(HCO}_3)_2$ font partie des agents de désacidification les plus utilisés en phase aqueuse (Hey 1979; Calvini et al. 1988; Lienardy and Van Damme 1990; Banik and Bruckle 2011).

Le Ca(OH)_2 est source d'ions hydroxyde (éq. 10 et éq. 11) qui neutralisent les acides présents dans le papier (éq. 12). Jusqu'à $\text{pH} \approx 10$, le Ca(OH)_2 ne se dissocie pas totalement dans l'eau (Banik and Bruckle 2011). Les ions Ca(OH)^+ (éq. 10) peuvent alors interagir avec les carboxylates de la cellulose via des liaisons ioniques. Dans le cas de la dissociation totale (éq. 11), les ions Ca^{2+} peuvent aussi interagir avec les OH de la cellulose en s'intercalant entre les microfibrilles des zones amorphes, entraînant un léger gonflement durable des fibres et les rendant plus accessibles aux molécules d'eau (Banik and Bruckle 2011). Par ailleurs, en sortie de bain, l'excès de Ca(OH)_2 dans le réseau fibreux réagit avec le dioxyde de carbone de l'air pour former du carbonate de calcium CaCO_3 (éq. 13), composé basique ($\text{pKa(HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$) qui constituera l'AR du papier (Banik and Bruckle 2011; Hubbe et al. 2017).



Quand un papier acide est immergé dans une solution aqueuse de bicarbonate de calcium (ou, par extension, de magnésium), les acides sont neutralisés suivant les éq. 12 et 14. En parallèle, du fait de l'alcalinité de la solution, une petite partie de HCO_3^- se dissocie en CO_3^{2-} ($\text{pK}_a = 10,3$) (eq. 15). Combiné à l'ion Ca^{2+} (ou Mg^{2+}), l'ion CO_3^{2-} se précipite également en CaCO_3 (ou son équivalent magnésien constitué notamment de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Banik and Bruckle 2011; Rouchon and Belhadj 2016). Les composés alcalins CaCO_3 et MgCO_3 ne sont, tels quels, pas utilisables dans les traitements de désacidification en milieu aqueux du fait de leur très faible solubilité dans l'eau.

Alors que la question a régulièrement été soulevée dans la littérature, il est difficile d'établir lequel des trois traitements est le plus adéquat, tant ils présentent chacun des avantages et des inconvénients différents. L'utilisation de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ aboutit à des pH plus élevés et à de plus grandes réserves alcalines que $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (Bansa 1998; Banik and Bruckle 2011), mais il entraîne aussi parfois un jaunissement perceptible (Lienardy and Van Damme 1990; Bansa 1998; Tse 2001). L'utilisation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aboutit à l'introduction d'une AR relativement importante et à une augmentation de la stabilité du papier face au vieillissement (Lienardy and Van Damme 1990; Bogaard and Whitmore 2001), mais la forte alcalinité de la solution de traitement ($\text{pH} = 10,2$ pour une solution à $9,3 \text{ mg.L}^{-1}$, 25°C , (Banik and Bruckle 2011)) amène à la plus haute prudence vis-à-vis des papiers contenant des colorants et des pigments sensibles aux milieux alcalins (Tse 2001). De plus, pour obtenir un pH de la solution inférieur à 10, la solution saturée ($1,60 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C) doit être diluée plus de mille fois (Banik and Bruckle 2011), ce qui implique une AR moindre pour le papier, la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se transformant en CaCO_3 (eq. 13) étant par conséquent faible.

D'autres agents de désacidification en phase aqueuse sont cités dans la littérature. Malgré la plus grande solubilité dans l'eau de l'hydroxyde de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($49,1 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C , PubChem) que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et son efficacité en tant qu'agent désacidifiant, sa toxicité est problématique (Lienardy and Van Damme 1990). Ce composé, exploité dès la fin du XIX^e s. (Zeronian et al. 1989), n'est donc désormais plus utilisé. Le borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, lui, peut entraîner une baisse du DP moyen de la cellulose et la fragilisation du papier (Lienardy and Van Damme 1990). Quant à l'ammoniaque NH_4OH , sa volatilité ne permet pas l'introduction d'une AR (Lienardy and Van Damme 1990; Cheradame et al. 2003). Enfin, l'utilisation de sels de sodium basiques (tels NaOH ou Na_2CO_3) n'est pas recommandée, car ils induisent un gonflement excessif des fibres et la fragilisation du matériau (Banik and Bruckle 2011), sans introduire d'AR (Calvini et al. 1988).

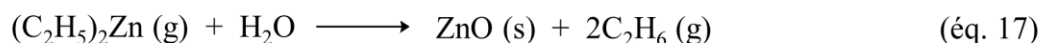
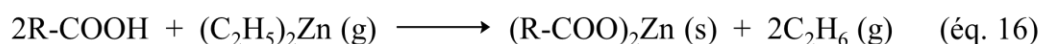
4.1.2. Agents de désacidification en phase organique

Les alcoxydes de magnésium, comme le carbonate méthylique de magnésium (MMC, Methyl Magnesium Carbonate) et le carbonate méthylique de méthoxymagnésium (MMMC, Methoxy Methyl Magnesium Carbonate), ont fait l'objet de plusieurs études. Ils sont efficaces pour la désacidification du papier en phase organique, mais ils induisent un jaunissement post-traitement (Bukovský 1997; Bukovský and Kuka 2001). Toutefois, tout comme l'oxyde de magnésium MgO, les organomagnésiens constituent la base de plusieurs traitements de désacidification de masse mis en place dans les bibliothèques (procédés Wei T'o (Canada), Sablé (France), Battelle (Allemagne), ou encore CSC Booksaver (Espagne), cf §4.3).

Les nanoparticules de Ca(OH)₂ et de Mg(OH)₂, dispersées dans divers alcools aliphatiques et fluorocarbures, ont également montré leur efficacité pour la désacidification des matériaux cellullosiques (Giorgi et al. 2002, 2005; Poggi et al. 2014).

4.1.3. Le diéthyl de zinc

Le diéthyl de zinc (DEZ) est un agent de désacidification autrefois utilisé pour le traitement de masse DEZ-Akzo (cf §4.3). Exploité en phase gazeuse après séchage des documents, il réagit avec les composés acides (équ. 16), et est très réactif avec l'eau résiduelle du papier, fournissant une AR constituée de ZnO (équ. 17 et équ. 18) (Stroud 1994; Havermans et al. 1995). Il est aujourd'hui abandonné en raison de ses propriétés explosives.



4.2. Agents de renforcement

L'état de dégradation de certains papiers acides est tel qu'ils ne peuvent plus être manipulés sans perte matérielle, et nécessitent d'être renforcés, en plus d'être désacidifiés. A l'échelle de l'atelier de restauration, le *doublage* (collage d'un papier de doublage sur la surface du document), le *colmatage* (repulpage par immersion dans un bain de pâte à papier), le *comblage*

(remplissage de lacunes avec de la pâte à papier liquide) et le *clivage* (insertion d'un matériau de renfort au cœur de la feuille après dédoubleage de celle-ci) permettent de renforcer les documents et œuvres graphiques. Cependant, la mise en œuvre longue et délicate de ces techniques n'est pas adaptée au nombre colossal de documents nécessitant d'être restaurés au sein des collections d'archives et de bibliothèques. Par conséquent, les traitements chimiques de renforcement du papier, parfois en parallèle à des traitements de désacidification, sont toujours en développement.

4.2.1. Le parylène

Le parylène (ou polyparaxylylène) a été l'un des premiers polymères testés pour renforcer les papiers dégradés. Il était déjà bien connu et exploité pour la préservation des objets en soie et en bois, ou encore des fossiles (Carter 1996b). Le traitement consiste en la déposition directe du monomère diradicalaire (paraxylylène, obtenu après pyrolyse du dimère) en phase vapeur sur la surface des échantillons, à température ambiante (Humphrey 1984, 1990). Un film hydrophobe est alors formé en surface du papier suite à la polymérisation *in situ* des molécules. Le parylène permet le renforcement immédiat (TS et FE) de l'ensemble des échantillons traités. Toutefois, il tend à fragiliser et fortement jaunir les papiers lignocellulosiques au fil de leur vieillissement. Une des raisons serait que les COVs acides produits sont retenus dans le papier (Bansa and Ishii 1997). De plus, une fois appliqué, le polymère ne peut plus être retiré (Humphrey 1990), ne respectant pas le critère de « retraitabilité » auquel tout traitement de conservation-restauration doit théoriquement se conformer.

4.2.2. Les dérivés cellulosiques

L'utilisation conjointe de dérivés cellulosiques et d'agents de désacidification a fait l'objet de plusieurs études au niveau du traitement individuel des œuvres. L'application d'une solution aqueuse de méthylcellulose en présence de Ca(OH)_2 permet à la fois de renforcer le papier, de le désacidifier et d'y introduire une AR (Guerra et al. 1995; Sundholm and Tahvanainen 2003a, b, 2004). Les pages d'un livre très fragile ont pu être renforcés avec une solution aqueuse de méthylcellulose à 1 % (Hanus 1994). Seki et al. (2005, 2010) ont pulvérisé des solutions alcooliques (méthanol ou éthanol) de divers dérivés cellulosiques (méthylcellulose, éthylcellulose, carboxyméthylcellulose et hydroxypropylcellulose) et de MgCO_3 sur la surface

de papiers lignocellulosiques. La masse de dérivés cellulosiques doit alors être appliquée à plus de $0,3 \text{ g.m}^{-2}$ pour renforcer significativement les documents. Bien qu'une hausse de TS soit observée, les résultats sont plus contrastés en terme de FE (Hanus 1994), notamment sur les papiers les plus dégradés (Guerra et al. 1995), et les valeurs de ZS sont inchangées. Ces résultats semblent montrer que les dérivés cellulosiques renforcent davantage les liaisons interfibres qu'intrafibres au sein du papier (Sundholm and Tahvanainen 2003a; Seki et al. 2005, 2010).

Plus récemment, Amornkitbamrung et al. (2015) ont proposé un traitement composé de triméthylsilylcellulose (TMSC) (20 g.L^{-1}) et de nanoparticules de Mg(OH)_2 (10 g.L^{-1}) dans l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO). L'intérêt de l'utilisation de la TMSC est, d'une part, de permettre l'utilisation d'un solvant aprotique (la TMSC étant hydrophobe et soluble dans de nombreux solvants organiques), et d'autre part, d'introduire de la cellulose dans le substrat après l'hydrolyse des groupes triméthylsilyle (TMS) au fil du vieillissement du papier. Ce traitement a permis d'augmenter la résistance à la traction (jusqu'à + 15 % pour TS et + 18 % pour EB) d'un papier 100 % cellulosique et de papiers lignocellulosiques de livres datant de 1840, sans jaunissement perceptible, tout en les désacidifiant et en y introduisant des réserves alcalines stables (entre 29 et 61 méq $[\text{HO}^-]/100 \text{ g}$). Toutefois, les valeurs de ZS et de FE n'ont pas été mesurées, ne permettant pas de conclure sur l'apport de résistance vis-à-vis des liaisons intrafibres et du pliage.

Enfin, de la cellulose dissoute en milieu aqueux très alcalin (3 %_m en présence de soude et d'urée) a été appliquée sur des papiers lignocellulosiques (Li et al. 2019). La solution est pulvérisée sur la surface des feuilles, qui sont ensuite lavées à l'eau déionisée pour retirer l'excès de NaOH. Malgré l'absence d'AR, le traitement induit une hausse significative de TS (jusqu'à + 33 %) et de FE (jusqu'à + 161 %) des pages de livres produits à partir de pâte de bois de résineux.

4.2.3. Les polymères acryliques

Des recherches pour à la fois désacidifier et renforcer les échantillons de papier grâce à un traitement à base de monomères acryliques, et sur leur copolymérisation radicalaire sous l'action de rayons gamma, ont été parmi les premières études de renforcement menées à la British Library. Des mélanges d'acrylates (par exemple, l'acrylate d'éthyle et le diméthylaminoéthyl méthacrylate) ont été appliqués en phase gazeuse sur des lots de 5 à 10 livres (Clements 1987). Le procédé, qui a pris le nom de « Graft Copolymerization », a permis

d'augmenter d'un facteur 5 à 10 la résistance au double pli de la plupart des documents (pour 15 à 20 %_m de polymères incorporés). Toutefois, le traitement est moins (voire pas) efficace sur les papiers lignocellulosiques les plus dégradés (Clements 1987; Carter 1996b). De plus, les radiations gamma entraînent l'oxydation de la cellulose et sa dépolymérisation (Henniges et al. 2012; Bicchieri et al. 2016), et donc la fragilisation du papier.

Plus récemment, Qiao et al. (2017) ont étudié le renforcement du papier par un dépôt le poly(méthylméthacrylate-co-butylacrylate-co-styrène) (MMA-BA-ST), en émulsion à 5 % dans l'eau et sans utilisation de radiation gamma pour la polymérisation. Les papiers sont toutefois chauffés après traitement (par exemple, à 50 °C). Ainsi, les valeurs de TS et de N(FE) ont globalement augmenté, en étant pour certains échantillons multipliées par deux.

4.2.4. *Le chitosan et l'alcool polyvinylique*

Basta (2003, 2004) a exploité, séparément, le chitosan (polyoside constitutif de la chitine, présente dans la carapace des crustacés) et l'alcool polyvinylique (PVA) pour renforcer un papier encollé à l'alun-colophane. Pour cela, le papier est immergé dans une solution acide contenant le chitosan (0,2 – 0,4 %), qui est reprécipité *in situ* en solution basique (avec NaOH ou Na₂SiO₃ à 0,5 %) (Basta 2003). Le PVA est dilué dans l'eau (0,25 – 1 %), éventuellement en présence de borax (2 %) comme agent désacidifiant (Basta 2004). Les deux traitements ont permis d'augmenter le BL du papier (jusqu'à environ + 20 %), même après son vieillissement. Kamel et al. (2004) ont étudié des mélanges chitosan/PVA, menant à la conclusion que le chitosan seul est l'agent de renforcement le plus efficace. L'apport de flexibilité et de ductilité (mesures de FE et de EB) n'a néanmoins pas été estimé lors de ces travaux.

4.2.5. *Les polyamidoamines*

Les polyamidoamines (PAAs) appliqués au papier ont aussi fait l'objet de diverses études. Une structure possible d'un PAA est celle résultant de la réaction entre le *N,N*-méthylènebisacrylamide (MBA) et de l'éthanolamine (Isca et al. 2016, 2019). Le polymère, introduit dans l'eau ou l'éthanol à des concentrations variables, peut être appliqué sur le papier par immersion, par spray ou avec un pinceau. Les PAAs permettent à la fois de désacidifier le papier (Isca et al. 2016, 2019), d'augmenter son TS (Isca et al. 2019), et de lui conférer des propriétés fongistatiques (Isca et al. 2016) et une résistance thermique (Girardi et al. 2017).

Cependant, les valeurs de FE et EB n'ont pas été reportées dans ces travaux, ne fournissant là encore pas d'informations sur la flexibilité et la ductilité apportées aux documents traités.

4.2.6. Autres recherches récentes

L'application, à l'aide d'un bâton de colle, d'un mélange de polyéthylèneimine (PEI), de 3-glycidoxypropylmethoxysilane (KH560) et d'amidon sur la surface d'un papier 100 % cellulosique permet à la fois d'introduire une AR et d'augmenter ses propriétés mécaniques (Ni et al. 2018). Ainsi, pour une dose introduite du mélange de 1,35 % dans le papier, AR = 0,45 mol.kg⁻¹, et TS augmente de + 99 % et N(FE) de + 138 %. Toutefois, l'étude doit être encore approfondie en appliquant le traitement sur davantage d'échantillons, et en étudiant d'éventuels changements optiques (jaunissement, opacité) indésirables.

L'immersion d'un papier Xuan dans une solution d'acétate d'éthyle contenant du HTPDMS (Hydroxyl-Terminated PolyDiMethylSiloxane) et de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) a abouti à une hausse spectaculaire du TS, du EB et du FE (Jin et al. 2019). Les deux composés réagissent pour former un polyuréthane hybride qui permet ce renforcement mécanique, sans désacidification. Ainsi, pour une solution à 15 %_m, le nombre de double plis est passé d'environ 20 à plus de 1000. Le traitement doit toutefois être appliqué sur davantage d'échantillons pour démontrer sa véritable efficacité.

Enfin, l'application successive par spray de MgO dispersé dans HMDSO, d'une solution alcaline (NaOH ou Ca(OH)₂) et d'un mélange aqueux de chlorure d'époxypropyltriméthylammonium (ETA) et d'isopropanol sur les pages d'un livre datant de 1954 a permis d'introduire une AR (jusqu'à 0,22 mol.kg⁻¹), et d'augmenter leurs résistances à la traction co-axiale (jusqu'à + 28 %) et au pliage (jusqu'à + 80 %) (He et al. 2019). Ce procédé présente toutefois le désavantage de se dérouler en plusieurs étapes.

Ainsi, les recherches entreprises afin de désacidifier et de renforcer les documents sur papier ont été appliquées à peu de documents historiques très dégradés, ou bien seulement à un nombre restreint de papiers présentant des propriétés physico-chimiques différentes (pH, propriétés mécaniques, présence ou non de lignine et d'encollage alun-colophane, etc.), ce qui ne permet pas de conclure sur l'efficacité des traitements vis-à-vis de la grande variété des documents nécessitant d'être désacidifiés et consolidés. De plus, de par leur complexité de mise en place, les traitements de renforcement développés ne sont à l'heure actuelle pas exploitables à

l'échelle de masse pour les collections d'archives et de bibliothèques. Par conséquent, la plupart des traitements de masse actuels sont exclusivement dédiés à la désacidification du papier, plus simple à mettre en œuvre.

4.3. Principaux traitements de masse

Seuls le microfilmage et la numérisation généralisés des documents conservés dans les archives et les bibliothèques permettent de préserver l'ensemble de leurs informations, facilitant par la même occasion leur duplication et leur communicabilité au grand public. Toutefois, d'une part, une image ne saurait remplacer l'objet matériel lui-même ; d'autre part, ces procédés ont un coût élevé par rapport à celui des traitements chimiques de masse qui permettent de désacidifier plusieurs dizaines, voire centaines d'ouvrages à la fois. Ainsi, d'après des chiffres fournis par la BnF, le coût de désacidification (procédé de Sablé) d'un document « moyen » (250 pages, 600 g) était d'environ 22 € TTC en 2011. Par comparaison, celui du microfilmage était d'environ 105 € TTC, et de sa numérisation de 210 € TTC (avec l'OCR) (Nguyen 2011). Ces différences sont accentuées lorsque certains documents très abîmés nécessitent d'être consolidés avant de pouvoir être numérisés.

Parmi les différents traitements présentés précédemment, certains ont été développés et appliqués en traitement de masse au sein des archives et de bibliothèques (cf Tableau 1.3). Si ces procédés permettent effectivement de désacidifier le papier et d'y introduire une AR, la plupart d'entre eux ne le renforcent pas mécaniquement et, si c'est le cas (procédés Bückeburg et Vienna), ils ne sont adaptés que pour le traitement de feuillets et de documents non reliés (Buisson 2011; Zervos and Alexopoulou 2015), rendant le processus très ciblé et peu rentable économiquement. Par conséquent, depuis quelques années, les institutions patrimoniales traitent en masse les documents à titre préventif avant tout, sans inclure dans ces campagnes les plus fragiles d'entre eux (Dupont 2014). En effet, la désacidification d'un papier est superfétatoire si celui-ci est en fin de vie et nécessite un traitement de renforcement.

Tableau 1.3. Traitements de masse utilisés dans les bibliothèques et les archives (Porck 1996; Baty et al. 2010; Buisson 2011; Zervos and Alexopoulou 2015). Les procédés Wei T'o (dont les procédés de Sablé, Battelle et Papersave Swiss sont des dérivés), Graft-copolymerization, FMC et DEZ-Akzo ne sont plus utilisés aujourd'hui.

Procédé	Utilisateurs actuels (liste non exhaustive)	Réactifs	Application et solvant
Wei T'o*		MMMC ¹	Hydrocarbures chlorofluorés/méthanol
Sablé	BnF (cessation en 2019)	MMMC ¹ & MEMC ²	Immersion dans éthanol + fréon R-134a
Battelle (Papersave)	Bibliothèque nationale d'Allemagne, autres bibliothèques et archives allemandes	Alcoxydes de magnésium et de titane	Immersion dans HMDSO ³
Papersave Swiss	Bibliothèque nationale suisse, archives fédérales suisses	Alcoxydes de magnésium et de titane	Immersion dans HMDSO ³
Bookkeeper	Bibliothèque du Congrès (États-Unis), bibliothèques et archives du Canada et des Pays-Bas	MgO	Suspension dans perfluoroalcanes
CSC Booksaver	Bibliothèque nationale d'Espagne, Bibliothèque et Archives nationales de Catalogne, autres bibliothèques en Sicile, en Belgique et en Allemagne	Propylate de magnésium carbonaté	Immersion dans propanol / perfluoroheptane
Bückeburg (Neschen)	Bibliothèques et archives allemandes et polonaises	Mg(HCO ₃) ₂ et MCell ⁴	Immersion dans l'eau
Vienna	Bibliothèque nationale d'Autriche	Ca(OH) ₂ , borax et MCell ⁴	Immersion dans l'eau
Libertec	Bibliothèques et archives allemandes	MgO et CaCO ₃	Spray à sec
Graft-copolymerization		Monomères acryliques	Gaz
FMC (Lithco)		MG3 ⁵	Immersion dans heptane
DEZ-Akzo		Diéthyl de zinc	Gaz

* Le procédé Wei T'o (Canada) a connu plusieurs évolutions ; seule la formulation la plus récente est indiquée ici. ¹ carbonate méthylique de méthoxymagnésium. ² carbonate méthylique d'éthoxymagnésium. ³ hexaméthylidisiloxane. ⁴ méthylcellulose. ⁵ butoxytriglycolate de magnésium.

Ainsi, un traitement « one-pot », applicable en masse et de faible coût, qui désacidifierait et renforcerait simultanément les documents sur papier, permettrait d'apporter une solution applicable à toutes les collections quel que soit leur état de dégradation. C'est pour répondre à ces attentes que des traitements à base d'aminoalkylalcoxysilanes (AAAS) ont été développés.

5. Les aminoalkylalcoxysilanes (AAAS)

5.1. Généralités sur les AAAS

Les AAAS sont des organosilanes qui portent au moins une fonction amine, et des groupes alcoxy (généralement des groupes méthoxy ou éthoxy). Leur fonctionnalité (mono-, di-, tri- ou tétrafonctionnel) correspond au nombre de groupes alcoxy hydrolysables que porte la molécule. La Figure 1.30 fournit des exemples d'AAAS et d'autres alcoxysilanes. Ainsi, parmi ces composés, le TEOS est tétrafonctionnel, l'AP et l'OTMS sont trifonctionnels, et l'AM, le DIA et le DM sont difonctionnels. L'AM, l'AP et le DIA, portant des fonctions amine, sont les AAAS au centre de cette thèse.

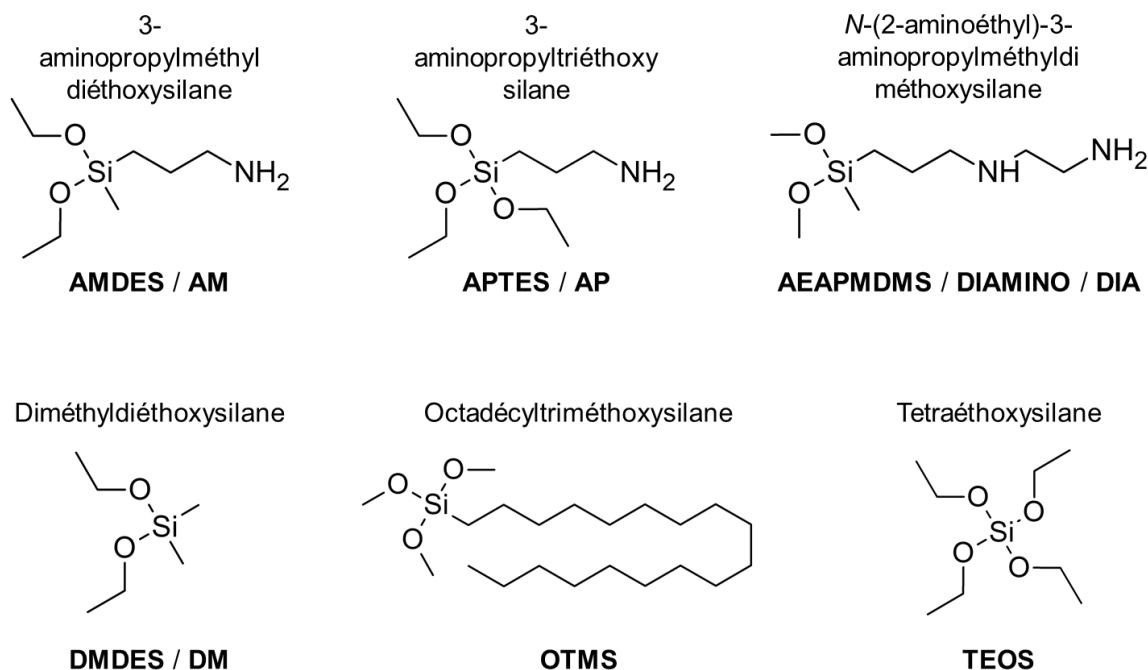


Figure 1.30. Exemples d'AAAS (haut) et autres alcoxysilanes (bas).

En présence d'eau, les groupes alcoxy s'hydrolysent, générant des fonctions silanol et des alcools (éq. 19). Dès lors, deux fonctions silanol peuvent se condenser pour former une liaison Si-O-Si et de l'eau (éq. 20). Cette liaison peut également résulter de la condensation d'un groupe silanol et d'un groupe alcoxy, en dégageant alors de l'alcool (éq. 21) (Chojnowski and Cypriak 2000; Rankin and McCormick 2000).

La polycondensation des AAAS difonctionnels aboutit à des polymères linéaires, alors que celle des AAAS trifonctionnels mène à des polymères réticulés (réseaux). Des composés cycliques, notamment à trois ou quatre atomes de silicium (Figure 1.31), peuvent également être générés lors du processus (Rankin et al. 1998; Bennevault-Celton et al. 2010a).

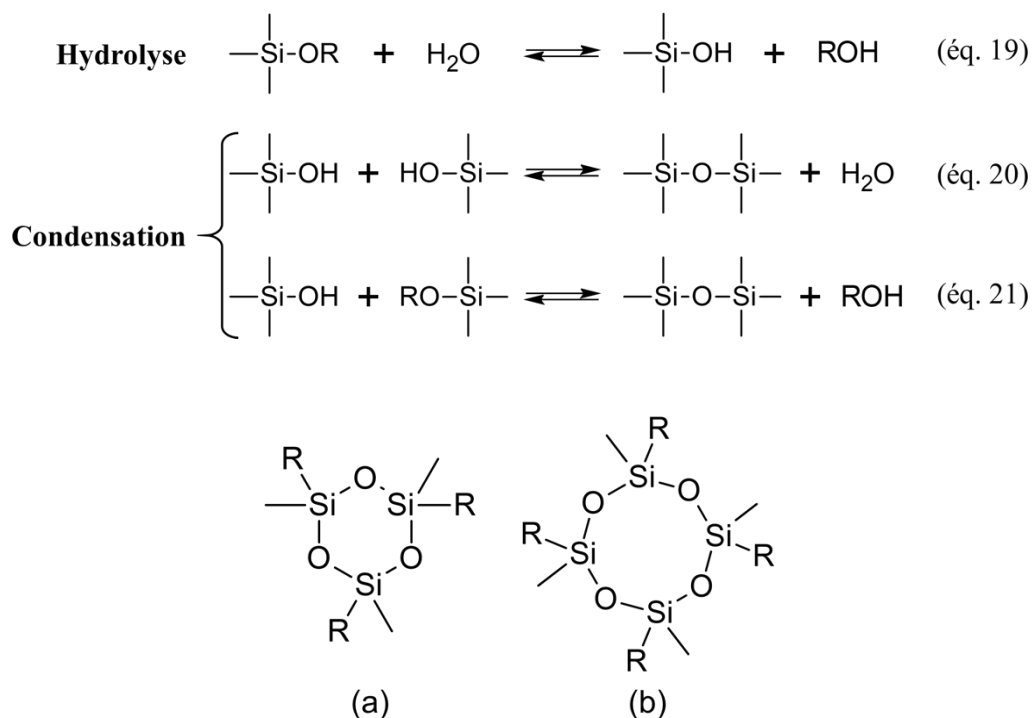


Figure 1.31. Exemples de composés cycliques formés lors de la polycondensation des AAAS difonctionnels : (a) trimère et (b) tétramère cycliques. R réfère à un groupe aminoalkyle.

La cinétique d'hydrolyse et de condensation des alcoxysilanes dépend largement du pH du milieu. Les deux réactions sont catalysées en milieux acide et basique (Figure 1.32) (Aelion et al. 1950; Hüsing et al. 1999; Chojnowski and Cypryk 2000; Brochier Salon et al. 2008). Des travaux ont toutefois montré que la polycondensation des alcoxysilanes est particulièrement favorisée en milieu très acide ($\text{pH} < 2$) (Monredon-Senani 2004).

A pH neutre et à température ambiante, l'hydrolyse des alcoxysilanes est extrêmement lente, voire inexistante, quelle que soit leur fonctionnalité (Zhang and Sakka 1999). Ainsi, Bennevault-Celton et al. (2010b) ont montré qu'en solution dans l'éthanol et en présence d'eau, aucune condensation du DM n'est détectée. Par contre, les fonctions amine des AAAS les rendent intrinsèquement basiques, et permettent donc leur hydrolyse et polycondensation (Brochier Salon et al. 2008).

Par ailleurs, l'étape d'hydrolyse est d'autant plus lente que les groupes alcoxy liés au silicium sont encombrants (Tsai et al. 2002). Par exemple, les groupes méthoxy s'hydrolysent plus rapidement que les groupes éthoxy (Bennevault-Celton et al. 2010b). L'augmentation de la température, quant à elle, semble augmenter davantage la cinétique de la polycondensation que celle de l'hydrolyse (Brochier Salon et al. 2008).

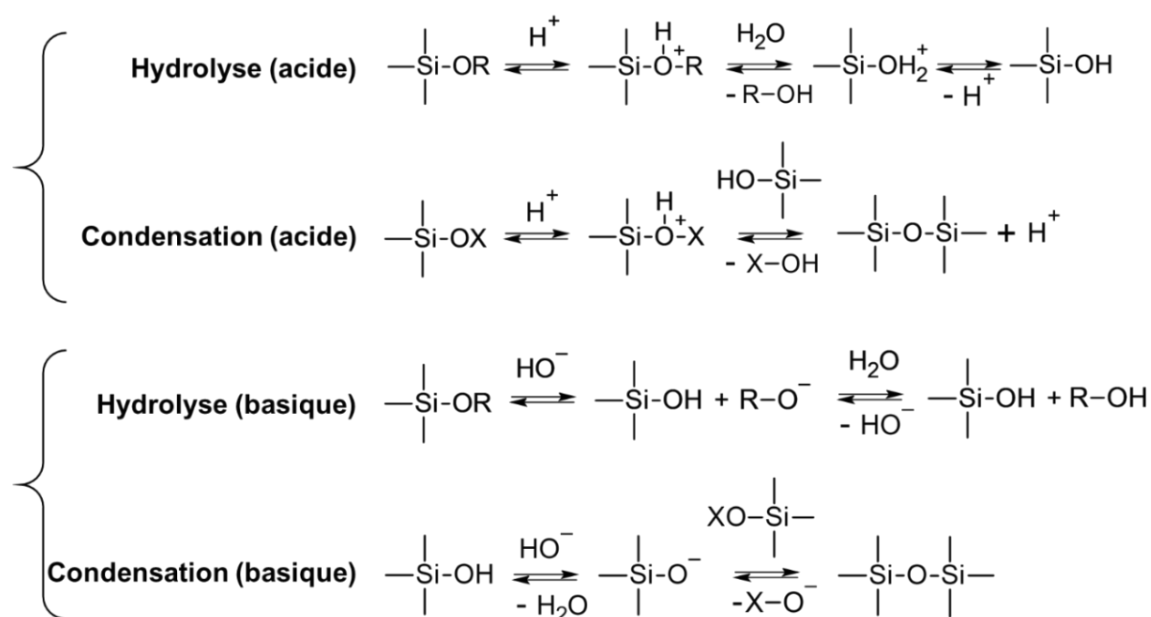


Figure 1.32. Hydrolyse et condensation des alcoxysilanes en milieux acide et basique. X = R ou H.

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques remarquables (élasticité à basse température, faibles températures de transition vitreuse, haute résistance thermique et à la photo-oxydation) (Dvornic 2000), les polysiloxanes (appelés aussi silicones) résultant de ce type de réaction sont utilisés dans divers domaines, comme l'industrie cosmétique, l'automobile, l'aérospatiale, la construction navale, l'électroménager, la métallurgie ou encore l'électronique. Giudice et Canosa (2017) ont plus spécifiquement exploité les AAAS comme retardateurs de flamme pour le bois. Les polysiloxanes ont également été évalués pour la conservation-restauration des matériaux du patrimoine, comme agents de revêtement hydrophobe et pour la consolidation des pierres (Domingo et al. 2008; de Ferri et al. 2011; Vicini et al. 2013; Lettieri and Masieri 2016), des céramiques (Constâncio et al. 2010; Zhao et al. 2013), et du bois (Broda et al. 2019a, b, c). Les AAAS, quant à eux, ont d'abord été utilisés comme agents de désacidification/renforcement du papier (cf §5.2), puis pour le renforcement des mousses en polyuréthane (Pellizzi et al. 2012, 2016; Daher et al. 2018).

5.2. Application des AAAS au papier

Les premiers traitements de papiers ont été réalisés avec des monomères d'AAAS, soit difonctionnels, soit trifonctionnels (Cheradame et al. 2003; Rousset et al. 2004; Ipert et al. 2005, 2006; Rakotonirainy et al. 2008; Dupont et al. 2010; Souguir et al. 2011, 2012). Le dépôt des AAAS en phase gazeuse ne s'est pas avéré pertinent, car les molécules ne fournissent alors pas de réserve alcaline (AR) (Cheradame et al. 2003). Depuis, les AAAS ont été exclusivement appliqués en phase liquide.

La désacidification du papier et le dépôt de l'AR est effectuée par la (ou les) fonction amine portée par l'AAAS. L'eau naturellement présente dans le réseau fibreux du papier et dans l'air ambiant permet l'hydrolyse des molécules, et donc leur polycondensation aboutissant à la formation du poly-AAAS (Figure 1.33), chaîne siloxane qui consolide le réseau fibreux papetier.

Des formulations se basant sur des mélanges de deux monomères (AAAS trifonctionnel et difonctionnel) ont ensuite été testées (Piovesan et al. 2014, 2017b, 2018b), dans le but de former un réseau flexible de copolymères au sein du réseau fibreux du papier (Figure 1.33). Les proportions en monomères introduits x/y (%_m) sont facilement adaptables afin d'augmenter la résistance et la flexibilité des documents sur papier, de compositions et états de dégradation variables. En effet, les traitements à base d'AAAS difonctionnels seuls forment des polymères linéaires qui ne consolident pas tous les documents, tandis que ceux à base d'AAAS trifonctionnels tendent à trop rigidifier certains papiers (Piovesan 2016).

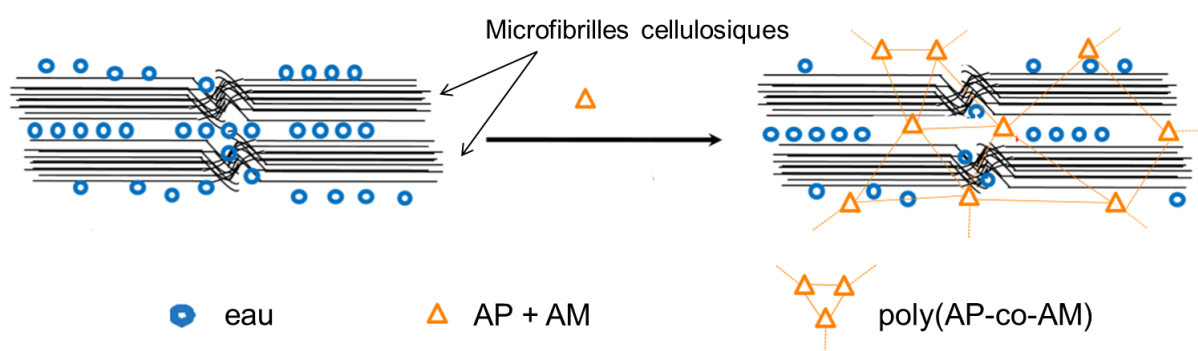


Figure 1.33. Schéma de la formation d'un réseau de copolymères d'AAAS (ici poly(AP-co-AM)) au sein des fibres du papier (schéma tiré de Souguir et al. 2011).

5.2.1. Modes d'application

Les AAAS peuvent être appliqués par immersion, c'est-à-dire en plongeant le papier dans une solution contenant les monomères. Si l'éthanol absolu a été utilisé dans un premier temps (Rousset et al. 2004; Ipert et al. 2005, 2006), l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO, Figure 1.34) est depuis plusieurs années le seul solvant retenu (Dupont et al. 2010; Souguir et al. 2011, 2012; Piovesan et al. 2014, 2017b). Utilisé pour les procédés Battelle et PaperSave Swiss (Tableau 1.3), il est aprotique, incolore, inerte, non toxique et volatil. De plus, il a une faible tension de surface (15,9 mN/m), ne gonfle pas les fibres et ne solubilise pas les encres et les adhésifs (Wittekind 1994; Dupont et al. 2010). *A posteriori*, l'utilisation de l'éthanol n'est au demeurant pas idéale, car il déplace l'équilibre de l'hydrolyse (éq. 19) en faveur des réactifs. L'hydrolyse et la polycondensation des AAAS sont alors défavorisées.

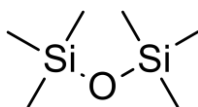


Figure 1.34. Structure de l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO).

Les AAAS peuvent également être appliqués sur le papier par vaporisation (Piovesan et al. 2014). Les monomères sont alors introduits dans le réservoir d'un EcoSpray®, sans dilution dans un solvant (qui reste possible) et pulvérisés directement sur la surface des feuilles. Le traitement par aérographe a aussi été testé, et permet de réduire la taille des gouttelettes projetées, tout en conduisant à un dépôt plus homogène (Piovesan et al. 2018a).

Comme le montre l'image MEB-EDX d'une coupe transversale d'un papier fait de linters de coton (sans additifs), appelé S2 (modèle sur lequel de nombreux essais de traitement ont été effectués), l'application d'un mélange AP/AM 50/50 aboutit à une répartition homogène du traitement dans toute son épaisseur (Figure 1.35). Les copolymères d'AAAS (co-AAAS) sont clairement visibles dans les zones inter-fibres du papier, et dans le lumen des fibres.

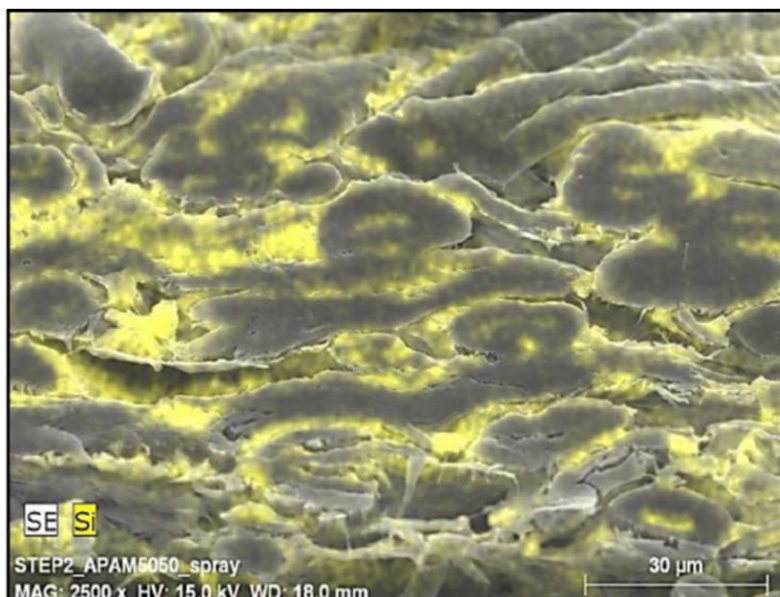


Figure 1.35. Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale de S2 traité par spray avec AP/AM 50/50, avec cartographie du silicium (en jaune) par microanalyse X (Piovesan et al. 2017b).

5.2.2. Prise en masse (uptake) des papiers après traitement

L'absorption des AAAS par le papier est quantifiée par la mesure de l'uptake (UP), qui correspond à la prise en masse du papier lors du traitement. UP est proportionnel à la concentration en AAAS de la solution d'immersion (Figure 1.36). Ainsi, UP du papier S2 atteint environ 10 % après 30 min d'immersion dans une solution contenant 7,5 %_m d'AP/AM 50/50.

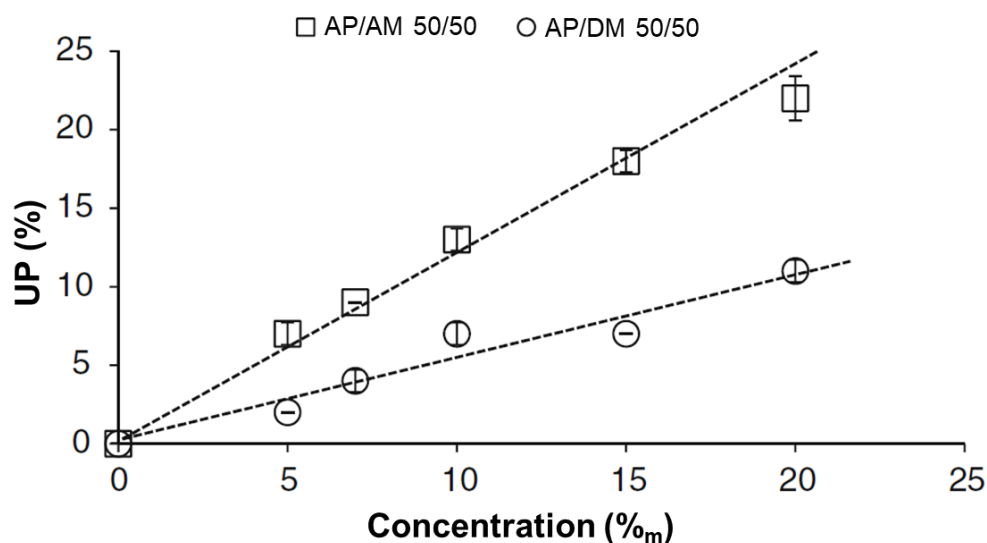


Figure 1.36. Uptake (UP) en fonction de la concentration en AP/AM 50/50 (carrés) et en AP/DM 50/50 (ronds) dans HMDSO (%_m) (Piovesan et al. 2014). Traitement d'un papier 100 % cellulosique (S2) par immersion pendant 30 minutes.

La (les) fonction(s) amine des AAAS est (sont) primordiale(s) pour l'incorporation de ces derniers dans le réseau fibreux du papier. En effet, le DM (Figure 1.30) ne s'incorpore pas dans le papier, de par sa forte volatilité et sa faible affinité avec la cellulose due à l'absence de fonction amine (Piovesan et al. 2014). La Figure 1.36 montre également que, pour une même concentration, UP est deux fois plus élevé pour le mélange AP/AM que pour le mélange AP/DM, confirmant l'absence d'incorporation du DM dans le papier. Dans ces conditions, le DM ne copolymérise pas avec l'AP *in situ*. A l'inverse, du fait de ses deux fonctions amine, l'application du DIA aboutit à des uptakes nettement plus élevés pour des concentrations identiques. Par exemple, après 30 min d'immersion dans une solution de traitement AAAS à 10 %_m dans HMDSO, l'uptake du papier S2 est d'environ 25 % avec DIA, contre environ 10 % avec AM (Souguir et al. 2012). Le proton de l'amine est également important pour l'incorporation des AAAS dans le papier puisque les amines tertiaires ne s'adsorbent pas sur les fibres cellulosiques (Souguir et al. 2011). Pour expliquer ces résultats, l'existence de liaisons hydrogène entre les amines (primaires et secondaires) et les OH de la cellulose a été avancée, ces dernières permettant par la même occasion d'apporter de la résistance au papier en renforçant les liaisons intra- et interfibres (Dupont et al. 2010; Souguir et al. 2011). Par ailleurs, la réaction des amines avec les groupes carbonyle de la cellulose et de la lignine, aboutissant notamment à la formation d'imines, et donc de liaisons covalentes, a été proposée (Rousset et al. 2004; Ipert et al. 2005, 2006; Souguir et al. 2011, 2012).

Par ailleurs, Souguir et al. (2011) ont montré que, pour S2 traité avec AM, l'uptake est d'autant plus grand que la teneur en eau du papier est élevée. Ce phénomène serait tout d'abord physique, l'eau jouant un rôle de plastifiant et entraînant le gonflement des fibres, permettant une meilleure pénétration des AAAS. Mais il serait aussi chimique, car l'eau favorise l'hydrolyse et la polycondensation des AAAS *in situ*.

Pour renforcer mécaniquement le papier traité et ne pas provoquer un jaunissement trop visible, Piovesan (2016) préconise des uptakes compris entre 6 et 10 %. Un uptake excessif n'est au demeurant pas souhaitable, car dans l'éventualité où le traitement serait appliqué sur une quantité importante de documents de bibliothèques et d'archives, la prise en masse de l'ensemble des échantillons traités ne doit pas être trop élevée.

5.2.3. Étude de la polymérisation *in situ*

Pour vérifier la copolymérisation des AAAS au sein du papier, des mesures de fractions solubles (dans le dichlorométhane) ont été réalisées sur le papier S2 traité avec AP, AP/AM 50/50 et AM (UP $\approx$ 80 %) (Piovesan et al. 2014). En effet, l'application d'AP et AP/AM 50/50 doit aboutir à la formation de polymères réticulés (réseaux) qui sont par définition insolubles dans tout solvant. Les valeurs de fraction soluble des traitements sont de 0 % (AP), 5 % (AP/AM) et 35 % (AM). Ainsi, la formation de réseaux a bien été vérifiée pour AP et AP/AM, les fractions solubles étant nulles ou très basses. L'analyse RMN ^1H du papier traité avec AP/AM a montré que la faible fraction soluble est exclusivement constituée d'AM qui n'a pas réagi avec AP. Lorsque le papier S2 est traité avec AM seul, une partie du polymère linéaire formé (polyAM) ne peut pas être extrait, ce qui confirme l'existence d'interactions entre les AAAS et la cellulose, comme évoqué précédemment.

Par ailleurs, Souguir et al. (2011, 2012) ont étudié la polymérisation d'AM et de DIA dans le papier S2 par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^{29}Si CP-MAS (Polarisation Croisée – Rotation à l'Angle Magique), en phase solide. Les spectres ^{29}Si permettent de différencier les unités en bouts de chaîne (signaux D^1 , vers – 15 ppm) des autres unités (signaux D^2 , vers – 22 ppm) (Figure 1.37). Bien que la technique soit semi-quantitative, les intensités relatives des deux pics ont permis d'estimer la taille moyenne des chaînes formées à environ 10 unités pour les deux traitements. De par la faible résolution des pics, le signal du tétramère cyclique apparaissant habituellement vers – 19 ppm (Bennevault-Celton et al. 2010a) n'est pas détecté. De plus, l'absence de signal vers – 4 ppm montre que tous les monomères ont réagi. Cette estimation a toutefois été réalisée dans les semaines qui suivent le traitement, ce qui ne permet pas de savoir si polycondensation des AAAS progresse sur des temps plus longs, par exemple à l'échelle de plusieurs mois ou années.

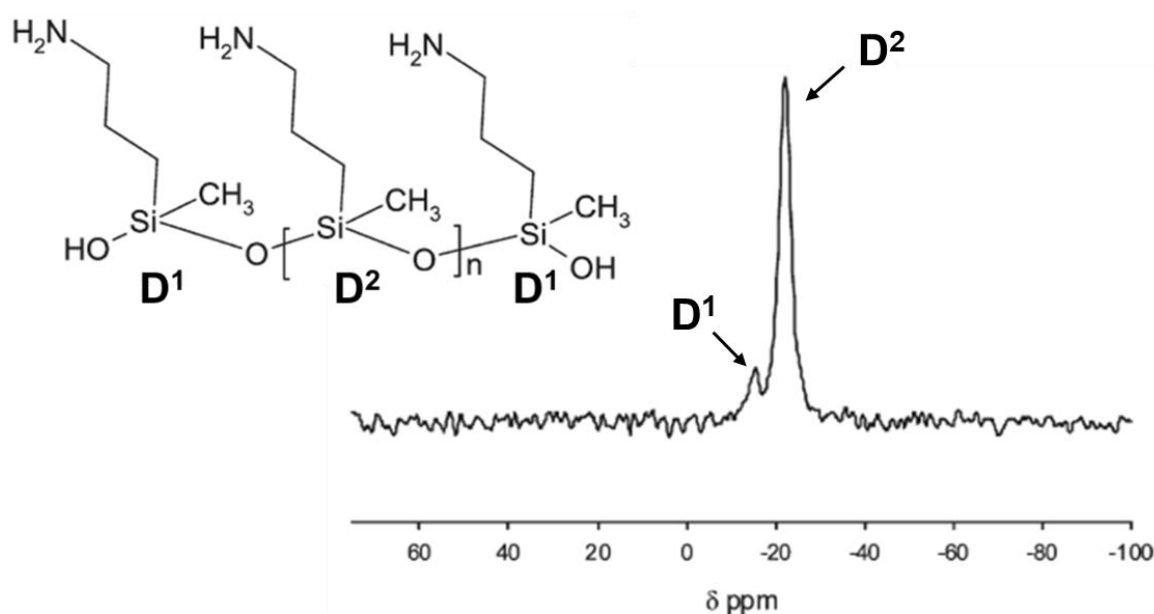


Figure 1.37. Spectre RMN ^{29}Si CP-MAS du papier S2 traité par immersion avec AM (UP = 10 %) (Souguir et al. 2011).

5.2.4. Caractéristiques physico-chimiques des papiers traités

5.2.4.1. Introduction d'une réserve alcaline

Quels que soient les mélanges d'AAAS introduits dans le papier S2, le traitement désacidifie et dépose une AR qui est quasi proportionnelle à l'uptake (Figure 1.38). L'AR est supérieure à $0,4 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour UP > 7 %. Cette caractéristique est intéressante car elle permet d'évaluer la réserve alcaline déposée par une simple pesée de l'échantillon S2. Cependant, cette proportionnalité doit être vérifiée sur des papiers d'autres compositions. En outre, l'acidité peut varier et partiellement consommer l'AR apportée par les AAAS. Rousset et al. (2004) ont estimé qu'un uptake d'environ 10 % de plusieurs AAAS (dont AP et AM) est nécessaire pour introduire une AR supérieure à $0,3 \text{ mol.kg}^{-1}$ dans les papiers lignocellulosiques présentant une acidité initiale supérieure à 31 méq $[\text{H}^+]/100 \text{ g}$. Par ailleurs, la réaction de l'amine avec les carbonyles et les carboxyles de la lignine serait la cause d'une AR plus faible (Souguir et al. 2012), qui peut aussi diminuer au fil du vieillissement des papiers lignocellulosiques (Rousset et al. 2004; Dupont et al. 2010).

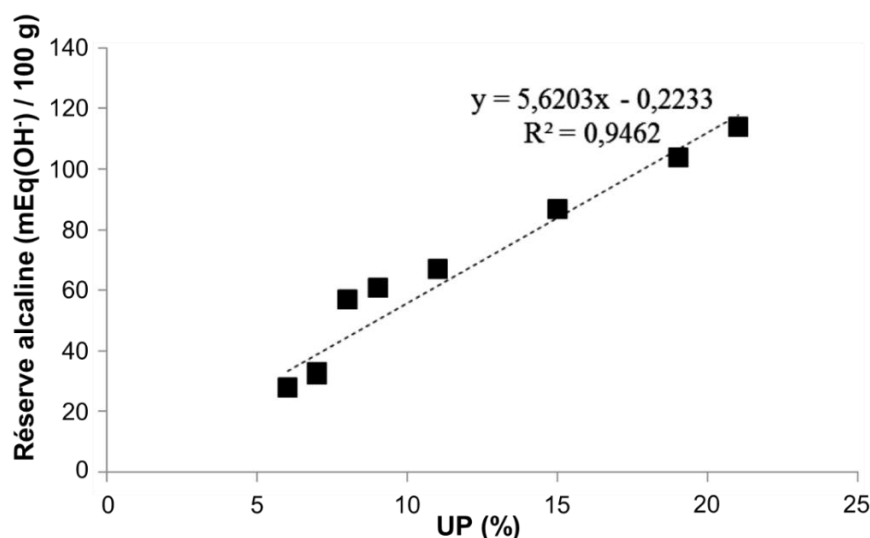


Figure 1.38. Réserve alcaline en fonction de l'uptake pour les papiers S2 traités (AM, AP et DIA par immersion, AM/AM 50/50, AP/DM 50/50 et AP/DIA 50/50 par immersion et pulvérisation) (Piovesan 2016).

5.2.4.2. Renforcement mécanique

Quels que soient le traitement et la méthode d'application (immersion ou vaporisation), les AAAS induisent à la fois une hausse significative de ZS et de FE du papier de linters de coton S2 (Dupont et al. 2010; Souguir et al. 2012; Piovesan et al. 2014). La Figure 1.39 montre par exemple les valeurs de FE selon la formulation du traitement, pour une gamme d'uptakes allant de 6 à 11 %. L'amélioration de FE est considérable, le nombre de double plis pouvant être multiplié au moins par 2 (traitement avec AM par immersion) et jusqu'à 15 (traitement avec AP/DIA 50/50 par spray). Malgré quelques hétérogénéités dans les résultats obtenus, le gain en flexibilité semble étroitement lié à UP. Piovesan et al. (2014) ont confirmé cette hypothèse en montrant que pour le traitement du papier S2 avec AP, une relation de proportionnalité existait entre FE et l'uptake.

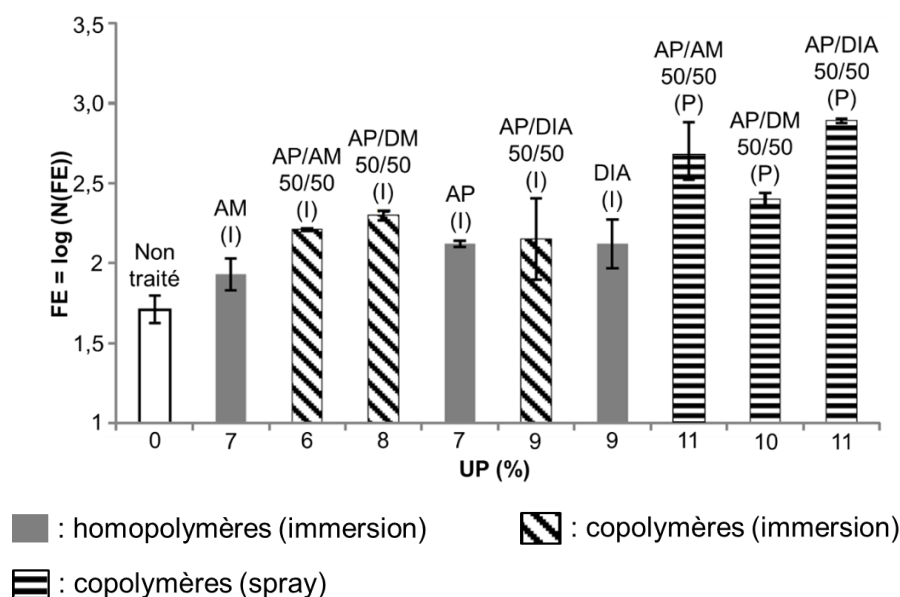


Figure 1.39. FE du papier S2 non traité et traité avec différents AAAS, seuls et en mélanges (Piovesan 2016).

Le gain en ZS est général, mais est plus élevé lorsque le papier S2 est traité avec AP (seul ou en mélange) qu'avec AM ou DIA seuls, cela étant attribué à la formation d'un réseau de copolymères au sein du papier (Piovesan et al. 2014; Piovesan 2016). Bien que les interactions inter-fibres doivent être prises en compte (mesures réalisées à l'état sec), les résultats montrent que les différents traitements augmentent la résistance intrafibre. Quel que soit le traitement AAAS appliqué, les valeurs de ZS n'augmentent plus pour $UP > 7\%$, montrant que le renforcement des fibres de S2 est optimal pour cette valeur d'uptake (Piovesan et al. 2014; Souguir et al. 2012).

L'application des co-AAAS aux papiers lignocellulosiques fournit des résultats plus contrastés. En particulier, les papiers dégradés contenant de la pâte mécanique sont les plus difficiles à renforcer en pliage. La comparaison de trois papiers modèles (S2, C3 et C4) ayant subi un pré-vieillissement artificiel ($90\text{ }^{\circ}\text{C} / 50\% \text{ HR}$) jusqu'à un état de dégradation relativement avancé ($N(FE) \leq 20$), et d'un papier journal lignocellulosique datant de 1922 (J4) ayant un FE similaire, illustre ce phénomène (Figure 1.40). Contrairement à S2, les autres papiers contiennent de la pâte mécanique, et donc des quantités significatives de lignine. De plus, C3 et J4 ont un collage alun-colophane, contrairement à S2 et C4 (Piovesan et al. 2018b). Après application des traitements AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50, seul le papier S2 présente une augmentation de la résistance au double pli, les valeurs de $N(FE)$ allant même jusqu'à diminuer dans les autres cas. En revanche, les traitements co-AAAS permettent d'augmenter la résistance des fibres de l'ensemble des papiers (valeurs de ZS).

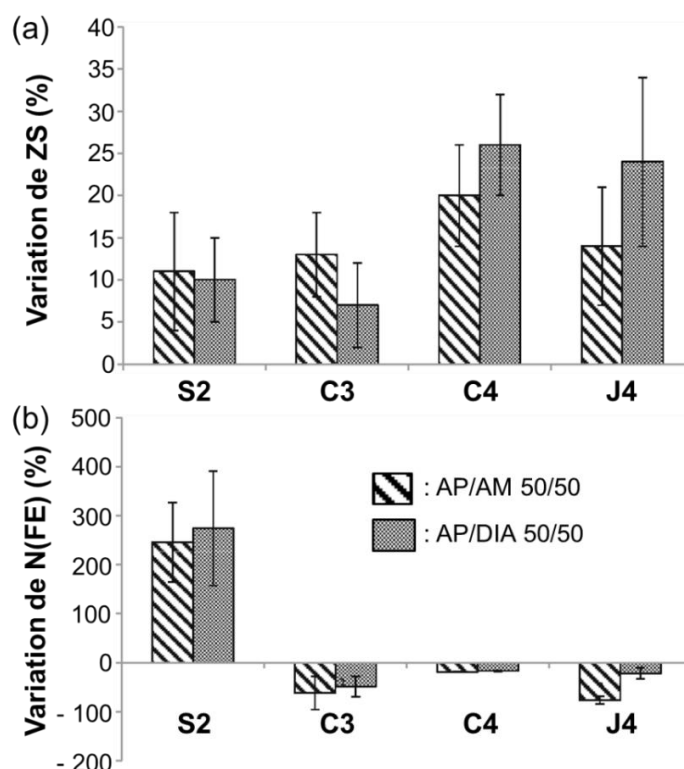


Figure 1.40. Variation de (a) ZS et (b) N(FE) des papiers modèles S2, C3 et C4 pré-vieillis et du papier journal J4 (AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 appliqués par spray sans dilution, UP $\approx$ 7 %) (Piovesan et al. 2018b). Les variations de ZS et de FE ont été calculées ainsi : $V_{EM}(\%) = \frac{EM_f - EM_i}{EM_i} \times 100$, où EM_i (EM : essai mécanique) et EM_f correspondent aux valeurs de ZS et de N(FE) avant et après traitement, respectivement.

Suite à ces résultats, la lignine et le collage alun-colophane ont été identifiés comme des facteurs entravant le gain en FE des papiers les plus dégradés (Souguir et al. 2012; Piovesan et al. 2018b). Toutefois, les interactions et/ou les réactions qu'ils peuvent avoir avec les AAAS, pouvant gêner le renforcement du papier, n'ont pas été identifiées.

D'autres proportions entre monomères difonctionnels (AM et DIA) et trifonctionnel (AP) ont été testées. Au final, le mélange AP/DIA 5/95 est le seul à avoir très légèrement augmenté le N(FE) du papier J4 (passant, en nombres absolus, de 17 à 23) (Piovesan et al. 2018b). Par contre, son application sur une large gamme de papiers authentiques d'archives ne s'est pas toujours avérée efficace (Piovesan et al. 2018a). Ainsi, la diversification des échantillons traités montre que les papiers peuvent avoir des réponses très différentes au traitement. Les différentes études ne permettent pas de conclure sur le choix d'une formulation d'AAAS idéale unique (nature des monomères ou proportions massiques) à appliquer à l'ensemble des documents lignocellulosiques.

5.2.5. Modifications physiques macroscopiques des papiers traités

Qu'ils soient appliqués par immersion ou par spray, dilués dans l'HMDSO ou non, les AAAS n'induisent pas de solubilisation des encres, et ne modifient pas leurs couleurs (Piovesan et al. 2018a). En revanche, une hausse du caractère hydrophile des papiers traités avec des AAAS difonctionnels a été observée, y compris des échantillons intrinsèquement hydrophobes (Rousset et al. 2004). L'application d'AAAS trifonctionnel (AP), quant à elle, diminue l'hydrophilie du papier S2 (Piovesan et al. 2014).

Par ailleurs, les traitements AAAS induisent un jaunissement, plus particulièrement perceptible pour les papiers lignocellulosiques (Rousset et al. 2004; Souguir et al. 2012; Piovesan et al. 2018a) et/ou les plus oxydés (Souguir et al. 2011). Le jaunissement est d'autant plus fort que la quantité de carbonyles au sein du papier S2 est élevée. Ce jaunissement a été attribué à la formation d'imines et de bases de Schiff lors de la réaction des amines des AAAS avec les carbonyles de la lignine et de la cellulose oxydée, hypothèse qui reste à démontrer.

Enfin, l'utilisation d'AM et de DIA peut aboutir à des pertes variables d'opacité (Piovesan et al. 2014, 2018a), pertes dont les causes doivent être élucidées.

5.2.6. Propriétés fongistatiques des papiers traités

Rakotonirainy et al. (2008) ont montré que les AAAS confèrent des propriétés fongistatiques au papier. En particulier, AM est un inhibiteur très efficace de croissance des moisissures cellulolytiques testées. Cette propriété constitue un autre atout majeur pour la conservation préventive des documents graphiques cellulose.

6. Conclusion

La première partie de cette étude bibliographique s'est attachée à décrire le matériau papier dans toute sa complexité. Cette complexité est due non seulement à la multitude de molécules qui le constituent, dont la nature et les proportions varient selon la source végétale des fibres, mais aussi aux divers composés ajoutés ou retirés lors de la mise en pâte et la fabrication de la feuille. Les principales réactions de dégradation du papier ont par la suite été présentées, afin

d'expliquer comment elles affectent les propriétés mécaniques du matériau. En particulier, l'impact néfaste et irréversible des composés acides (dont les diverses sources ont été décrites) sur l'état de conservation du papier a été discuté. Ce développement montre l'intérêt de la désacidification des documents cellulotiques pour leurs conservations préventive et curative.

La présentation des différents composés utilisés pour la désacidification et le renforcement du papier en contexte de conservation-restauration montre bien qu'il n'existe à l'heure actuelle pas de traitement permettant la désacidification et le renforcement simultanés. En ce sens, les AAAS présentent l'intérêt de répondre aux deux attentes en une seule étape de traitement.

Les formulations actuelles de tels traitements, se basant sur des copolymères (co-AAAS), permettent à la fois de désacidifier et de renforcer des papiers contenant peu de lignine. Par contre, le renforcement des papiers lignocellulosiques très dégradés est rarement effectif. Or, au vu des travaux précédents, il est vraisemblable que la gêne de la fonction de renforcement trouve sa source dans les interactions et réactions qui peuvent intervenir entre les AAAS et les divers constituants du papier. Le chapitre III sera consacré à l'identification de ces réactions et interactions.

De plus, la stabilité du papier traité au-delà de la caractérisation immédiate après traitement avec les co-AAAS n'a encore jamais été vérifiée. Il apparaît donc pertinent d'étudier des lots de papiers de compositions et états de dégradation divers, traités avec différentes formulations d'AAAS et conservés plusieurs années au laboratoire. Comme cela sera décrit dans le chapitre suivant, les variations de leurs propriétés physico-chimiques permettront, d'une part, une meilleure identification des facteurs limitant l'efficacité du traitement, et d'autre part, d'étudier la durabilité de ce traitement sur une échelle de plusieurs années. Cela permettra de cibler les formulations les plus efficaces et de proposer des améliorations possibles au traitement (chapitre IV).

Chapitre II

Étude temporelle de papiers lignocellulosiques traités avec des aminoalkylalcoxysilanes

Sommaire du chapitre

1. Inventaire des papiers traités à disposition.....	88
1.1. <u>Papiers modèles et papier journal J4.....</u>	88
1.2. <u>Papiers de livres.....</u>	92
2. Traitement des papiers modèles et de J4.....	94
3. Étude temporelle des papiers traités.....	97
3.1. <u>Évolution du pH.....</u>	98
3.1.1. <i>Papiers modèles et papier journal J4.....</i>	98
3.1.2. <i>Papiers de livres.....</i>	103
3.2. <u>Évolution de la chromaticité et de l'opacité.....</u>	104
3.2.1. <i>Papiers modèles et papier journal J4.....</i>	104
3.2.2. <i>Papiers de livres.....</i>	108
3.3. <u>Progression de la polycondensation.....</u>	110
3.3.1. <i>Évolution du caractère hydrophile/hydrophobe.....</i>	110
3.3.2. <i>Étude de la polycondensation par RMN ²⁹Si.....</i>	111
3.4. <u>Évolution des propriétés mécaniques.....</u>	116
3.4.1. <i>Papiers modèles et papier journal J4.....</i>	116
3.4.1.1. <i>Évolution de la résistance au pliage des papiers non traités</i>	116
3.4.1.2. <i>Évolution de la résistance au pliage des papiers traités.....</i>	117
3.4.1.3. <i>Évolution de la résistance à la traction.....</i>	119
3.4.1.4. <i>Relation entre les différentes caractérisations mécaniques.....</i>	123
3.4.1.5. <i>Effet des constituants du papier sur les propriétés mécaniques.</i>	125
3.4.2. <i>Papiers de livres.....</i>	126
4. Conclusion.....	128

Diverses mesures physico-chimiques (pH, réserve alcaline, essais mécaniques) réalisées sur les papiers traités aux AAAS rendent compte de l'efficacité du traitement. Jusqu'à présent, les AAAS se sont avérés être des agents de désacidification efficaces, aboutissant à des dépôts de réserves alcalines significatifs dans le papier (chapitre I, §5.2.4.1). De même, quels que soient le papier considéré et son état de dégradation, les traitements induisent une hausse de sa résistance à la traction (chapitre I, §5.2.4.2). En revanche, l'amélioration de résistance au pliage (FE) est plus contrastée. Ainsi, FE augmente pour les papiers 100 % celluloses, mais reste généralement inchangé, voire décroît pour les papiers lignocellulosiques les plus dégradés.

Toutefois, ces analyses sont généralement réalisées quelques jours à quelques semaines après l'application du traitement, et l'évolution du traitement et des papiers traités n'a jamais été vérifiée au-delà et à l'échelle de plusieurs années. Pour pallier cette lacune, plusieurs procédures de vieillissement artificiel ont été appliquées aux échantillons traités, comme des vieillissements hygrothermique (Ipert et al. 2006; Dupont et al. 2010; Piovesan 2016) et thermique (Rousset et al. 2004; Ipert et al. 2005, 2006), par pollution artificielle (Ipert et al. 2006; Dupont et al. 2010) ou encore par exposition à l'acide formique (Piovesan 2016). Cependant, bien que le vieillissement artificiel des documents sur papier ait fait l'objet de nombreuses études pour évaluer sa pertinence vis-à-vis du vieillissement naturel (Zou et al. 1996b; Porck 2000; Łojewski et al. 2010a; Lee and Inaba 2013), la réactivité des AAAS dans les diverses conditions imposées par les procédures de vieillissement est mal connue. Or, l'étude de l'évolution temporelle des traitements de conservation est indispensable pour s'assurer de l'applicabilité de ces procédures. Par exemple, le vieillissement accéléré d'échantillons désacidifiés ne modélise pas toujours correctement leur vieillissement naturel. Ainsi, une étude récente a montré que des papiers lignocellulosiques de livres désacidifiés en 1967 avec du méthoxyde de magnésium présentent des valeurs de FE stables après 52 ans de vieillissement naturel, alors que l'application d'un vieillissement hygrothermique en prédisait une fragilisation considérable (Horst et al. 2020).

Une large gamme de papiers traités et stockés depuis plusieurs années était disponible au CRCC, ce qui a permis d'étudier leur vieillissement naturel. Il s'agit, d'une part, de papiers modèles dont les compositions sont bien connues, et d'autre part, de papiers journaux et de livres authentiques publiés au cours du siècle dernier, qui ont été caractérisés afin de déterminer leurs constitutions.

1. Inventaire des papiers traités à disposition

Un inventaire des papiers anciennement traités a tout d'abord été réalisé. Ces échantillons, préalablement caractérisés dans les semaines, voire les jours qui ont suivi leur traitement (instant (t)), ont été réexaminés plusieurs années (x) après (instant (t + x)). Les papiers modèles de laboratoire S2, C1, C3 et C4 ont des compositions bien connues (Tableau 2.1) et ont fait l'objet de nombreuses études lors de travaux précédents. *A contrario*, la composition d'autres papiers, regroupant un papier journal et des livres datant, pour la plupart, de la première moitié du XX^e s., n'était pas connue. Dans la mesure où l'efficacité du traitement dépend fortement de la composition du papier (cf chapitre I, §5.2.4.2), il était essentiel de bien les caractériser.

1.1. Papiers modèles et papier journal J4

Un premier ensemble d'échantillons, traités entre 2012 et 2015, regroupe des papiers modèles, disponibles en grandes quantités, ainsi qu'un papier journal authentique datant de 1922 (J4) (Tableau 2.1). La source fibreuse et la pâte utilisées varient selon les papiers, qui se différencient aussi entre eux par la présence de kaolin (charges) et d'alun-colophane (collage). Les procédures de traitement de ces papiers seront décrites par la suite (§2).

Tableau 2.1. Principaux constituants et pH des papiers modèles et de J4.

	S2	C1	C3	C4	J4
Fibres et pâte	Coton (linters)	Coton (linters)	GWP/BSP 40/60, résineux	GWP/BSP 80/20, résineux	GWP/USP/BSP, résineux, traces de paille
Collage	Aucun	Alun- colophane	Alun- colophane	Aucun	Alun-colophane
Charges	Aucune	Aucune	Kaolin	Kaolin	Kaolin
Taux de cendres (% _m)	< 0,1	0,8 ± 0,1	13,1 ± 0,1	6,6 ± 0,4	18,1 ± 0,4
Grammage (g.m ⁻²)	76	80	80	52	58
Épaisseur (μm)	150 ± 7	159 ± 3	152 ± 5	130 ± 2	61 ± 3
pH	6,62 ± 0,08	5,9 ± 0,2	5,50 ± 0,08	6,21 ± 0,06	4,62 ± 0,01

GWP (*GroundWood Pulp*) : pâte mécanique. BSP (*Bleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite blanchie. USP (*Unbleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite écrue.

Les papiers modèles ont été utilisés sous leur forme telle quelle (référence), et après un vieillissement artificiel à 90 °C / 50 % HR (norme TAPPI T 544). Ce vieillissement, effectué au préalable de cette thèse, avait été entrepris afin d'obtenir des valeurs de N(FE) inférieures ou égales à 20 double plis (Tableau 2.2), c'est-à-dire proches de celle du papier journal J4 à disposition ($N(\text{FE}) = 17 \pm 3$) (Piovesan et al. 2018b), dont l'état de dégradation est considéré comme moyennement avancé. Par la suite, ces papiers vieillis (ou « pré-vieillis » car vieillis en amont du traitement AAAS, ou « aged », *a*) seront appelés S2a, C3a et C4a afin de les distinguer aisément de leurs équivalents non pré-vieillis (« unaged », *ua*) S2ua, C3ua et C4ua. L'échantillon pré-vieilli C1a n'était pas disponible et n'a par conséquent pas été étudié. Tous ces échantillons, de référence et pré-vieillis, ont servi à tester les traitements.

Tableau 2.2. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles avant et après leur vieillissement artificiel (TAPPI T 544) (Piovesan et al. 2018b).

	S2	C3	C4
Durée du vieillissement (semaines)	12	4	10
N(FE) avant vieillissement	52 ± 10	100 ± 23	45 ± 15
N(FE) après vieillissement	20 ± 3	14 ± 4	15 ± 6

Contrairement aux papiers modèles, la composition du papier journal J4 est à déterminer. Il s'agit d'un exemplaire paru le 2 septembre 1922 du « Journal des Fabricants de Sucre », journal colonial français édité entre 1864 et 1948 (BnF 2020). L'identification microscopique des fibres a révélé que ce papier est constitué en grande partie de pâte mécanique, mais aussi d'un mélange de pâtes bisulfites écrue et blanchie de résineux (Figure 2.1). Par ailleurs, la présence de paille, à l'état de traces, a été mise en évidence par l'identification de cellules épidermiques caractéristiques de ce type de pâte (Isenberg 1967). Cette composition, quoique complexe, est cohérente avec la date du papier, le procédé kraft n'ayant par exemple été réellement exploité qu'à partir des années 1940 pour la production des papiers d'impression (cf chapitre I, §1.2.3).

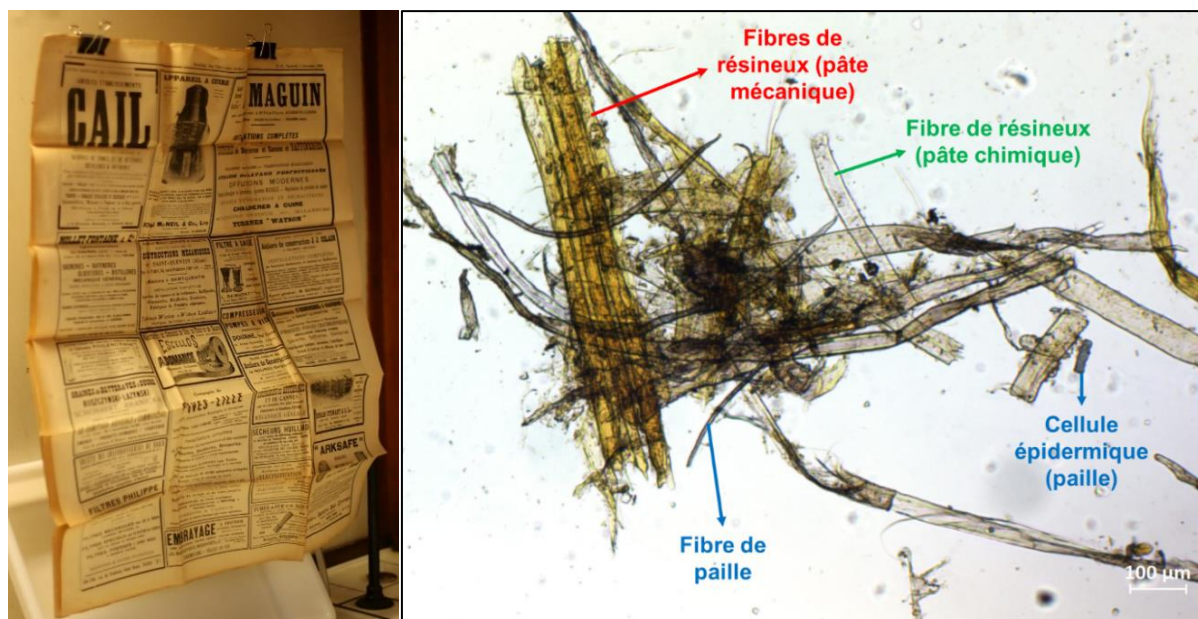


Figure 2.1. Gauche : « Journal des Fabricants de Sucre » (exemplaire du 3/12/1920). Droite : image de microscopie optique des fibres présentes dans J4 (colorant Graff-C).

La présence de kaolin dans le papier journal J4 a été identifiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de par la présence de trois bandes caractéristiques (Ka) vers 3620, 3650 et 3690 cm^{-1} (Figure 2.2A). Ces fréquences correspondent à l'élongation O-H de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Derrick et al. 1999), silicate d'aluminium hydraté qui constitue en très grande partie le kaolin. Les taux de cendres mesurées sur J4 permettent de quantifier approximativement le kaolin, utilisé comme charge pour le papier, à $18,1 \pm 0,4 \text{ \%}_m$. La comparaison du spectre IRTF de J4 avec ceux de S2ua, C1ua et C4ua permet de confirmer l'attribution des bandes (Figure 2.2A), C4ua étant le seul à contenir du kaolin.

La lignine, particulièrement abondante dans les pâtes mécaniques, présente deux bandes d'absorption caractéristiques (L) vers 1510 et 1595 cm^{-1} (Figure 2.2B), correspondant respectivement aux fréquences d'élongations asymétrique et symétrique des liaisons C=C des groupes aryle (Calvini and Gorassini 2002; Agarwal and Atalla 2010). Ces deux bandes sont bien détectées pour les deux papiers lignocellulosiques C4ua et J4. Une large bande d'absorption est également visible vers 1725 cm^{-1} , associée à l'élongation de la liaison C=O des groupes carbonyle et carboxyle. En effet, ces groupes sont abondants au sein de la pâte mécanique (Łojewski et al. 2010b), de par la présence de lignine, mais aussi des hémicelluloses. Par contre, cette bande n'est pas détectée pour les papiers de coton 100 % cellulose S2 et C1, ni avant (Figure 2.2B), ni après leur vieillissement artificiel (spectre de S2a sur la Figure A2.1, annexe).

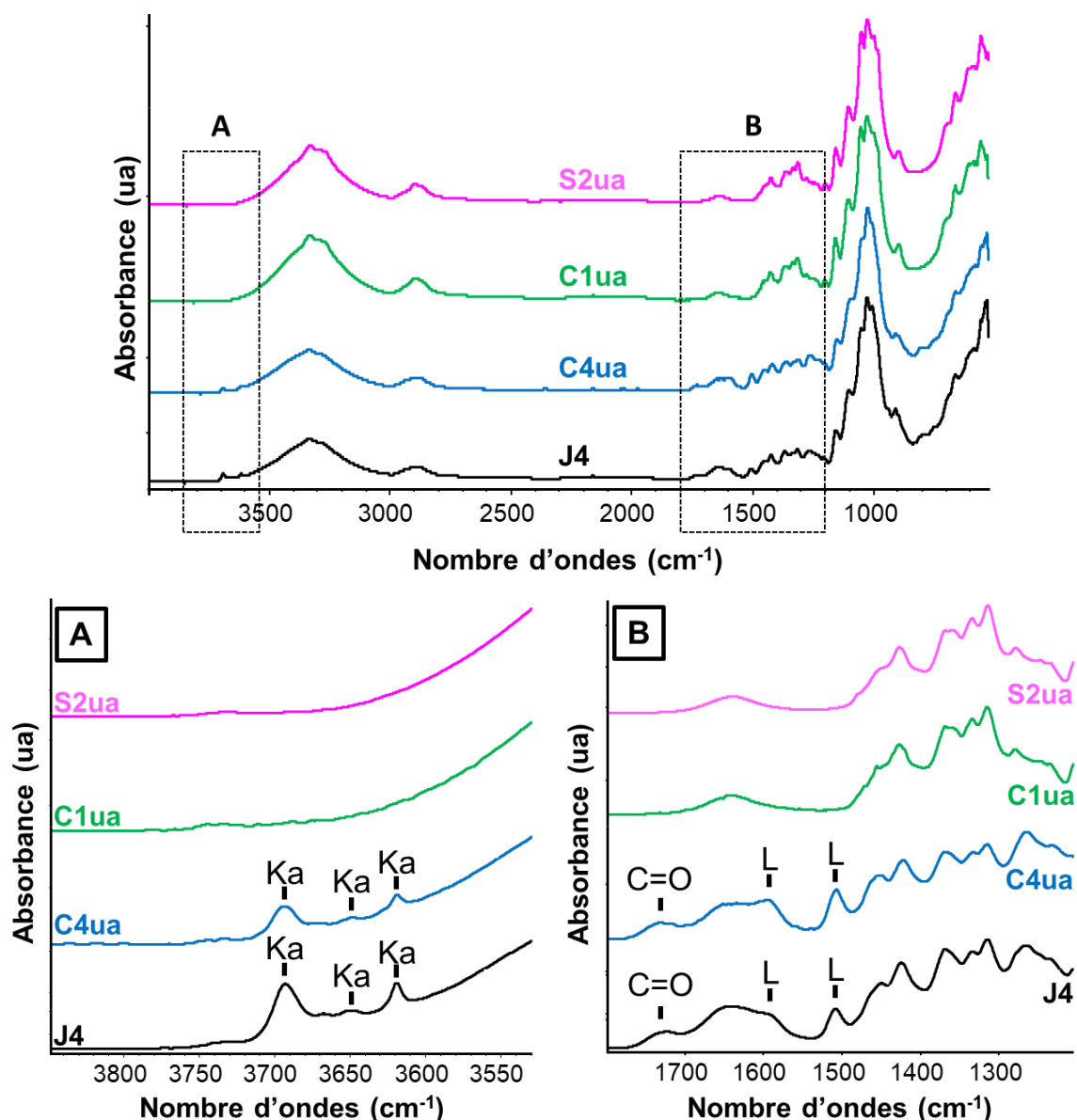


Figure 2.2. Spectres IRTF (mode ATR) des papiers S2ua, C1ua, C4ua et J4, avec focalisation sur les régions 3530 – 3850 cm^{-1} (A) et 1200 – 1800 cm^{-1} (B). Ka : bandes d'absorption caractéristiques de la kaolinite. C=O : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles. L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine.

Le collage alun-colophane, qui ne constitue qu'une petite proportion du papier (généralement entre 0,5 %_m et 2 %_m), n'est généralement pas détectable par IRTF, en témoignent les spectres de S2ua et C1ua qui apparaissent identiques (Figure 2.2). La nature du collage de J4 (alun-colophane) a donc été déterminée par un test chimique ponctuel (cf Matériels et méthodes, §4.3).

1.2. Papiers de livres

11 échantillons de papiers provenant de livres de consommation courante, traités en 2011 avec DIA (100 %), ont été étudiés. Les feuilles de ces livres avaient toutes été traitées selon la même procédure, à savoir en les immergeant dans une solution à 1,5 %_m de DIA dans HMDSO, pendant 30 minutes, correspondant à des uptakes compris entre 5 et 10 % (Souguir et al. 2012).

Numérotés de L1 à L12 (le livre L4 n'étant pas disponible), les feuilles de ces ouvrages ont toutes été produites à partir de mélanges de pâtes mécanique et chimique de résineux (détermination par observation au microscope optique) (Tableau 2.3). Seul L9 y fait exception, étant constitué d'une pâte de paille blanchie. Par ailleurs, le livre L12 présente la particularité d'être le seul dont la pâte chimique blanchie a été obtenue avec le procédé kraft. Cela apparaît cohérent avec sa date de publication (1963), plus tardive que les autres.

Les tests chimiques ponctuels réalisés sur l'ensemble des livres ont montré qu'ils sont tous collés à l'alun-colophane.

Tableau 2.3. Principaux constituants et pH des livres.

Echantillon	Année de publication	Fibres et pâte	Charges	Epaisseur (μm)	pH
L1	1928	GWP/USP/BSP, résineux	Kaolin	114 ± 2	4,50 ± 0,02
L2	nd.	GWP/USP/BSP, résineux	Kaolin	131 ± 4	4,2 ± 0,2
L3	1921	GWP/USP, résineux	Kaolin	131 ± 3	3,92 ± 0,03
L5	nd.	GWP/USP/BSP, résineux	Kaolin	132 ± 7	4,22 ± 0,05
L6	1945	GWP/USP, résineux	Aucune	147 ± 7	3,93 ± 0,03
L7	1942	GWP/USP, résineux	Aucune	164 ± 2	4,23 ± 0,08
L8	1929	GWP/USP, résineux	Aucune	136 ± 8	4,17 ± 0,01
L9	1929	Pâte de paille blanchie	Talc	126 ± 4	8,7 ± 0,3
L10	1923	GWP/USP, résineux	Kaolin	182 ± 7	4,6 ± 0,1
L11	1931	GWP/USP/BSP, résineux	Kaolin	103 ± 3	8,61 ± 0,02
L12	1963	GWP/BKP, résineux	Kaolin	137 ± 4	4,30 ± 0,07

GWP (*GroundWood Pulp*) : pâte mécanique. USP (*Unbleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite écrue. BSP (*Bleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite blanchie. BKP (*Bleached Kraft Pulp*) : pâte kraft blanchie. nd : donnée non disponible.

L9 se distingue également des autres livres du fait qu'il contient du talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), utilisé comme charge, là où les autres ouvrages contiennent du kaolin, voire aucune charge minérale. Le spectre IRTF de l'échantillon permet en effet d'identifier le talc qui présente une bande caractéristique (T) à 3675 cm^{-1} (Figure 2.3A) (Derrick et al. 1999). De plus, du fait qu'il

est exclusivement constitué d'une pâte chimique blanchie, il ne contient pratiquement pas de lignine, en témoigne l'absence des deux bandes (L) (Figure 2.3B).

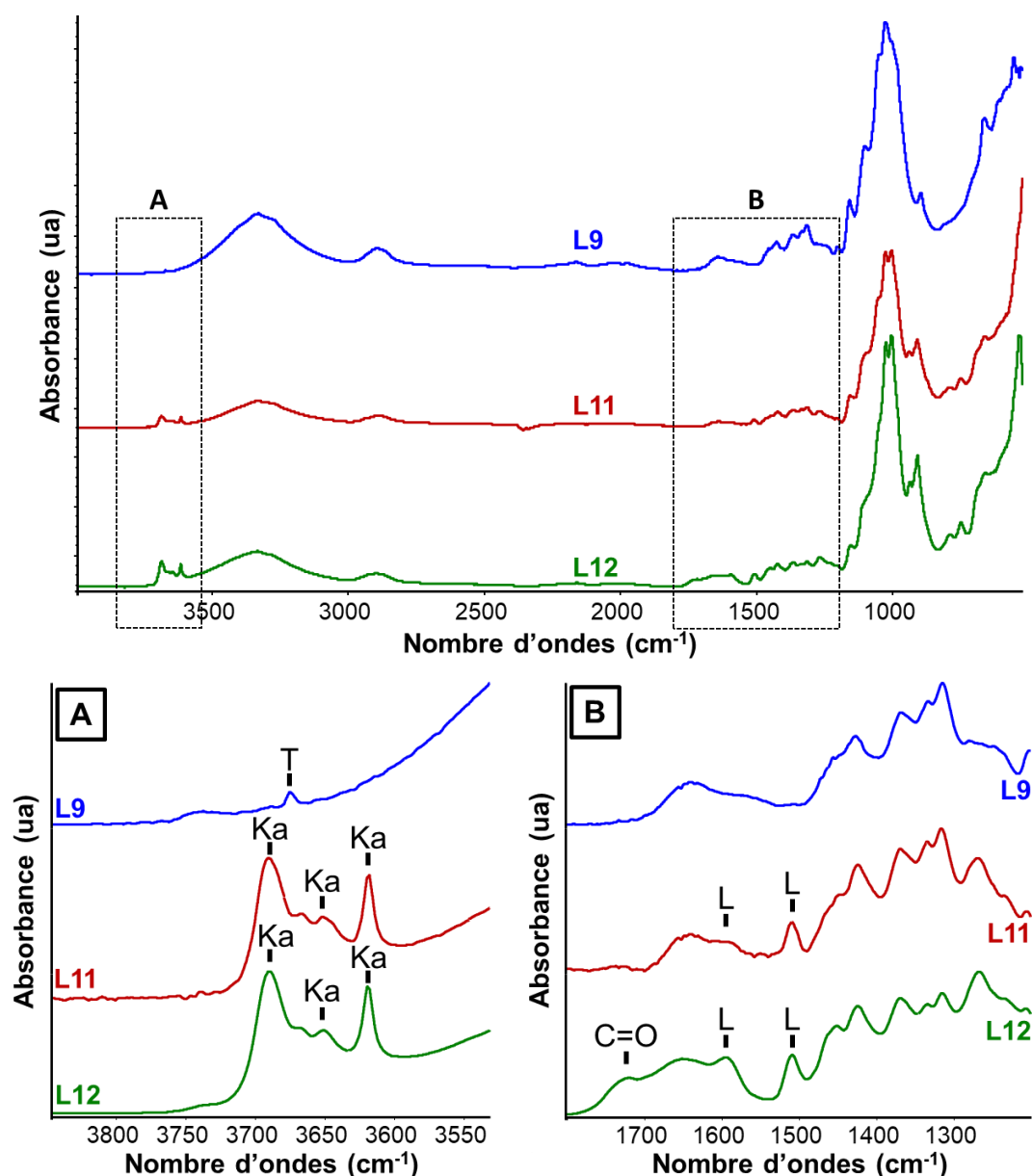


Figure 2.3. Spectres IRTF (mode ATR) de L9, L11 et L12, avec focalisation sur les régions 3530 – 3850 cm^{-1} (A) et 1200 – 1800 cm^{-1} (B). T : bande d'absorption caractéristique du talc. Ka : bandes d'absorption caractéristique de la kaolinite. C=O : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles. L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine.

Les livres L9 et L11 ont la particularité de présenter un pH alcalin ($\text{pH} = 8,71$ et $\text{pH} = 8,61$, respectivement), alors que les autres ouvrages sont acides ($3,9 < \text{pH} < 4,7$). Ces deux livres ont vraisemblablement subi un traitement de désacidification avant leur acquisition par le laboratoire, sans que cela n'ait été bien répertorié. Les spectres IRTF de ces deux échantillons

ne permettent pas d'identifier la nature de la réserve alcaline. Par exemple, les bandes caractéristiques des carbonates de magnésium et de calcium à $1350 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ et $650 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (Derrick et al. 1999) n'ont pas été détectées. Ces derniers peuvent être absents du papier ou, plus vraisemblablement, y être présents en trop faibles proportions pour pouvoir être caractérisés.

2. Traitement des papiers modèles et de J4

A (t), entre 2012 et 2015, les papiers modèles de référence non pré-vieillis (*ua*) avaient été traités par immersion, et les papiers pré-vieillis (*a*) et J4 par pulvérisation (spray). Seules les mesures de résistance au pliage (FE) avaient alors été réalisées sur la plupart des échantillons. Par conséquent, les papiers de référence ont été nouvellement traités pour réaliser les mesures manquantes.

Le traitement par pulvérisation a été réalisé à l'aide d'un aérographe (cf Matériels et méthodes, §3.3.2), permettant, comparativement au vaporisateur EcoSpray® précédemment utilisé (Piovesan et al. 2018b), de réduire de la taille des gouttelettes projetées et d'obtenir un dépôt plus homogène sur la surface des feuilles.

Le traitement par immersion a fait l'objet d'une étude approfondie. Ainsi, les uptakes (UP) des papiers S2ua (non pré-vieilli, 100 % cellulosique, sans charge ni collage) et C3a (pré-vieilli, lignocellulosique, contenant du kaolin et de l'alun-colophane) ont été mesurés en fonction de la concentration en DIA (%_m) dans HMDSO, pour des temps d'immersion de 30 min (Figure 2.4a) et de 45 min (Figure 2.4b). Cela a été réalisé en immergeant, pour chaque papier, trois bandelettes identiques ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) dans un bécher contenant 10 mL d'HMDSO, en présence de DIA en proportions variables. Dans tous les cas, UP augmente linéairement avec la concentration. En outre, pour une concentration plus élevée, l'uptake mesuré est significativement plus grand pour C3a que pour S2ua. Cette observation corrobore celle faite par Souguir et al. (2012) qui ont constaté que, pour $\text{UP} > 7 \%$, DIA induit des uptakes plus élevés lorsque le traitement est appliqué sur deux livres lignocellulosiques anciens que sur deux papiers modèles récents (dont S2ua, nommé P2 par les auteurs). Pour expliquer cette observation, l'existence de réactions entre les carbonyles et les carboxyles, d'une part, et l'amine primaire de l'AAAS, d'autre part, avait été suggérée, l'état d'oxydation des deux livres dégradés étant en toute vraisemblance plus grand que ceux des deux papiers de laboratoire.

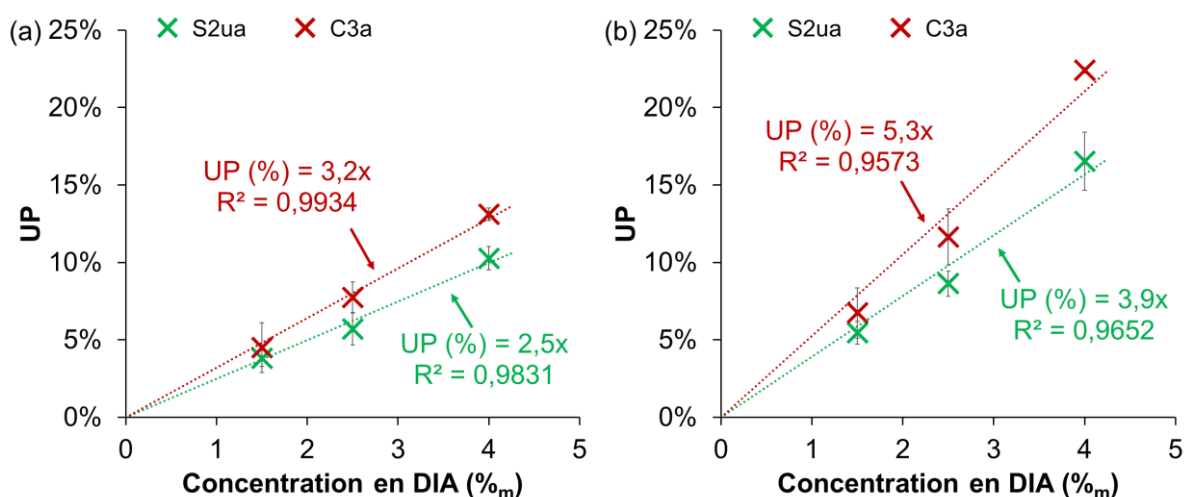


Figure 2.4. Uptake (UP) en fonction de la concentration en DIA pour S2ua et C3a traités par immersion pendant (a) 30 min et (b) 45 min (dans HMDSO).

Des proportions plus importantes d'AP et d'AM dans la solution de traitement sont nécessaires pour obtenir des uptakes similaires à ceux obtenus avec DIA seul. Ainsi, pour 30 min d'immersion, une solution à 2,5 %_m de DIA dans HMDSO suffit pour que l'uptake des deux papiers S2ua et C3a soit compris entre 5 % et 10 % (Figure 2.4a), alors que pour AP et AM, la concentration doit être supérieure à 7 %_m (Figures 2.5a et 2.5b). Étant donné que DIA comporte deux groupes amine, et qu'AP et AM en comportent chacun un seul, cette différence souligne l'importance, déjà bien établie (cf chapitre I, §5.2.2), de cette fonction vis-à-vis de l'absorption des AAAS dans le papier.

Par ailleurs, contrairement aux solutions de DIA, la solution d'AM semble, pour une même concentration, induire des uptakes plus élevés pour S2ua que pour C3a (Figure 2.5b). Toutefois, la forte dispersion des données obtenues (barres d'erreur) ne permet pas de valider cette affirmation. Dans tous les autres cas (AP, AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50), la composition du papier ne semble pas non plus avoir d'impact significatif sur les uptakes obtenus.

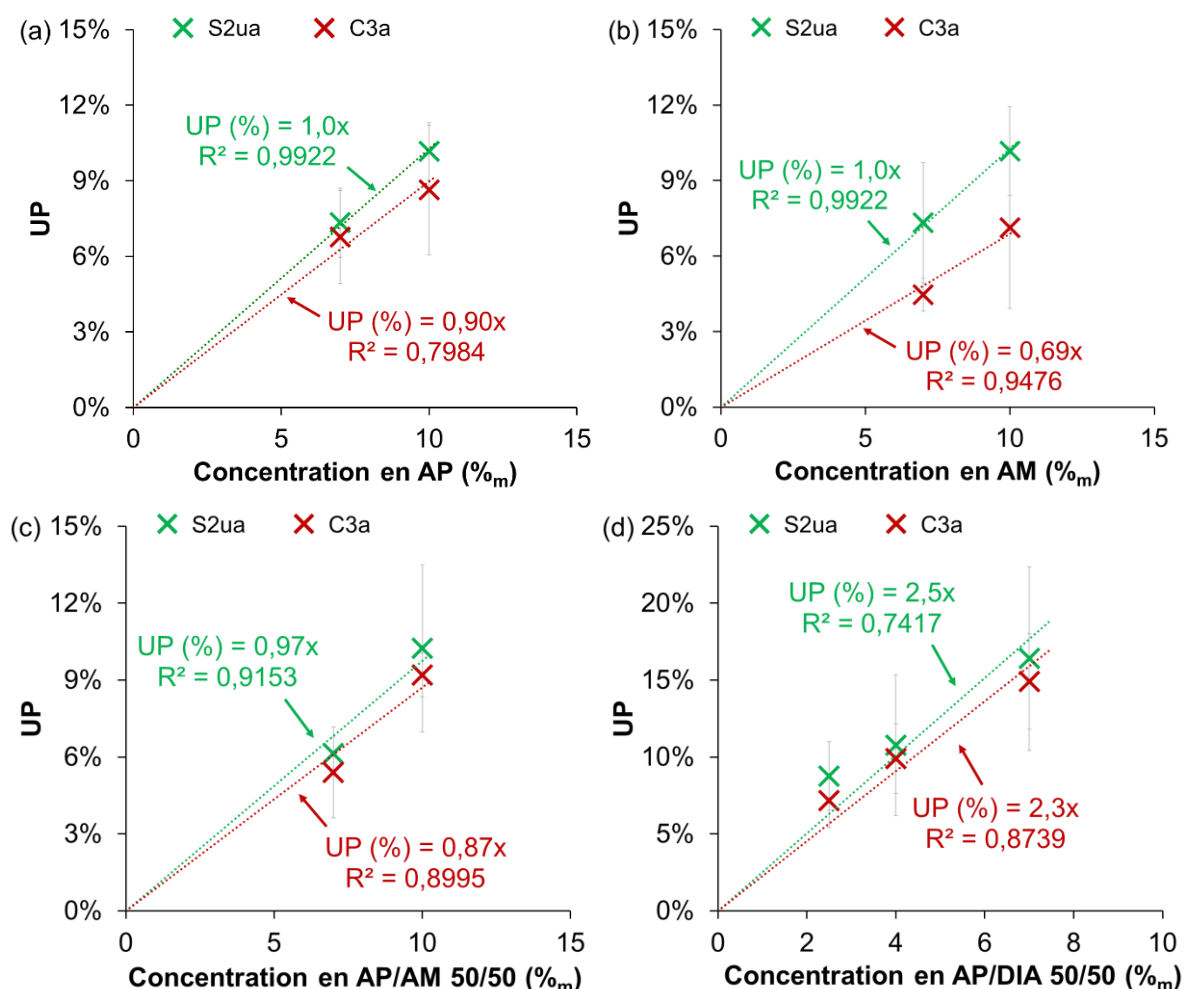


Figure 2.5. Uptake (UP) en fonction de la concentration en (a) AP, (b) AM, (c) AP-AM 50-50 et (d) AP-DIA 50-50 pour S2ua et C3a traités par immersion (30 min dans HMDSO).

Pour une même durée d'immersion, la variation entre uptake et concentration observée pour la solution AP/AM 50/50 (Figure 2.5c) est logiquement très proche de celles obtenues pour AP (Figure 2.5a) et AM (Figure 2.5b) (coefficients directeurs des droites compris entre 0,69 et 1,0). L'augmentation mesurée avec la solution d'AP/DIA 50/50 (Figure 2.5d), quant à elle, apparaît similaire à celle obtenue avec la solution de DIA (Figure 2.4a) (coefficients directeurs des droites compris entre 2,3 et 3,2), confirmant l'affinité de ce dernier pour le papier.

Le Tableau 2.4 résumé les uptakes des papiers modèles et du papier J4, traités avec AP/AM et AP/DIA en proportions massiques 50/50 et 5/95, caractérisés à (t) et à (t + x). La durée x séparant les instants d'analyse (en années) y est précisée. Les procédures de traitement par immersion ont été adaptées des Figures 2.5c et 2.5d de sorte que les uptakes des papiers modèles non pré-vieillis (ua) traités à (t) soient similaires à ceux (déjà disponibles) à (t + x).

Tableau 2.4. Uptakes (UP) et temps de vieillissement naturel (x) des papiers modèles et de J4 traités avec des co-AAAS. Bleu : échantillons traités par immersion. Rouge : échantillons traités par pulvérisation.

Papier	Traitement	UP (%) à (t)	UP (%) à (t + x)	Nombre d'années x
S2ua	AP/AM 50/50	6 ± 1	6 ± 1	7
S2ua	AP/DIA 50/50	7 ± 3	8 ± 1	5
C1ua	AP/AM 50/50	6 ± 1	6 ± 1	6
C1ua	AP/DIA 50/50	7 ± 3	7 ± 1	5
C3ua	AP/AM 50/50	5 ± 2	4 ± 1	5
C3ua	AP/DIA 50/50	7 ± 1	8 ± 1	5
C4ua	AP/AM 50/50	8 ± 2	6 ± 1	5
C4ua	AP/DIA 50/50	7 ± 2	9 ± 1	5
S2a	AP/AM 50/50	6 ± 1	5 ± 1	4
S2a	AP/DIA 50/50	7 ± 2	9 ± 1	4
C3a	AP/AM 50/50	6 ± 1	7 ± 1	4
C3a	AP/DIA 50/50	7 ± 2	6 ± 1	4
C4a	AP/AM 50/50	15 ± 4	14 ± 3	5
C4a	AP/DIA 50/50	15 ± 1	19 ± 2	5
J4	AP/AM 50/50	7 ± 1	7 ± 1	3
J4	AP/AM 5/95	7 ± 1	8 ± 1	3
J4	AP/DIA 50/50	6 ± 1	5 ± 1	3
J4	AP/DIA 5/95	7 ± 1	6 ± 1	3

3. Étude temporelle des papiers traités

Au préalable, il faut noter que l'échelle de temps entre (t) et (t + x) (avec $x < 10$) est faible si on considère le contexte de temps "archivistique". Par conséquent, cette étude ne répond que partiellement à la question de la durabilité sur le long terme des papiers traités puisque, pour cela, les échantillons devraient être suivis sur plusieurs décennies.

Après leur traitement AAAS ou co-AAAS à (t), les papiers ont été conservés à 23 °C et 50 % HR dans une chambre climatique. Les instants (t_0) et ($t_0 + x$), respectivement associés aux instants (t) et (t + x), correspondent aux échantillons témoins non traités et conservés dans les mêmes conditions pendant x années (Figure 2.6).

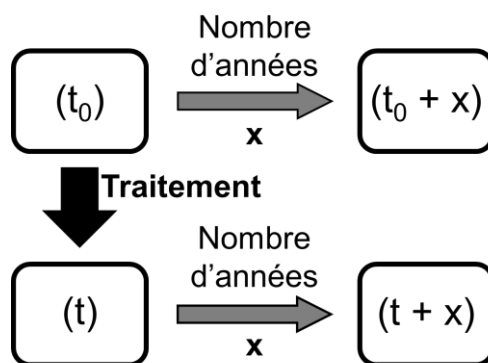


Figure 2.6. Schéma définissant les quatre instants (t_0) , $(t_0 + x)$, (t) et $(t + x)$ auxquels les papiers ont été caractérisés.

L'objectif de cette étude est avant tout d'identifier, à l'échelle de plusieurs années, quels facteurs (composants du papier et/ou état de dégradation) peuvent limiter l'efficacité du traitement. Pour cela, des mesures de pH, de chromaticité, d'opacité, et de résistance mécanique (au pliage et en traction) ont été réalisées sur le papier journal ancien J4 à (t) et $(t + 3)$. Les données ont été comparées avec celles des papiers modèles (non pré-vieillis et pré-vieillis) traités avec AP/DIA et AP/AM et celles des livres traités avec DIA.

L'étude temporelle des papiers modèles et de J4 a fait l'objet d'une publication dans la revue *Polymer Degradation and Stability* (Ferrandin-Schoffel et al. 2020b).

3.1. Évolution du pH

3.1.1. *Papiers modèles et papier journal J4*

A (t) , pour J4, les deux traitements AP/DIA 50/50 et AP/DIA 5/95 ont permis d'obtenir des pH au-dessus de 7 (7,27 et 7,55, respectivement) (Figure 2.7a). Cependant, après trois ans, les valeurs ont diminué (6,19 pour AP/DIA 50/50, et 6,11 pour AP/DIA 5/95). Afin de comprendre les causes de cette diminution de pH, les résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour les papiers modèles (pré-vieillis ou non) traités avec AP/DIA 50/50 (Figure 2.7b). Ces papiers présentent des temps de conservation post-traitement (x) similaires entre eux (entre 4 et 5 ans) (Tableau 2.4). Contrairement à J4, le pH des papiers modèles traités n'a pas diminué avec le temps, à l'exception de C3a, qui présente une valeur demeurant toutefois au-dessus de 7. Pour les autres papiers modèles, le pH à $(t + x)$ est même légèrement supérieur à celui à (t) , sauf pour le papier C3ua. Étant donné que certains échantillons « (t) » ont été préparés *de novo* (cf §2), ces légères variations ont été attribuées à la petite différence entre les uptakes des échantillons

du même papier entre (t) et (t + x). Du reste, cette observation indique que le pH est fortement corrélé à l'uptake, comme cela sera montré par la suite (Figure 2.8).

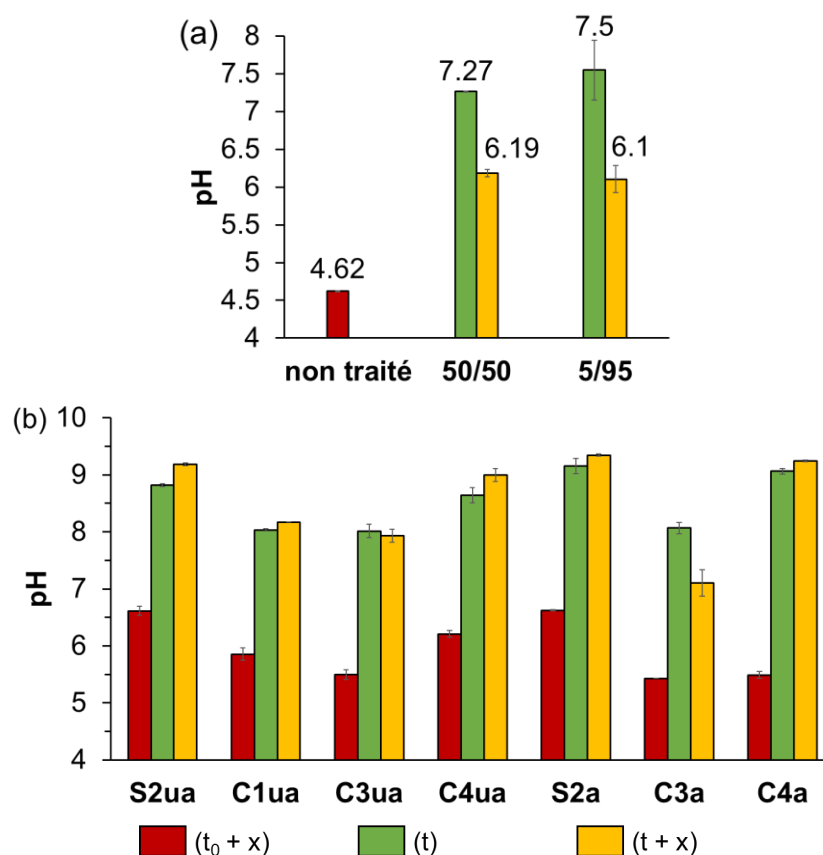


Figure 2.7. pH de (a) J4 traité avec AP/DIA (50/50 et 5/95) et (b) des papiers modèles (non pré-vieillis et pré-vieillis) traités avec AP/DIA 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

Plusieurs années après l'application du traitement, aucun des papiers ne présente un pH inférieur à 6, ce qui est un résultat satisfaisant. La diminution du pH de C3a traité avec AP/DIA 50/50 est proche de celle de J4 (- 0,96 et - 1,08 points, respectivement), et ce, après des durées similaires de 4 et 3 ans, respectivement. De plus, sans traitement, le pH de C3a (pH = 5,43) est très proche de celui de C3ua (pH = 5,50) et de C4a (pH = 5,49). Ainsi, la diminution du pH ayant lieu après traitement ne semble pas corrélée au pH initial des papiers de référence. En outre, étant donné que la proportion de pâte mécanique est plus grande dans C4 que dans C3 (environ 80 % contre 40 %, Tableau 2.1), la quantité de lignine (abondante dans les pâtes mécaniques) ne semble pas avoir d'influence sur la consommation de la réserve alcaline au cours du temps, ce alors que le biopolymère est une source d'acidité pour le papier (Dupont et al. 2007). La présence de pâte mécanique n'explique donc pas la diminution du pH observée pour J4 et C3a.

Les papiers J4 et C3 ont tous les deux un collage alun-colophane, tout comme C1. Toutefois, le pH des papiers traités C1ua et C3ua ne diminue pas avec le temps. Le pré-vieillissement artificiel subi par C3a serait donc une cause probable de la baisse de pH observée entre (t) et (t + x). Le point de ramolissement de la colophane se situant entre 40 et 60 °C (Cabaret et al. 2018), elle pourrait avoir subi des changements physico-chimiques lors du pré-vieillissement à 90 °C pendant plusieurs semaines. Le papier J4, quasi centenaire, a été conservé à des conditions inconnues de température et d'humidité pendant la majeure partie de son temps de vie, et par conséquent, l'alun-colophane a aussi pu y subir des transformations avec le temps.

La colophane, et surtout l'alun sont deux sources majeures d'acidité (et de dégradation) du papier (cf chapitre I, §2.1). En présence d'eau, le sulfate d'aluminium (constituant l'alun) se décompose, ce qui aboutit à la formation de complexes métalliques hydratés et d'ions hydronium (cf chapitre I, §2.1, éq. 4 – éq. 7). Ces réactions prennent place lors du vieillissement naturel du papier, et peuvent être accélérées lors de son vieillissement artificiel hygrothermique (Wilson and Parks 1979). Ainsi, il est probable que l'alun joue un rôle essentiel dans l'acidification des papiers initialement les plus dégradés, traités avec les co-AAAS.

La Figure 2.8a représente la variation absolue de pH (ΔpH) en fonction de l'uptake pour les papiers modèles et J4, entre les échantillons traités avec AP/DIA 50/50 et les mêmes échantillons non traités. Conformément aux travaux précédents montrant que l'alcalinité du papier augmente avec l'uptake (Piovesan et al. 2014), les points initiaux à (t) (triangles) suivent une droite de tendance. Les variations de pH après un temps x (cercles) suivent la même droite de tendance, à l'exception de J4 et C3a (points entourés sur la Figure 2.8a), qui sont distinctement en-dessous de cette droite. Cela montre que la réserve alcaline introduite par les amines est en partie consommée après quelques années dans les papiers J4 et C3a. Le même constat a été fait pour les papiers traités avec AP/AM 50/50 (Figure 2.8b), malgré une plus grande dispersion des données à (t + x) (cercles). Les variations de pH mesurées sur J4 et C3a après un temps de conservation (x) sont de nouveau distinctement en-dessous de la droite de tendance.

Les papiers J4 et C3 contiennent tous les deux de la pâte mécanique et le collage alun-colophane. Sur cette base et suite à son vieillissement, C3 est donc le plus pertinent en terme de composition pour modéliser le papier journal J4. Cela corrobore le fait que la baisse de pH avec le temps n'est observée que pour ces deux papiers suite à leur traitement co-AAAS.

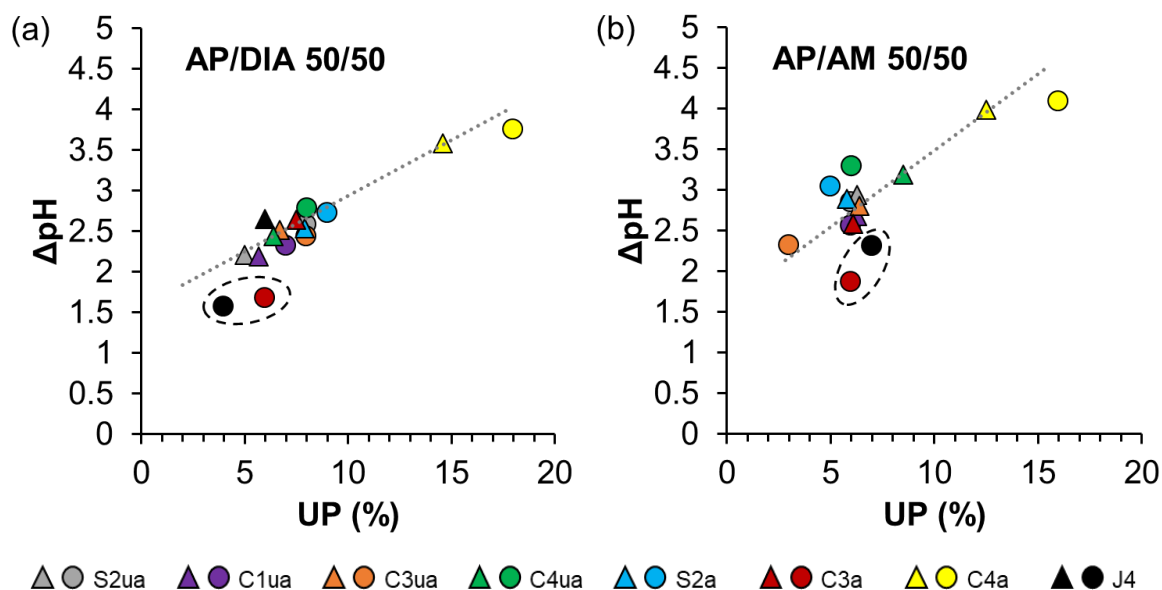


Figure 2.8. Variation de pH (ΔpH) en fonction de l'uptake (UP) pour les papiers modèles et J4 traités avec (a) AP/DIA 50/50 et (b) AP/AM 50/50. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre (t) et $(t+x)$ (triangles), et $(t+x)$ et (t_0+x) (cercles). Les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

Bien que DIA porte deux groupes amine et AM seulement un, les deux traitements conduisent à des valeurs de pH proches, alors qu'on s'attendrait à ce que DIA apporte une alcalinité supérieure (Figure A2.2 pour les pH des papiers traités avec AP/AM 50/50, annexe). Afin d'expliquer cette observation, les valeurs de pK_a des AAAS (AP, AM et DIA) ont été déterminées par titration acido-basique (22 °C) (Figure 2.9). Le faible pK_a ($pK_{a2} = 7,0$) d'une des amines de DIA témoigne de son caractère faiblement basique. Par conséquent, elle n'est susceptible de jouer son rôle de désacidifiant que sur le long terme. La désacidification est donc en grande partie assurée par l'autre fonction amine ($pK_{a1} = 10,0$). Par ailleurs, les pH initiaux des papiers traités avec AP/DIA 50/50 et AP/DIA 5/95 sont similaires. La faible différence des valeurs de pK_a d'AP ($pK_a = 9,7$) et de DIA ($pK_{a1} = 10,0$) explique qu'ils ont un pouvoir de désacidification similaire et indépendant de leur proportion dans le mélange.

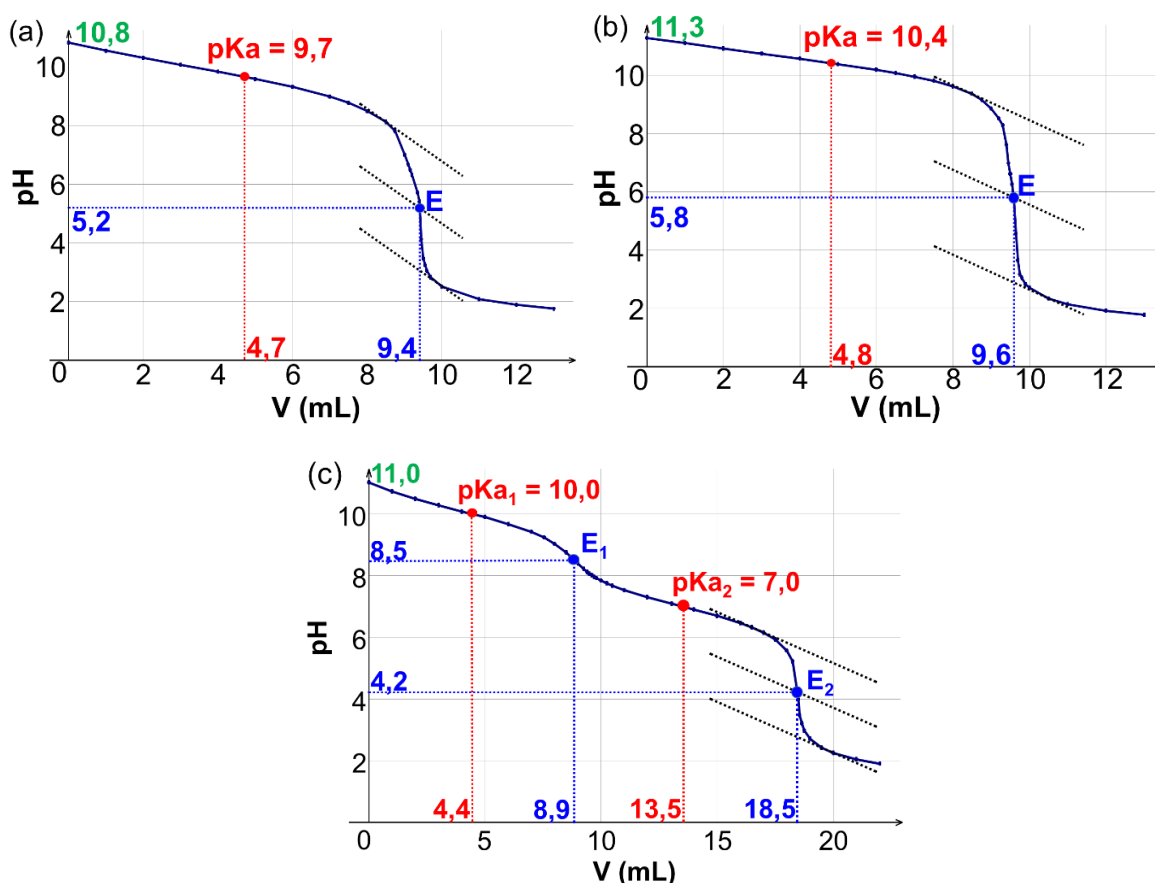


Figure 2.9. Courbes de titration $pH = f(V)$ de solutions de (a) AP, (b) AM et (c) DIA (0,1 M dans l'eau, 10 mL, 22 °C) par HCl (0,1 M).

Etant donné que le pK_a d'AM est plus grand que les deux pK_a de DIA, ΔpH à (t) des papiers modèles traités avec AP/AM et AP/DIA 50/50 ont été comparés. Pour des uptakes similaires (Tableau 2.4), les papiers S2ua, C1ua, C3ua, C4ua, S2a et C4a présentent des valeurs de ΔpH plus hautes avec le traitement AP/AM ($\Delta pH = 2,94$; 2,68 ; 2,80 ; 3,19 ; 2,89 et 3,98, respectivement) qu'avec le traitement AP/DIA ($\Delta pH = 2,21$; 2,18 ; 2,52 ; 2,44 ; 2,64 et 3,58, respectivement). En outre, les pH à (t + x) des papiers ayant les plus proches uptakes ont été comparés, à savoir S2ua (UP = 6 % pour AP/AM, UP = 8 % pour AP/DIA), C1ua (UP = 6 % pour AP/AM, UP = 7 % pour AP/DIA) et C3a (UP = 7 % pour AP/AM, UP = 6 % pour AP/DIA). Dans tous les cas, le pH est plus élevé lorsque les papiers sont traités avec le mélange AP/AM (pH = 9,46 ; 8,42 et 7,30, respectivement) qu'avec le mélange AP/DIA (pH = 9,19 ; 8,17 et 7,10, respectivement), pour des périodes de temps x égales, voire légèrement supérieures (Tableau 2.4). Ainsi, le traitement AP/AM désacidifie mieux que le traitement AP/DIA, non seulement juste après le traitement, mais aussi à l'échelle de plusieurs années. Toutefois, le pH alcalin obtenu avec les deux formulations de co-AAAS démontre qu'AM et DIA permettent tous les deux de désacidifier efficacement le papier pendant plusieurs années.

3.1.2. Papiers de livres

Le pH des livres traités avec DIA (100 %) (Figure 2.10) confirme les observations précédentes. En effet, tous les papiers initialement acides (c'est-à-dire, tous les livres sauf L9 et L11) ont été désacidifiés juste après traitement puisqu'ils présentent des pH alcalins compris entre 7,4 et 8,8. Neuf années plus tard, tout comme les papiers J4 et C3a, leur pH a diminué, ce qui est cohérent avec le fait que tous ces livres sont relativement anciens et collés à l'alun-colophane. Même si toutes les valeurs demeurent au-dessus celles des papiers non traités, la baisse de pH est significative pour les papiers initialement acides ($\Delta\text{pH} > 2,1$).

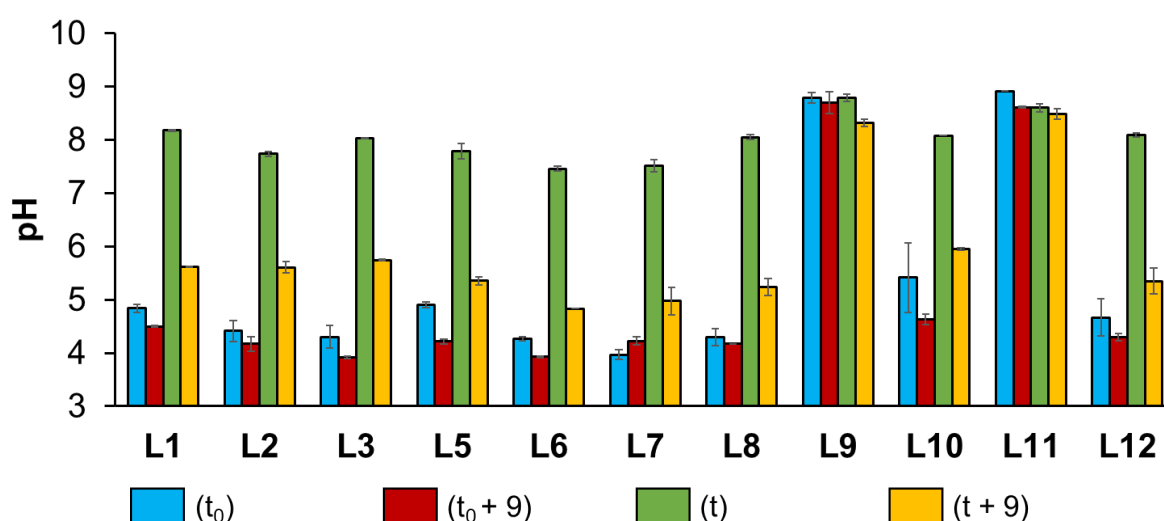


Figure 2.10. pH des feuilles de livres non traitées à (t₀) et (t₀ + 9) et traitées par immersion avec DIA (1,5 % dans HMDSO pendant 30 min) à (t) et (t + 9).

Pour 8 des 9 livres initialement acides, le pH des feuilles non traitées a diminué entre (t₀) et (t₀ + 9). Toutefois, les variations de pH de ces papiers non traités sont trop faibles ($\Delta\text{pH} < 0,8$) pour pouvoir justifier l'acidification importante au cours du temps des papiers traités.

Le constat n'est pas le même pour les deux livres L9 et L11, initialement alcalins et pour lesquels le traitement DIA n'a pas induit d'augmentation de pH. Il est possible que les livres L9 et L11 aient subi un traitement de désacidification avant leur acquisition au CRCC, ce qui justifierait leur alcalinité initiale. Ainsi, 9 ans après le traitement, le pH de ces deux papiers n'a que peu varié et demeure haut (pH = 8,32 et pH = 8,48, respectivement). Les pH de ces papiers, traités et non traités, restent proches, ce qui montre que le traitement est superfétatoire vis-à-vis de la désacidification des papiers alcalins sur cette période de temps. Dans ces cas précis, les

amines des AAAS auraient donc pour rôle principal de constituer une réserve alcaline dans le papier.

Pour conclure, l'étude de J4 et des papiers modèles, non pré-vieillis et pré-vieillis, a permis d'identifier le collage alun-colophane comme un facteur important limitant l'efficacité de la désacidification à l'échelle de plusieurs années. Toutefois, cela ne semble vrai que pour les papiers anciens et/ou dégradés, et présentant un pH acide avant le traitement par les AAAS, comme l'étude des livres permet de le souligner.

3.2. Évolution de la chromaticité et de l'opacité

3.2.1. *Papiers modèles et papier journal J4*

Certains traitements de désacidification jaunissent le papier (cf chapitre I, §4.1), ce qui peut être considéré comme un inconvénient par les professionnels de la conservation-restauration. Afin de préserver la lisibilité du document traité, il est nécessaire d'étudier si les traitements AAAS induisent une solubilisation des encres, un jaunissement ou une perte d'opacité.

En accord avec les observations précédemment faites (cf chapitre I, §5.2.5), aucun des traitements appliqués n'a induit la solubilisation des encres et la modification des propriétés optiques des papiers. Les valeurs de la coordonnée de chromaticité b^* (CIE*Lab76), dont l'augmentation est associée à une augmentation de la composante jaune, et d'opacité du papier journal J4 traité avec les mélanges AP/DIA (50/50 et 5/95) ont été mesurées à (t) et (t + 3) (Figure 2.11). Dans les deux cas, le jaunissement et la perte d'opacité sont perceptibles immédiatement après traitement. Ainsi, $\Delta b^* \approx +4$ (Figure 2.11a), tandis que l'opacité a diminué d'environ 3 points lors du traitement avec AP/DIA 50/50, et d'environ 5 points avec AP/DIA 5/95 (Figure 2.11b). Cette perte d'opacité, quoique non négligeable, n'est pour autant pas excessive, au vu des valeurs encore supérieures à 91 % à (t) et (t + 3), correspondant à une opacité élevée.

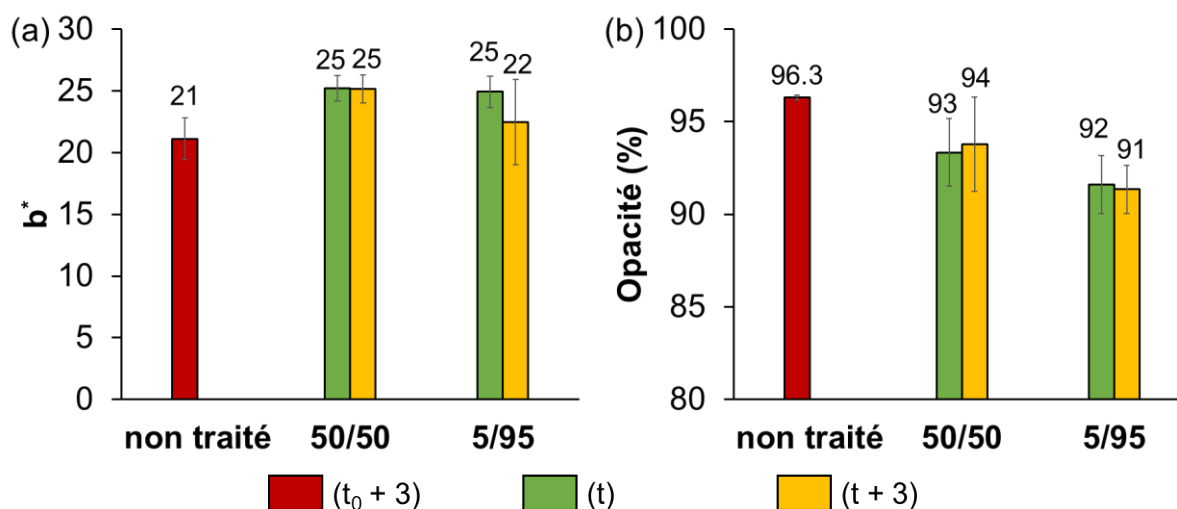


Figure 2.11. (a) b^* et (b) opacité du journal J4 traité avec les mélanges AP/DIA (50/50 et 5/95). Les uptakes sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

L'écart de couleur ΔE^* , calculé entre (t) et $(t_0 + 3)$ (la valeur à (t_0) n'ayant pas été mesurée), est de 5,6 pour le journal traité avec le mélange AP/DIA 50/50, et de 4,1 avec AP/DIA 5/95. Ces variations sont perceptibles à l'œil nu, si on considère que le seuil de perceptibilité du changement de couleurs *JND* (« Just Noticeable Difference ») est autour de 2 dans l'espace chromatique CIE*Lab76 (Sève 1997). Pour les deux mélanges appliqués, les valeurs de b^* et d'opacité ne varient pas significativement dans le temps, ou très peu. Ainsi, les variations de propriétés optiques du journal J4 sont immédiates et perceptibles dès l'application du traitement, mais elles varient peu ensuite.

L'effet des traitements sur les valeurs de b^* et d'opacité au cours du temps a également été évalué pour les papiers modèles traités avec le mélange AP/DIA 50/50 (Figure 2.12). Pour tous les papiers et quel que soit le mélange appliqué, b^* de l'échantillon traité est plus élevé que celui du non-traité, témoignant là encore d'un jaunissement induit par le traitement. A l'exception du papier C3ua, une perte d'opacité a été également systématiquement constatée.

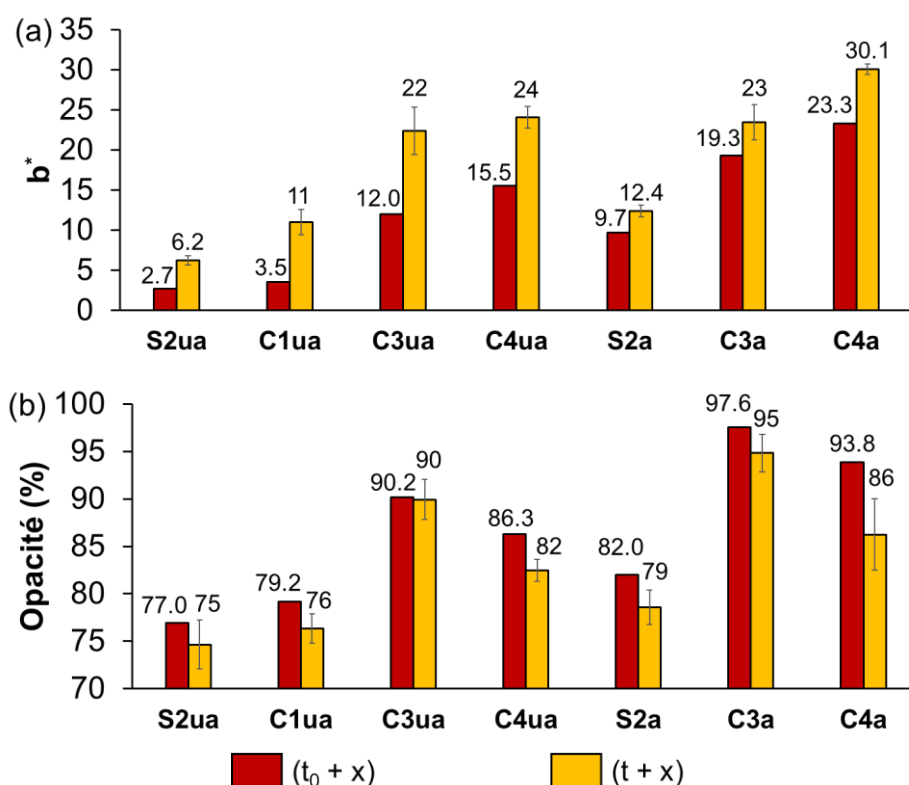


Figure 2.12. (a) b^* et (b) opacité des papiers modèles traités avec AP/DIA 50/50, à $(t_0 + x)$ et à $(t + x)$. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

Les variations Δb^* , différences entre les données à $(t + x)$ et $(t_0 + x)$, sont comprises entre 2,7 et 10,4. Ces valeurs sont supérieures au JND (≈ 2), ce qui correspond donc à jaunissement perceptible dans tous les cas. Le plus faible jaunissement est observé sur les papiers S2ua ($\Delta b^* = 3,5$) et S2a ($\Delta b^* = 2,7$), qui sont fabriqués à partir de linters de coton (sans lignine) et qui n'ont pas de collage. Par contre, la présence de lignine dans le papier C4, du collage alun-colophane dans le papier C1, et la présence des deux dans le papier C3 peuvent expliquer l'accentuation du jaunissement à $(t + x)$. Ce dernier est probablement dû à des réactions entre certains composants du papier et les AAAS, aboutissant notamment à la formation d'imines et de bases de Schiff (cf chapitre I, §5.2.5). Ces réactions pourraient vraisemblablement avoir lieu avec les carbonyles de la lignine, qui y sont abondants (Adler 1977), ainsi qu'avec les terpénoïdes oxydés qui constituent la colophane (cf chapitre I, §1.3.2.2.2). L'existence de ces réactions doit toutefois être confirmée par une étude dédiée (cf chapitre III).

Contrairement au jaunissement, aucune corrélation ne peut être faite entre la diminution d'opacité, d'une part, et la présence de pâte mécanique et/ou de collage alun-colophane, d'autre part. La diminution la plus importante est mesurée sur le papier C4a (- 8 points). Cependant, elle n'est pas attribuée à l'abondance de lignine dans ce papier, mais plutôt au fait que ce papier a le plus grand uptake (UP = 17 %).

L'opacité du papier dépend largement de la quantité de charges. En plus d'augmenter la blancheur et la brillance du papier, le kaolin est aussi utilisé pour augmenter son opacité (Bundy and Ishley 1991). Il est donc logique que les papiers J4 et C3, qui contiennent les plus importantes quantités de kaolin (taux de cendres à 18,1 %_m et à 13,1 %_m, respectivement), soient les papiers les plus opaques. A l'opposé, les papiers S2 et C1 ne contiennent pas de charges et présentent les plus faibles opacités (Figure 2.12b). Toutefois, aucune relation ne peut être établie entre la quantité de kaolin et la diminution de l'opacité résultant de l'application du traitement. Par exemple, pour des densités similaires (épaisseurs et grammages comparables), la perte d'opacité des papiers C1ua et C3a traités est la même (Δ opacité = - 2,8 %), pour des uptakes similaires (UP = 7 % et UP = 6 %, respectivement), cela en dépit du fait que C3 contient du kaolin, contrairement à C1. Par conséquent, les variations d'opacité observées semblent avant tout provenir de l'application du traitement.

Comme vu pour AP/DIA 50/50, le traitement AP/AM 50/50 entraîne également le jaunissement du papier (Figure 2.13a). Les plus faibles valeurs de Δb^* sont de nouveau obtenues pour les papiers S2ua ($\Delta b^* = + 2,2$) et S2a ($\Delta b^* = + 0,8$), confirmant le rôle de la lignine et du collage alun-cophane dans le changement de couleur observé. Par ailleurs, les papiers S2ua et C3ua sont les seuls à ne pas montrer de diminution de l'opacité, avec même une légère augmentation observée pour C3ua (Figure 2.13b).

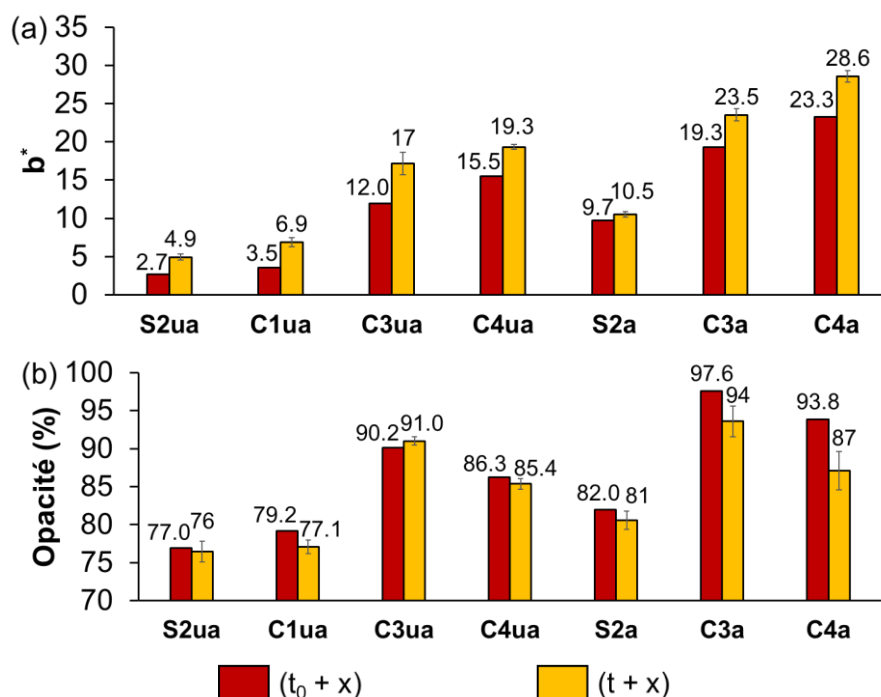


Figure 2.13. (a) b^* et (b) opacité des papiers modèles traités avec AP/AM 50/50, à $(t_0 + x)$ et à $(t + x)$. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

La Figure 2.14a présente les variations absolues de b^* (Δb^*) et d'opacité ($\Delta \text{opacité}$), calculées entre $(t + x)$ et $(t_0 + x)$, en fonction de l'uptake, pour les papiers modèles et J4 traités avec AP/DIA et AP/AM (50/50). Contrairement aux variations de pH, aucune relation claire entre la variation des propriétés optiques et l'uptake n'apparaît, bien que les plus grands uptakes (C4a, points jaunes sur la Figure 2.14b) aboutissent aux plus grandes pertes d'opacité. Par ailleurs, ces graphes ne permettent pas d'établir clairement lequel des deux mélanges, AP/DIA 50/50 ou AP/AM 50/50, engendre les plus grandes variations optiques.

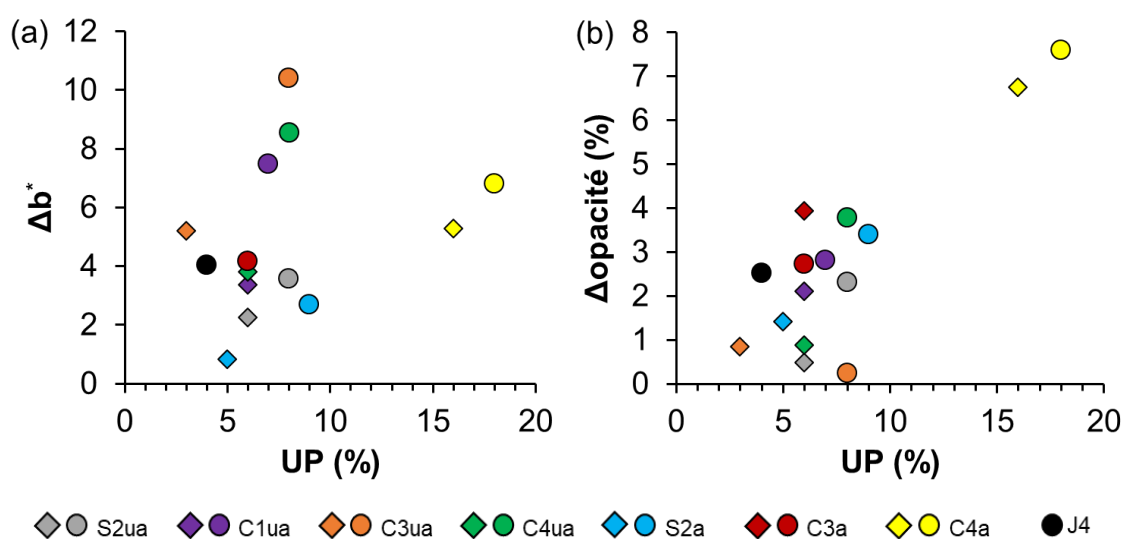


Figure 2.14. Valeurs absolues des variations de (a) b^* (Δb^*) et (b) d'opacité ($\Delta \text{opacité}$) en fonction de l'uptake (UP) des papiers modèles et de J4. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre $(t + x)$ et $(t_0 + x)$. Losanges : AP/AM 50/50. Cercles : AP/DIA 50/50.

Comme pour le pH, les variations relatives de b^* et de l'opacité avec le temps sont similaires entre J4 et C3a. Ainsi, avec le traitement AP/DIA 50/50, entre $(t_0 + x)$ et $(t + x)$, $\Delta b^* \approx +4$ et $\Delta \text{opacité} \approx -3$ points, pour des uptakes proches (J4 : UP = 5 %, C3a : UP = 6 %) et des temps x proches (J4 : $x = 3$, C3a : $x = 4$). Cela confirme que le papier artificiellement vieilli C3a apparaît comme le papier le plus pertinent pour modéliser le papier journal ancien J4.

3.2.2. Papiers de livres

Le traitement DIA (100 %) induit un jaunissement de tous les livres ($5,3 < \Delta b^* < 10,1$), hormis L9 (Figure 2.15). Pour ce dernier, la différence de couleur entre l'échantillon non traité et traité n'est pas perceptible à l'œil nu ($\Delta E^* = 1,5$), ce qui en fait un échantillon unique par rapport à tous les papiers étudiés jusqu'ici. Outre l'absence de pâte mécanique, donc de lignine,

dans L9, la constitution singulière de la pâte (paille blanchie) pourrait aussi être un facteur impactant ce résultat. Parallèlement, L9 est le seul livre pour lequel le traitement DIA (100 %) induit une perte d'opacité sur le long terme. Cela peut aussi éventuellement être attribué à la constitution de sa pâte.

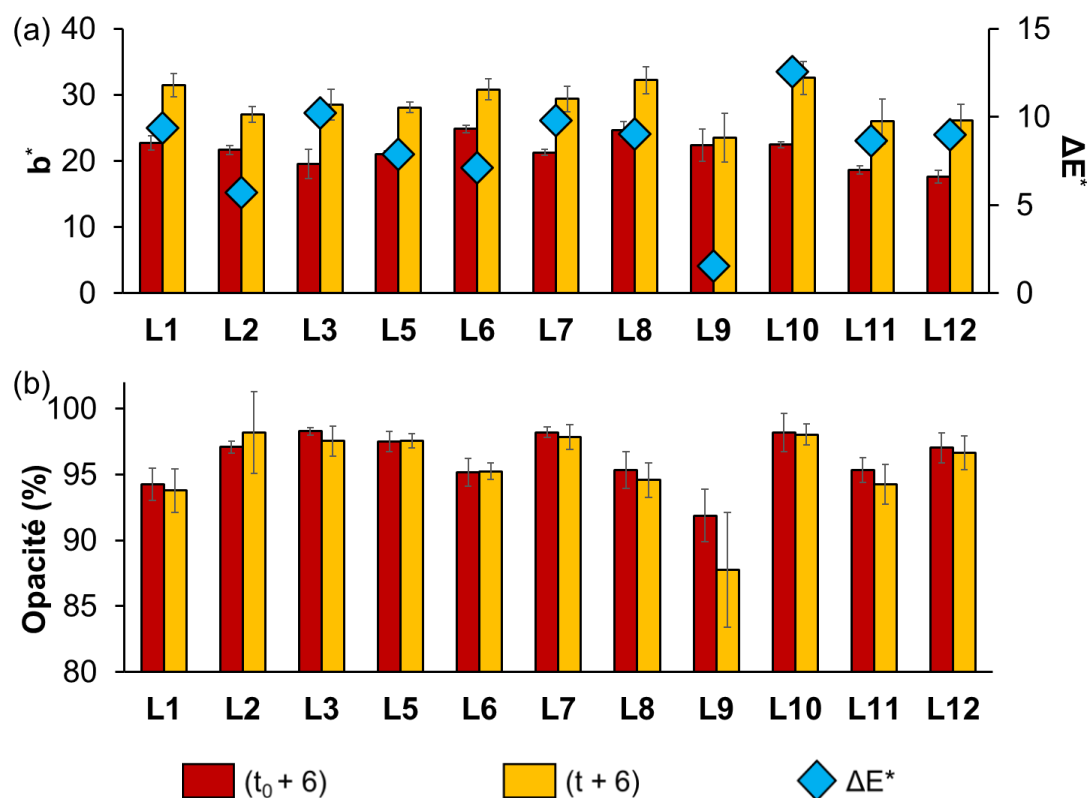


Figure 2.15. (a) b^* à $(t_0 + 6)$ et $(t + 6)$ des livres traités par immersion avec DIA (1,5 % dans HMDSO pendant 30 min). Les valeurs correspondantes de ΔE^* sont calculées à partir des valeurs de L^* , a^* et b^* . (b) Opacités des mêmes échantillons.

Ainsi, l'étude de l'ensemble des papiers (modèles, J4, livres) montre que les divers mélanges d'AAAS induisent un jaunissement. Ce changement de couleur est toutefois plus prononcé pour les papiers contenant de la lignine et un collage alun-colophane. Les paramètres pouvant éventuellement impacter l'opacité des documents ne peuvent, quant à eux, pas être clairement identifiés.

Etant donné que les propriétés mécaniques des polymères dépendent largement de leur degré de polymérisation (Balani et al. 2015), il apparaît pertinent d'étudier la progression de la polycondensation des AAAS dans le papier avant de procéder à la caractérisation des propriétés mécaniques des différents papiers traités.

3.3. Progression de la polycondensation

3.3.1. Évolution du caractère hydrophile/hydrophobe

La RMN CP-MAS ^{29}Si a été précédemment utilisée pour estimer le degré de polymérisation moyen en nombre ($\overline{DP}_n$) des homopolymères AM et DIA dans le papier S2ua, juste après l'application du traitement (cf chapitre I, §5.2.3). De faibles $\overline{DP}_n$ ($\overline{DP}_n \approx 10$), caractéristiques de la formation d'oligomères, ont alors été calculés. De nombreux groupes silanol (-Si-OH) terminant les chaînes d'oligomères d'AAAS devraient donc être présents, et former des liaisons hydrogène avec la cellulose et les molécules d'eau (Brus and Dybal 2000; Cypriak and Apeloig 2002). Nous avons vérifié cette hypothèse en mesurant l'angle de contact de l'eau à la surface des papiers traités.

Dans tous les cas, immédiatement après traitement, il n'est pas possible de mesurer les angles de contact car les gouttes d'eau sont absorbées en quelques secondes par tous les papiers, y compris ceux collés à l'alun-colophane, de base hydrophobes (J4 ($94^\circ \pm 9^\circ$), C1, C3, et l'ensemble des livres). Une hausse importante des propriétés hydrophiles des papiers est donc observée à (t), ce qui est en accord avec une faible valeur de $\overline{DP}_n$. Des observations similaires ont par ailleurs été faites sur des mousses en polyuréthane qui deviennent plus hydrophiles suite à leur traitement avec AM (Daher et al. 2018).

Dans l'hypothèse où la réaction est lente, la polycondensation devrait conduire avec le temps à des chaînes siloxane de plus hauts DP. Cela réduirait le nombre de fonctions silanol, ce qui se traduirait par une hausse du caractère hydrophobe du papier. Comme envisagé, cette hausse est constatée pour l'ensemble des papiers traités. Dans tous les cas, à (t + x), les gouttes d'eau déposées sur leurs surfaces ne sont plus absorbées, que les documents soient collés ou non. Les angles de contact mesurés à (t + 3) sur le journal J4 traité (Tableau 2.5) sont cohérents avec la tendance générale observée.

Tableau 2.5. Angles de contact mesurés sur le journal J4 traité, à (t) et (t + 3).

	(t)	(t + 3)
AP/AM 50/50		$102^\circ \pm 4^\circ$
AP/DIA 50/50	Non mesurable	$83^\circ \pm 8^\circ$
AP/AM 5/95	Papiers hydrophiles	$83^\circ \pm 8^\circ$
AP/DIA 5/95		$90^\circ \pm 5^\circ$

Afin de confirmer la progression de la polycondensation des AAAS avec le temps, les spectres RMN ^{29}Si à (t) et (t + x) de plusieurs documents traités ont été étudiés.

3.3.2. Étude de la polycondensation par RMN ^{29}Si

Les spectres RMN ^{29}Si permettent de distinguer les atomes de silicium en fonction de leurs fonctionnalités. La Figure 2.16 présente une nomenclature possible des différents silanes (Monredon-Senani 2004). Les terminologies D^n et T^n sont ainsi respectivement associées aux silanes di- et trifonctionnels, où n correspond au nombre d'atomes d'oxygène liés à l'atome de silicium. Il est possible de préciser en indice de cette terminologie le nombre de groupes hydroxyle et alcoxyle portés par l'atome de silicium.

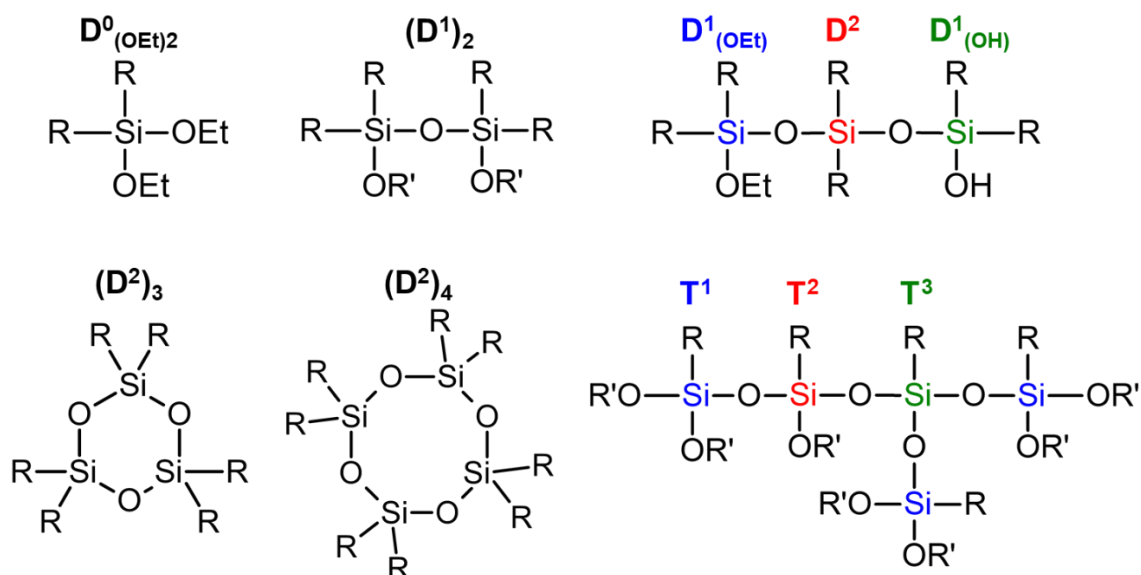


Figure 2.16. Éléments de nomenclature des unités D et T (spectroscopie RMN ^{29}Si). R correspond à un groupe alkyle ou aminoalkyle, et $-\text{OR}'$ à un groupe hydroxyle ou alcoxyle.

La Figure 2.17 montre les spectres ^{29}Si (phase liquide) relatifs à la solution initiale d'AM (monomères), et son équivalent polycondensé (polyAM). Afin d'obtenir ce dernier, un mélange constitué de 2 mL d'AM et de 200 μL d'eau distillée a été laissé à l'air libre et température ambiante dans un flacon ouvert pendant 40 jours, jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse. Le signal $\text{D}^0_{(\text{OEt})_2}$ est majoritaire dans la solution mère d'AM ($\delta \approx -4,9$ ppm), et un petit signal $(\text{D}^1)_2$ correspondant à une petite proportion de dimère (5,8 % de la solution d'AM) est aussi détecté ($\delta \approx -13,4$ ppm). Ces attributions de signaux ^{29}Si sont cohérentes avec celles décrites dans la littérature (Bennevault-Celton et al. 2010a; Souguir et al. 2011; Pellizzi et al. 2012). Aucun signal D^0 relatif au monomère d'AM (hydrolysé ou non) n'est détecté pour le polyAM

dans la gamme de fréquences [- 3 ; - 7] ppm, montrant que les monomères ont entièrement réagi pour former des chaînes polysiloxane. L'intégration des signaux $D^1_{(OH)}$ et D^2 (20,2 / 79,8) permet d'estimer le degré de polymérisation moyen en nombre ($\overline{DP}_n$) suivant l'éq. 22 :

$$\overline{DP}_n = \frac{2 \times D^2}{D^1} + 2 \quad (\text{éq. 22})$$

Une valeur de $\overline{DP}_n$ de l'ordre de 10 est obtenue, montrant que des oligomères ont été produits. Des tétramères cycliques $(D^2)_3$ et $(D^2)_4$, représentant respectivement 2,0 % et 19,0 % de l'échantillon, se sont également formés.

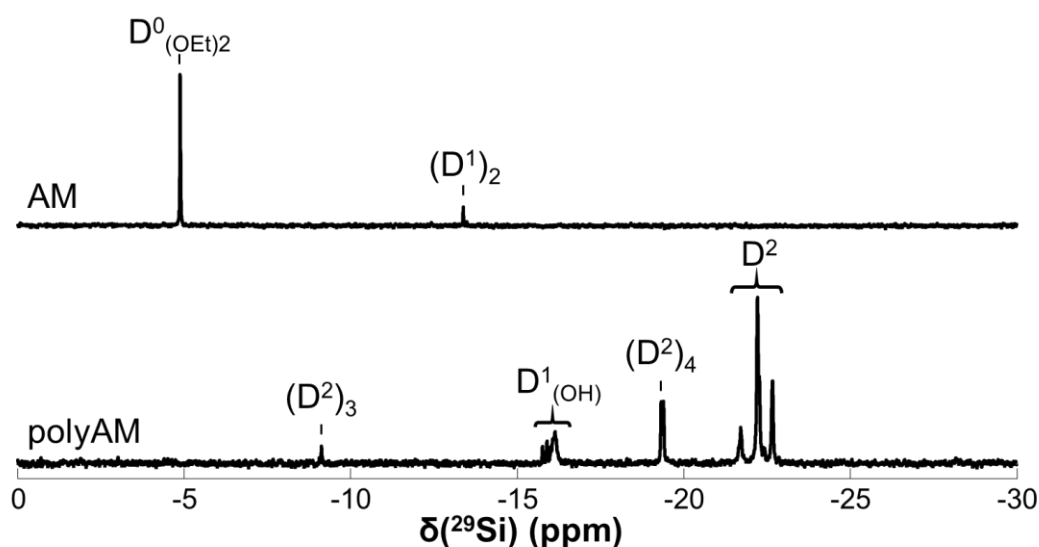


Figure 2.17. Spectres RMN ^{29}Si (phase liquide) d'AM et de polyAM (solvant : $\text{DMSO-}d_6$).

Les composés polyAM (liquide visqueux), polyDIA (liquide très visqueux) et polyAP (gel solide manipulable), préparés dans les mêmes conditions, ont également été analysés par RMN ^{29}Si (phase solide) (Figure 2.18). Les signaux D^1 ($\delta \approx -16$ ppm) et D^2 ($\delta \approx -22$ ppm) du polyAM et du polyDIA apparaissent aux mêmes déplacements chimiques. Par contre, du fait du faible rapport signal/bruit des spectres, les cycles $(D^2)_3$ ($\delta \approx -9$ ppm) et $(D^2)_4$ ($\delta \approx -19,5$ ppm) ne sont que peu, voire pas détectables. Pour le polyAP, la présence des trois signaux T^1 ($\delta \approx -51$ ppm), T^2 ($\delta \approx -60$ ppm) et T^3 ($\delta \approx -69$ ppm), et l'absence de signal T^0 normalement détecté vers -45 ppm (Brochier Salon et al. 2008), montrent que le monomère trifonctionnel a entièrement réagi et formé un réseau.

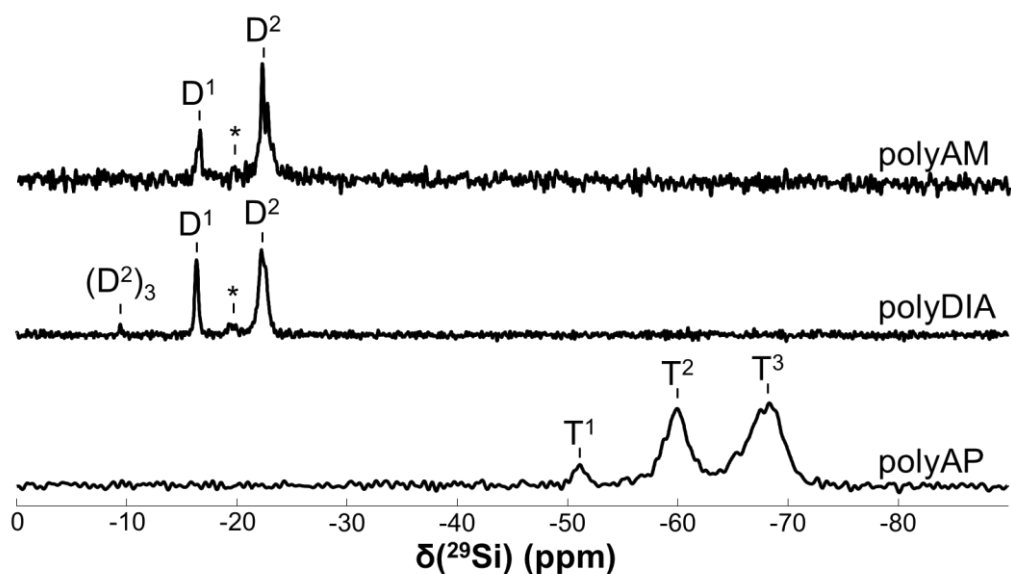


Figure 2.18. Spectres RMN ^{29}Si MAS (phase solide) de polyAM, polyDIA et polyAP. * : $(\text{D}^2)_4$.

Afin d'étudier la progression de la polycondensation avec le temps, le spectre RMN CP-MAS ^{29}Si (phase solide) du papier journal J4 traité avec le mélange AP/DIA 5/95 a été enregistré à (t) et à (t + 3) (Figures 2.19a et 2.19b, respectivement). Le spectre de J4 traité avec le mélange AP/AM 5/95 a également été enregistré à (t + 4) (Figure 2.19c). Sur les trois spectres, les signaux D^1 et D^2 se superposent et ne permettent pas de conclure sur la présence éventuelle du cycle $(\text{D}^2)_4$. La largeur des pics peut notamment être attribuée à la mauvaise mobilité des molécules d'AAAS dans le papier, ne permettant pas de s'affranchir de certaines interactions anisotropes responsables de cet élargissement (Nardelli et al. 2020). Le troisième signal visible à environ - 91 ppm, intense, correspond au signal RMN de la kaolinite (aluminosilicate) (Rocha and Klinowski 1990), présente dans J4 (kaolin). Aucun signal D^0 n'a été détecté dans la gamme de fréquences [- 3 ; - 7] ppm, indiquant que les monomères ont réagi pour former des oligomères, ce qui confirme les résultats précédents de Souguir et al. (2011, 2012).

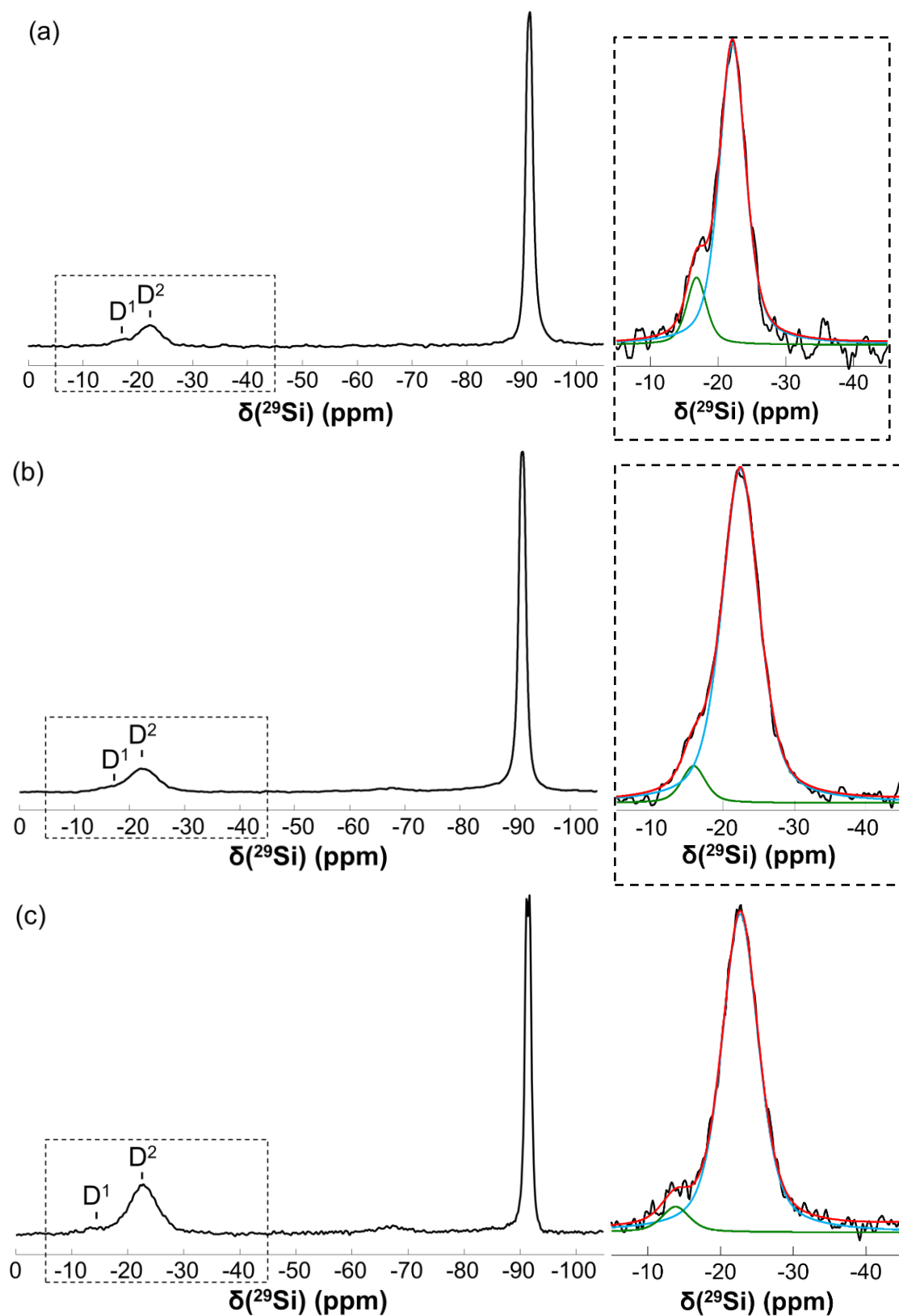


Figure 2.19. A gauche : spectres RMN ^{29}Si CP-MAS du journal J4 traité avec (a) AP/DIA 5/95 à (t), (b) AP/DIA 5/95 à (t + 3) et (c) AP/AM 5/95 à (t + 4). A droite : zooms sur le domaine d'intérêt, avec déconvolution des spectres. Le spectre rouge correspond à la somme des contributions D¹ (vert) et D² (bleu).

Bien que la CP-MAS ne soit pas une technique strictement quantitative, les signaux ont été déconvolués afin de comparer les valeurs de $\overline{DP}_n$ du DIA, mesurées peu de temps après le traitement (t) et 3 ans après (t + 3) (Figures 2.19a et 2.19b). L'intégration des deux pics D¹ et D² indique un $\overline{DP}_n$ du polyDIA dans le journal J4 traité avec AP/DIA 5/95 d'approximativement 14 à (t) et de 30 à (t + 3), ce qui confirme une progression lente de la polycondensation des AAAS *in situ*. De même, le $\overline{DP}_n$ de polyAM dans J4 traité avec AP/AM 5/95 est d'environ 36 à (t + 4) (Figure 2.19c). Ainsi, pour une durée de conservation similaire, l'oligomérisation de DIA et AM mène à des $\overline{DP}_n$ à la fois faibles et similaires. Les signaux T relatifs au composé AP dans la gamme de fréquences [- 40 ; - 70] ppm (Figure 2.19) ne sont quasi pas détectables, ce qui est très certainement dû à sa très faible proportion dans la formulation du traitement (5 %_m).

Afin de savoir si la faible proportion d'AP a un impact sur les valeurs de $\overline{DP}_n$ de polyDIA dans AP/DIA 5/95, les spectres RMN ²⁹Si du papier C3a traité avec DIA 100 % (UP = 9 ± 3 %, traitement par spray) ont aussi été enregistrés à (t) et à (t + 6) (Figure 2.20). L'intégration des pics déconvolués D¹ et D² indique des $\overline{DP}_n$ à environ 13 à (t) et 36 à (t + 6), valeurs cohérentes avec celles obtenues précédemment pour le journal J4 traité avec AP/DIA 5/95. Ainsi, la cinétique de polymérisation de DIA dans les deux papiers est très lente, et aboutit après plusieurs années à des polymères de petites tailles. Ces résultats valident les hypothèses faites, et sont cohérents avec la hausse avec le temps du caractère hydrophobe des papiers traités.

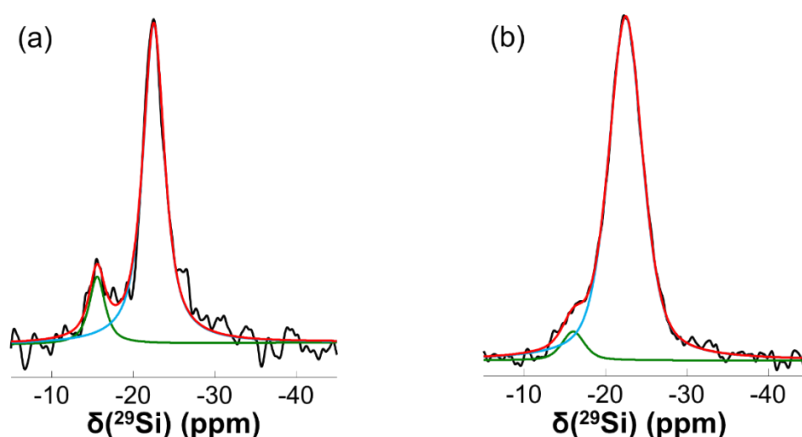


Figure 2.20. Spectres RMN ²⁹Si CP-MAS du papier modèle C3a traité avec DIA (UP = 9 ± 3 %) à (a) (t) et (b) (t + 6) (avec déconvolution des spectres). Le spectre rouge correspond à la somme des contributions D¹ (vert) et D² (bleu).

Il s'agit maintenant d'étudier si ces modifications temporelles du $\overline{DP}_n$ ont un impact sur les propriétés mécaniques des papiers traités.

3.4. Évolution des propriétés mécaniques

Des mesures de résistance au pliage et à la traction ont été réalisées sur l'ensemble des papiers, permettant d'obtenir le nombre de double plis (N(FE)), la longueur de rupture (BL), la déformation à la rupture (EB) et le module de Young (Y) (cf chapitre I, §3.1). Les valeurs de BL, qui sont directement proportionnelles aux contraintes maximales (TS), fournissent des indications à la fois sur la résistance inter- et intrafibres. La résistance au pliage (FE) est un test d'usure du papier, permettant de jauger sa flexibilité mais aussi sa résistance à la traction, étant donné qu'une charge (par exemple, 500 g) est appliquée sur la bandelette testée, ce qui peut provoquer sa rupture. Cette mesure est généralement considérée comme celle permettant le mieux d'estimer la fragilité du papier, bien qu'elle présente l'inconvénient de fournir des données avec des dispersions élevées (Princi 2011). Les valeurs de EB informent sur la ductilité du matériau, c'est-à-dire sa capacité à se déformer plastiquement avant sa rupture. Enfin, le module de Young correspond à la rigidité et l'élasticité du papier.

3.4.1. *Papiers modèles et papier journal J4*

Contrairement aux mesures de résistance à la traction, la résistance au pliage a été mesurée à (t_0) et permet donc d'étudier l'évolution de l'état de dégradation des papiers non traités au fil de leur stockage pendant x années.

3.4.1.1. Évolution de la résistance au pliage des papiers non traités

Les valeurs de N(FE) de certains des papiers de référence (non traités) ont diminué entre (t_0) et ($t_0 + x$) (Figure 2.21), montrant qu'ils ont subi des réactions de dégradation avec le temps. Par exemple, les papiers C1ua et C3ua, comportant de l'alun-colophane, se sont dégradés au fil du vieillissement naturel, contrairement aux papiers S2ua et C4ua qui ne comportent pas de collage. Cela peut être attribué au rôle néfaste, bien documenté (cf chapitre I, §2.1), de l'alun-colophane sur la dégradation du papier. Les trois échantillons pré-vieillis, quant à eux, se sont tous dégradés avec le temps, y compris le papier S2a (100 % cellulosique non collé). Ainsi, la procédure de pré-vieillissement artificiel a joué le rôle attendu de favoriser l'hydrolyse acide de la cellulose avec le temps, et donc sa dépolymérisation et la fragilisation mécanique du papier

(cf chapitre I, §2.1 et §2.2). L'échantillon J4, de son côté, semble s'être dégradé de façon moins significative après plusieurs années de conservation.

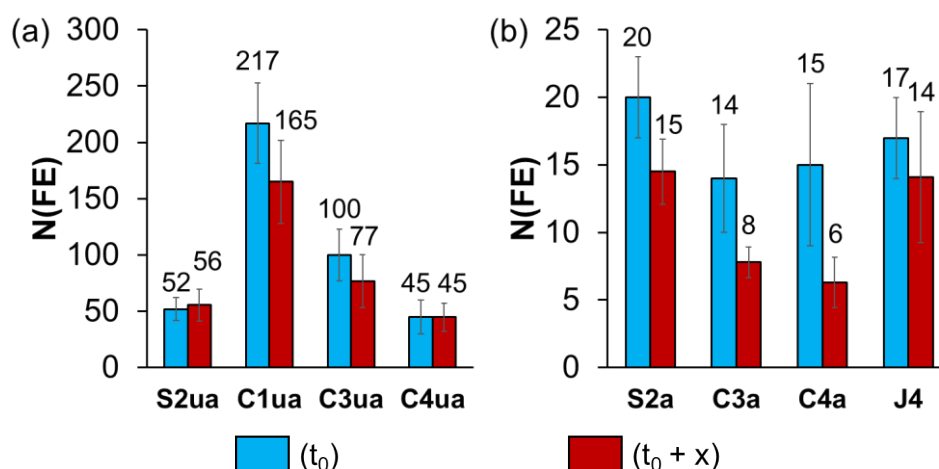


Figure 2.21. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles et de J4 non traités à (t_0) et $(t_0 + x)$. (a) : papiers modèles non pré-vieillis. (b) : papiers modèles pré-vieillis et J4. Les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

3.4.1.2. Évolution de la résistance au pliage des papiers traités

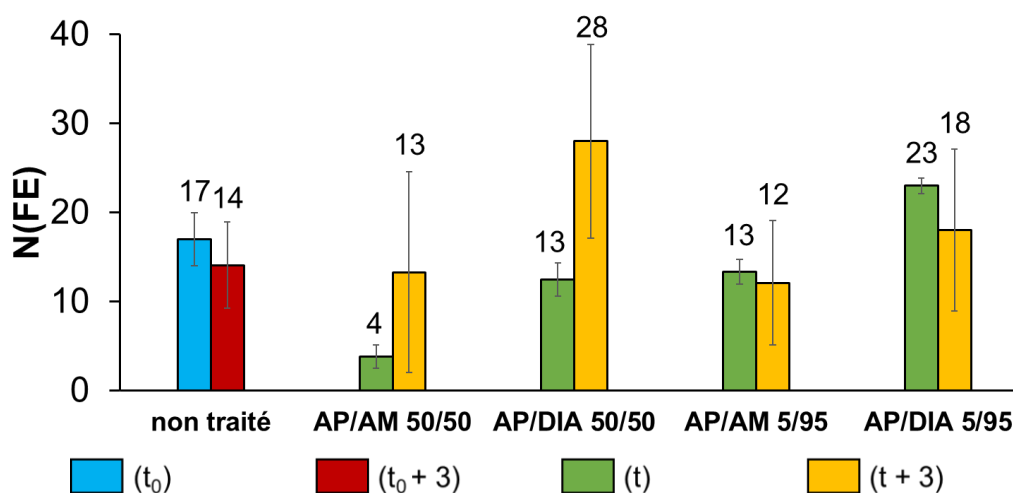


Figure 2.22. Nombre de double plis (N(FE)) du journal J4 traité avec les mélanges AP/AM et AP/DIA (50/50 et 5/95). Les uptakes sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

Immédiatement après son application, AP/DIA 5/95 est la seule formulation qui augmente, quoique très légèrement, la valeur de N(FE) de J4 (Figure 2.22), de 17 (t_0) à 23 (t). Avec les autres formulations, N(FE) diminue. Cependant, après trois ans, une augmentation de la résistance au pliage est constatée lorsque les mélanges AP/AM et AP/DIA sont appliqués avec la proportion 50/50, avec la plus grande valeur (N(FE) = 28) obtenue pour AP/DIA 50/50. A

l'opposé, lorsque J4 est traité avec des mélanges AP/AM et AP/DIA en proportion 5/95, les valeurs de $N(\text{FE})$ ne varient pas significativement avec le temps. Ce résultat montre que le renforcement induit par les AAAS après plusieurs années dépend de la proportion des deux monomères, une plus forte proportion de trifonctionnel dans le mélange menant à une augmentation progressive de $N(\text{FE})$. La dispersion des données à $(t + 3)$ (grandes barres d'erreur) met en évidence une hétérogénéité du traitement vis-à-vis du vieillissement naturel.

Confirmant des conclusions antérieures (Piovesan et al. 2017a, 2018b), à (t) , l'application du traitement AP/DIA 50/50 aux papiers non pré-vieillis S2ua, C1ua, C3ua et C4ua, ainsi qu'au papier pré-vieilli S2a, améliore la résistance au pliage, même si à des degrés différents (Figure 2.23). Plusieurs années après le traitement $(t + x)$, à l'exception de celle de C1ua qui augmente (+ 36 %), les valeurs de $N(\text{FE})$ des papiers sont soit stables (S2ua, C3ua et C3a), soit plus faibles (C4ua, - 38 % ; S2a, - 38 % et C4a, - 59 %) qu'à (t) .

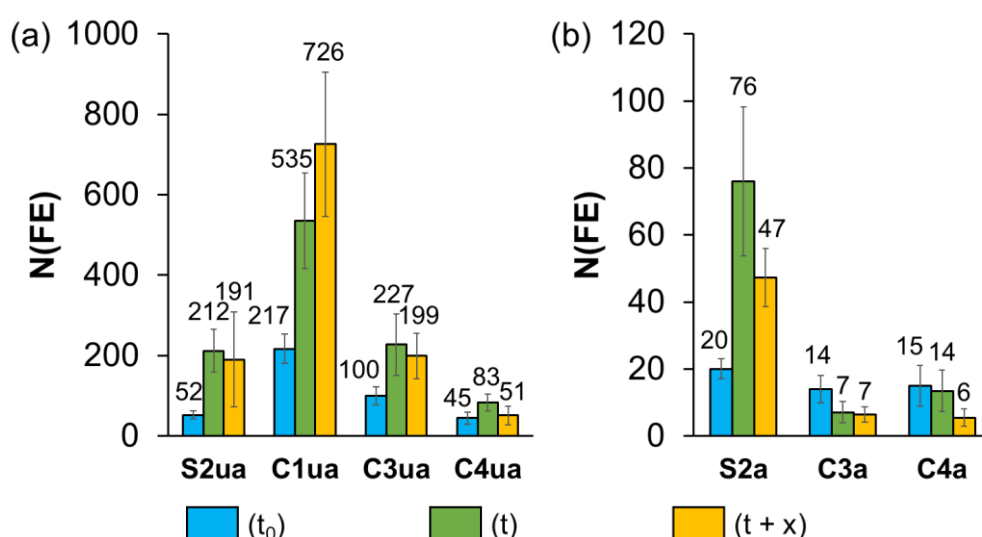


Figure 2.23. Nombre de double plis ($N(\text{FE})$) des papiers modèles traités avec AP/DIA 50/50. (a) : papiers non pré-vieillis. (b) : papiers pré-vieillis. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

Le nombre de double plis du papier S2a a diminué de 76 (t) à 47 $(t + x)$. Toutefois, cette valeur reste 2,4 fois supérieure à celle à (t_0) ($N(\text{FE}) = 20$), ce qui indique un renforcement persistant, à défaut d'être stable, sur la durée testée. Par ailleurs, à $(t + x)$, les valeurs de $N(\text{FE})$ des papiers C3a et C4a sont inférieures à celles à (t_0) , et même à (t) pour C4a. Les variations de $N(\text{FE})$ avec le temps des papiers modèles traités avec AP/AM 50/50 (Figure 2.24) sont très similaires à ceux traités avec AP/DIA 50/50.

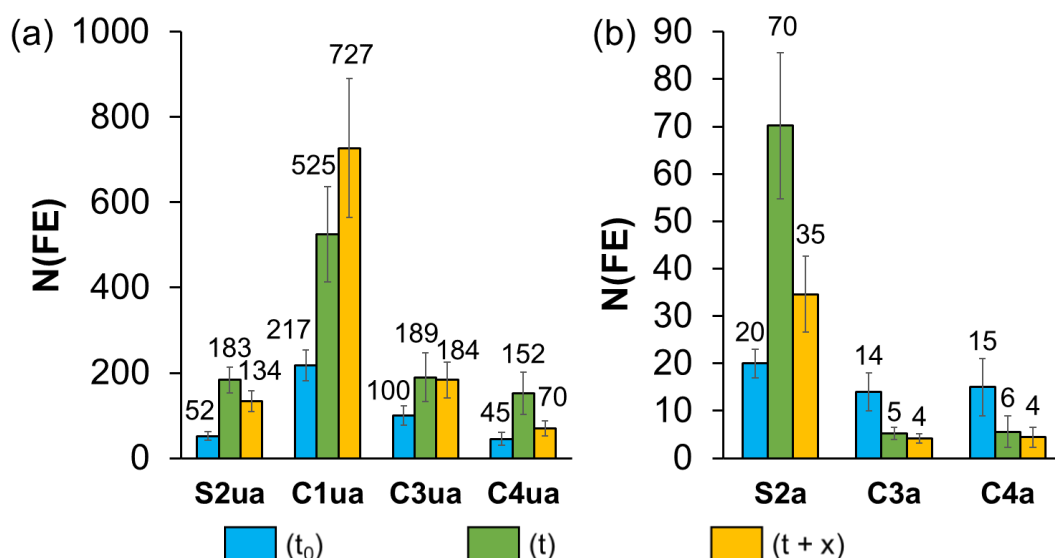


Figure 2.24. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles traités avec AP/AM 50/50. (a) : papiers non pré-vieillis. (b) : papiers pré-vieillis. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

3.4.1.3. Évolution de la résistance à la traction

Les valeurs de BL, EB et Y du journal J4 traité avec AP/DIA 5/95 ont été mesurées après l'application des traitements (t) et après 3 années de stockage (t + 3) (Figure 2.25).

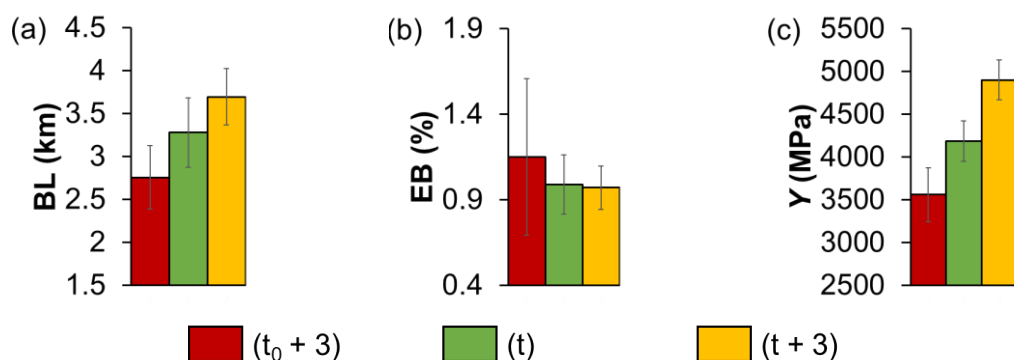


Figure 2.25. (a) Longueur de rupture (BL), (b) déformation à la rupture (EB) et (c) module de Young (Y) du journal J4 traité avec AP/DIA 5/95. Les uptakes sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

Immédiatement après traitement (t), les valeurs de BL et Y augmentent (+ 19 % et + 18 %, respectivement), alors que EB ne varie pas significativement. Autrement dit, le papier J4 est devenu à la fois plus résistant à la traction (BL) et plus rigide (Y). Au cours du vieillissement naturel, les valeurs de BL et Y continuent à augmenter (+ 13 % et + 17 %, respectivement), avec toujours aucun changement pour EB.

A (t) , les valeurs de BL des papiers modèles traités avec AP/DIA 50/50 sont toutes supérieures à celles à des papiers non-traités ($t_0 + x$), même si seulement légèrement pour C1ua (Figure 2.26). Ainsi, dans tous les cas, le mélange est efficace pour renforcer les papiers à la contrainte en traction, indépendamment de leur composition. De plus, les valeurs de BL augmentent avec le temps de stockage, hormis celles de C4ua et S2a qui sont inchangées. Cette variation est cohérente avec la lente progression de la polycondensation mise en évidence. Aucune relation évidente ne peut être établie entre les variations de BL et de FE.

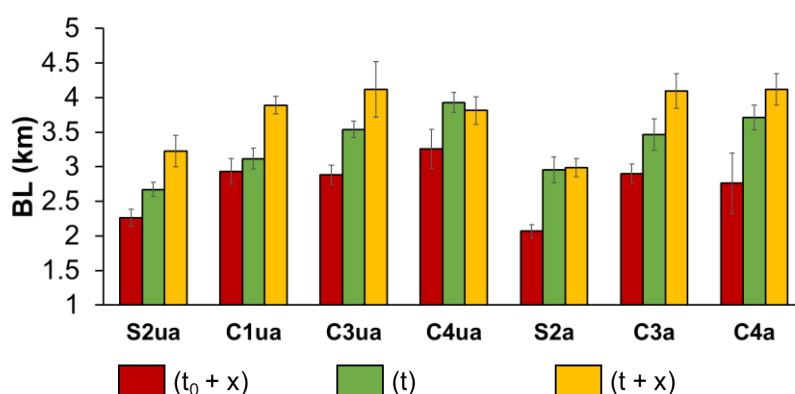


Figure 2.26. Longueur de rupture (BL) des papiers modèles traités avec AP/DIA 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

Le renforcement à (t) est également constaté avec le mélange AP/AM 50/50 (Figure 2.27). De façon générale, à des uptakes similaires, les valeurs de BL sont même supérieures à celles obtenues avec AP/DIA 50/50 (Figure 2.28a). Cependant, à l'exception du papier C4ua, la situation inverse est observée à $(t + x)$, où pour chaque papier, ΔBL est plus élevée avec AP/DIA (Figure 2.28b). Cela est dû à la diminution avec le temps du BL des papiers traités avec AP/AM (à l'exception de C3a) (Figure 2.27).

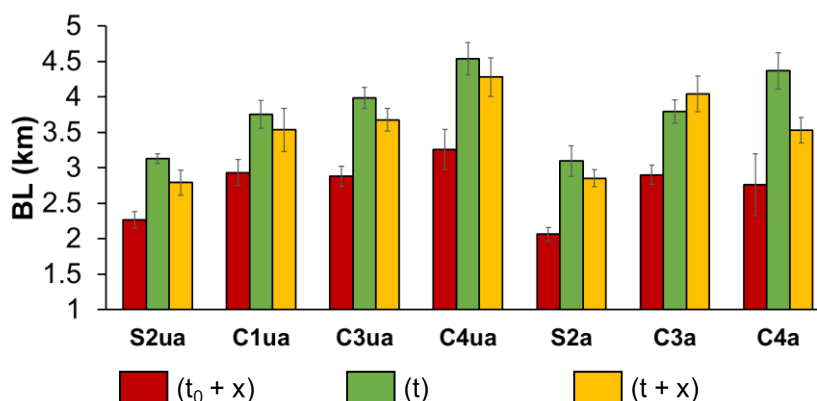


Figure 2.27. Longueur de rupture (BL) des papiers modèles traités avec AP/AM 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

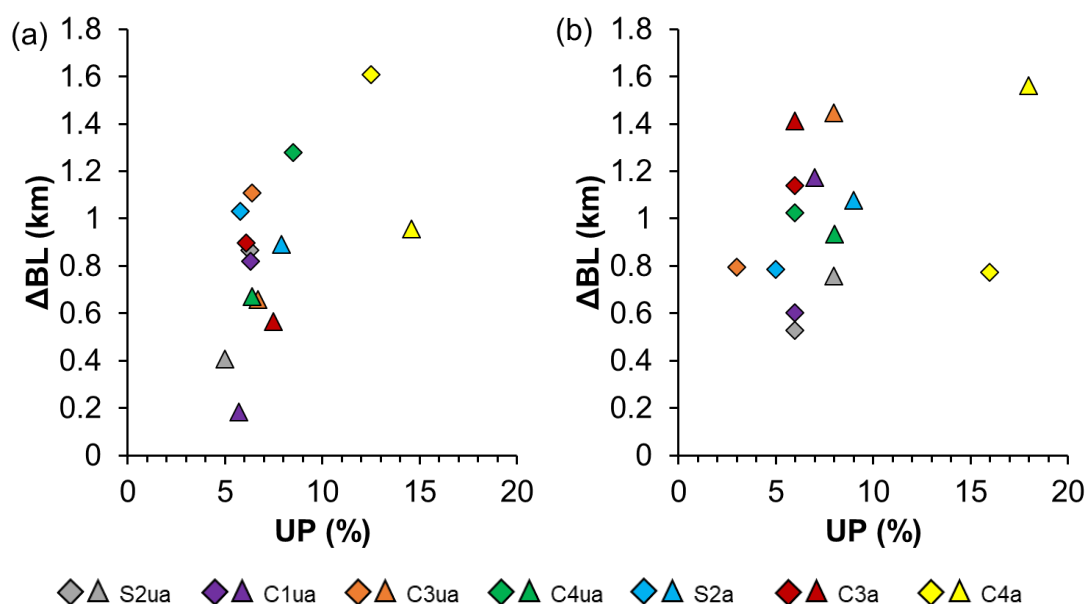


Figure 2.28. Variations absolues des longueurs de rupture (ΔBL) en fonction de l'uptake (UP) des papiers modèles traités. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre (a) (t) et ($t_0 + x$), et (b) ($t + x$) et ($t_0 + x$). Losanges : AP/AM 50/50. Triangles : AP/DIA 50/50.

Pour les deux mélanges AP/DIA 50/50 et AP/AM 50/50, à ($t + x$), les valeurs de BL sont toujours plus grandes que celles à ($t_0 + x$), ce qui indique un renforcement durable, en dépit des variations temporelles observées. De plus, pour un traitement donné (AP/DIA ou AP/AM), à (t), la plus forte augmentation de BL semble correspondre aux uptakes les plus élevés (Figure 2.28a). Ce constat n'a pas été fait à ($t + x$), où la tendance ΔBL de tous les papiers modèles n'est pas proportionnelle à leur uptake (Figure 2.28b).

A (t), les valeurs de EB des papiers modèles augmentent après traitement avec AP/DIA 50/50 (Figure 2.29a). Au cours du stockage, EB évolue différemment selon l'échantillon considéré, et aucune corrélation n'a pu être faite, ni avec les constituants du papier, ni avec l'augmentation du DP des AAAS. Par ailleurs, dans tous les cas, les plus hauts Y sont ceux à ($t + x$), à l'exception de C4ua (Figure 2.29b). Les valeurs sont non seulement plus grandes que celles des papiers non traités ($t_0 + x$), mais également que celles mesurées juste après l'application du traitement (t). Ces résultats montrent que le module de Young augmente quand la polycondensation des AAAS est plus avancée. Par conséquent, la rigidité des papiers traités augmente avec le temps, sauf celle de C4ua qui reste quasi inchangée. Cette augmentation peut être mise en parallèle avec celle observée pour le journal J4 traité avec AP/DIA 5/95 (Figure 2.25c).

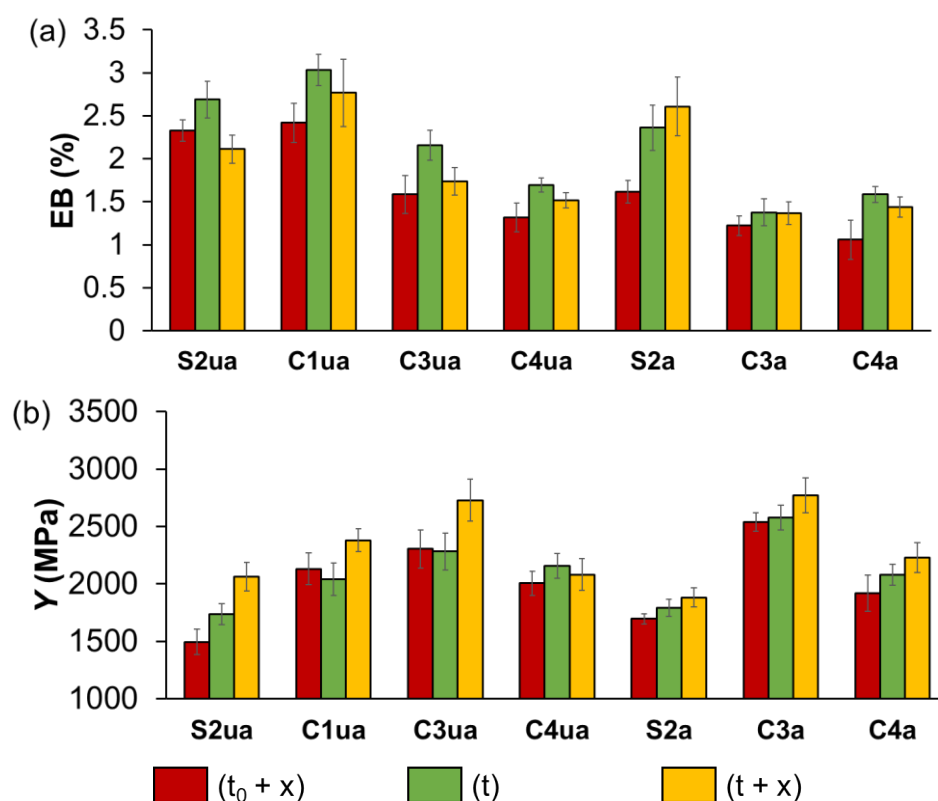


Figure 2.29. (a) Déformation à la rupture (EB) et (b) module de Young (Y) des papiers modèles traités avec le mélange AP/DIA 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

Les variations absolues ΔEB et ΔY obtenues sur tous les papiers modèles pour les deux mélanges AP/DIA et AP/AM en proportion 50/50 ont été tracées en fonction de l'uptake (Figures 2.30 et 2.31). Les valeurs de EB et Y des papiers modèles traités avec AP/AM 50/50, qui ont permis de tracer ces graphes, sont présentés en annexe (Figure A2.3). Pour un même papier, à des uptakes similaires, l'application d'AP/DIA 50/50 entraîne de plus grandes variations de EB que celle d'AP/AM 50/50, non seulement à (t), mais aussi à (t + x) (Figure 2.30). A l'opposé, les variations ΔY sont en général plus grandes pour le traitement AP/AM 50/50, à (t) et (t + x) (Figure 2.31).

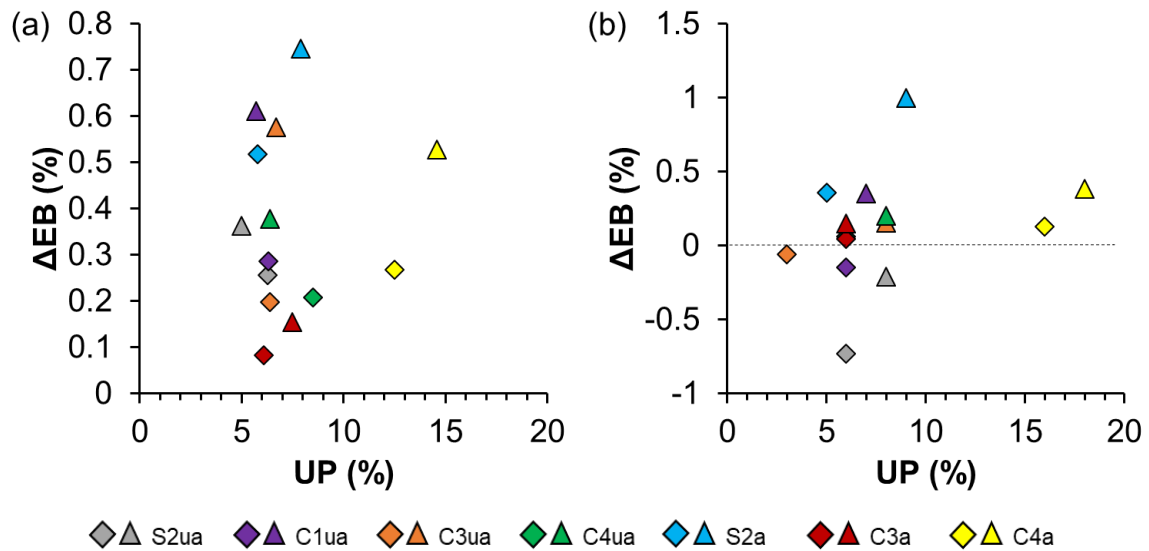


Figure 2.30. Variations absolues des déformations à la rupture (ΔEB) en fonction de l'uptake (UP) des papiers modèles traités. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre (a) (t) et ($t_0 + x$), et (b) ($t + x$) et ($t_0 + x$). Losanges : AP/AM 50/50. Triangles : AP/DIA 50/50.

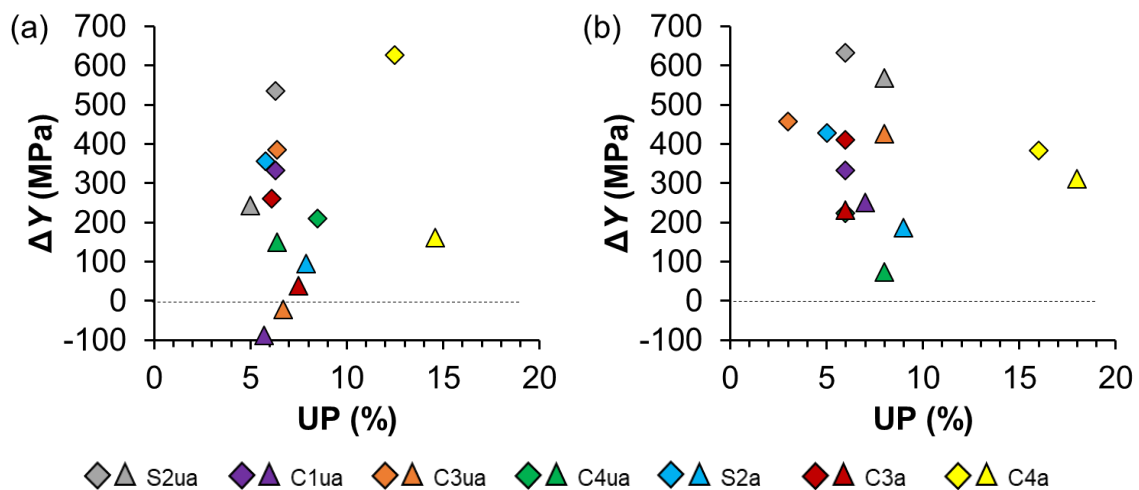


Figure 2.31. Variations absolues des modules de Young (ΔY) en fonction de l'uptake (UP) des papiers modèles traités. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre (a) (t) et (t_0), et (b) ($t + x$) et (t_0). Losanges : AP/AM 50/50. Triangles : AP/DIA 50/50.

3.4.1.4. Relation entre les différentes caractérisations mécaniques

Après x années de stockage, avec la proportion 50/50, le traitement AP/DIA mène à valeurs de BL et de EB plus élevées, alors que les deux mélanges AP/DIA et AP/AM aboutissent à des résistances au pliage similaires (sauf pour J4). Le mélange AP/DIA 50/50 est donc celui qui permet d'améliorer le mieux les propriétés mécaniques du papier sur le long terme. Ce constat

contraste avec les résultats obtenus vis-à-vis de la désacidification du papier dans la même temporalité, puisque la formulation AP/AM 50/50 est celle qui induit les pH les plus élevés (cf §3.1).

Contrairement au BL, aucune corrélation claire n'a été trouvée entre les valeurs de EB et Y , d'une part, et l'uptake, d'autre part, que ce soit à (t) ou $(t + x)$ (Figures 2.30 et 2.31). Toutefois, la variation relative de $N(\text{FE})$ a été tracée en fonction de EB, pour les deux mélanges AP/DIA et AP/AM. Cette variation ΔN est définie comme :

$$\Delta N (\%) = \frac{N(\text{FE})_a - N(\text{FE})_b}{N(\text{FE})_b} \times 100 \quad (\text{éq. 23})$$

où $N(\text{FE})_a$ est la valeur après traitement ((t) ou $(t + x)$), et $N(\text{FE})_b$ la valeur avant traitement (t_0). La Figure 2.32a, qui représente ΔN en fonction de EB_a (EB après traitement), montre clairement qu'une augmentation de $N(\text{FE})$ correspond à un plus grand EB_a , que ce soit à (t) ou à $(t + x)$. A l'inverse, ΔN est négatif pour les échantillons avec les EB_a les plus petits. Le papier C4ua traité avec AP/AM 50/50 à (t) est l'exception la plus marquée, avec une augmentation de $N(\text{FE})$ de + 237 % correspondant alors à une valeur de EB_a de seulement 1,53 %. Ainsi, ΔN et EB_a semblent fortement corrélés.

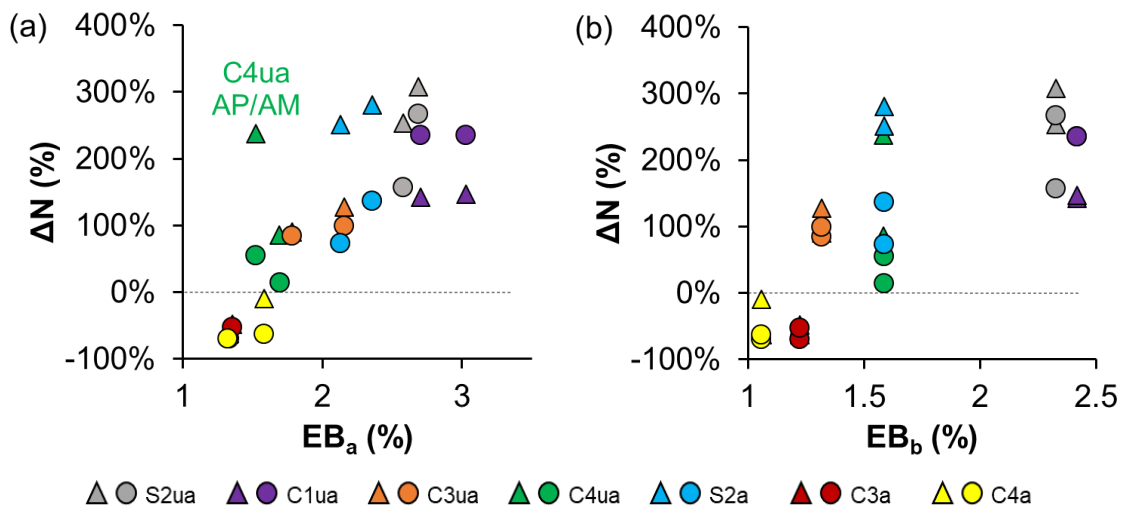


Figure 2.32. Variations relatives des nombres de double plis (ΔN) en fonction de (a) EB_a (déformation à la rupture *après* traitement) et (b) EB_b (déformation à la rupture *sans* traitement) pour les papiers modèles traités avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 (indistincts sur les graphes). Triangles : papiers traités à (t) . Cercles : papiers traités à $(t + x)$.

Les faibles valeurs de EB_b (EB à $(t_0 + x)$) correspondent également aux faibles valeurs de ΔN (Figure 2.32b). Ainsi, l'augmentation de $N(\text{FE})$ du papier est corrélée à sa déformation à la

rupture, qu'il soit traité ou non. La résistance au pliage des papiers S2ua et de C1ua a considérablement augmenté ($+142\% < \Delta N < +308\%$) du fait des EB_b élevés de ces papiers ($2,3\% < EB_b < 2,5\%$), tandis qu'elle a diminué pour les papiers C3a et C4a ($-71\% < \Delta N < -10\%$) qui présentent les EB_b les plus faibles ($1,0\% < EB_b < 1,3\%$).

En revanche, aucune relation pertinente n'a pu être établie entre ΔN et Y (avant et après traitement), que ce soit à (t) ou à (t + x) (Figure 2.33), indiquant que la résistance au pliage et le module de Young du papier ne sont que peu corrélés. La résistance au pliage du papier ne semble donc pas dépendre de sa rigidité.

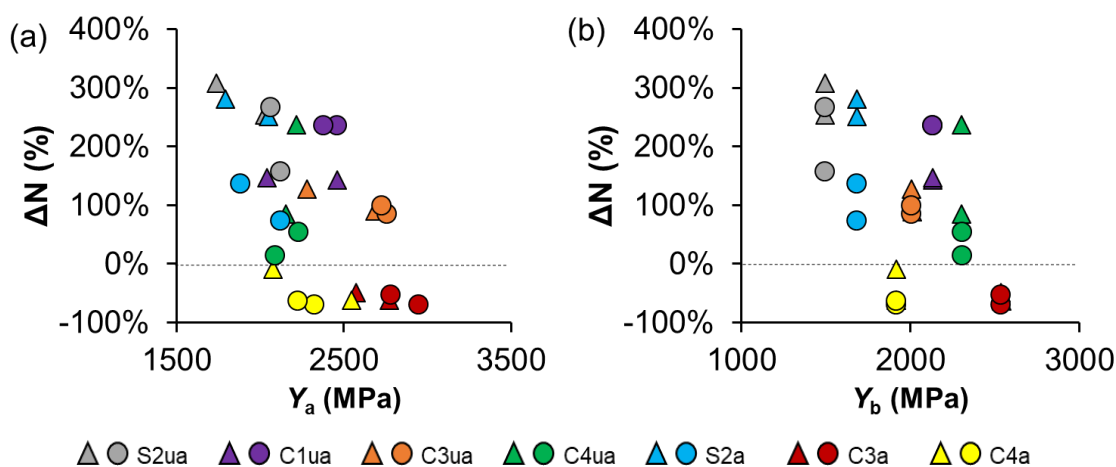


Figure 2.33. Variations relatives des nombres de double plis (ΔN) en fonction de (a) Y_a (module de Young *après* traitement) et (b) Y_b (module de Young *sans* traitement) pour les papiers modèles traités avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50. Triangles : papiers traités à (t). Cercles : papiers traités à (t + x).

3.4.1.5. Effet des constituants du papier sur les propriétés mécaniques

Alors que la résistance à la traction augmente quasi toujours après traitement, les variations de $N(FE)$ dépendent fortement du type de papier. Différentes tendances ont été observées, non seulement lors de l'application du traitement, mais aussi après le stockage du papier traité.

Les constituants du papier ont un impact sur l'apport de résistance au pliage, indépendamment de son degré de dégradation avant traitement (pré-vieilli ou non). Ainsi, quoique le papier C4ua est renforcé à (t), les valeurs de $N(FE)$ à (t_0) et (t + x) sont presque égales, montrant que l'apport de résistance au pliage n'est pas persistant à l'échelle de plusieurs années. Les plus faibles ΔN ont été obtenus pour les deux papiers ayant les plus faibles valeurs initiales $N(FE)$, à savoir C3a et C4a.

ΔN est très élevé pour C1ua ($\Delta N = + 234 \%$ à $(t + x)$) avec les deux traitements AP/DIA et AP/AM), alors que ce papier contient de l'alun-colophane. Il semble donc que la présence de ce type de collage ne soit pas un élément suffisant pouvant expliquer pourquoi certains papiers ne sont pas renforcés vis-à-vis du pliage après traitement. Cela dit, le mélange alun-colophane semble avoir subi des modifications physico-chimiques au cours du pré-vieillissement, en témoignent les variations de pH constatées selon que le papier a été pré-vieilli ou non (Figure 2.7). Cependant, cela n'explique pas pourquoi le papier C4a (sans collage) n'a pas été renforcé. En outre, il ne semble y avoir aucune corrélation entre la quantité de charges et l'efficacité du traitement de renforcement, constat corroborant des recherches précédentes (Piovesan et al. 2017a). Par exemple, les deux papiers S2ua et C3ua contiennent respectivement les plus faibles et les plus grandes quantités de kaolin, et pourtant, ils demeurent tous les deux renforcés vis-à-vis du pliage après x années de stockage (Figures 2.23 et 2.24).

Par contre, le type de pâte et la nature des fibres constituant le papier semble être un critère essentiel impactant l'apport de résistance au pliage. En effet, parmi les papiers traités les plus dégradés, ceux contenant de la pâtes mécanique, et donc des quantités importantes de lignine ont fourni les ΔN les plus faibles. Par exemple, la valeur de $N(FE)$ du papier C4ua traité avec AP/DIA 50/50 a davantage diminué avec le temps ($\Delta N = - 38 \%$) que celui du papier C3ua ($\Delta N = - 12 \%$), la proportion de pâte mécanique dans C4 étant plus grande que dans C3 (Tableau 2.1). La lignine pourrait ainsi entraver le renforcement du papier (au pliage), selon des mécanismes qui doivent être déterminés.

3.4.2. Papiers de livres

La résistance au pliage des livres traités avec DIA (100 %) a été mesurée (Figure 2.34), avec une charge appliquée exceptionnellement réduite à 300 g (au lieu de 500 g), dans la mesure où les échantillons sont parfois d'une fragilité extrême. Six ans après leur traitement, la valeur de $N(FE)$ des papiers traités est généralement significativement plus faible que celle des mêmes papiers non traités, sauf pour L9 (pas de variation) et L12 ($\Delta N = + 108 \%$). Ces résultats sont cohérents avec les interprétations précédentes, la résistance au pliage ayant diminué pour tous les papiers lignocellulosiques contenant de la pâte mécanique (sauf L12). Pour le papier L9 100 % cellulosique, les valeurs de $N(FE)$ sont identiques, qu'il ait été traité ou non. Ce constat n'est pas le même pour le papier dégradé S2a (également 100 % cellulosique), où $N(FE)$ est plus élevé à $(t + x)$ qu'à $(t_0 + x)$. Cette différence pourrait être due au fait que la nature des fibres

n'est pas la même entre les deux papiers (paille pour L9, coton pour S2a), et/ou aux différentes traitements appliqués (DIA pour L9, et AP/DIA 50/50 et AP/AM 50/50 pour S2a). Ainsi, à l'échelle de plusieurs années, il est possible que les copolymères d'AAAS puissent apporter une meilleure résistance au pliage que les homopolymères (tel DIA).

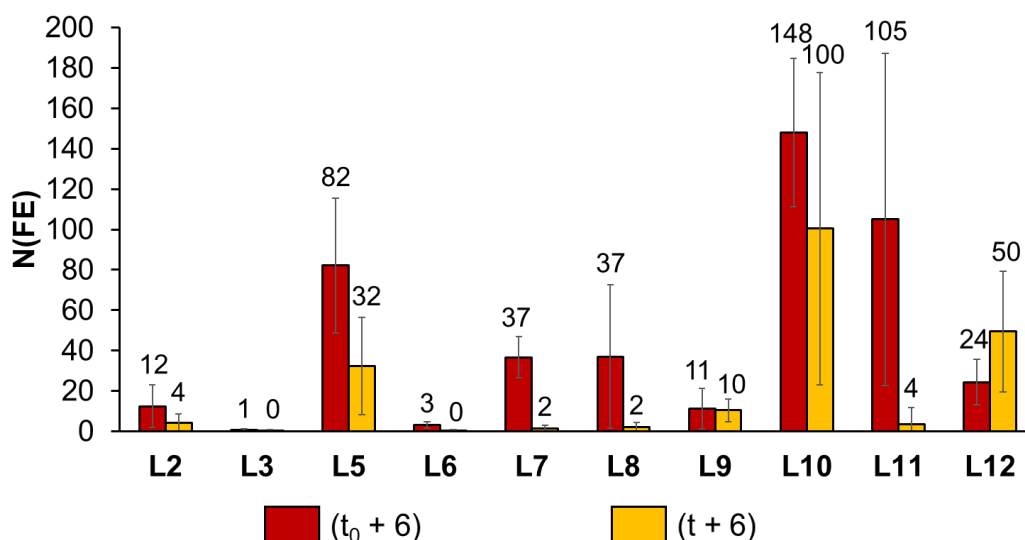


Figure 2.34. Nombre de double plis (N(FE)) des livres traités par immersion avec DIA (1,5 % dans HMDSO pendant 30 min), à $(t_0 + 6)$ et $(t + 6)$ (L1 non disponible).

Concernant L12, qui contient de la pâte mécanique, la présence de pâte kraft blanchie dans le papier pourrait avoir eu un impact positif sur son renforcement vis-à-vis du pliage avec DIA (100 %), sans que les causes ne puissent être, à ce stade, bien établies.

Les données de traction des livres traités avec DIA contrastent avec celles relatives au pliage. Dans tous les cas, la résistance à la traction (TS, Figure 2.35a) et le module de Young (Y, Figure 2.35b) sont plus élevés lorsque le papier a été traité, sauf pour L9 ($\Delta TS = -4,2$ MPa et $\Delta Y = -874$ MPa) et L11 (pas de différence significative observée entre les deux instants). L9 se démarque nettement des autres papiers, cela pouvant être attribué à sa constitution particulière (pâte de paille blanchie). Il est à noter que L9 et L11 présentent également la particularité de présenter un pH basique, alors que les autres livres sont acides.

Par ailleurs, de façon générale, après 6 ans, les valeurs de déformation à la rupture EB des livres traités sont plus élevées que les mêmes papiers non traités (sauf L6) (Figure 2.35c). Cette évolution semble ici indépendante de la composition du papier.

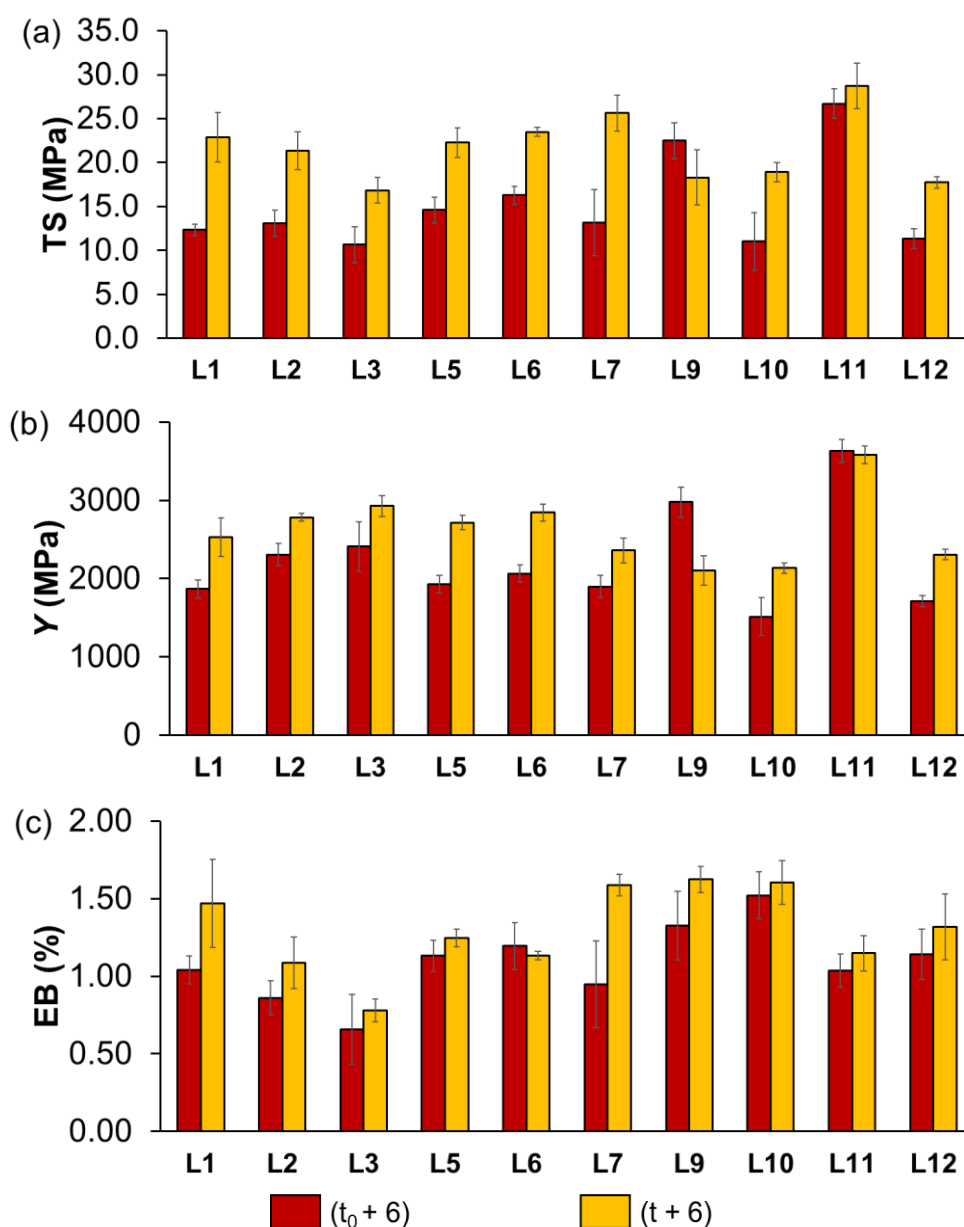


Figure 2.35. (a) Résistance à la traction (TS), (b) déformation à la rupture (EB) et (c) modules de Young (Y) des livres traités par immersion avec DIA (1,5 % dans HMDSO pendant 30 min).

4. Conclusion

Une analyse temporelle des propriétés physico-chimiques de papiers traités avec diverses formulations d'AAAS a été entreprise. Cela a permis de mettre en évidence des changements intervenant sur une échelle de plusieurs années, et donc d'étudier la stabilité du traitement et des papiers traités. Par ailleurs, cette étude avait pour objectif de mieux comprendre les facteurs favorisant ou limitant la durabilité de la désacidification et du renforcement mécanique. A cette

fin, l'exploitation des papiers modèles s'est avérée pertinente pour discriminer les contributions respectives des composants du papier.

L'alun a ainsi été identifié comme une cause importante de la diminution progressive du pH observée pour les papiers dégradés ayant été traités. En effet, alors qu'une réserve alcaline est toujours introduite lors du traitement des papiers, quels que soient leur composition et leur état de dégradation, elle est consommée dans les années qui suivent dans le cas des papiers pré-vieillis ou anciens collés à l'alun-colophane. En outre, parmi les constituants du papier, la lignine a été identifiée comme le facteur probable limitant le pouvoir de renforcement au pliage du traitement, ce qui corrobore des observations et hypothèses antérieures. Le jaunissement, quant à lui, est le plus prononcé pour les papiers contenant de la lignine et/ou contenant le collage alun-colophane.

Le type des monomères AAAS et leur proportion ont également un impact sur l'efficacité du traitement. Par exemple, le traitement AP/AM 50/50 est plus efficace que le traitement AP/DIA 50/50 pour une désacidification durable, alors que ce dernier mélange induit un meilleur renforcement mécanique à l'échelle de plusieurs années. De plus, la polycondensation *in situ* dans le papier des AAAS progresse avec le temps, quoique faiblement. La cinétique de polymérisation apparaît donc être également un facteur clef pouvant impacter le renforcement. En ce sens, par exemple, l'utilisation de catalyseurs pourrait permettre d'accélérer la polycondensation dans l'optique d'une optimisation de la formulation du traitement en fonction des constituants du papier. C'est pourquoi cette optimisation fera l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Si cette étude a permis de bien mettre en évidence l'impact négatif de certains constituants du papier sur l'efficacité du traitement (par exemple, de la lignine sur le pouvoir de renforcement), les raisons de ces effets néfastes sont encore inconnues, car les interactions et les réactions intervenant entre les AAAS et les divers constituants du papier demeurent, à ce stade, indéterminées. Cet aspect sera donc étudié dans le prochain chapitre.

Chapitre III

Étude des interactions et des réactions entre les aminoalkylalcoxysilanes et les constituants du papier

Sommaire du chapitre

1. Étude de papiers traités.....	133
1.1. <u>Caractérisation physico-chimique des papiers journaux J1, J2 et J3.....</u>	134
1.2. <u>Caractérisation physico-chimique des papiers journaux traités.....</u>	136
1.2.1. <i>pH et propriétés optiques.....</i>	136
1.2.2. <i>Propriétés mécaniques.....</i>	137
1.2.3. <i>Caractérisations spectroscopiques.....</i>	139
1.3. <u>Étude de papiers traités avec AM à fort uptake.....</u>	143
1.3.1. <i>Caractérisation par RMN ¹³C CP-MAS.....</i>	143
1.3.2. <i>Caractérisation par RMN ²⁹Si CP-MAS.....</i>	147
1.3.3. <i>Caractérisation par IRTF.....</i>	149
2. Étude de mélanges AM/molécule modèle.....	152
2.1. <u>Modèles des polysaccharides.....</u>	152
2.1.1. <i>Mélange AM/D-glucose.....</i>	152
2.1.2. <i>Mélange AM/MGPO.....</i>	156
2.2. <u>Modèles de la lignine.....</u>	157
2.2.1. <i>Mélange AM/vanilline.....</i>	158
2.2.2. <i>Mélange AM/cyclohexanone.....</i>	161
2.2.3. <i>Mélange AM/acide vanillique.....</i>	162
2.2.4. <i>Mélange AM/alcool vanillique.....</i>	165
2.2.5. <i>Mélange AM/cyclohexanol.....</i>	167
2.2.6. <i>Mélange AM/p-benzoquinone.....</i>	169
2.2.7. <i>Autres modèles de la lignine.....</i>	171
2.3. <u>Bilan de l'étude des modèles.....</u>	171
3. Conclusion.....	173

L'efficacité du traitement AAAS, autant du point de vue de la désacidification que du renforcement mécanique, varie selon les constituants du papier. En particulier, la présence de lignine, plus abondante dans la pâte mécanique, semble être un facteur clé entravant le renforcement au pliage des documents. Ce constat corrobore des observations précédemment faites sur des papiers lignocellulosiques dégradés, qui sont aussi les plus difficiles à renforcer mécaniquement (Souguir et al. 2012; Piovesan et al. 2018b).

Les réactions pouvant avoir lieu à température ambiante entre les AAAS et les biomacromolécules du papier, à savoir la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, sont difficiles à mettre en évidence. Ainsi, la formation d'imines ou de bases de Schiff, résultant de la réaction des groupes carbonyle de la lignine et de la cellulose oxydées avec les fonctions amine des AAAS, a été suggérée à plusieurs reprises (Rousset et al. 2004; Ipert et al. 2005; Souguir et al. 2011, 2012), mais jamais démontrée. Cela est dû au fait que la plupart des techniques spectroscopiques de routine n'ont pas un pouvoir de résolution suffisamment élevé pour permettre une caractérisation sans équivoque des groupes carbonyle dans le papier (Potthast et al. 2007), et qu'il est donc nécessaire de se tourner vers des techniques plus sensibles et résolutive.

Dans ce chapitre, dans un premier temps, afin de mettre en évidence les interactions/réactions prenant place entre le traitement et le matériau lignocellulosique, trois papiers journaux anciens du début du XX^e s., qui ont des compositions et des états de dégradation différents, ont été traités avec des solutions d'AAAS et analysés par RMN du solide et par IRTF. Dans un second temps, afin d'identifier la nature des réactions pouvant intervenir entre les AAAS, d'une part, et la cellulose et la lignine, d'autre part, des molécules organiques modélisant des fonctionnalités organiques types de ces deux biopolymères ont été choisis. Ces molécules « modèles » ont été placées en solution avec AM et analysées par RMN du liquide et par IRTF, l'objectif étant d'étudier la réactivité des groupes fonctionnels cibles, présents sur la cellulose et la lignine, avec les AAAS.

1. Étude de papiers traités

L'étude des interactions et/ou des réactions entre les AAAS et les constituants du papier a notamment porté sur trois papiers journaux, appelés J1, J2 et J3. A l'instar du papier J4 étudié dans le chapitre II, il s'agit de papiers formant les feuillets de trois exemplaires du « Journal

des Fabricants de Sucre », initialement destinés au rebut, fournis par la BnF. La composition physico-chimique de ces trois papiers a tout d'abord été caractérisée.

1.1. Caractérisation physico-chimique des papiers journaux J1, J2 et J3

Les trois journaux, parus entre 1911 et 1923, ont été choisis en fonction de leur composition et de leur état de dégradation (Tableau 3.1). Le papier J1 se démarque des papiers J2 et J3 du fait qu'il est constitué exclusivement de pâte chimique bisulfite blanchie de résineux. Les deux autres papiers sont constitués d'un mélange plus complexe de pâte mécanique, de pâte chimique bisulfite écrue et de pâte chimique bisulfite blanchie de résineux, avec des traces de paille (détermination par observation au microscope optique). La lignine est détectée par IRTF au sein des papiers J2 et J3 (bandes caractéristiques (L) à 1510 et 1595 cm^{-1}) (Figure 3.1) (Calvini and Gorassini 2002; Agarwal and Atalla 2010). De plus, les groupes carbonyle et carboxyle étant abondants au sein de la pâte mécanique (Łojewski et al. 2010b), leur large bande d'absorption caractéristique à 1725 cm^{-1} n'est visible que pour les papiers J2 et J3. Ces deux papiers ont donc une constitution très semblable à celle de J4 (cf Tableau 2.1), ce qui apparaît cohérent étant données leurs dates de publication très proches (J4 ayant été publié en 1922).

Tableau 3.1. Principaux constituants et propriétés physico-chimiques des papiers journaux.

	J1	J2	J3
Année de publication	1911	1920	1923
Fibres et pâte	BSP, résineux	GWP/USP/BSP, résineux, traces de paille	GWP/USP/BSP, résineux, traces de paille
Collage	Alun-colophane	Alun-colophane	Alun-colophane
Angle de contact (°)	113 ± 6	109 ± 3	117 ± 2
Charges	Kaolin	Kaolin	Kaolin
Taux de cendres (% _m)	17,8 ± 0,1	7,6 ± 0,1	16,3 ± 0,1
Épaisseur (μm)	59 ± 3	64 ± 4	63 ± 4
Grammage (g.m ⁻²)	57	49	52
pH	4,97 ± 0,03	4,53 ± 0,06	4,84 ± 0,03
Nombre de double plis	6 ± 2	4 ± 1	22 ± 5

BSP (*Bleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite blanchie. GWP (*GroundWood Pulp*) : pâte mécanique. USP (*Unbleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite écrue.

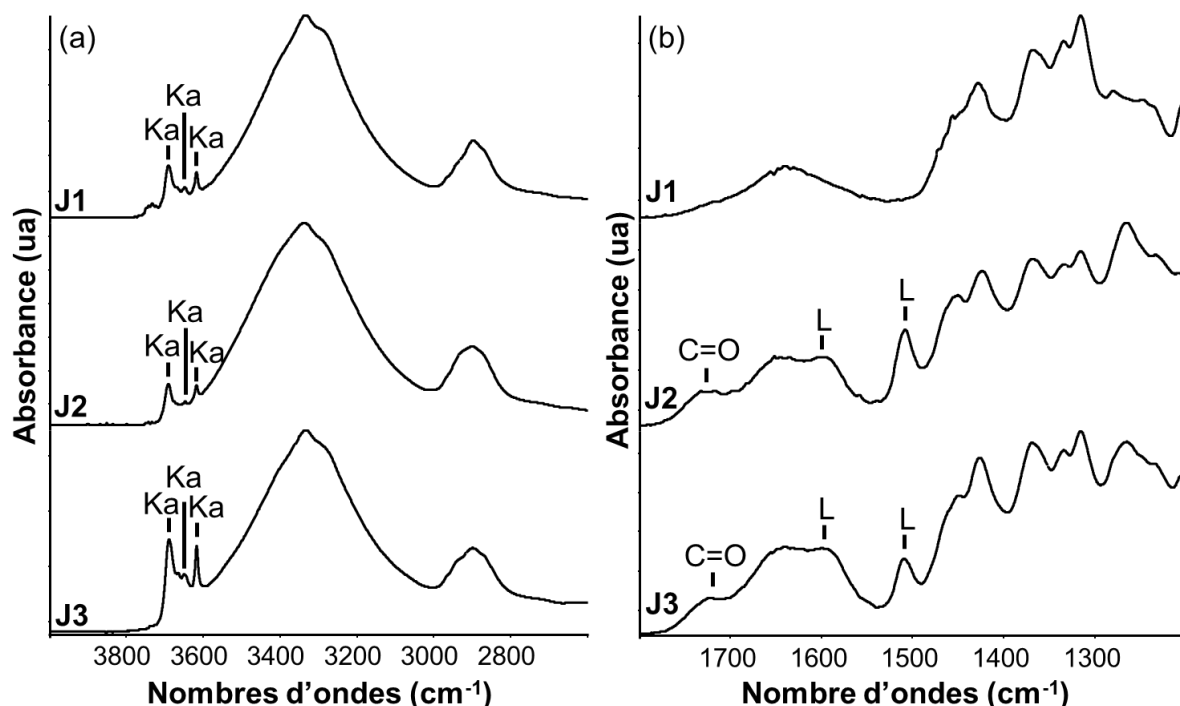


Figure 3.1. Spectres IRTF (mode ATR) des papiers J1, J2 et J3 : focalisation sur la région (a) 2600 – 4000 cm^{-1} et (b) 1200 – 1800 cm^{-1} . Ka : bandes d'absorption caractéristiques de la kaolinite. C=O : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles. L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine.

Les trois papiers journaux ont des épaisseurs et des grammages comparables (Tableau 3.1). De plus, ils contiennent tous du kaolin, les bandes caractéristiques de la kaolinite (Ka) étant visibles à 3620, 3650 et 3690 cm^{-1} sur les spectres IRTF (Figure 3.1a) (Derrick et al. 1999). Les taux de cendres indiquent toutefois que la proportion de charges au sein du papier J2 est environ deux fois plus faible qu'au sein des papiers J1 et J3 (Tableau 3.1).

Par ailleurs, chacun des papiers contient un collage alun-colophane (détermination par des tests microchimiques), et les valeurs des angles de contact de l'eau à leur surface compris entre 109° et 117° attestent de leur hydrophobie (Tableau 3.1). Ces papiers étant anciens, l'alun-colophane est en partie responsable de leur acidité actuelle ($4,5 < \text{pH} < 5,0$).

J1 et J2 sont très fragiles, avec une résistance au pliage caractérisée par un nombre de double plis N(FE) inférieur à 10, tandis que le papier J3 est plus modérément dégradé ($\text{N(FE)} = 22$). Selon la définition proposée par Vinther Hansen and Vest (2008), un document cellulosique peut être qualifié « en fin de vie » quand le nombre de double plis manuels avant rupture est inférieur ou égal à 3. Le papier J2 correspond quasi à cela, et est donc dans un stade de dégradation extrêmement avancé.

1.2. Caractérisation physico-chimique des papiers journaux traités

Pour une comparaison pertinente des données, les trois papiers journaux J1, J2 et J3 ont été traités par pulvérisation avec un mélange AP/DIA 5/95 (%_m) (sans dilution dans HMDSO). Tous les papiers traités présentent le même uptake ($UP = 9,0 \pm 0,5 \%$).

1.2.1. pH et propriétés optiques

Les valeurs de pH, de b^* et d'opacité des papiers journaux ont été mesurées avant et après traitement AP/DIA 5/95 (Tableau 3.2). Comme prévu, chacun des papiers, initialement acides, est désacidifié, avec des valeurs de pH supérieures à 7,5. Du fait qu'ils ont le même uptake, les augmentations de pH des trois papiers sont très similaires ($2,7 < \Delta pH < 3,1$). Ce résultat est cohérent avec celui du chapitre II, où il a été montré que la variation de pH immédiatement après l'application du traitement co-AAAS dépend avant tout de l'uptake, plus que de la composition et de l'acidité initiale du papier (Figure 2.8). Les propriétés optiques sont également modifiées, avec un jaunissement perceptible des échantillons ($7 < \Delta b^* < 8$) et une perte d'opacité (perte de 8 à 13 points). L'augmentation de la valeur de b^* est en rapport avec la présence du collage alun-colophane dans les trois papiers journaux, et la présence de lignine dans les papiers J2 et J3, ces composants étant des facteurs accentuant le jaunissement induit par le traitement (cf chapitre II, §3.2.1). Le lien entre la perte d'opacité et la composition du papier n'est en revanche pas clairement établi.

Tableau 3.2. pH, b^* et opacité des papiers journaux non traités et traités AP/DIA 5/95 (dépôt par pulvérisation, $UP = 9,0 \pm 0,5 \%$).

		J1	J2	J3
pH	Non traité	$4,97 \pm 0,03$	$4,53 \pm 0,06$	$4,84 \pm 0,03$
	AP/DIA 5/95	$7,76 \pm 0,01$	$7,58 \pm 0,01$	$7,6 \pm 0,1$
b^*	Non traité	$16,3 \pm 0,4$	$20,3 \pm 0,6$	21 ± 2
	AP/DIA 5/95	24 ± 2	27 ± 1	29 ± 1
Opacité (%)	Non traité	$88,7 \pm 0,9$	$95,1 \pm 0,5$	$91,5 \pm 0,2$
	AP/DIA 5/95	78 ± 5	87 ± 2	79 ± 3

Pour un même papier, la relation qu'entretient l'uptake avec les variations de couleur et d'opacité n'a jusqu'à présent pas été établie. Ainsi, l'effet de l'uptake sur ces propriétés a été étudié sur le papier J2 (Figure 3.2). Il apparaît clairement que le jaunissement augmente et

l'opacité diminue de façon concomitante avec l'uptake du papier traité. Par conséquent, cela montre que la prise en masse doit être limitée et contrôlée pour ne pas changer significativement l'aspect visuel des documents traités.

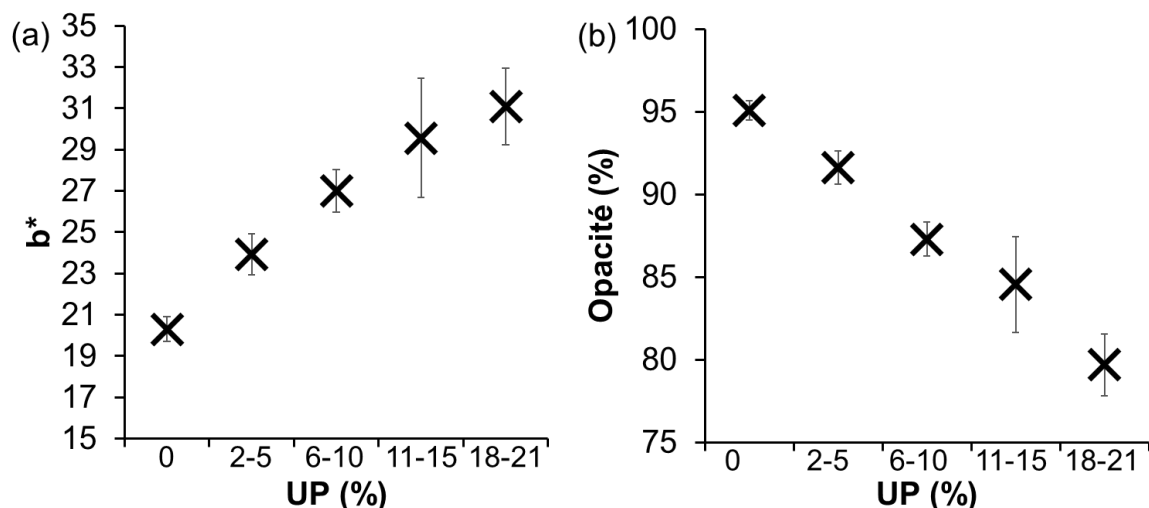


Figure 3.2. (a) b^* et (b) opacité du papier journal J2 traité avec AP/DIA 5/95 (dépôt par pulvérisation) en fonction de l'uptake (UP).

Ces résultats justifient d'autant plus l'étude des interactions et des réactions intervenant entre les AAAS et les composants du papier, dont certaines pourraient causer les changements optiques observés.

1.2.2. Propriétés mécaniques

La contrainte maximale (TS), la déformation à la rupture (EB), le module de Young (Y) et nombre de double plis avant rupture (N(FE)) des papiers journaux J1, J2 et J3 traités avec AP/DIA 5/95 sont présentés sur la Figure 3.3.

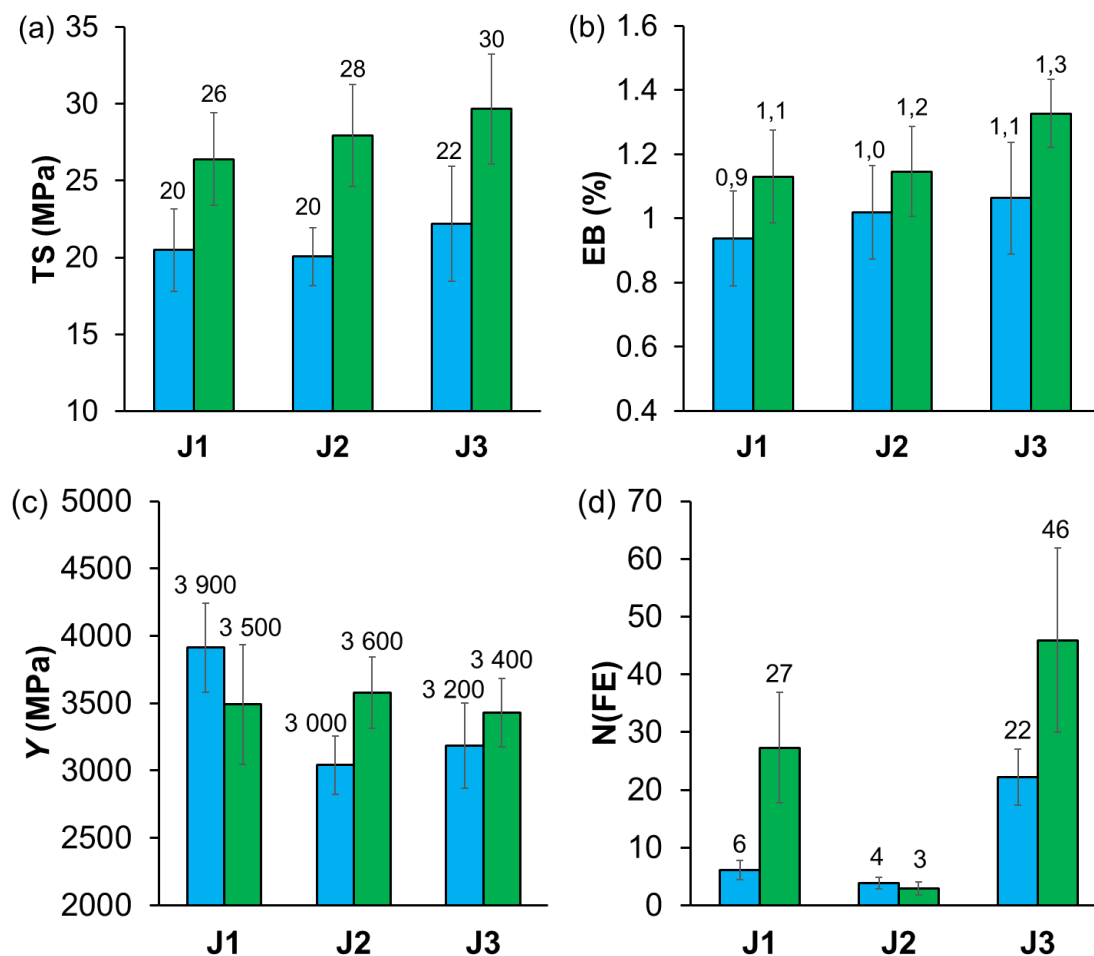


Figure 3.3. (a) Résistance à la traction (TS), (b) déformation à la rupture (EB), (c) module de Young (Y) et (d) nombre de double plis (N(FE)) des papiers journaux J1, J2 et J3 non traités (barres bleues) et traités avec AP/DIA 5/95 (barres vertes) (dépôt par pulvérisation, UP = $9,0 \pm 0,5$ %).

Comme prévu, après traitement, tous les papiers présentent une augmentation de la valeur de TS (J1 : + 30 %, J2 : + 40 %, J3 : + 36 %, Figure 3.3a) et de la valeur de EB (J1 : + 22 %, J2 : + 20 %, J3 : + 18 %, Figure 3.3b), ce qui corrobore les observations faites pour l'ensemble des papiers ayant fait l'objet de l'étude temporelle décrite dans le chapitre II. En outre, le module de Young Y diminue pour le papier quasi purement cellulosique J1 ($\Delta Y = -10$ %), mais augmente pour les papiers lignocellulosiques J2 et J3 ($\Delta Y = +20$ % et $\Delta Y = +6$ %, respectivement) (Figure 3.3c). Ce résultat concorde avec les données obtenues pour les papiers de livres traités avec DIA (cf Figure 2.35). En effet, le livre L9, le seul à ne pas contenir de lignine, présentait une valeur de Y plus faible avec que sans traitement. Ainsi, lors d'un traitement AAAS, la présence de lignine semble induire des modules de Young plus élevés, correspondant à un matériau à la fois moins élastique et plus rigide. Toutefois, ce constat ne semble valable que pour des traitements contenant une très grande proportion d'AAAS

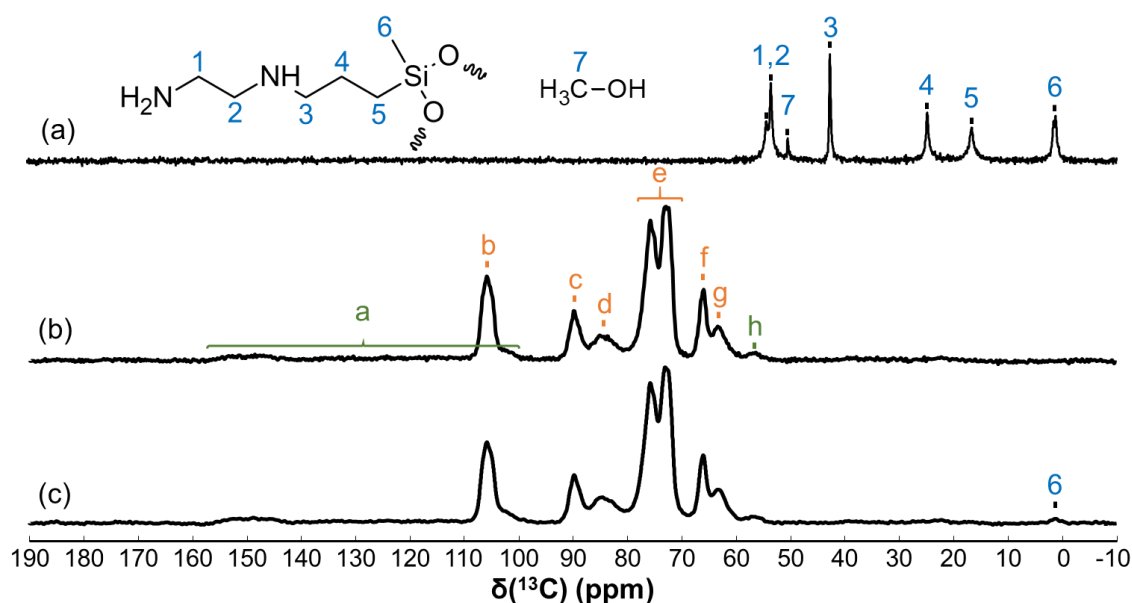
difonctionnel ($> 95\ \%_m$ du mélange), les traitements AP/AM et AP/DIA en proportion 50/50 tendant à induire une hausse du module à la fois plus importante et indépendante de la composition du papier (cf Figure 2.31).

Les papiers journaux ont pour points communs de contenir le collage alun-colophane et des charges de kaolin, et d'avoir un grammage et une épaisseur similaires (Tableau 3.1). Cependant, ils réagissent différemment au traitement, en présentant des degrés variables de renforcement au pliage (Figure 3.3.d). Les trois papiers se distinguent, d'une part, par la proportion de kaolin qui est plus faible pour le papier J2 ($7,6\ \%_m$) que pour les papiers J1 ($17,8\ \%_m$) et J3 ($16,3\ \%_m$). Cependant, comme montré dans le chapitre II (§3.4.1.5) et par des recherches antérieures (Piovesan et al. 2017a), la quantité de charges ne semble pas avoir d'impact sur l'efficacité du traitement de renforcement. D'autre part, il a été précédemment suggéré que l'efficacité du renforcement dépend du nombre de double plis initial du papier, avec un seuil critique $N(FE) \approx 10$ en-dessous duquel l'échantillon est particulièrement difficile à renforcer (Souguir et al. 2012; Piovesan et al. 2018b). Ce défaut d'efficacité est effectivement constaté pour le papier J2, mais *a contrario*, le papier J1 est significativement renforcé ($N(FE) = 27$), et ce, en dépit de sa résistance initiale très faible ($N(FE) = 6$). Or, le papier J1 se distingue des deux autres car il ne contient pratiquement pas de lignine, étant exclusivement constitué d'une pâte chimique blanchie de résineux. Ainsi, la présence de lignine semble effectivement être un facteur déterminant entravant l'amélioration de la résistance au pliage des papiers les plus fragiles lors de traitement AAAS. Ce constat est tout à fait concordant avec l'étude temporelle des papiers traités dans le chapitre II. Cela amène à se questionner sur les interactions et les réactions chimiques prenant place entre les AAAS et les biopolymères du papier (cellulose, lignine), qui pourraient en partie expliquer les résultats obtenus.

1.2.3. Caractérisations spectroscopiques

Les spectroscopies RMN et IRTF ont été exploitées dans d'optique d'identifier les réactions et/ou interactions possibles s'établissant entre les constituants du papier et les AAAS. Pour la RMN, la technique CP (polarisation croisée) $\{^1H\} ^{13}C$ a été utilisée car, comparativement aux séquences d'acquisition directe, elle permet de réduire considérablement la durée d'acquisition des spectres. En effet, la séquence CP permet de transférer une partie de l'aimantation des spins 1H (abondants) vers les spins ^{13}C (rares) via l'interaction dipolaire $^1H - ^{13}C$, ce qui augmente l'intensité du signal des noyaux ^{13}C .

Les Figures 3.4b et 3.4c montrent les spectres RMN ^{13}C CP-MAS enregistrés sur le papier J3 avant et après traitement, respectivement. Le spectre RMN ^{13}C MAS du polymère polyDIA est fourni comme référence en Figure 3.4a. Le polyDIA est un liquide très visqueux obtenu à partir d'une solution de 2 mL de DIA et de 200 μL d'eau laissée à l'air libre, à température ambiante pendant plusieurs semaines.



Signal	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	Attribution	
a	100 – 160	Lignine	Alcènes et aromatiques
b	106	Cellulose	C1
c	90	Cellulose	C4 (zones cristallines)
d	85	Cellulose	C4 (zones amorphes)
e	70 – 80	Cellulose	C2, C3, C5
f	66	Cellulose	C6 (zones cristallines)
g	64	Cellulose	C6 (zones amorphes)
h	57	Lignine	Groupes méthoxy sur aromatiques

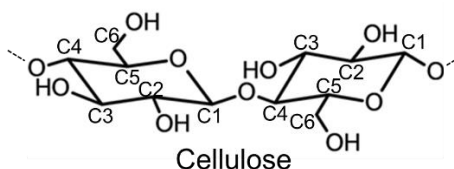


Figure 3.4. Spectres RMN ^{13}C MAS de (a) polyDIA, et CP-MAS du papier J3 (b) non traité et (c) traité avec AP/DIA 5/95 (UP = $9,0 \pm 0,5$ %). Tableau : attribution des déplacements chimiques.

L'analyse RMN du papier J3 montre les signaux caractéristiques de la cellulose (Dudley et al. 1983; Lindberg and Hortling 1985; Atalla and VanderHart 1999; Okushita et al. 2012;

Foston 2014) et de la lignine (Lindberg and Hortling 1985; Ralph and Landucci 2010). Les signaux des carbones C2, C3 et C5 de la cellulose sont confondus dans la même zone spectrale (signal **e**, [70 ; 80] ppm). Par contre, les signaux des carbones C4 et C6 permettent de distinguer aisément la cellulose cristalline de la cellulose amorphe. Par exemple, le signal C4 de la cellulose cristalline (signal **c**) se trouve à $\delta \approx 90$ ppm, et celui de la cellulose amorphe (signal **d**) à $\delta \approx 85$ ppm.

L'inconvénient de la CP est que l'amplitude du transfert d'aimantation dépend de la distance entre les noyaux, ce qui en fait une technique non quantitative. Par conséquent, les noyaux ^{13}C dont l'environnement est riche en noyaux ^1H sont, de loin, les plus intenses sur le spectre RMN. Ainsi, les signaux associés aux carbonyles et aux carboxyles du papier, dont l'environnement est en moyenne plus pauvre en hydrogènes comparativement aux carbones de la cellulose, ne sont pas détectés dans la région caractéristique [165 ; 185] ppm du spectre ^{13}C (Hemmingson and Morgan 1990). Pour les mêmes raisons, les liaisons C=C (alcènes et aromatiques) ne sont quasi pas visibles dans la région [100 ; 160] ppm (signal **a**) alors qu'elles sont très abondantes au sein de la lignine. *A contrario*, les liaisons C=O (bande à 1725 cm^{-1}) et C=C (bandes à 1510 et 1595 cm^{-1}) sont bien détectées au sein du papier par spectroscopie IRTF (Figure 3.1). Le seul signal relatif à la lignine qui est clairement visible sur le spectre RMN ^{13}C CP-MAS est celui correspondant aux carbones des groupes méthoxy directement liés aux aromatiques (signal **h**). Cela est dû au fait que le carbone des groupes méthoxy est directement lié à trois atomes d'hydrogène et que ces groupes sont très abondants dans la lignine (cf chapitre I, §1.1.3).

Aucune variation de δ et des intensités relatives de chacun de pics n'est constatée entre les spectres RMN ^{13}C des papiers J3 non traité et traité AP/DIA, hormis le carbone du groupe Si-CH₃ très faiblement détecté à 1,3 ppm (signal **6**, Figure 3.4c). Il semble que la quantité d'AAAS introduite dans le papier (UP = 9,0 %) soit trop faible pour observer des changements significatifs par RMN.

Les spectres IRTF des papiers journaux traités AP/DIA 5/95 ont été enregistrés et comparés aux spectres de polyDIA et des papiers non traités (Figure 3.5). Afin de faciliter la détection des AAAS dans le papier, le papier J2 a été traité plus abondamment, avec un uptake plus élevé (UP = 19 %) que les deux autres papiers (UP = 9 %). Très peu de changements sont toutefois constatés après le traitement, la quantité d'AAAS n'étant pas encore suffisante (y compris pour le papier J2). La bande caractéristique à 1005 cm^{-1} de l'élongation de la liaison Si-O-Si du

polyDIA (Socrates 2004; Pellizzi et al. 2012) ne peut pas être mise clairement en évidence car elle est localisée dans la même région que les bandes caractéristiques des liaisons C-O des biopolymères du papier (cellulose, hémicelluloses, lignine) (Pandey 1999; Baeza and Freer 2001; Heinze et al. 2018). Par contre, la bande caractéristique de l'élongation symétrique de la liaison Si-CH₃ est détectée vers 1255 cm⁻¹ (Socrates 2004; Pellizzi et al. 2012). De plus, une nouvelle bande large (A) semble apparaître vers 1570 cm⁻¹ sur le spectre du papier J1 traité (spectre bleu sur la Figure 3.5). Cette bande A est peut-être présente sur les spectres des papiers J2 et J3 traités, mais elle serait masquée par la bande large à 1595 cm⁻¹ caractéristique des liaisons C=C des groupes aryle de la lignine.

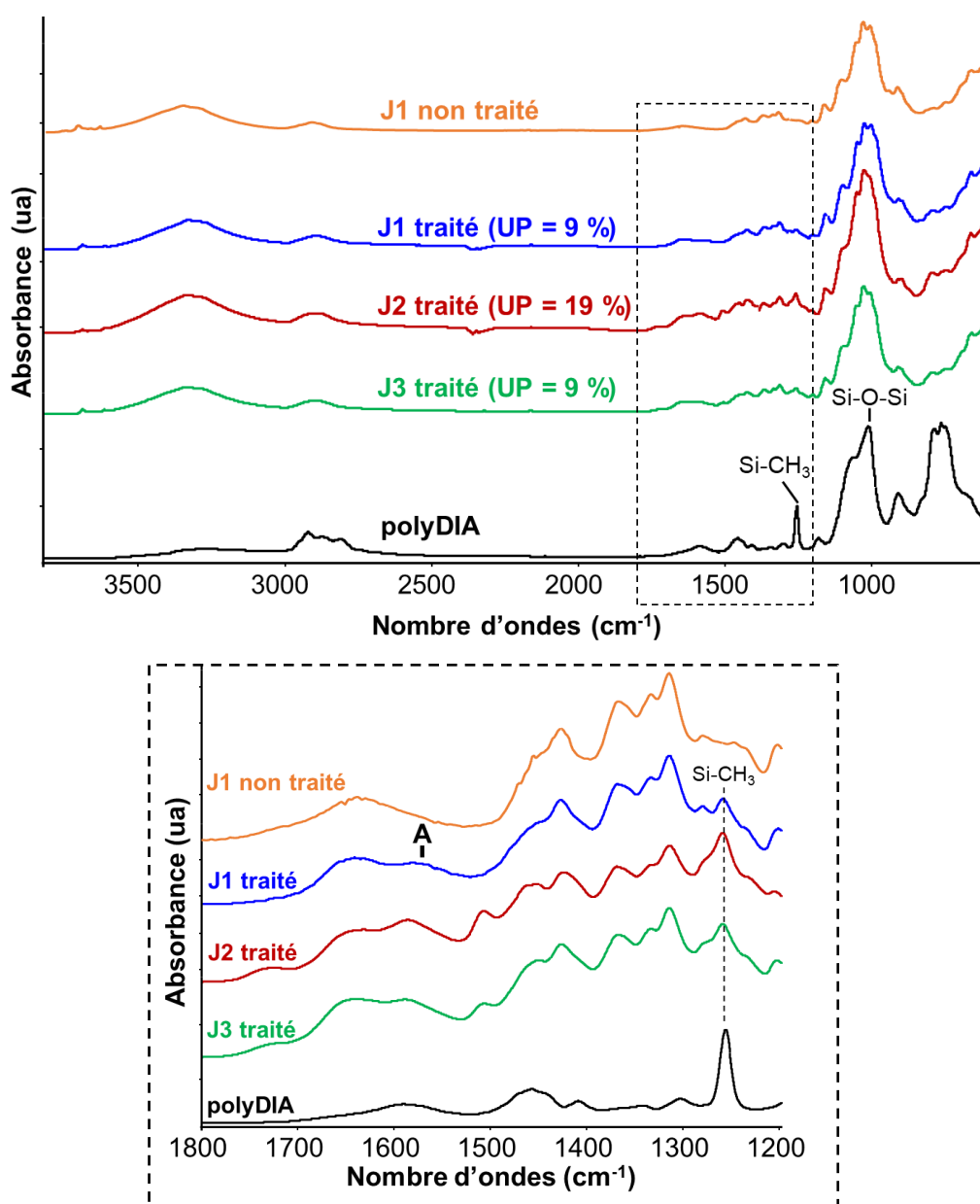


Figure 3.5. Spectres IRTF des papiers J1, J2 et J3 traités avec AP/DIA 5/95, du papier J1 non traité et de polyDIA. Focalisation sur la région 1200 – 1800 cm⁻¹.

Le spectre IRTF de polyDIA présente également une bande large dans la région 1570 – 1600 cm^{-1} (Figure 3.5), caractéristique de la déformation des liaisons N-H des amines primaire et secondaire (Socrates 2004). La bande A détectée sur le papier traité J1 pourrait donc correspondre à ce signal. Toutefois, cette attribution ne peut pas être confirmée sans une meilleure détection du signal du traitement dans le papier. Par conséquent, des papiers ont été traités avec des uptakes plus élevés.

1.3. Étude de papiers traités avec AM à fort uptake

Les papiers modèles S2ua, C1ua et C4ua, disponibles en grandes quantités, ainsi que le papier journal J3 ont été traités par pulvérisation avec AM à des uptakes très élevés ($\text{UP} \geq 54\%$). Le traitement AM a été choisi car le monomère (un groupe amine) présente une structure plus simple que DIA (deux groupes amine), ce qui facilite sa caractérisation. Les spectres RMN ^{13}C , RMN ^{29}Si et IRTF ont ensuite été enregistrés.

1.3.1. *Caractérisation par RMN ^{13}C CP-MAS*

Les spectres RMN ^{13}C de polyAM et des papiers traités avec des uptakes compris entre 54 % et 61 % (CP-MAS) sont montrés sur la Figure 3.6.

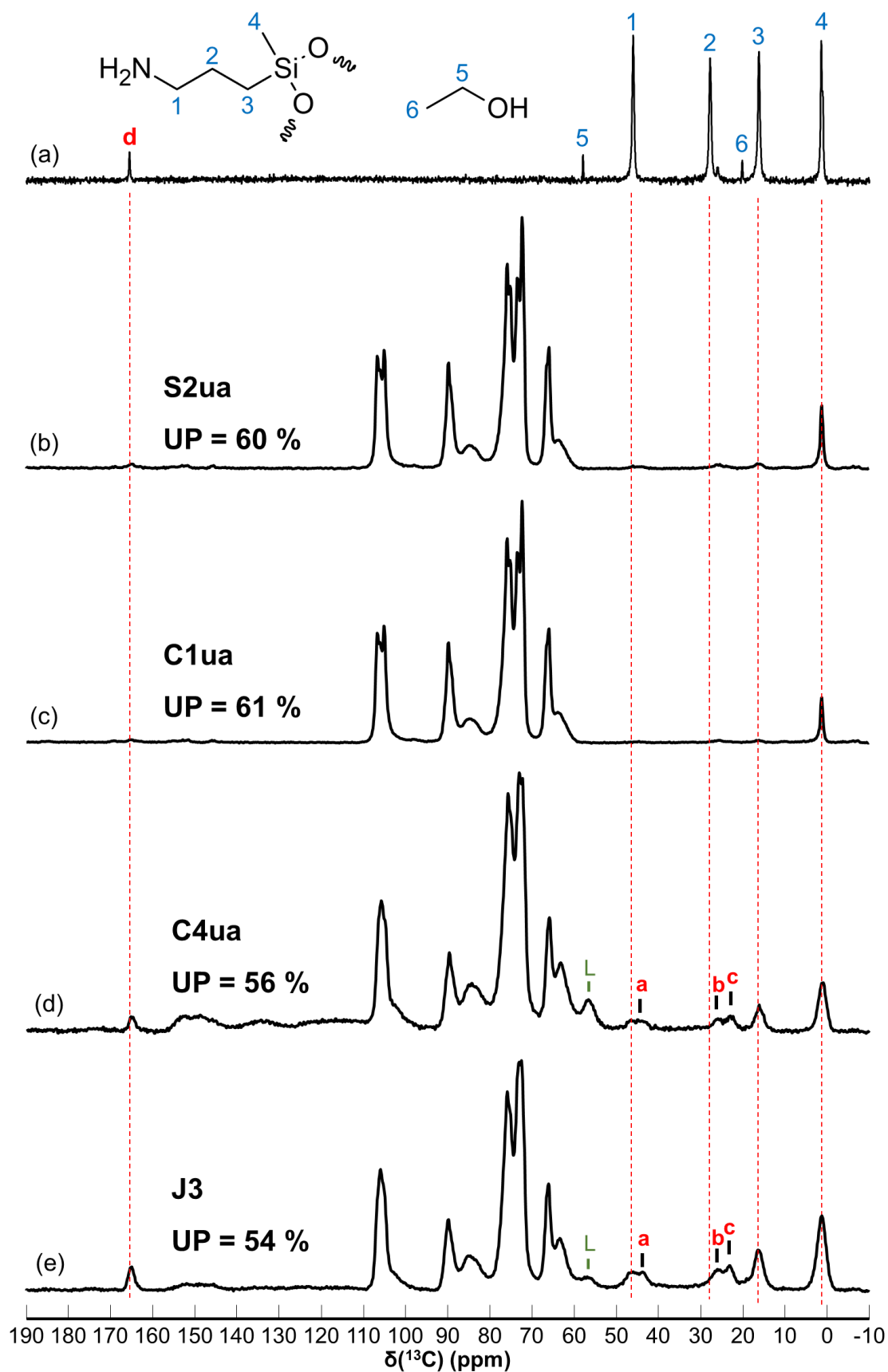


Figure 3.6. Spectres RMN ^{13}C MAS de (a) polyAM, et CP-MAS des papiers (b) S2ua, (c) C1ua, (d) C4ua et (e) J3 traités avec AM (UP $\geq$ 54 %). L : signal caractéristique de la lignine (groupes méthoxy sur aromatiques).

Aucune variation significative de déplacement chimique δ et d'intensités relatives des pics n'est constatée dans la gamme de fréquences [50 ; 110] ppm entre les papiers non traités et traités avec AM. Dans la région [0 ; 50] ppm, les signaux associés aux carbones C(1) ($\delta = 46,1$ ppm), C(2) ($\delta = 27,8$ ppm), C(3) ($\delta = 16,2$ ppm) et, dans une moindre mesure, C(4) ($\delta = 1,5$ ppm) de polyAM sont bien plus intenses sur les spectres des papiers C4ua et J3 (Figure 3.6d et e) que sur ceux des papiers S2ua et C1ua (Figure 3.6b et c). Cela peut être attribué au fait que les papiers S2ua et C1ua sont 100 % cellulosiques, contrairement aux papiers C4ua et J3 qui contiennent de la pâte mécanique, et donc des quantités importantes de lignine. En effet, du fait de la technique CP exploitée, les carbones de la cellulose, dont les environnements sont très riches en noyaux ^1H , présentent des signaux très intenses sur les spectres ^{13}C , ce qui pourrait limiter la détection des autres signaux. Ainsi, comme les papiers C4ua et J3 contiennent de la lignine, dont les carbones ont un environnement en moyenne plus pauvre en noyaux ^1H , la proportion de cellulose présente dans l'échantillon analysé par RMN y est plus faible. Par conséquent, les carbones de polyAM sont davantage visibles sur le spectre des papiers lignocellulosiques.

Le signal du carbone C(4), correspondant au groupe Si-CH_3 de polyAM, est le plus intense sur l'ensemble des spectres. Toutefois, le pic est plus large pour les papiers lignocellulosiques C4ua et J3 que pour les papiers 100 % cellulosiques S2ua et C1ua. Cela pourrait être dû à des réactions prenant place entre certains constituants de ces papiers et AM, induisant une moins bonne mobilité de polyAM et la formation d'interactions anisotropes responsables de l'élargissement du pic (Nardelli et al. 2020). En l'occurrence, les réactions pourraient avoir lieu avec la lignine des papiers C4ua et J3.

Par ailleurs, un blindage des carbones les plus proches de la fonction amine d'AM, à savoir C(1) et C(2), est clairement observé sur les spectres ^{13}C des papiers C4ua et J3, aboutissant aux signaux **a** ($\delta = 43,7$ ppm), **b** ($\delta = 25,9$ ppm) et **c** ($\delta = 23,0$ ppm). Néanmoins, bien que la technique CP ne permette pas de bien détecter les signaux des carbones C(1) et C(2) sur les spectres des papiers S2ua et C1ua traités AM, il est possible que les mêmes pics y soient présents. Ces déplacements des signaux à champ plus fort pourraient par exemple être dus à la formation de groupes ammonium, suite à la désacidification du papier par la fonction amine d'AM. Les doublons observés (signaux **b** et **c**) peuvent toutefois mettre en évidence la production d'autres composés, dont la nature reste à déterminer.

Un pic **d** à 166 ppm est également détecté sur l'ensemble des spectres (le signal étant plus intense pour les papiers lignocellulosiques C4ua et J3). Étant présent sur le spectre de polyAM (Figure 3.6a), il n'est donc pas associé à des réactions avec les composants du papier. Afin d'identifier l'origine de ce signal, les spectres RMN ^{15}N et ^{13}C DEPT 45 du polyAM ont été enregistrés (Figure 3.7). Deux signaux sont visibles sur le spectre ^{15}N , l'un à -352 ppm correspondant à l'amine du polyAM (85,7 % du mélange), et l'autre à -292 ppm correspondant à l'amine ayant réagi et formé le composé **d** (14,3 % du mélange). Par ailleurs, sur le spectre ^{13}C DEPT 45, le pic à 166 ppm n'est pas visible, ce qui indique que ce carbone n'est lié à aucun atome d'hydrogène.

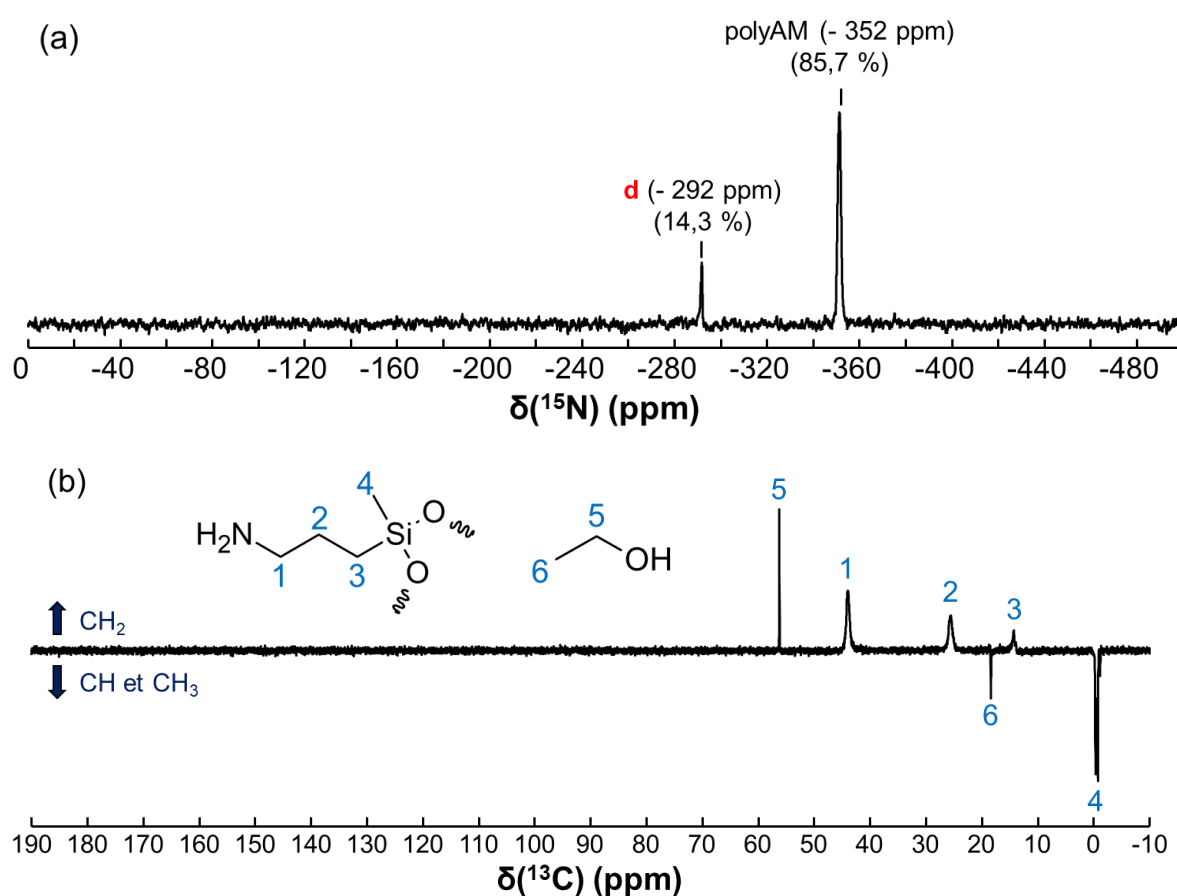
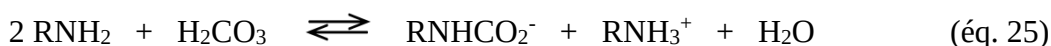
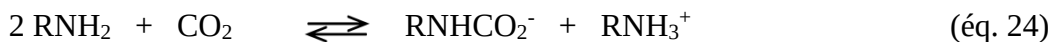


Figure 3.7. Spectres RMN (a) ^{15}N et (b) ^{13}C DEPT 45 de polyAM (sans solvant).

Selon toute vraisemblance, une partie de l'amine de polyAM a réagi avec le CO_2 de l'air, ou l'acide carbonique H_2CO_3 résultant de la solubilisation du CO_2 dans l'eau, pour former un carbamate (éq. 24 et 25) (McCann et al. 2009; Perinu et al. 2014), dont le déplacement chimique du carbone est annoncé à 166 ppm (Perinu et al. 2014).



Etonnement, le signal **d** attribué au carbamate n'est pas détecté sur le spectre ^{13}C de polyDIA (Figure 3.4a) et de polyAP (Figure A3.1, annexes). L'amine d'AM semble donc présenter une réactivité différente de celle des deux autres AAAS, ce qui peut paraître contre-intuitif compte tenue de l'analogie de structure, en particulier entre AM et AP qui ne diffèrent que par leur fonctionnalité (di- et tri-). La formation du carbamate n'a pas d'impact sur la désacidification du papier, AM étant même un agent de désacidification plus efficace que DIA (cf chapitre II, §3.1.1), et la réactivité d'AM avec le CO_2 ne semble pas en soit avoir d'incidence néfaste sur l'efficacité du renforcement du papier. En effet, à l'échelle de plusieurs années, l'application des mélanges AP/AM et AP/DIA en proportion 50/50 entraîne des variations de résistance au pliage similaires (cf chapitre II, §3.4.1.2), et le mélange AP/AM induit une amélioration systématique de la résistance à la traction (cf chapitre II, §3.4.1.3).

Ainsi, la RMN ^{13}C CP-MAS permet de mettre en lumière l'existence d'interactions et/ou de réactions entre le polyAM et les constituants du papier. Néanmoins, aucun changement n'est constaté dans la région [50 ; 110] ppm (correspondant essentiellement aux signaux de la cellulose) avant et après traitement des papiers. En outre, du fait de la technique CP utilisée, les groupes oxydés de la lignine, tels les carbonyles et les carboxyles, ne peuvent pas être détectés dans la région caractéristique [165 ; 185] ppm du spectre ^{13}C . L'étude de leur réactivité avec AM n'est donc pas possible. De même, en supposant par exemple que les carbonyles réagissent avec AM, les produits de ces réactions n'ont pas pu être identifiés sur le spectre ^{13}C .

1.3.2. Caractérisation par RMN ^{29}Si CP-MAS

Les spectres ^{29}Si CP-MAS des papiers S2ua, C1ua, C4ua et J3 des papiers traités avec AM à des uptakes très élevés ont également été enregistrés (Figure 3.8). Les signaux D¹ et D², correspondant respectivement aux atomes de silicium en bouts et en milieu de chaîne polysiloxane, sont détectés pour chacun des papiers à $\delta \approx -16$ ppm et $\delta \approx -22$ ppm, respectivement. Comme expliqué dans le §3.3.2 du chapitre II, les valeurs de $\overline{DP}_n$ d'AM peuvent être calculées à partir de l'intégration des deux pics D¹ et D² et de l'éq. 22. Du fait que la CP-MAS n'est pas une technique quantitative, ces données ne peuvent qu'être indicatives. Néanmoins, les valeurs sont quasi identiques entre les quatre papiers, ce qui indique que la

polymérisation d'AM a eu lieu indépendamment de la présence de lignine dans le papier. La présence du biopolymère n'a donc *a fortiori* pas d'incidence sur la polycondensation immédiate de l'AAAS.

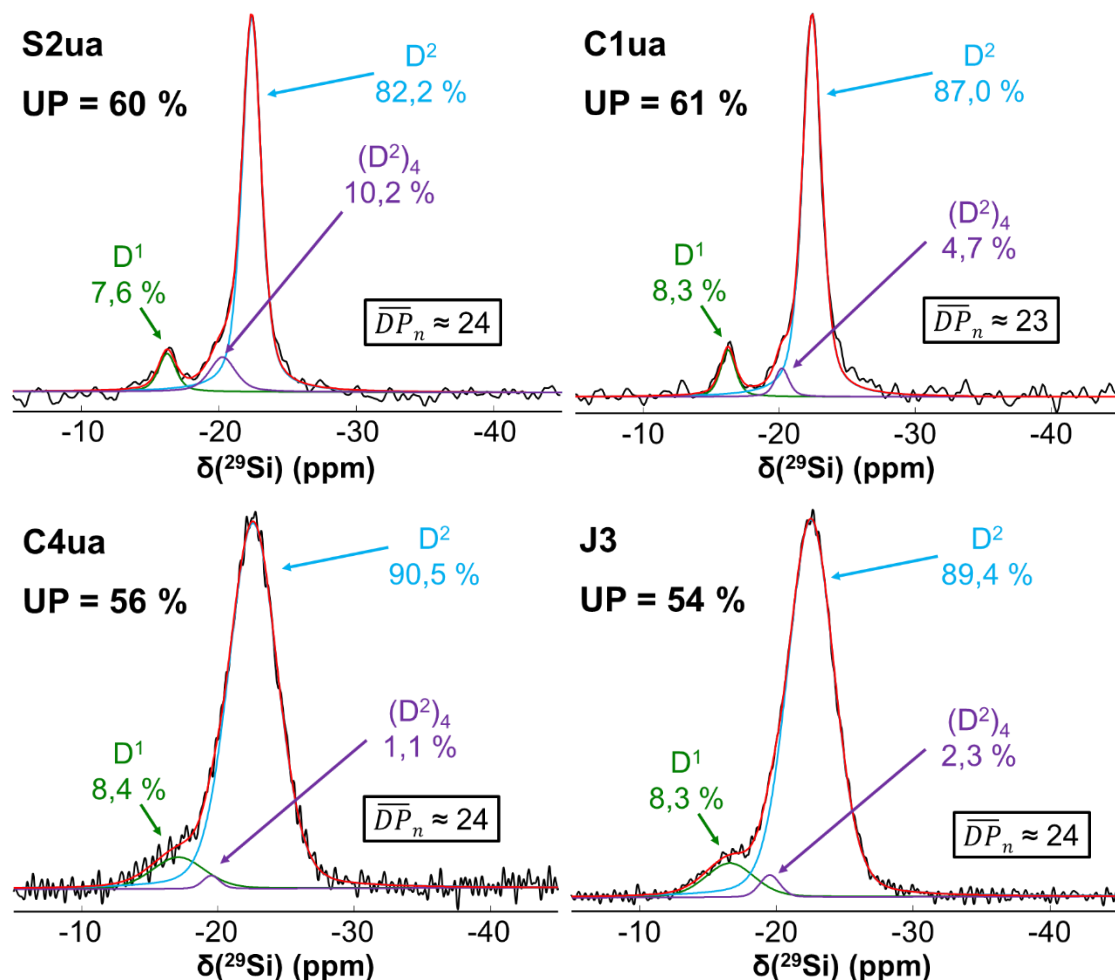


Figure 3.8. Spectres RMN ^{29}Si CP-MAS des papiers S2ua, C1ua, C4ua et J3 traités avec AM ($\text{UP} \geq 54\%$) (avec déconvolution des spectres). Le spectre rouge correspond à la somme des contributions D¹ (vert), D² (bleu) et (D²)₄ (violet).

Comme pour la RMN ^{13}C CP-MAS, les pics sont plus larges pour les papiers lignocellulosiques C4ua et J3 (largeurs à mi-hauteur des pics D² : 4,12 et 4,09 ppm) que pour les papiers 100 % cellulose S2ua et C1ua (largeurs à mi-hauteur des pics D² : 1,72 et 1,63 ppm), pour les mêmes $\overline{DP}_n$. La plus faible mobilité des molécules d'AAAS dans les papiers contenant de la lignine est donc de nouveau constatée, ce qui conforte l'hypothèse de l'existence d'interactions fortes (liaisons ioniques et/ou covalentes) entre le polyAM et la lignine.

Par ailleurs, le tétramère cyclique (D²)₄ est mis en évidence après déconvolution des spectres à $\delta \approx -19,5$ ppm, alors qu'il n'est pas détecté sur les échantillons avec des uptakes plus

faibles (UP < 10 %, cf chapitre II, §3.3.2). Une meilleure résolution des spectres, ainsi qu'un meilleur rapport signal/bruit (en particulier pour les spectres des papiers C4ua et J3) est logiquement obtenu lorsque la quantité d'AM introduite dans le papier est plus importante.

1.3.3. Caractérisation par IRTF

De nombreux changements sont observés sur le spectre IRTF du papier journal J3 traité avec AM (UP = 54 %) (Figure 3.9). Les bandes d'élongation caractéristiques de la liaison Si-O-Si de polyAM à 1005 cm^{-1} et de la liaison Si-CH₃ à 1255 cm^{-1} (Socrates 2004; Pellizzi et al. 2012) sont intenses. Deux bandes larges A (1570 cm^{-1}) et B (1480 cm^{-1}) sont également visibles, alors que la bande A n'était que faiblement détectée sur le papier J1 traité avec AP/DIA 5/95 (UP = 9 %). Ces bandes A et B ne concordent pas avec la bande de déformation du groupe NH₂ détectée à 1600 cm^{-1} sur le spectre de polyAM (Figure 3.9) (Socrates 2004). Toutefois, elles peuvent correspondre aux déformations asymétrique (bande A) et symétrique (bande B) du groupe NH₃⁺ (Socrates 2004), formé suite à la neutralisation des acides par l'amine d'AM. Cela met donc en évidence une réaction acido-basique, ce qui est cohérent avec la désacidification du papier.

En outre, pour le papier J3, la bande initialement présente à 1725 cm^{-1} , associée à l'élongation de la liaison C=O des groupes carbonyle et carboxyle du papier, n'est plus visible après traitement (Figure 3.9). Les acides carboxyliques du papier ont très vraisemblablement réagi avec l'amine de l'AAAS pour former des ions carboxylate, ce qui concorde avec l'attribution des bandes A et B (groupes ammonium). De plus, les groupes carboxylate présentent généralement une bande intense vers $1540 - 1695\text{ cm}^{-1}$ (Socrates 2004). Une partie de la bande A pourrait donc aussi correspondre aux carboxylates produits à la suite de la neutralisation des acides dans le papier.

Les éventuels produits de la réaction entre l'amine d'AM et les groupes carbonyle du papier ne peuvent en revanche pas être clairement identifiés. La formation d'imines et de bases de Schiff a été supposée (cf chapitre I, §5.2.5). La fréquence d'élongation des liaisons C=N des imines, généralement de faible intensité, est comprise entre $1620 - 1690\text{ cm}^{-1}$ (Socrates 2004). Malheureusement, l'eau absorbée dans le papier présente une bande large d'absorption dans cette zone (Calvini and Gorassini 2002) qui masque la présence éventuelle de cette bande caractéristique des imines.

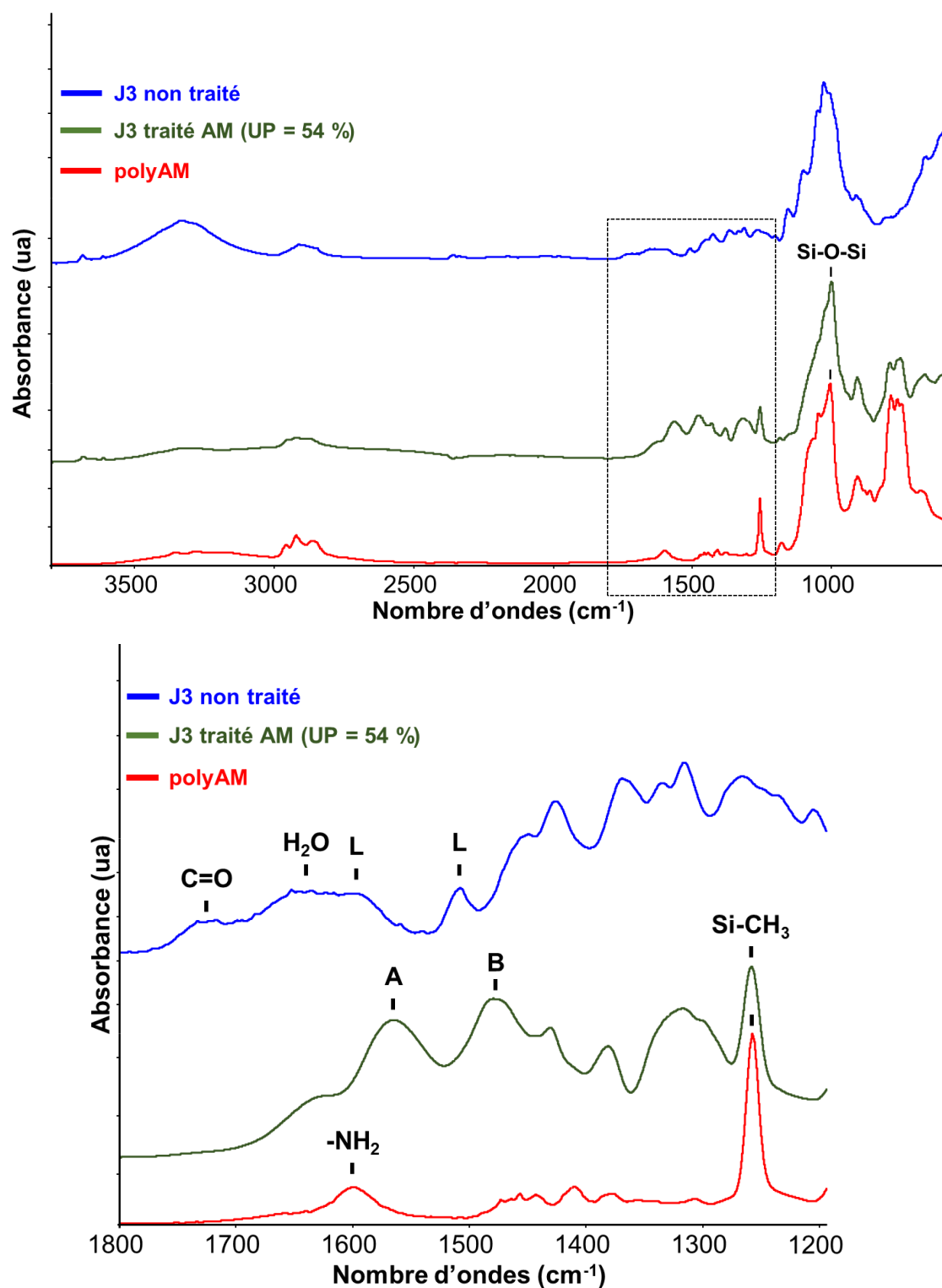


Figure 3.9. Spectres IRTF du papier J3 non traité et traité AM (UP = 54 %), et de polyAM. Focalisation sur la région 1200 – 1800 cm^{-1} . L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine.

Les bandes A et B sont également visibles sur les spectres IRTF des papiers S2ua et C4ua traités avec AM (UP = 60 % et UP = 56 %, respectivement) (Figure 3.10). Compte tenu du pKa relativement élevé d'AM (pKa = 10,4, cf Figure 2.9), la présence d'ammoniums dans les papiers

traités semble logique. En outre, la bande C=O des carboxyles et des carbonyles est cette fois-ci visible sur le spectre du papier C4ua traité AM, même si faiblement. Pour ce papier, tous les groupes oxydés n'ont pas réagi avec AM.

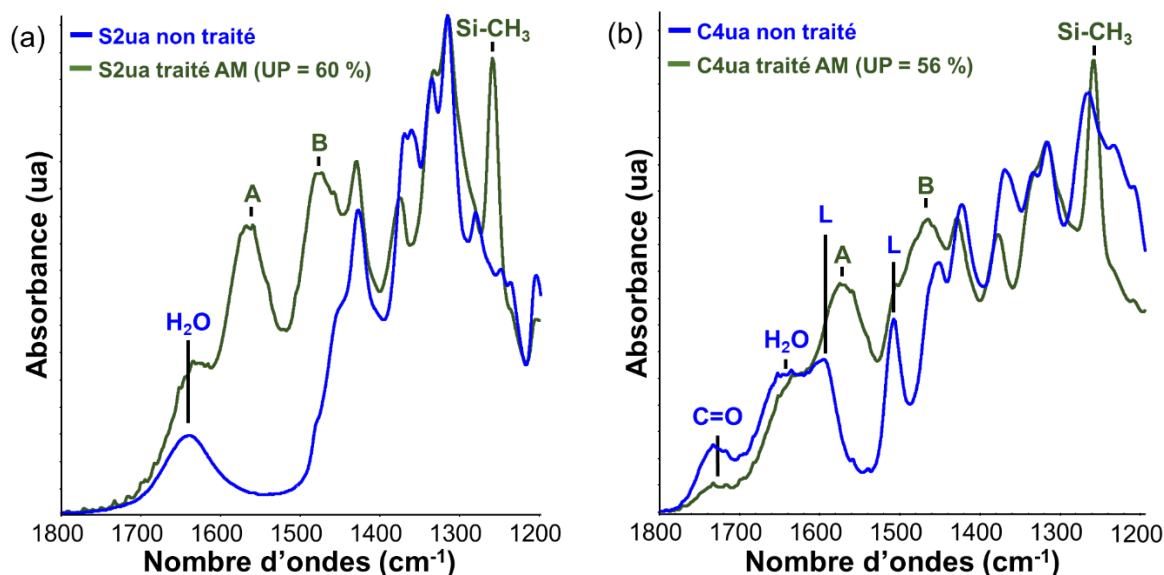


Figure 3.10. Spectres IRTF des papiers (a) S2ua et (b) C4ua, non traités et traités avec AM à des uptakes très élevés. Focalisation sur la région 1200 – 1800 cm^{-1} . L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine.

Ainsi, en phase solide, les spectroscopies RMN et IRTF permettent non seulement de détecter le traitement dans le papier pour des uptakes supérieurs à 50 %, mais aussi de constater l'existence d'interactions et de réactions *in situ*. En outre, les spectres RMN ^{13}C et ^{29}Si CP-MAS des papiers traités semblent montrer que ces interactions sont plus fortes en présence de lignine. Cela semble indiquer la création de liaisons ioniques et covalentes entre AM et le biopolymère. Cette hypothèse est confortée par l'analyse IRTF du papier lignocellulosique J3 traité avec AM, qui montre que les carbonyles et les carboxyles ont réagi.

Toutefois, les spectres obtenus ne permettent pas d'identifier la nature des produits formés, ni de comprendre les variations d'efficacité du renforcement selon le papier journal traité (J1, J2 et J3). A ce stade, les interactions et/ou les réactions ayant lieu à température ambiante entre les AAAS et les divers groupes fonctionnels des biopolymères constituant le papier (cellulose, hémicelluloses, lignine) demeurent mal caractérisées. Cela souligne l'intérêt de procéder à l'analyse de mélanges modèles permettant de mieux connaître la réactivité de groupes fonctionnels présents sur la structure de ces biopolymères avec les AAAS.

2. Étude de mélanges AM/molécule modèle

Afin d'identifier les réactions pouvant avoir lieu à température ambiante entre les AAAS, d'une part, et la cellulose, les hémicelluloses et la lignine du papier, d'autre part, des réactions modèles ont été étudiées. Pour cela, plusieurs composés portant des fonctions chimiques des biopolymères et censés ainsi les modéliser, ont été placés en solution en proportions équimolaires avec AM. Ce dernier a été choisi du fait de la simplicité de sa structure et parce que sa polycondensation conduit à un polymère linéaire visqueux, ce qui facilite sa caractérisation en phase liquide par RMN et par IRTF.

Chacun des mélanges a été solubilisé dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6) et analysé par RMN. Des spectres 1D et 2D ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N ont été enregistrés dans les jours qui ont suivi la préparation de la solution. De plus, afin de suivre la progression des éventuelles réactions avec le temps, des spectres RMN ^1H et IRTF ont été enregistrés juste après la préparation de la solution (instant t_0), puis au moins sept jours plus tard.

L'étude des mélanges AM/molécule modèle a fait l'objet d'une publication dans la revue *ACS Applied Polymer Materials* (Ferrandin-Schoffel et al. 2020a).

2.1. Modèles des polysaccharides

2.1.1. Mélange AM/D-glucose

La cellulose est un polysaccharide constitué d'unités β -D-glucose liées entre elles par des liaisons osidiques (cf chapitre I, §1.1.1). Le D-glucose est donc un modèle intuitif de ce biopolymère. Dans cette étude, ses deux formes anomériques α et β (Figure 3.11) ont été analysées simultanément, le β -D-glucose pur n'étant pas disponible commercialement.

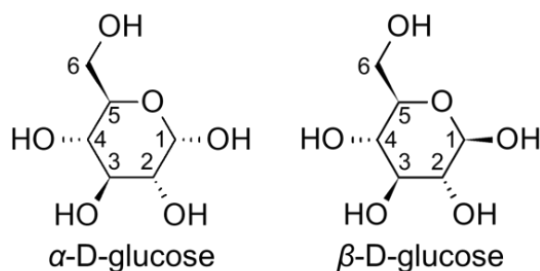


Figure 3.11. Configurations α et β du D-glucose.

Les hémicelluloses sont d'autres polysaccharides également abondants dans les plantes et la pâte à papier. Bien que le glucose soit une unité de répétition récurrente dans la structure de la plupart des hémicelluloses, d'autres sucres y sont présents, tels le mannose et le galactose au sein des galactoglucomannanes (cf chapitre I, §1.2.2). Le D-glucose étant le seul monosaccharide que nous ayons étudié ici, une réactivité similaire des autres unités osidiques ne peut qu'être supposée.

Trois signaux sont détectés sur le spectre RMN 2D HMBC ^1H - ^{15}N du mélange équimolaire AM/D-glucose (Figure 3.12a). L'un à $\delta = -354$ ppm (signal N) correspond à la part d'AM dont l'amine n'a pas réagi. Les deux autres signaux vers $\delta = -337$ ppm et $\delta = -326$ ppm sont attribués, respectivement, aux atomes d'azote $\text{N}(\alpha)$ de l' α -glycosylamine et $\text{N}(\beta)$ de la β -glycosylamine. Les protons $\text{H}(\alpha-2')$ (3,26 ppm) et $\text{H}(\beta-2')$ (2,86 ppm) présentent tous les deux un couplage 3J avec l'atome d'azote d'AM, démontrant la formation d'une liaison covalente entre la fonction amine et le D-glucose. Dans les conditions expérimentales utilisées, les couplages 3J présentent une plus forte intensité que les couplages 2J , ce qui peut expliquer pourquoi aucun couplage 2J n'est détecté entre $\text{N}(\alpha)$ et $\text{H}(\alpha-1')$ (4,28 ppm), et que celui entre $\text{N}(\beta)$ et $\text{H}(\beta-1')$ (3,62 ppm) n'est que modérément visible.

La formation de la liaison covalente est par ailleurs confirmée par le spectre 2D ^{13}C - ^1H HMBC, du fait de l'existence des couplages 3J entre $\text{C}(\alpha-a)$ (50,2 ppm) et $\text{H}(\alpha-1')$, et entre $\text{C}(\beta-a)$ (49,8 ppm) et $\text{H}(\beta-1')$ (Figure 3.12b).

La liaison covalente entre l'amine d'AM et le carbone anomérique du D-glucose est attribuée à une réaction de type Maillard (Figure 3.13). Cette réaction, équilibrée dans les conditions expérimentales utilisées, fait intervenir un intermédiaire qui est la forme ouverte du D-glucose, avec une fonction aldéhyde sur le carbone C1. La première étape du mécanisme réactionnel est la formation d'une base de Schiff, via une réaction de condensation, l'eau en étant le sous-produit. Par la suite, une glycosylamine est produite via un réarrangement d'Amadori. Une telle réaction entre les amines primaires et les unités glucose est bien décrite dans la littérature (Roberts and Caserio 1977; Shendurse and Khedkar 2016).

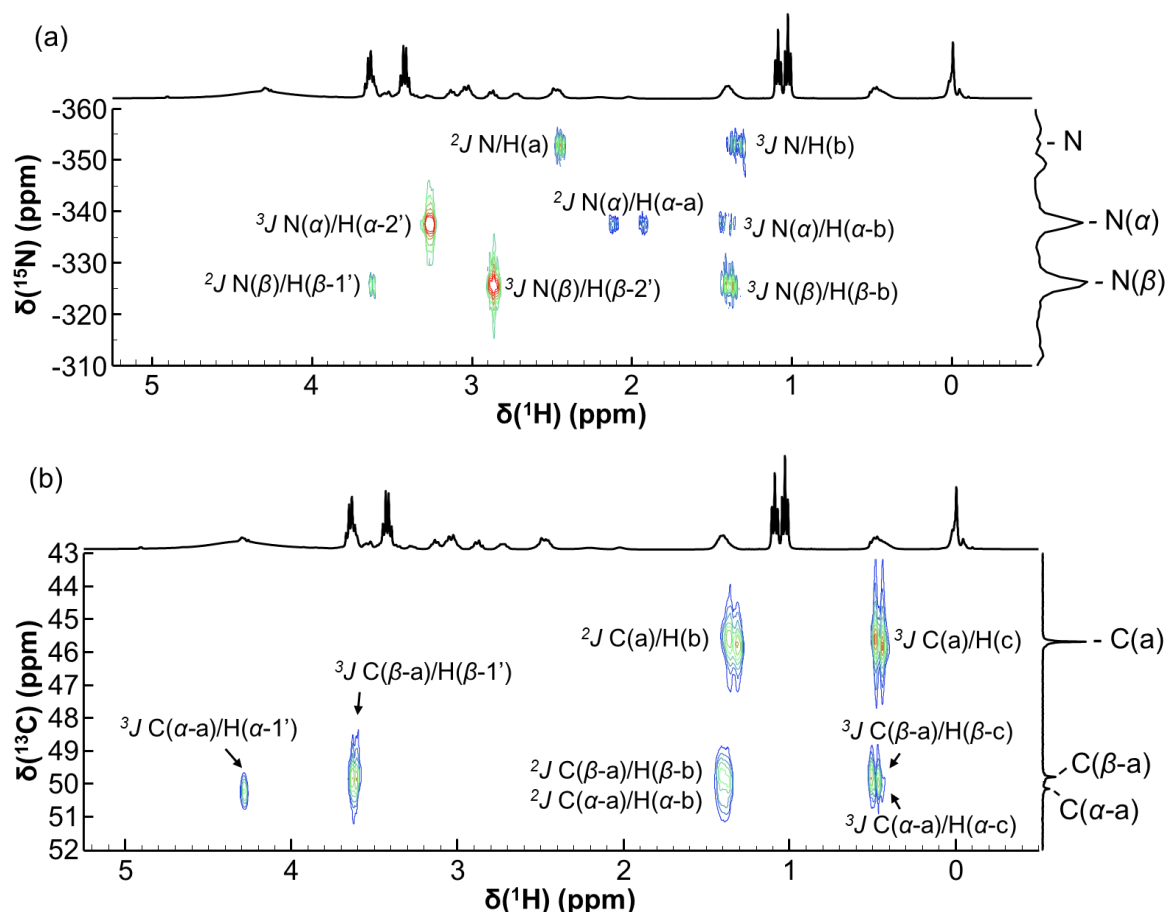


Figure 3.12. Spectres RMN 2D HMBC (a) ^1H - ^{15}N et (b) ^1H - ^{13}C du mélange AM/D-glucose. La numérotation des hydrogènes et des carbones est la même que sur la Figure 3.13.

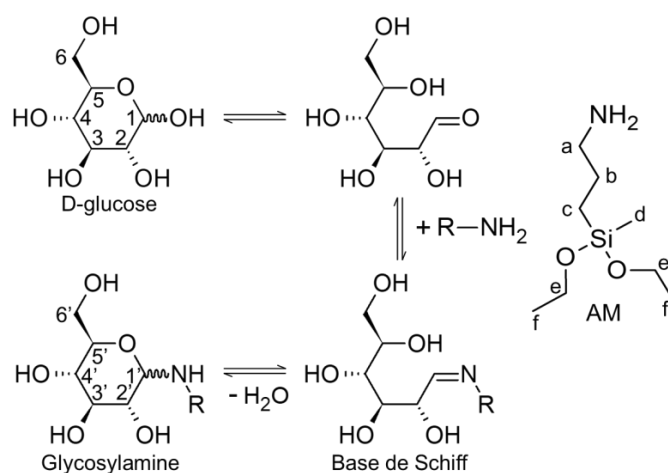


Figure 3.13. Réaction de type Maillard entre AM et le D-glucose. $\text{R}-\text{NH}_2$ correspond à AM.

Théoriquement, l'eau libérée lors de la formation de la base de Schiff (réaction de condensation) devrait hydrolyser les liaisons éthoxysilane d'AM dans la solution de $\text{DMSO}-d_6$ anhydre, voire favoriser la polycondensation d'AM. En effet, une journée après préparation de

la solution, un signal D^2 est détecté par RMN ^{29}Si dans la région $[-22 ; -23]$ ppm, ainsi que les signaux $(D^2)_3$ et $(D^2)_4$ respectivement associés aux trimères et tétramères cycliques d'AM (Figure 3.14c), ce qui confirme l'existence de réactions de condensation. De plus, la présence dans le mélange du pic $D^0_{(\text{OEt})_2}$ à $-4,9$ ppm, correspondant au monomère non hydrolysé, confirme qu'une large proportion d'AM n'a pas réagi. Cela est cohérent avec la réaction de type Maillard ayant lieu entre AM et le D-glucose, qui s'avère limitée dans le temps dans les conditions expérimentales utilisées.

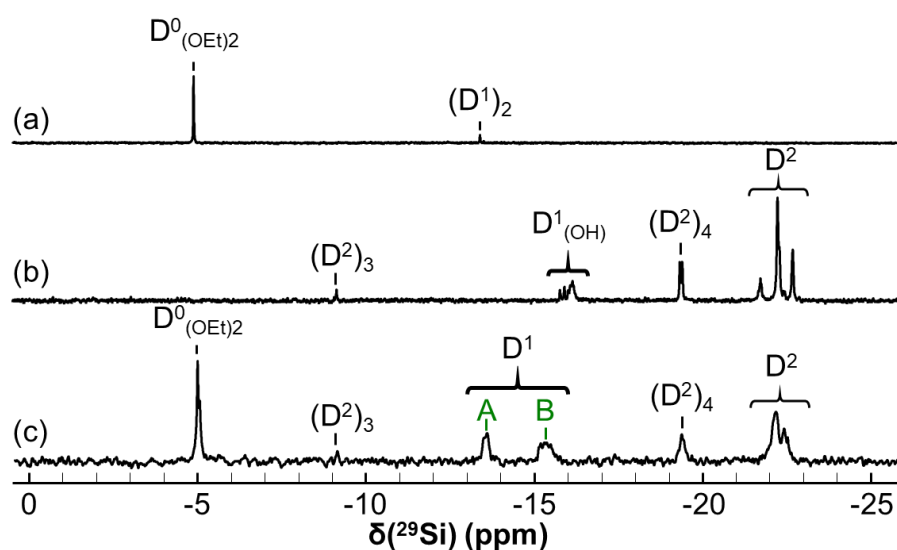


Figure 3.14. Spectres RMN ^{29}Si de (a) AM, (b) polyAM et (c) mélange AM/D-glucose (1/1) à $t_0 + 1$ j.

Deux signaux D^1 distincts **A** ($\delta \approx -13,5$ ppm) et **B** ($\delta \approx -15,3$ ppm) sont présents sur le spectre ^{29}Si du mélange AM/D-glucose (Figure 3.14c). Dans la mesure où le signal D^1 de polyAM se situe à $\delta \approx -16$ ppm, le signal **A** pourrait correspondre à la part d'AM ayant réagi avec le D-glucose pour former la glycosylamine, et le signal **B** à celle d'AM n'ayant pas réagi. Cette attribution sera validée par la suite avec l'étude du mélange AM/vanilline (§2.2.1, Figure 3.19).

Une partie de la faible quantité de dimère d'AM initialement présente dans la solution (signal $(D^1)_2$ à $-13,4$ ppm sur la Figure 3.14a) pourrait ne pas avoir réagi. Son signal pourrait par conséquent être confondu avec celui de **A**. En outre, un léger décalage de fréquence est constaté pour le signal **B** par rapport au signal $D^1_{(\text{OH})}$ de polyAM, cela pouvant être attribué à la modification de pH du milieu suite à la consommation d'une partie des groupes amine ayant réagi avec le D-glucose. En effet, le déplacement chimique des signaux D^1 est très dépendant du pH du milieu (Rankin and McCormick 1999).

L'intégration des pics D¹ (signaux A et B, 39,3 %) et D² (60,7 %) indique que seuls de très petits oligomères se sont formés dans le mélange AM/D-glucose. En effet, la valeur de $\overline{DP}_n$ dans le mélange à partir de l'éq. 22 (cf chapitre II, §3.3.2) vaut environ 5. Ce constat concorde une nouvelle fois avec la réaction identifiée, qui semble lente et limitée.

2.1.2. Mélange AM/MGPO

Le D-glucose modélise la cellulose de façon imparfaite. En effet, la réaction de type Maillard intervient sur la fonction hémiacétal du D-glucose, qui n'est présente que sur le C1 du groupe terminal réducteur du biopolymère. En considérant que la cellulose des papiers en bon état de conservation a un DP supérieur à 1000 (Zou et al. 1996a), ce groupe fonctionnel n'est donc présent que sur tout au plus 1 % des unités glucosidiques.

Par conséquent, le méthyl- β -D-glucopyranoside (MGPO, Figure 3.15) a été étudié comme un autre composé modèle. Le C1 de ce composé porte un groupe méthoxyle à la place du groupe hydroxyle, et, bien que le C4 ne soit pas substitué, il doit mieux modéliser les unités glucose de la macromolécule de cellulose. Ainsi, la formation d'une fonction aldéhyde observée sur le C1 du D-glucose n'est plus possible sur le MGPO.

Le spectre RMN ¹³C du mélange AM/MGPO 1/1 a été enregistré (Figure 3.15b). Comme prévu, aucune réaction n'a lieu puisqu'aucune variation de déplacement chimique n'est observée : le spectre du mélange correspond à la somme des signaux relatifs au MGPO (Figure 3.15a) et à AM (Figure 3.15c). Ce résultat confirme le mécanisme réactionnel décrit précédemment entre AM et le D-glucose, et met en évidence que seul le C1 de l'anhydroglucose terminal réducteur de la cellulose réagit avec AM. Le DP moyen de la cellulose étant élevé, cette réaction sera *a fortiori* très marginale.

Du fait de leurs DP plus faibles et qu'il s'agit essentiellement de polysaccharides ramifiés, il est concevable que les hémicelluloses soient davantage réactives avec AM, les sites réactifs (hémiacétals) étant plus nombreux. La même supposition peut être logiquement faite pour la cellulose dépolymérisée (hydrolyse en milieu acide) des papiers anciens ou vieilliss artificiellement.

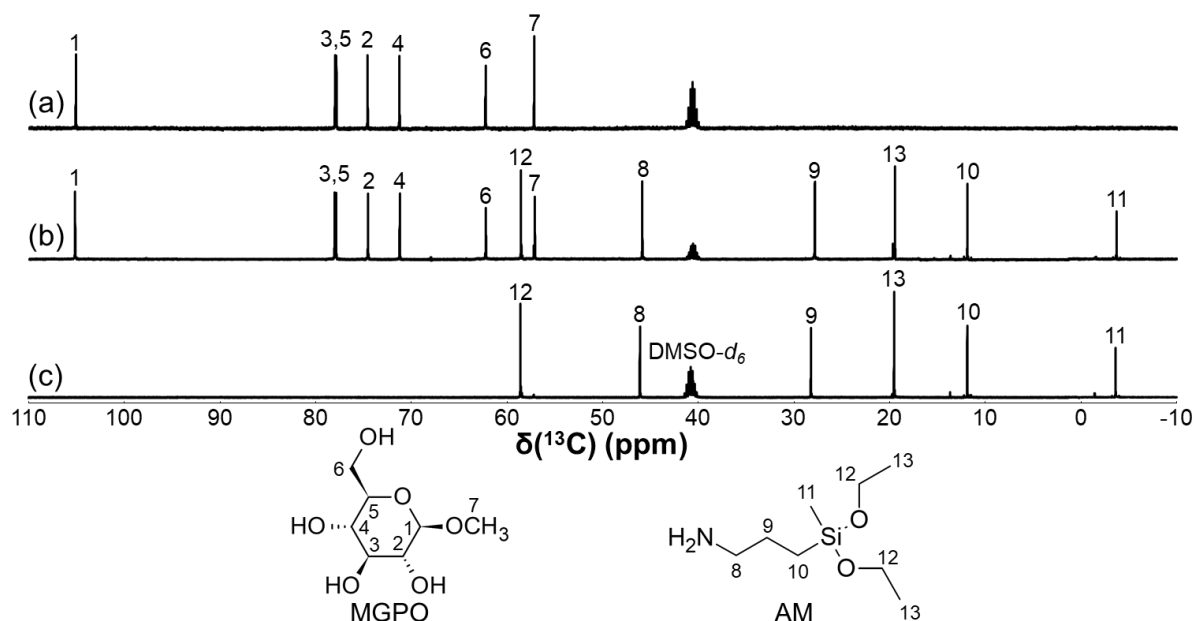


Figure 3.15. Spectres RMN ^{13}C du (a) méthyl- β -D-glucopyranoside (MGPO), (b) mélange AM/MGPO (1/1) et (c) AM.

2.2. Modèles de la lignine

La cellulose étant *a fortiori* très peu réactive avec AM, cela amène à considérer de près la lignine, abondante dans les papiers J2 et J3.

Les unités structurales de la lignine dérivent de trois monolignols, à savoir les alcools coniférylique, sinapylique et *p*-coumarylique, qui se différencient par le nombre de substituants méthoxy sur le noyau aromatique, et constituent respectivement les unités phénylpropane H, S et G du biopolymère (cf chapitre I, §1.1.3). Par exemple, l'alcool coniférylique, constituant près de 95 % de la lignine des bois de résineux, ne porte qu'un seul groupe méthoxy.

Outre les groupes aromatique et méthoxy, la lignine contient d'autres groupes fonctionnels. Ainsi, la lignine native de résineux contient entre 1,3 et 1,5 groupes hydroxyle par unité phénylpropane (Sakakibara and Sano 2001; Brunow and Lundquist 2010). Comme le biopolymère comporte 0,2 et 0,3 fonctions phénol par unité (Sakakibara and Sano 2001; Brunow and Lundquist 2010), les alcools aliphatiques sont prédominants. Par ailleurs, il y a environ 0,2 groupe carbonyle par élément structural dans la lignine de résineux (Sakakibara and Sano 2001; Brunow and Lundquist 2010), et quelques pourcents de carboxyles (Brunow and Lundquist 2010).

Ainsi, les composés de type vanilloïde peuvent être utilisés comme des modèles structuraux pertinents de la lignine. Notre choix s'est porté sur la vanilline, l'acide vanillique et l'alcool vanillique (Figure 3.16). Les deux premières molécules ont par ailleurs été identifiées comme des produits de dégradation de la lignine et des papiers lignocellulosiques (Nevell and Zeronian 1985; Shahani and Harrison 2002; Dupont et al. 2007, 2012; Heitner et al. 2010; Strlič et al. 2011; Tarabanko and Tarabanko 2017). Par ailleurs, des réactions d'oxydation des papiers lignocellulosiques lors de leur vieillissement naturel mènent à la formation de groupes quinoïde sur le biopolymère (Carter 1996a; Heitner et al. 2010). Ces réactions sont la cause principale du jaunissement des documents contenant de la pâte mécanique (Carter 1996a). La réactivité des groupes quinone a donc aussi été considérée en utilisant la *p*-benzoquinone.

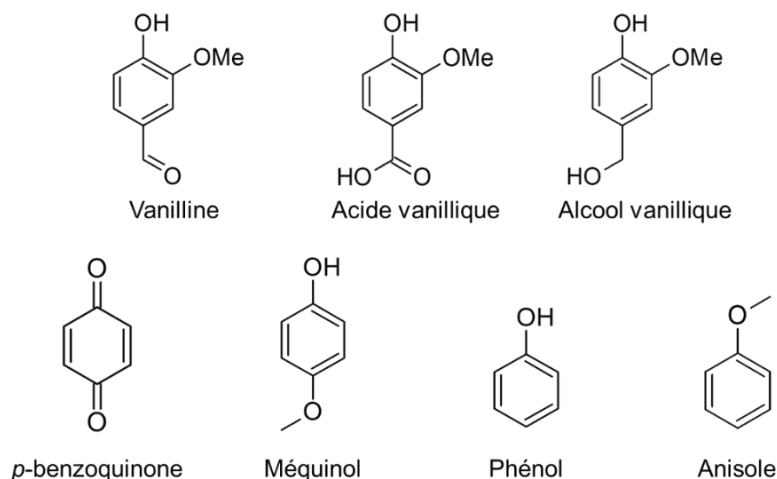


Figure 3.16. Molécules modèles choisies pour représenter la lignine.

Le Tableau A3.1 (annexes) résume les attributions des déplacements chimiques mesurés sur les spectres RMN ^1H et ^{13}C d'AM et des différents modèles de la lignine (références).

2.2.1. Mélange AM/vanilline

Le signal de l'azote d'AM à -354 ppm a totalement disparu sur le spectre 2D ^{15}N - ^1H HMBC du mélange équimolaire AM/vanilline (Figure 3.17a), alors qu'un unique nouveau signal apparaît à -61 ppm. Cette observation est attribuée à la formation d'une imine. En effet, un couplage 2J intense est visible entre l'azote N et le proton H(5) impliqué dans la fonction imine (8,05–8,07 ppm). Les couplages entre le même proton H(5) et les carbones C(2) (123,1 ppm), C(3) (127,3 ppm) et C(4) (109,9 ppm) de la vanilline, d'une part, et C(6) (63,3 ppm) d'AM, d'autre part, sur le spectre 2D ^1H - ^{13}C (Figure 3.17b) confirment cette attribution.

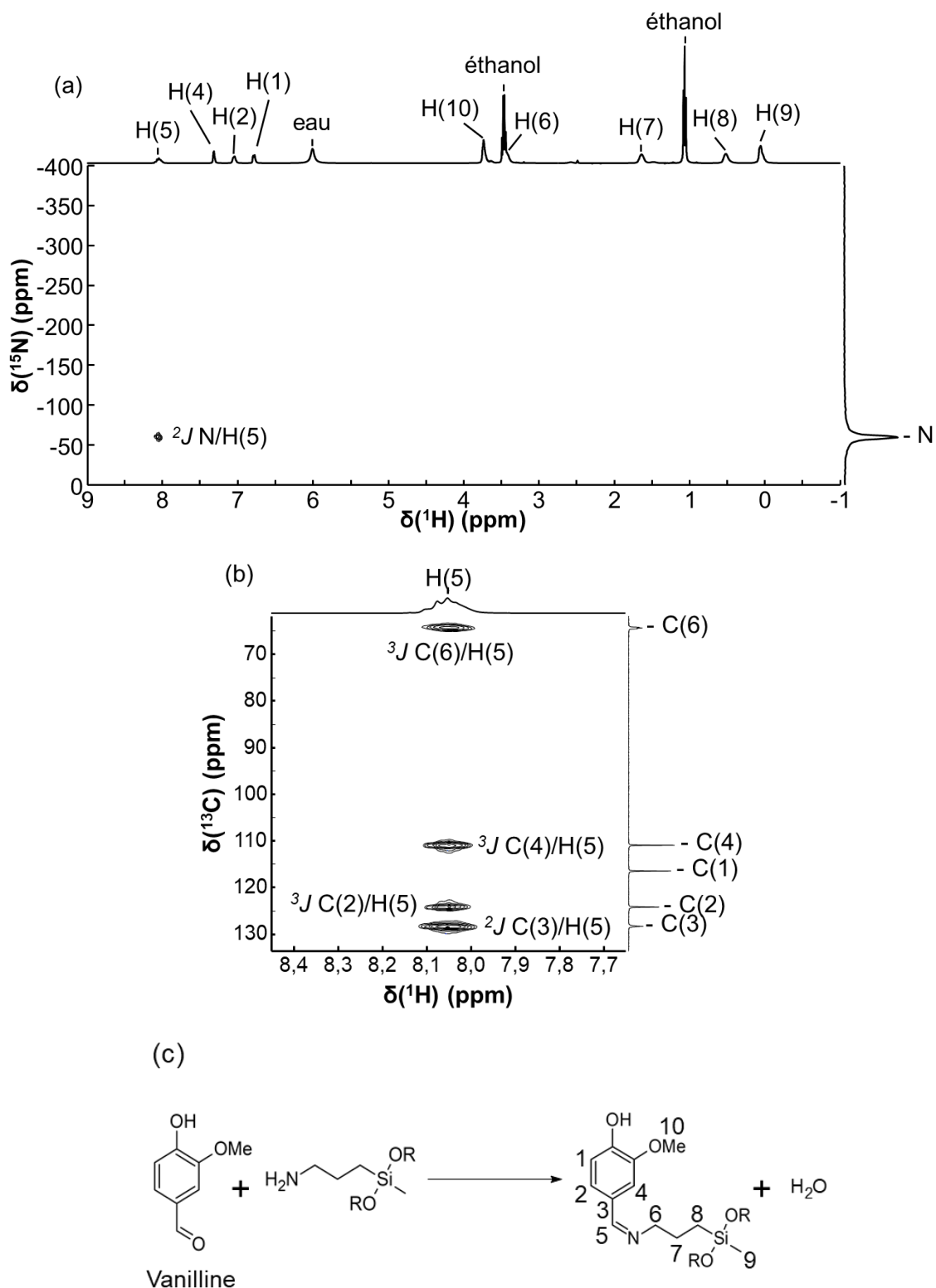


Figure 3.17. Spectres RMN (a) ^1H - ^{15}N et (b) ^1H - ^{13}C du mélange AM/vanilline (1/1), et (c) réaction entre AM et la vanilline : formation d'une base de Schiff. R correspond à un groupe éthyle, un hydrogène ou une liaison siloxane.

Le spectre IRTF du mélange équimolaire enregistré à t_0 corrobore la formation rapide d'une imine (Figure 3.18). En effet, la bande intense à 1675 cm^{-1} , associée à la liaison $\text{C}=\text{O}$ conjuguée (élongation) de la vanilline (Socrates 2004), disparaît, tandis qu'une nouvelle bande caractéristique d'une liaison $\text{C}=\text{N}$ conjuguée (élongation) apparaît à 1642 cm^{-1} (Socrates 2004).

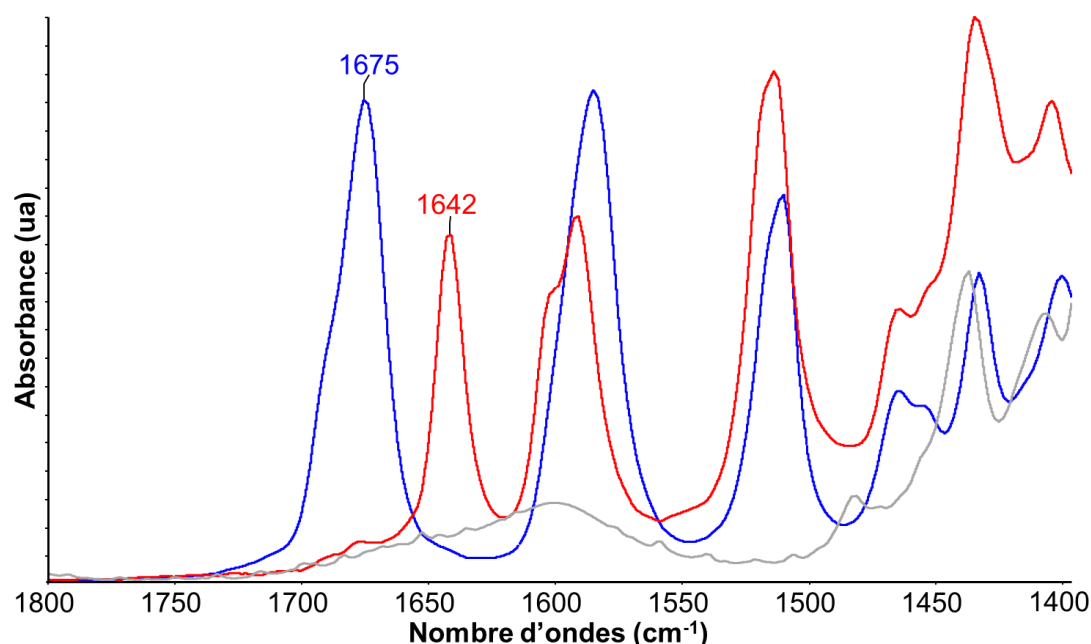


Figure 3.18. Spectres IRTF d'AM (en gris), de la vanilline (en bleu) et du mélange AM/vanilline (1/1) à t_0 (en rouge). Solvant : DMSO.

Ainsi, l'amine d'AM réagit immédiatement et quantitativement avec la vanilline pour former une base de Schiff (Figure 3.17c). La coloration jaune instantanée de la vanilline (poudre blanche) observée dès l'ajout d'AM est en accord avec la réaction identifiée, les bases de Schiff formées entre les carbonyles de la cellulose et les fonctions amine primaires étant connues pour être jaunes (de la Orden and Urreaga 2006). Par ailleurs, la production d'éthanol (signaux à 1,06 et 3,44 ppm, Figure 3.17a) confirme l'hydrolyse des groupes éthoxy d'AM (signaux manquants à 1,12 et 3,68 ppm) par l'eau résultant de la formation de la base de Schiff (Figure 3.17c).

L'eau formée lors de cette réaction favorise aussi la polymérisation d'AM. Ainsi, le mélange équimolaire AM/vanilline, sans solvant, forme rapidement un gel. En outre, l'analyse RMN ^{29}Si du mélange (Figure 3.19) montre qu'aucun signal D^0 caractéristique du monomère d'AM n'est détecté dans la région $[-3 ; -7]$ ppm, témoignant de la réaction totale des monomères pour former des chaînes polysiloxane. Les signaux D^1 $[-13 ; -14]$ ppm et D^2 $[-21 ; -23]$ ppm correspondent respectivement aux atomes de silicium en bouts et en milieu de chaîne. Le $\overline{\text{DP}}_n$

de la chaîne linéaire, calculé à partir des intensités relatives des deux pics D¹ et D² (17,5 / 82,5), est égal à 11.

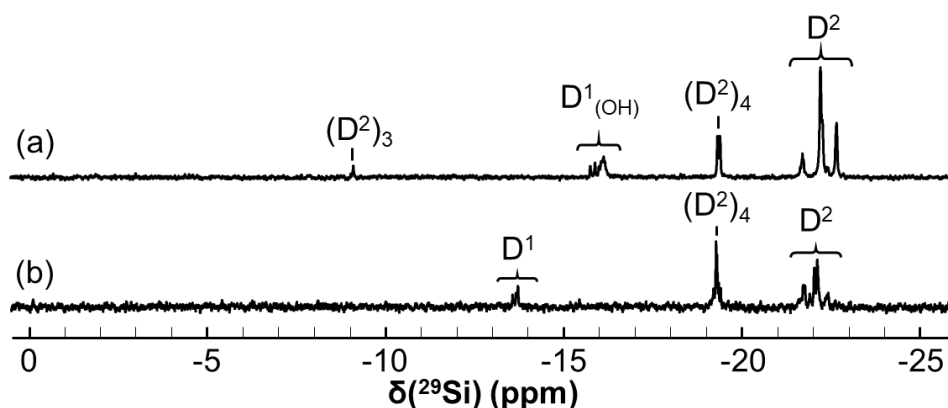


Figure 3.19. Spectres RMN ^{29}Si de (a) polyAM et (b) mélange AM/vanilline (1/1).

Une différence de δ du signal D¹ est constatée entre les spectres de polyAM ([-15 ; -17] ppm, Figure 3.19a) et du mélange AM/vanilline ([-13 ; -14] ppm, Figure 3.19b). Cette variation peut être notamment attribuée à la formation de la liaison covalente entre AM et la vanilline, induisant un déblindage des atomes de silicium terminaux de la chaîne polysiloxane, comme ce qui a été précédemment observé pour le mélange AM/D-glucose (Figure 3.14c).

Le signal $(\text{D}^2)_4$ à -19,3 ppm, correspondant au tétramère cyclique produit au cours de la polycondensation, représente 39,9 % du mélange, contre 19,0 % dans le polyAM de référence (cf Figure 3.19a). Dans la mesure où la fonction amine basique d'AM réagit entièrement pour former une imine, cette différence de proportion pourrait être due à une baisse de pH du milieu. En effet, les réactions de cyclisation des alcoxy-silanes semblent plus limitées en milieu basique (Rankin and McCormick 1999). Enfin, le signal $(\text{D}^2)_3$ n'est pas visible sur le spectre du mélange, cela pouvant être en partie dû au faible rapport signal/bruit du spectre.

2.2.2. Mélange AM/cyclohexanone

Un mélange équimolaire AM/cyclohexanone a été analysé par IRTF (Figure 3.20), à t_0 et $t_0 + 7$ j, afin d'étudier la réactivité de la cétone du cycle, plus encombrée que celle de l'aldéhyde de la vanilline. A t_0 , l'intensité de la bande à 1705 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O de la cyclohexanone diminue, sans disparaître, et une nouvelle bande attribuée à la liaison C=N apparaît à 1657 cm^{-1} (Socrates 2004). A $t_0 + 7$ j, l'intensité de la bande C=O a diminué par

rapport à celle de la bande C=N formée, ce qui montre que la réaction entre AM et la cyclohexanone se poursuit au fil du temps.

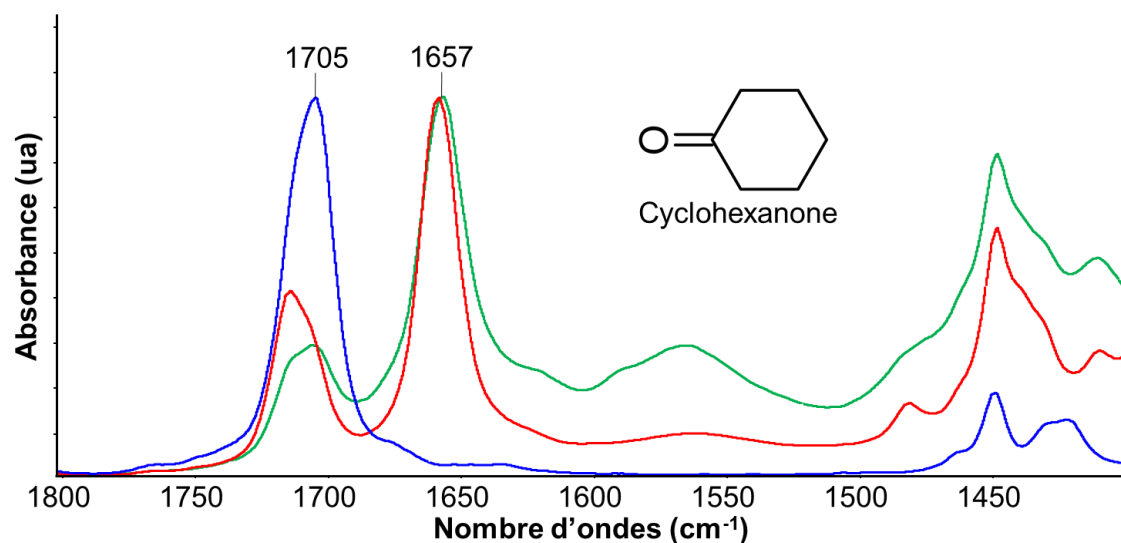


Figure 3.20. Spectres IRTF de la cyclohexanone (en bleu) et du mélange AM/cyclohexanone (1/1) à t₀ (en rouge) et à t₀ + 7 j (en vert) (sans solvant).

Ainsi, dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour le mélange AM/vanilline, une imine est également formée dans le mélange AM/cyclohexanone. Toutefois, la réaction semble plus lente et plus limitée avec la cétone qu'avec l'aldéhyde. Cela peut être attribué au fait que le groupe cétone est plus encombré que le groupe aldéhyde, rendant le carbone de la liaison C=O moins accessible. Ce constat est cohérent avec le jaunissement de la solution AM/cyclohexanone, à la fois plus progressif et moins immédiat que celui de la solution AM/vanilline.

2.2.3. Mélange AM/acide vanillique

Le pK_a des amines est généralement compris entre 7 et 11, tandis que celui de l'acide vanillique est proche de 4,5 à 25°C (Drugbank). Une réaction acido-basique entre AM et l'acide vanillique devrait donc avoir lieu et aboutir à la formation d'un sel d'ammonium.

Cette hypothèse est confirmée par le spectre ¹³C du mélange équimolaire (Figure 3.21b). En effet, les signaux des carbones les plus proches de la fonction ammonium formée, à savoir C(9) (46,2 ppm) et C(10) (28,3 ppm), subissent un blindage, aboutissant à des signaux à 42,9 et 22,8 ppm, respectivement. Les signaux relatifs aux carbones plus éloignés C(11) (11,9 ppm), C(12) (-3,6 ppm), C(13) (58,6 ppm) et C(14) (19,5 ppm), demeurent aux mêmes fréquences.

Simultanément, le signal du C(8) du groupe -OCH₃ de l'acide vanillique n'est pas affecté (56,5 ppm), alors que tous les signaux associés aux atomes de carbone du système conjugué (signaux C(1) à C(7) dans l'intervalle [180 ; 110] ppm sur la Figure 3.21) présentent des variations de fréquence. Cela est dû à la formation du carboxylate impliqué dans le système conjugué de la molécule.

Le blindage des carbones C(9) et C(10) corrobore celui observé pour les mêmes carbones sur les spectres ¹³C CP-MAS des papiers lignocellulosiques traités avec AM à des uptakes très élevés (Figure 3.6). L'étude du mélange AM/acide vanillique permet donc de conforter l'hypothèse de la formation de groupes ammonium, responsable des variations de δ observées, comme cela avait été stipulé.

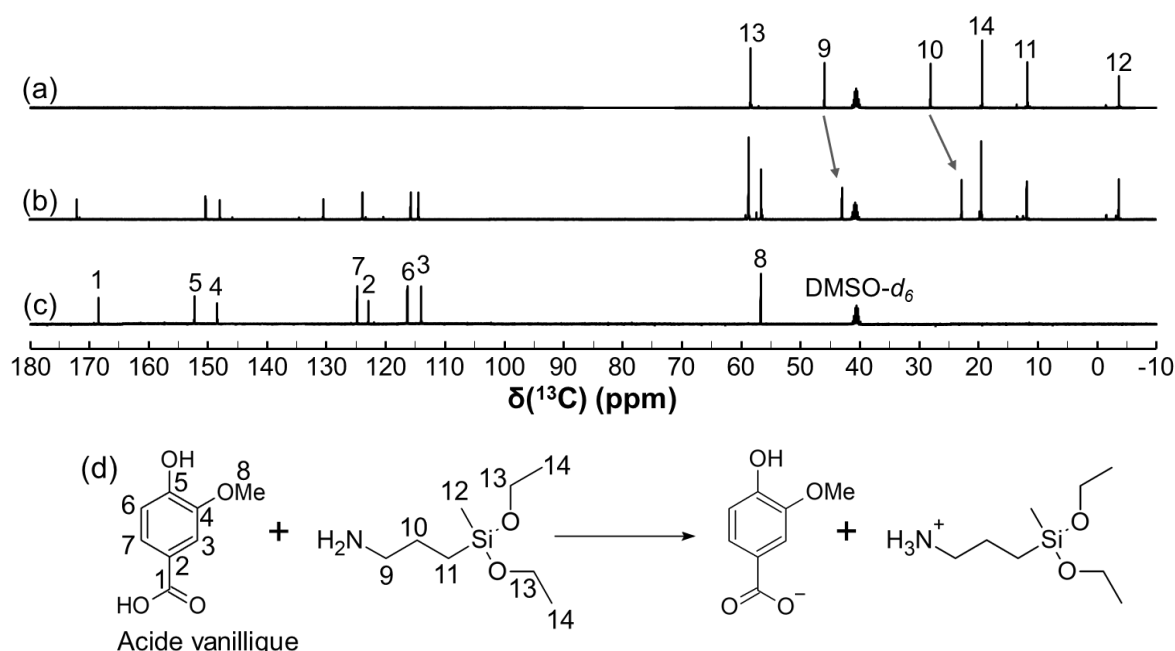


Figure 3.21. Spectres RMN ¹³C de (a) AM, (b) mélange AM/acide vanillique (1/1) et (c) acide vanillique, et (d) réaction entre AM et l'acide vanillique : formation d'un sel d'ammonium.

Sur le spectre RMN ²⁹Si du mélange AM/acide vanillique (Figure 3.22b), le signal D⁰_{(OEt)₂} à -5,8 ppm correspond au monomère d'AM cationique non hydrolysé. Du fait de la formation du sel d'ammonium et des liaisons ioniques entre AM et la base conjuguée de l'acide vanillique, le déplacement chimique de ce signal diffère de celui de l'AM de référence (- 4,9 ppm, Figure 3.22a). Pour les mêmes raisons, les déplacements chimiques du signal (D¹)₂ diffèrent entre les deux spectres (-13,4 ppm pour AM, contre -14,1 ppm pour le mélange équimolaire). Ce signal correspond bien au dimère naturellement présent dans la solution, comme montré par l'absence

de pic D^2 relatif à des chaînes plus longues. Par ailleurs, un faible signal $D^0_{(OEt)(OH)}$ est détecté sur le spectre du mélange à -6,1 ppm, correspondant à l'hydrolyse partielle du monomère d'AM, due à la présence d'eau résiduelle dans la solution.

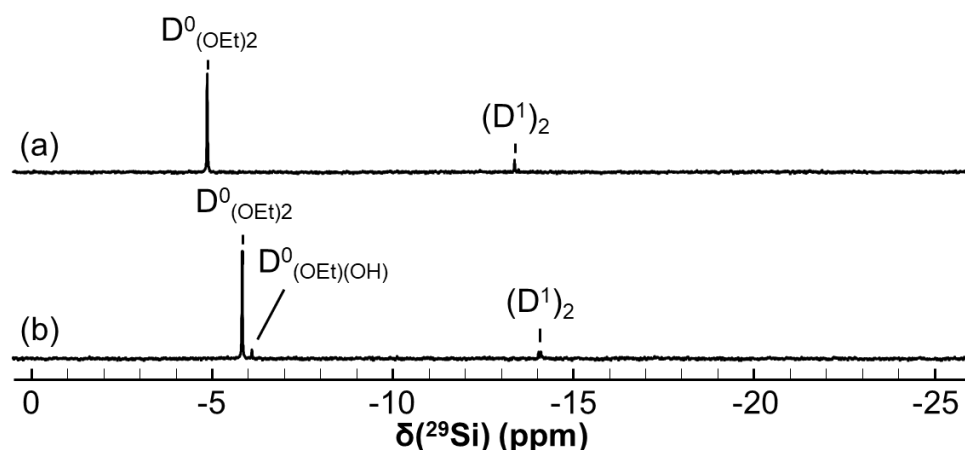


Figure 3.22. Spectres RMN ^{29}Si de (a) AM et (b) mélange AM/acide vanillique (1/1).

Sur le spectre IRTF du mélange à t_0 (Figure 3.23), la bande à 1695 cm^{-1} due à l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'acide carboxylique disparaît, alors que deux nouvelles bandes, correspondant aux liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$ du carboxylate, apparaissent respectivement à 1550 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} (Socrates 2004). Ces changements confirment la réaction acido-basique immédiate entre l'acide vanillique et AM.

Ainsi, une réaction acido-basique immédiate et totale a lieu entre AM et l'acide vanillique, menant à un sel d'ammonium. Ces résultats confortent l'utilisation des AAAS pour désacidifier le papier. De plus, ils mettent en évidence l'existence d'interactions ioniques possibles entre AM et la lignine du papier. Dans l'éventualité où les fonctions amine interagissent immédiatement avec les carboxyles du papier, issus de la dégradation de la lignine mais vraisemblablement aussi des hémicelluloses et de la cellulose, elles ne seraient alors plus disponibles pour former des liaisons hydrogène avec les fibres cellulosiques. Etant donné que ces dernières sont susceptibles de mener à un renforcement du papier, une conséquence possible de l'existence de ces réactions acido-basiques serait donc de limiter l'efficacité du traitement co-AAAS en tant qu'agent de renforcement.

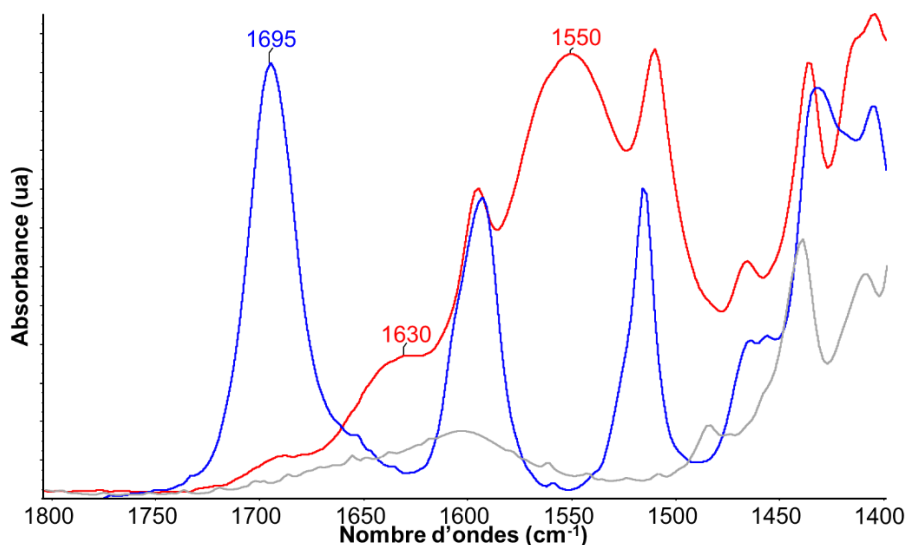


Figure 3.23. Spectres IRTF d'AM (en gris), de l'acide vanillique (en bleu) et du mélange AM/acide vanillique (1/1) à t_0 (en rouge). Solvant : DMSO.

2.2.4. Mélange AM/alcool vanillique

Les réactions d'AM avec les alcools aliphatiques primaires de la lignine ont été étudiées avec l'alcool vanillique comme modèle. Le spectre ^{29}Si du mélange équimolaire AM/alcool vanillique est montré sur la Figure 3.24b. L'apparition des signaux **A** (-3,4 ppm), **B** (-4,2 ppm), **C** (-12,6 ppm) et **D** (-13,2 ppm) met en évidence des réactions de condensation prenant place avec les groupes éthoxy d'AM. L'hydrolyse de ces fonctions est exclue dans la mesure où le DMSO- d_6 utilisé comme solvant est anhydre, et où les signaux auraient été détectés à des fréquences plus faibles que les signaux D^0 et $(\text{D}^1)_2$ de l'AM (Figure 3.24a). La présence de ces mêmes pics sur le spectre du mélange indique qu'une partie d'AM n'a pas réagi. De plus, la très faible intensité des signaux D^2 dans la région [-21 ; -23] ppm montre que les chaînes formées sont extrêmement petites (2 à 3 unités par chaîne).

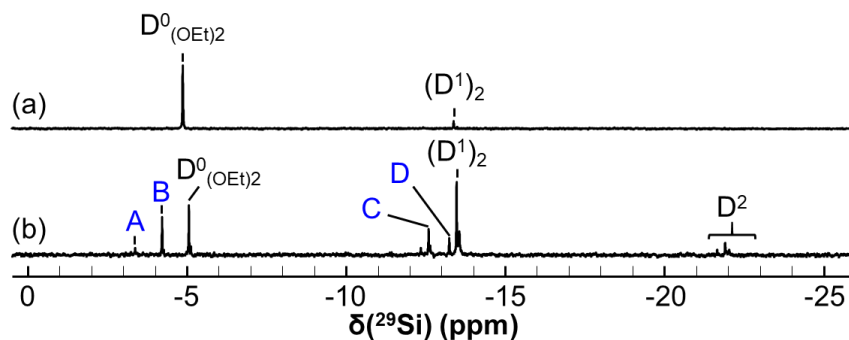


Figure 3.24. Spectres RMN ^{29}Si de (a) AM et (b) mélange AM/alcool vanillique (1/1). Solvant : DMSO- d_6 .

La Figure 3.25 montre le spectre RMN 2D ^1H - ^{29}Si du mélange AM/alcool vanillique (1/1). A l'exception des hydrogènes $\text{H}(\ast)$, correspondant aux $\text{H}(1)$ de l'alcool vanillique qui a partiellement réagi avec AM, aucun changement de déplacement chimique n'est noté pour les autres signaux du spectre ^1H du mélange. Le couplage 3J entre l'atome de silicium d'AM et l'hydrogène $\text{H}(\ast)$ de l'alcool vanillique confirme l'existence de réactions de condensation. Le couplage $\text{Si}(\text{A})/\text{H}(\ast)$ correspond au monomère d'AM ayant subi deux réactions de condensation avec l'alcool vanillique, tandis que le couplage $\text{Si}(\text{B})/\text{H}(\ast)$ est associé au monomère d'AM n'ayant subi qu'une seule réaction. Cette attribution est confirmée par la présence d'un couplage 3J entre $\text{H}(10)$ du groupe éthoxy et $\text{Si}(\text{B})$, alors qu'il est absent pour $\text{Si}(\text{A})$. Par ailleurs, le couplage 3J entre $\text{Si}(\text{C})$ et $\text{H}(\ast)$ est dû à la part de dimères d'AM ayant réagi avec l'alcool vanillique, étant donné qu'il y en avait au préalable dans la solution commerciale d'AM (signal $(\text{D}^1)_2$, Figure 3.24a).

Les réactions de condensation identifiées ont eu lieu en milieu quasi anhydre. Par conséquent, AM réagit directement avec l'alcool vanillique sans avoir subi au préalable une hydrolyse, ce qui montre que les réactions de condensation impliquant AM n'aboutissent pas toujours à la formation d'eau, mais aussi d'éthanol.

L'étude du mélange avec l'alcool vanillique démontre qu'AM est susceptible de réagir, non seulement par sa fonction amine, mais aussi par ses groupes éthoxy. En effet, AM subit ici des réactions d'estérification successives avec l'alcool primaire aliphatique du modèle moléculaire (Figure 3.25). De telles réactions entre les alcoxysilanes et les alcools primaires sont lentes et limitées, mais elles sont catalysées en milieu basique (Bennevault-Celton et al. 2010a), comme c'est ici le cas du fait de la présence de la fonction amine d'AM.

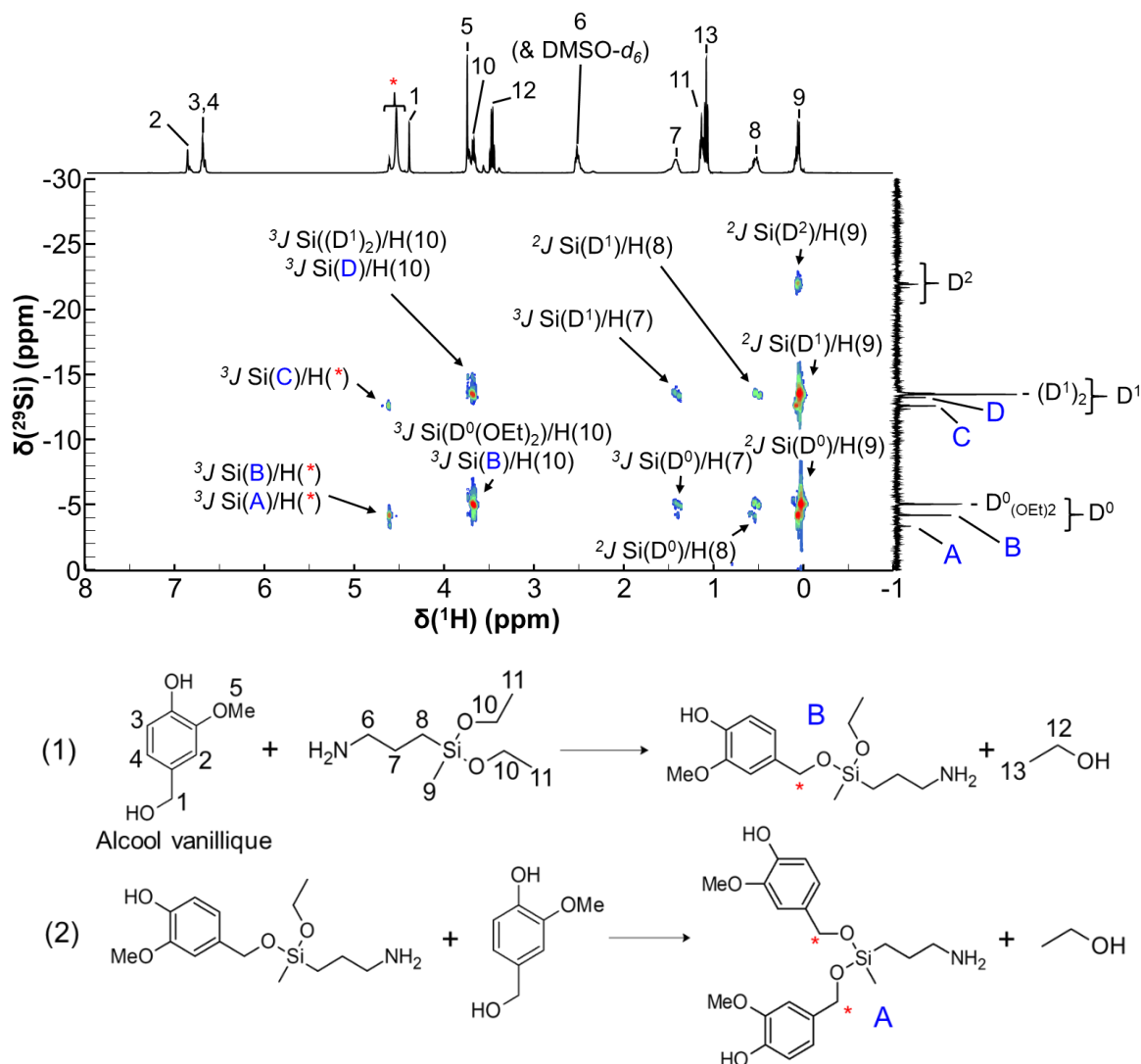


Figure 3.25. Spectre RMN 2D ^1H - ^{29}Si du mélange AM/alcool vanillique (1/1), et réaction entre AM et alcool vanillique. (1) Première estérification. (2) Seconde estérification. * correspond au C(1) de l'alcool vanillique condensé avec AM. L'attribution des atomes de silicium est la même que sur la Figure 3.24.

2.2.5. Mélange AM/cyclohexanol

L'impact de l'encombrement stérique de la fonction alcool sur la cinétique de ces réactions de condensation a été évalué par RMN ^1H (Figure 3.26) sur un mélange équimolaire AM/cyclohexanol, le cyclohexanol étant un alcool secondaire. Aucune réaction n'est détectée 12 jours après préparation de la solution, le déplacement chimique de chacun des signaux n'ayant pas varié. Du fait de la présence d'eau résiduelle dans le DMSO- d_6 utilisé pour cette analyse, seule une hydrolyse progressive des liaisons éthoxy a été constatée, telle qu'elle peut être mise en évidence par la formation d'éthanol (signaux **e'** et **f'** à 3,44 et 1,06 ppm, respectivement).

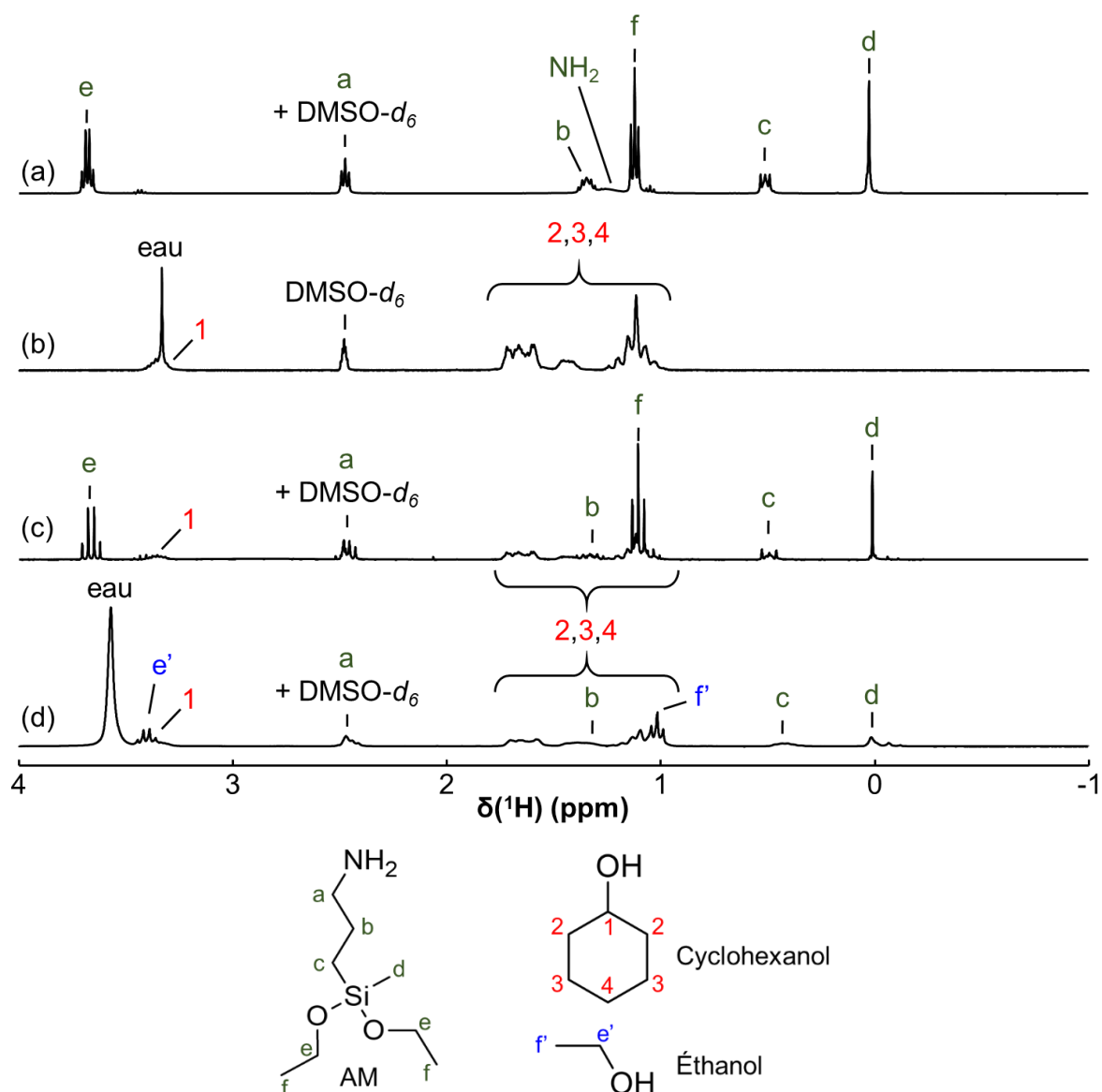


Figure 3.26. Spectres RMN ^1H de (a) AM, (b) cyclohexanol, et du mélange AM/cyclohexanol (1/1) à (c) t_0 et (d) $t_0 + 12$ jours.

Ainsi, d'après ce qui est observé pour le mélange AM/cyclohexanol, il peut être supposé que les réactions de condensation précédemment décrites pour l'alcool vanillique ont essentiellement lieu avec les alcools primaires. Les alcools aliphatiques primaires étant abondants sur la lignine, leurs réactions de condensation avec AM doivent être considérées, bien qu'elles semblent limitées dans le temps, ce d'autant plus à pH neutre. En effet, elles pourraient limiter la polymérisation des AAAS, et mener à de plus faibles $\overline{\text{DP}}_n$. *In situ*, ces réactions sont susceptibles d'être en compétition avec celles ayant lieu entre les amines et les carbonyles qui, elles, favorisent la polycondensation d'AM.

2.2.6. Mélange AM/*p*-benzoquinone

La réactivité d'AM avec les quinones a été étudiée avec un mélange AM/*p*-benzoquinone. Le spectre RMN ^1H du mélange équimolaire (Figure 3.27) montre un doublet à 6,529 et 6,525 ppm, et l'absence du pic à 6,86 ppm associé à la *p*-benzoquinone. Les deux pics sont attribués à deux produits différents (singulets), issus de la réaction entre AM et la *p*-benzoquinone suivant le mécanisme proposé sur la Figure 3.28 (Morrison et al. 1969; Kutyrev 1991). En premier lieu, l'amine d'AM s'additionne sur une liaison C=C de la quinone, avant la formation d'une hydroquinone par isomérisation, sur laquelle AM est greffé (étape (1)). Ce produit réagit immédiatement avec la *p*-benzoquinone restante via une réaction d'oxydo-réduction, menant à la formation d'une hydroquinone non substituée (étape (2)). AM réagit alors une seconde fois avec l'autre liaison C=C, menant après une nouvelle isomérisation, à un produit final sur lequel deux molécules d'AM sont greffées. Cette réaction, intervenant en milieu anhydre, est à la fois instantanée, totale et exothermique.

Suivant le mécanisme réactionnel proposé, les signaux détectés à 6,529 et 6,525 ppm correspondent donc respectivement aux atomes d'hydrogène sur le noyau aromatique de l'hydroquinone sur laquelle deux molécules d'AM sont greffées (2H), d'une part, et à l'hydroquinone non substituée (4H), d'autre part. Cette attribution est logique vis-à-vis du spectre RMN ^1H de la *p*-benzoquinone (Figure 3.27). En effet, dans le DMSO- d_6 , le composé modèle est en équilibre rédox avec l'hydroquinone (13 % de la solution), dont le signal est alors détecté à 6,53 ppm, tout comme celui attribué à l'hydroquinone sur le spectre du mélange.

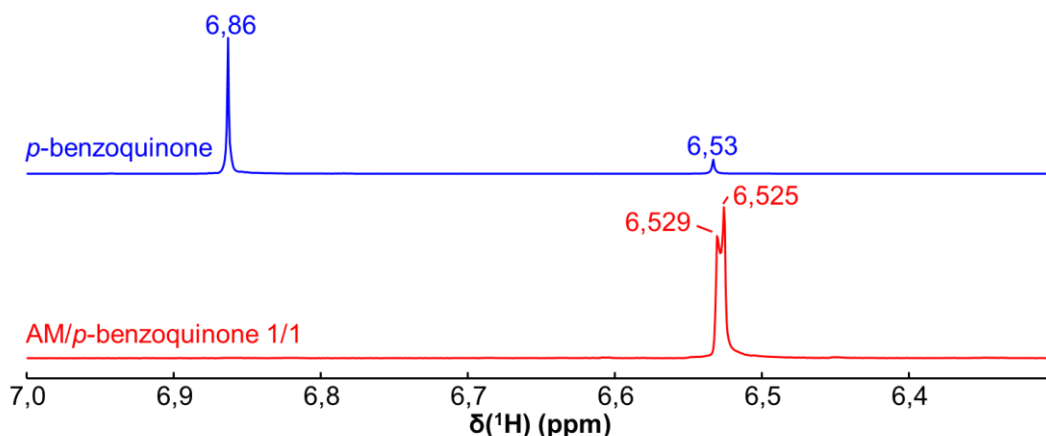


Figure 3.27. Spectres RMN ^1H de la *p*-benzoquinone et du mélange AM/*p*-benzoquinone (1/1).

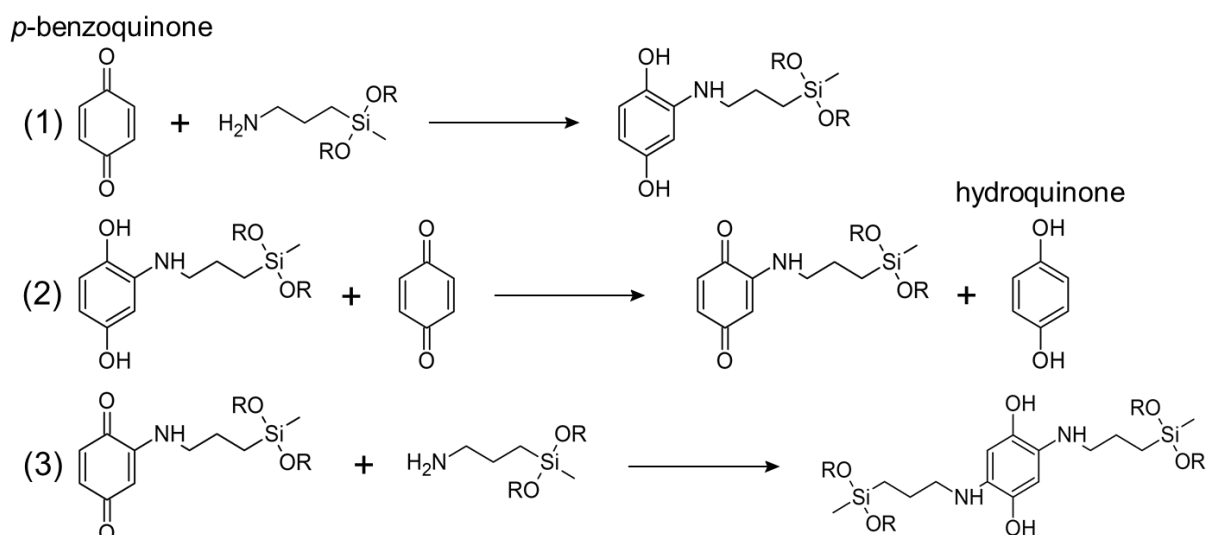


Figure 3.28. Réaction entre AM et la *p*-benzoquinone (Morrison et al. 1969; Kuttyrev 1991). (1) Première addition électrophile d'AM et isomérisation. (2) Réaction d'oxydo-réduction avec la *p*-benzoquinone restante. (3) Seconde addition électrophile d'AM et isomérisation. R correspond à un groupe éthyle, un hydrogène ou une liaison siloxane.

Par ailleurs, le mécanisme réactionnel proposé est confirmé par le spectre IRTF du mélange à t_0 (Figure 3.29), sur lequel les bandes caractéristiques de la liaison C=O des quinones dans la région $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ sont quasi absentes.

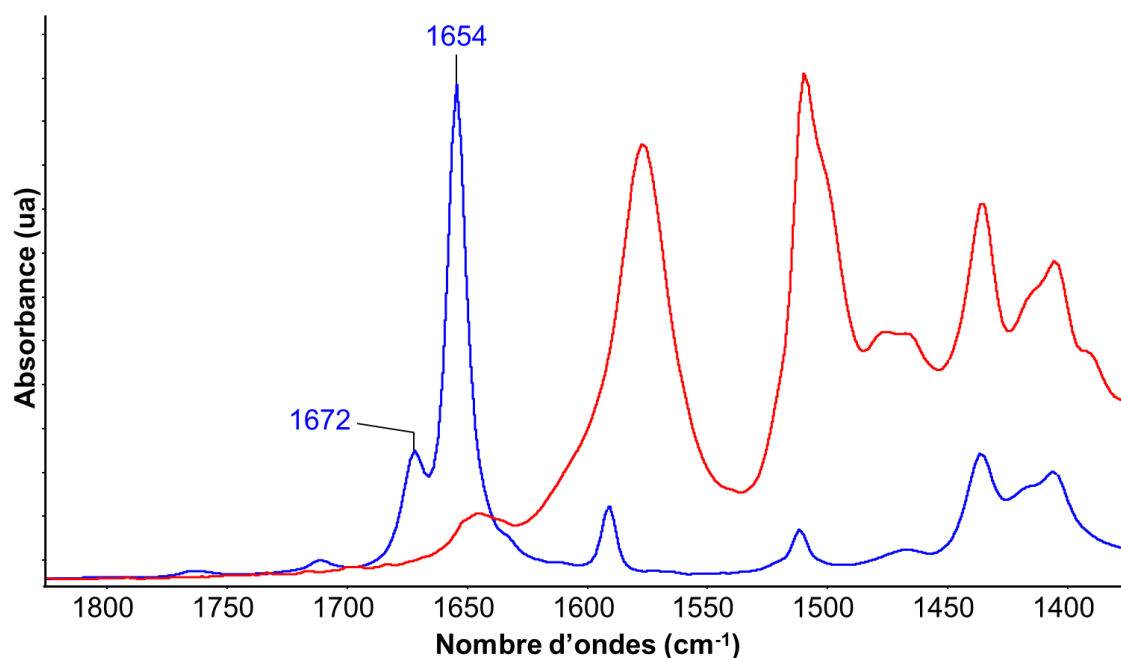


Figure 3.29. Spectres IRTF de la *p*-benzoquinone (en bleu) et du mélange AM/*p*-benzoquinone (1/1) à t_0 (en rouge). Solvant : DMSO.

La réaction identifiée montre encore une autre possibilité de réaction rapide de la fonction amine d'AM avec la lignine et ses produits de dégradation. La quantité de quinones provenant de la lignine oxydée au sein des papiers dégradés peut être importante. Toutefois, le mécanisme réactionnel ne peut avoir lieu qu'avec des liaisons CH=CH non substituées, ce qui réduit considérablement le nombre de sites réactifs disponibles au sein de la structure du biopolymère. Par exemple, comme précédemment décrit, de très nombreux groupes méthoxy sont greffés sur les aromatiques de la lignine des résineux, le principal précurseur de ce dernier étant alors l'alcool coniférylique.

2.2.7. Autres modèles de la lignine

Dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les précédents modèles, aucune réaction n'est observée par RMN ^1H lorsque le phénol, le méquinol et l'anisole sont individuellement mis en présence d'AM dans le DMSO- d_6 , y compris 7 jours après mise en solution.

Ces modèles ont été choisis pour étudier spécifiquement la réactivité des fonctions phénol et éther (groupe méthoxy lié directement à un groupe aryle), très abondantes sur la lignine. Ce constat montre donc que ces deux groupes fonctionnels ne sont *a fortiori* pas réactifs avec AM.

2.3. Bilan de l'étude des modèles

L'étude des mélanges AM/molécules modèles montre que la lignine et ses produits de dégradation sont susceptibles de réagir avec AM. A cet égard, la Figure 3.30 résume la réactivité des composés, en classant ces derniers en trois catégories. En premier lieu, AM ne réagit pas avec le phénol, le méquinol, l'anisole, le cyclohexanol et le MGPO. Ensuite, des réactions plus lentes ont été mises en évidence avec l'alcool vanillique, le D-glucose et la cyclohexanone. Enfin, des réactions immédiates et totales ont été observées avec la *p*-benzoquinone, la vanilline et l'acide vanillique qui, à l'exception de la cyclohexanone, sont les seuls modèles moléculaires à porter des groupes oxydés (carbonyles et carboxyles).

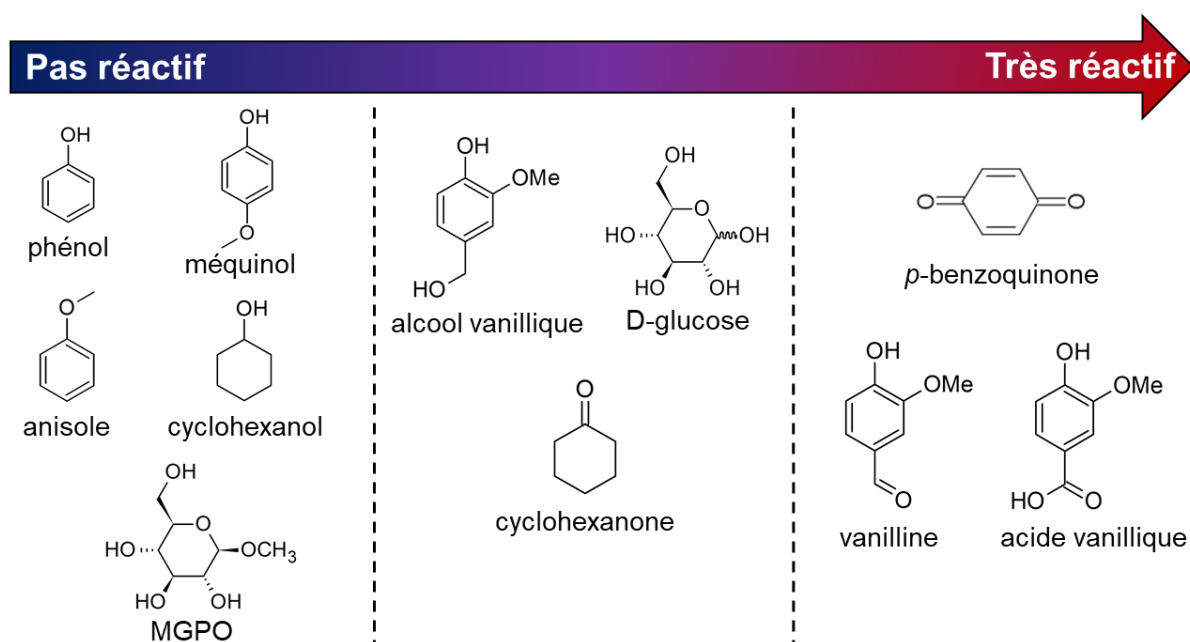


Figure 3.30. Bilan de la réactivité des composés modèles moléculaires de la cellulose et de la lignine avec AM.

En supposant que les autres AAAS, à savoir AP et DIA, ont une réactivité comparable à celle d'AM, les diverses réactions identifiées pourraient avoir lieu lors du traitement des papiers lignocellulosiques avec ces composés également. Le papier J2 est à la fois plus acide et plus fragile que le papier J3 (cf valeurs de pH et de N(FE), Tableau 3.1). Les nombreuses fonctions acides et oxydées de la lignine de J2 et de ses produits de dégradation pourraient donc rapidement réagir avec les AAAS lors du traitement du papier. Ces réactions pourraient alors être qualifiées d'indésirables, car elles ne seraient pas directement impliquées dans le renforcement du papier, voire même l'entraveraient. Par exemple, elles pourraient aussi limiter la formation de liaisons hydrogène entre la cellulose et les AAAS, ces interactions étant supposées apporter de la résistance mécanique au papier.

Cela pourrait donc expliquer pourquoi le traitement est plus efficace sur le papier lignocellulosique J3, moins dégradé et vraisemblablement moins oxydé que le papier J2. Par ailleurs, comme le papier J1 est aussi fragile que le papier J2, mais ne contient pratiquement pas de lignine, l'absence de cette dernière expliquerait l'augmentation de sa résistance au pliage par une densité plus forte de liaisons hydrogène formées.

L'étude des mélanges AM/molécule modèle, exploratoire, a permis d'identifier des réactions entre AM et certains groupes fonctionnels des biopolymères constituant le papier. Cette étude pourrait dans le futur être approfondie en utilisant les monomères AP ou DIA, dont

la réactivité similaire à celle d'AM ne peut ici qu'être supposée. De plus, il pourrait être intéressant d'étudier des mélanges plus complexes, en introduisant par exemple deux molécules modèles au lieu d'une seule en présence d'un monomère AAAS. Cela permettrait d'étudier la compétition entre les différentes réactions, notamment celles impliquant les groupes fonctionnels les plus réactifs, telles la fonction aldéhyde (vanilline) et la fonction acide carboxylique (acide vanillique).

3. Conclusion

L'étude des mélanges modèles a permis une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels pouvant intervenir entre AM et les biopolymères structuraux du papier, à savoir la cellulose (et indirectement, les hémicelluloses) et la lignine. La cellulose n'étant que peu réactive avec AM, il semble que les AAAS interagissent essentiellement avec la cellulose via des liaisons hydrogène, comme cela a été précédemment évoqué (Dupont et al. 2010; Souguir et al. 2011). En revanche, plusieurs groupes fonctionnels abondants sur la lignine apparaissent très réactifs. C'est notamment le cas des groupes oxydés, à savoir les fonctions aldéhyde, acide carboxylique et quinone, mais aussi, dans une moindre mesure, des fonctions cétone encombrées et des alcools primaires sur la structure du polyphénol.

L'identification de ces réactions est cohérente avec les observations faites pour des papiers traités, analysés par RMN du solide et par IRTF. Si les spectres obtenus ne permettent pas de bien caractériser la nature des réactions et des produits formés *in situ*, ils mettent en évidence l'existence d'interactions fortes au sein des papiers lignocellulosiques (RMN du solide), ainsi que la réactivité des groupes carbonyle et carboxyle avec le traitement AAAS (IRTF).

En particulier, la réactivité des groupes carbonyle et carboxyle de la lignine du papier et de ses produits de dégradation pourrait être un facteur déterminant justifiant les défauts d'efficacité du traitement AAAS sur les papiers lignocellulosiques les plus dégradés vis-à-vis de l'apport de résistance au pliage. A cet égard, en vue de permettre le renforcement mécanique de ces documents, la diminution de la réactivité de ces groupes oxydés pourrait constituer une voie d'optimisation possible du traitement. Ces éléments d'optimisation seront étudiés dans le prochain chapitre.

Chapitre IV

Éléments d'optimisation des traitements à base d'aminoalkylalcoxysilanes

Sommaire du chapitre

1. Moyens afférant au substrat lignocellulosique	179
1.1. <u>Pré-traitement de réduction avec le borohydrure de sodium</u>	180
1.1.1. <i>Choix du réducteur</i>	180
1.1.2. <i>Mise en évidence de la réduction des papiers</i>	182
1.1.3. <i>Caractères hydrophiles/hydrophobes des papiers réduits</i>	185
1.1.4. <i>pH du papier C3a réduit puis traité</i>	188
1.1.5. <i>Propriétés optiques des papiers réduits puis traités</i>	189
1.1.6. <i>Propriétés mécaniques des papiers réduits puis traités</i>	192
1.1.6.1. <i>Propriétés mécaniques du papier C3a</i>	192
1.1.6.2. <i>Propriétés mécaniques des papiers journaux</i>	194
1.1.7. <i>Bilan sur l'utilité du pré-traitement de réduction avec NaBH₄</i>	198
1.2. <u>Pré-traitement de désacidification avec l'hydroxyde de calcium</u>	199
1.2.1. <i>Papiers à disposition</i>	199
1.2.2. <i>Protocole de désacidification</i>	202
1.2.3. <i>pH des papiers désacidifiés et/ou traités</i>	203
1.2.4. <i>Résistance au pliage des papiers désacidifiés et/ou traités</i>	204
1.3. <u>Comparaison des deux pré-traitements réalisés</u>	206
2. Moyens afférant à l'agent de renforcement. Optimisation de la polycondensation des aminoalkylalcoxysilanes	207
2.1. <u>Choix des moyens d'accélérer la polycondensation des AAAS</u>	208
2.2. <u>Suivi cinétique de solutions d'AM en présence de catalyseurs et/ou chauffés</u>	210
2.2.1. <i>Présentation de la démarche</i>	210
2.2.2. <i>Effet des catalyseurs et du chauffage sur la polycondensation</i>	211
2.2.3. <i>Effet de la quantité d'eau sur la polycondensation</i>	217

2.3. <u>Chauffage de papiers traités</u>	219
2.3.1. <i>Progression de la polycondensation</i>	219
2.3.2. <i>Propriétés mécaniques des papiers traités et chauffés</i>	220
2.3.2.1. Résistance au pliage des papiers C4ua et C3a traités et chauffés	220
2.3.2.2. Propriétés mécaniques des papiers journaux traités et chauffés	221
2.4. <u>Bilan sur l'utilité de l'étape thermique post-traitement</u>	223
3. Conclusion	224

L'application des divers traitements à base d'AAAS au papier fournit des résultats contrastés. Immédiatement après traitement, le papier est systématiquement désacidifié et présente un pH supérieur à 7,5, quels que soient sa composition et les AAAS utilisés. Toutefois, pour les documents acides contenant de l'alun-colophane, la réserve alcaline introduite est plus vite consommée avec le temps. De plus, les papiers contenant des quantités importantes de lignine sont les plus difficiles à renforcer vis-à-vis de la résistance au pliage. Ainsi, immédiatement après traitement avec AP/DIA 5/95, la résistance au pliage des papiers lignocellulosiques présentant un nombre de double plis (N(FE)) inférieur à 20 n'augmente pas (par exemple, J2, Figure 3.3d). Par contre, les papiers ne contenant quasi pas de lignine (pâte de coton et pâte chimique blanchie) sont généralement renforcés indépendamment de leur état de dégradation (par exemple, J1).

Par ailleurs, les propriétés mécaniques des papiers traités varient avec le temps (chapitre II). Par exemple, la résistance à la traction (BL et TS) des échantillons traités avec AP/DIA 50/50 augmente généralement au fil des années. Ce constat a été mis en parallèle avec la très lente cinétique de polycondensation des AAAS dans le papier.

Ainsi, afin d'essayer de solutionner ces aléas, ce chapitre portera, dans un premier temps, sur les moyens d'optimiser les résultats du traitement. Pour cela, nous nous focaliserons sur le renforcement des papiers dégradés contenant des quantités importantes de lignine, auxquels nous appliquerons différents pré-traitements avant l'application des AAAS. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux moyens d'accélérer la polymérisation des AAAS déposés dans le papier et d'augmenter la taille des chaînes polysiloxane formées.

1. Moyens afférant au substrat lignocellulosique

Les réactions chimiques ayant lieu entre la lignine et les AAAS ont été proposées comme potentiels verrous au renforcement des documents lignocellulosiques (chapitre III). La réactivité des groupes carbonyle et carboxyle avec la fonction amine d'AM dans les conditions d'application du traitement a notamment été mise en évidence. Ainsi, les groupes oxydés des biopolymères, notamment de la lignine, et de certains produits de dégradation du papier seraient responsables de cette entrave au renforcement. Par conséquent, diminuer la présence des groupes carbonyle et/ou carboxyle du papier à traiter permettrait de contourner ces réactions avec les AAAS. Les effets d'un pré-traitement de réduction avec du borohydrure de sodium

NaBH_4 et de désacidification avec de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en amont de l'application des co-AAAS, ont donc été étudiés.

1.1. Pré-traitement de réduction avec le borohydrure de sodium

Une réduction réalisée en pré-traitement du papier vise à réduire la quantité de groupes carbonyle (aldéhydes, cétones, quinones) susceptibles de réagir avec les AAAS (cf chapitre III, §2.2.1, §2.2.2 et §2.2.6). En effet, ces réactions secondaires pourraient limiter la formation de liaisons hydrogène entre les AAAS et la cellulose, ces interactions étant supposées apporter de la résistance au papier en renforçant les liaisons inter-fibres cellulosiques (Dupont et al. 2010; Souguir et al. 2011).

1.1.1. *Choix du réducteur*

L'utilisation de NaBH_4 dans le domaine de la conservation du papier est bien référencée (Hey 1977; Burgess 1988; Lienardy and Van Damme 1988; Ćurović and Zelinger 1993). Cet agent réducteur a été et est toujours largement exploité pour stabiliser et blanchir les documents graphiques, en réduisant les groupes carbonyle (aldéhyde et cétone) en leurs alcools correspondants (classes primaire et secondaire, respectivement) (Brown et al. 1960; Walker 1976). La réaction consiste en l'addition nucléophile d'un hydruure porté par NaBH_4 sur le carbone du groupe carbonyle, menant à un ion alcoolate (Figure 4.1). La protonation subséquente avec un acide faible (par exemple, l'eau) permet d'aboutir à un alcool.

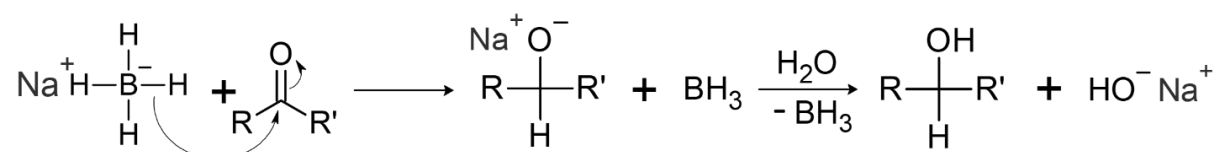
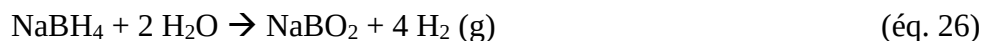


Figure 4.1. Réduction d'un carbonyle (aldéhyde ou cétone) par le borohydrure de sodium.

Ainsi, une partie des structures carbonylées de la cellulose, mais aussi des hémicelluloses et de la lignine du papier peuvent être réduites avec NaBH_4 . Ces réactions les transforment en alcools, espèces peu réactives (alcools primaires), voire pas réactives (alcools secondaires) avec AM (cf chapitre III, §2.2.4 et 2.2.5). Cette faible réactivité peut aussi être supposée pour AP et DIA. Le pré-traitement du papier avec le borohydrure de sodium apparaît donc pertinent pour inhiber certaines des réactions indésirables avec les AAAS.

Les solutions aqueuses de NaBH_4 sont très alcalines. En effet, ce composé est source d'ions hydruure, dont le pK_a se situe autour de 35 (couple H_2/H^-) (Bruice 2009). Ainsi, pour des concentrations de NaBH_4 comprises entre 0,1 %_m et 1 %_m (masse/volume), concentrations appliquées en conservation-restauration pour stabiliser et blanchir le papier (Hey 1977; Burgess 1988), le pH est généralement compris entre 9 et 10 (Tang 1986; Burgess 1988). C'est pourquoi le traitement de réduction est toujours suivi d'un lavage à l'eau abondant permettant d'extraire les sels de bore alcalins restant dans le papier. Cela permet également d'extraire les traces de soude (NaOH) et de transformer les alcoolates résultant de la réduction en leurs alcools correspondants (Figure 4.1). Par ailleurs, Tang (1986) a montré que le lavage avec une solution aqueuse légèrement alcaline ou neutre après le traitement avec NaBH_4 augmente la permanence du papier (c'est-à-dire, sa stabilité sur de longues périodes).

Une concentration supérieure à 1 %_m peut causer la dégradation des matériaux cellulosiques fragiles (Müller et al. 2019). Cela est entre autres dû à la formation de dihydrogène résultant de la décomposition de NaBH_4 , que ce soit dans l'eau (éq. 26) ou dans un alcool comme l'éthanol (éq. 27). Le dégagement gazeux, qui peut endommager le papier en formant des cloques dans le matelas fibreux (Đurovič and Zelinger 1993), est plus rapide et important en solution aqueuse qu'en solution alcoolique (Burgess 1988; Henniges and Potthast 2009). Ainsi, l'éthanol est recommandé comme solvant.



Afin d'éviter ces réactions de décomposition, des recherches ont porté sur des complexes alternatifs de borane (BH_3), solubles à la fois dans les solvants aqueux et organiques (Bicchieri and Brusa 1997; Bicchieri et al. 1999, 2000). Parmi ces derniers, le complexe borane-*tert*-butylamine (TBAB) a des qualités en tant qu'agent blanchissant, tout en minimisant le dégagement de H_2 . Toutefois, le pouvoir de réduction du TBAB vis-à-vis des groupes carbonyle a été remis en question, car il n'induit pas une diminution significative de la teneur en carbonyle du papier, contrairement à NaBH_4 (Henniges and Potthast 2009). Le blanchiment significatif observé par Bicchieri et al. est probablement dû au fait que, contrairement à NaBH_4 , le TBAB réduit également les fonctions alcène (Walker 1976).

Par ailleurs, la réduction des groupes carbonyle par le TBAB ne conduit pas à la formation d'un alcool, mais d'un borinate (Figure 4.2), qui n'est ensuite éliminé qu'avec du peroxyde

d'hydrogène (Bruice 2009). Sans ce dernier traitement, le bore reste donc lié de façon covalente au papier. Cet élément important, nullement rapporté dans la littérature de conservation-restauration, modifie la composition du papier, et n'est donc *a priori* pas désirable. Par conséquent, dans le cadre cette étude, l'agent réducteur NaBH_4 lui a été préféré.

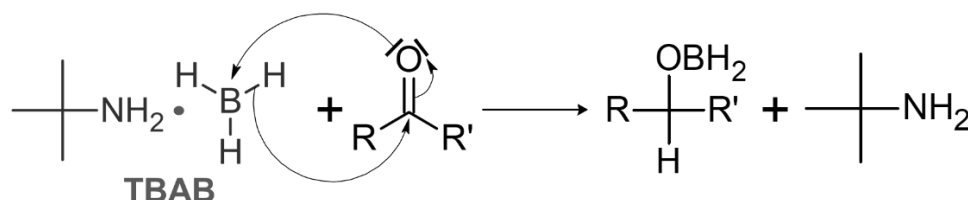


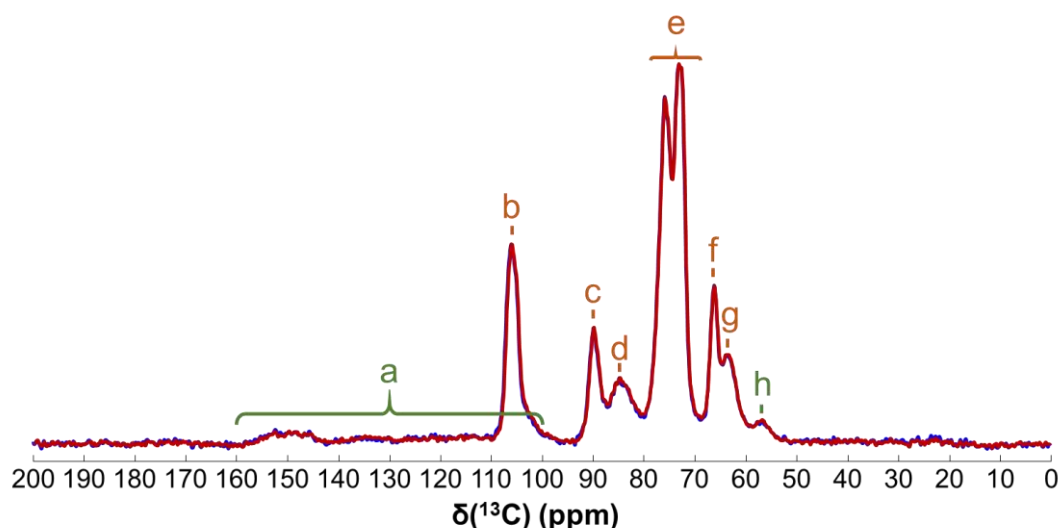
Figure 4.2. Réduction d'un carbonyle (aldéhyde ou cétone) par le TBAB.

Le papier pré-vieilli C3a, ainsi que les papiers journaux J1, J2 et J3 (cf Tableau M.1 pour composition des papiers), disponibles en plus faible quantité, ont fait l'objet de pré-traitements de réduction par le borohydrure de sodium. Les échantillons ont été immergés dans des solutions éthanoliques de NaBH_4 à 0,23 %_m, puis lavés abondamment à l'eau distillée pour retirer l'excès d'alcalinité (cf Matériels et méthodes, §3.1). Ils ont ensuite été traités par pulvérisation avec diverses formulations de co-AAAS. Tous les échantillons présentent des uptakes similaires (entre 6 % et 9 %).

Par la suite, les papiers réduits avec NaBH_4 (-r) sont appelés C3a-r, J1-r, J2-r et J3-r afin de les distinguer de leurs équivalents non réduits (-nr) C3a-nr, J1-nr, J2-nr et J3-nr.

1.1.2. Mise en évidence de la réduction des papiers

Nous avons tout d'abord tenté de mettre en évidence les éventuelles transformations chimiques subies lors du traitement de réduction par spectroscopie RMN ^{13}C CP-MAS. Toutefois, les spectres enregistrés sur les papiers C3a-nr et C3a-r se superposent parfaitement (Figure 4.3) et ne permettent pas de mettre en évidence de réaction. Ce résultat n'est pas étonnant puisque la technique CP-MAS ne permet pas une détection sensible des groupes carbonyle dans la région [185 – 220] ppm (cf chapitre III, §1.2.3). De plus, les fonctions alcool formées lors de la réduction des groupes carbonyle ne peuvent pas être mises en évidence car leurs signaux sont alors confondus avec ceux des autres fonctions alcool (signaux b, c, d, e, f et g) de la cellulose. Il n'est donc pas possible d'évaluer la réactivité des fonctions aldéhyde et cétone avec cette technique.



Signal	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	Attribution	
a	100 – 160	Lignine	Alcènes et aromatiques
b	106	Cellulose	C1
c	90	Cellulose	C4 (zones cristallines)
d	85	Cellulose	C4 (zones amorphes)
e	70 – 80	Cellulose	C2, C3, C5
f	66	Cellulose	C6 (zones cristallines)
g	64	Cellulose	C6 (zones amorphes)
h	57	Lignine	Groupes méthoxy sur aromatiques

Figure 4.3. Haut : spectres RMN ^{13}C CP-MAS des papiers C3a-nr (bleu) et C3a-r (rouge). Bas : attribution des déplacements chimiques (cf chapitre III, §1.2.3).

Les spectres IRTF des papiers C3a-nr et C3a-r sont également très semblables (Figure 4.4) et ne permettent pas de mettre en évidence les réactions ayant lieu dans le papier lors de son pré-traitement de réduction. Ainsi, la bande associée à la liaison $\text{C}=\text{O}$ ($\approx 1725\text{ cm}^{-1}$) est toujours présente sur le spectre de C3a-r. Cela s'explique en partie du fait que cette bande recouvre celles d'autres fonctions présentes dans le papier (acide carboxylique, ester) non réactives avec NaBH_4 .

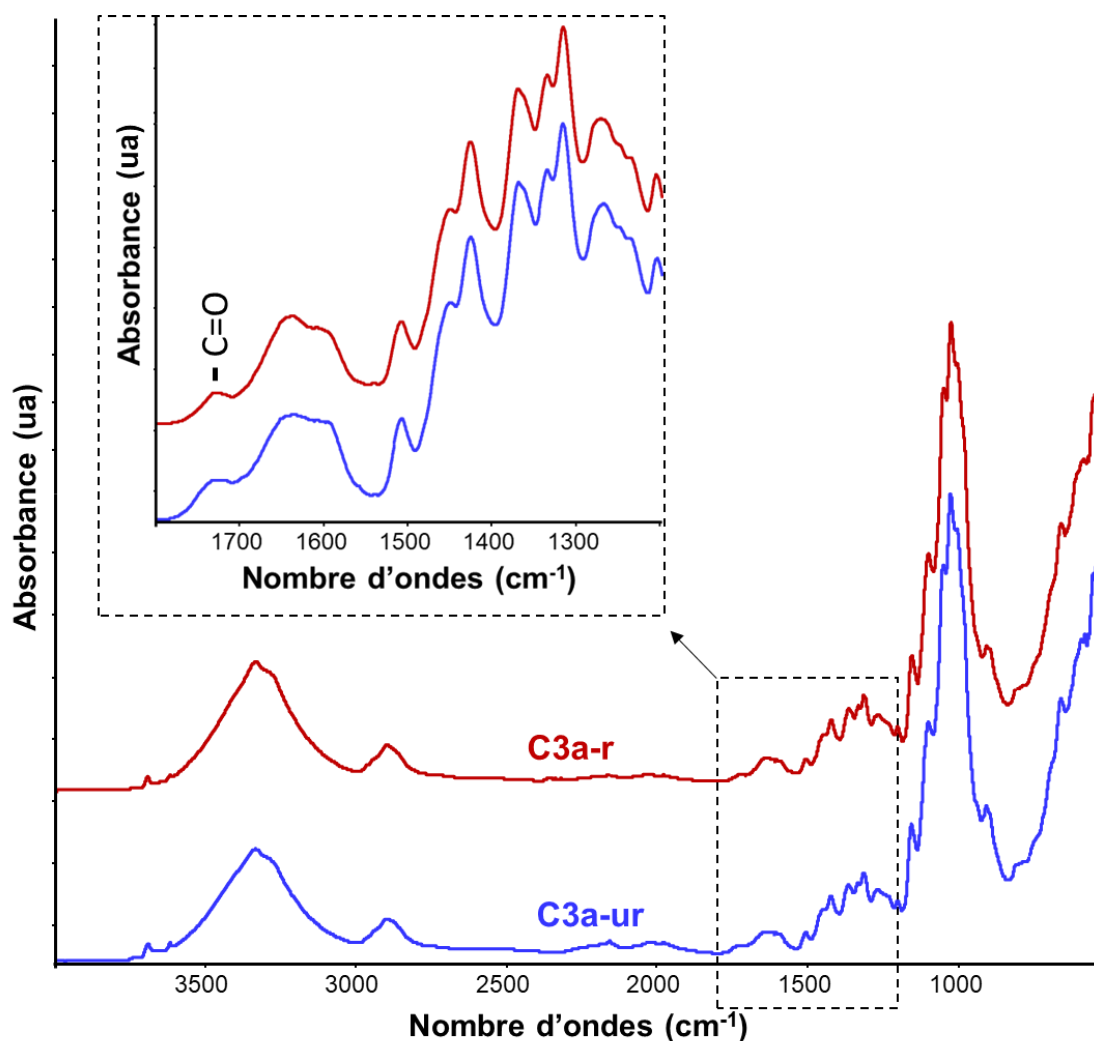


Figure 4.4. Spectres IRTF (mode ATR) des papiers C3a-nr et C3a-r, avec focalisation sur la région 1200 – 1800 cm^{-1} . C=O ($\approx 1725 \text{ cm}^{-1}$) : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles.

Afin d'évaluer l'efficacité du traitement de réduction avec NaBH_4 , l'indice de cuivre ($\text{N}(\text{Cu})$), qui fournit une indication de la quantité de carbonyles dans le papier, a été mesuré sur les papiers C3a et J1, réduits et non réduits (Tableau 4.1). La mesure a également été réalisée sur le papier S2ua non réduit, afin d'obtenir la valeur $\text{N}(\text{Cu})$ de référence d'un échantillon très peu dégradé et oxydé ne contenant *a priori* qu'une très faible quantité de carbonyles.

Les mesures d'indice de cuivre présentent des inconvénients importants : les mécanismes réactionnels des carbonyles avec les sels de cuivre (II) sont encore mal caractérisés, et les mesures ne sont donc pas quantitatives (Röhrling et al. 2002a, b). De plus, la norme TAPPI T 430 cm-99 stipule de ne pas appliquer la procédure sur des papiers contenant de la pâte mécanique ou de la pâte chimique écrue. Or, les papiers C3, J2 et J3 contiennent de la pâte mécanique (cf compositions des papiers dans Matériels et Méthodes, Tableau M.1). Par

conséquent, les valeurs fournies ne peuvent être considérées qu'à titre indicatif. De plus, l'indice de cuivre du papier C3a (40 % pâte mécanique) ne peut par exemple pas être pertinemment comparé à celui de J1 (100 % pâte chimique blanchie) pour estimer l'état d'oxydation relatif des deux papiers.

Tableau 4.1. Indice de cuivre N(Cu) et teneur en eau à l'équilibre (EMC) des papiers C3a, J1 et S2ua, avant et après réduction avec NaBH₄.

Papier	C3a-nr	C3a-r	J1-nr	J1-r	S2ua-nr
N(Cu) (g Cu ₂ O)	0,9 ± 0,2	0,32 ± 0,02	0,93 ± 0,01	0,54 ± 0,06	0,06 ± 0,01
EMC (% _m)	5,0 ± 0,2	5,90 ± 0,07	5,1 ± 0,2	5,51 ± 0,06	5,42 ± 0,08

Après le pré-traitement de réduction, les valeurs de N(Cu) des papiers C3a et J1 ont significativement diminué, prouvant l'efficacité de la procédure choisie (Tableau 4.1). L'utilisation de NaBH₄ permet donc de réduire une grande partie des carbonyles dans le papier, mais pas tous, ce qui est cohérent avec les données de la littérature (Henniges and Potthast 2009). En outre, les teneurs en eau à l'équilibre (EMC, « Equilibrium Moisture Content ») de C3a et de J1 augmentent après la réduction (Tableau 4.1), ce qui est en accord avec l'augmentation de la quantité de groupes hydroxyle hydrophiles résultant de la réduction, aboutissant logiquement à une hausse de l'affinité du substrat avec les molécules d'eau (liaisons hydrogène).

Bien qu'elles ne soient malheureusement pas quantitatives, les mesures d'indices de cuivre permettent donc de suivre la réduction des carbonyles par le NaBH₄, ce que les techniques spectroscopiques RMN et IRTF ne permettent pas.

1.1.3. Caractères hydrophiles/hydrophobes des papiers réduits

Alors qu'ils sont hydrophobes (angles de contact de l'eau supérieurs à 109° à la surface des papiers J1, J2 et J3, cf Tableau 3.1), tous les papiers deviennent systématiquement très hydrophiles après leur réduction, et cela même avant l'étape de lavage à l'eau. Ainsi, les papiers réduits absorbent immédiatement toute goutte d'eau déposée à leur surface, ce qui rend les mesures d'angles de contact impossibles (Figure 4.5). Pour autant qu'on le sache, ce phénomène n'est pas décrit dans la littérature.

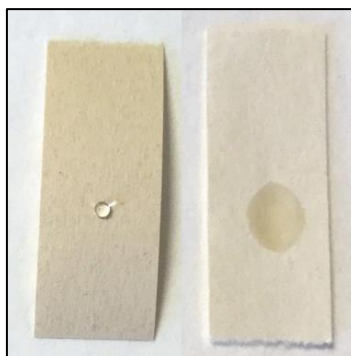


Figure 4.5. Goutte d'eau distillée déposée sur une bandelette de papier C3a, avant (gauche) et après (droite) le pré-traitement avec NaBH_4 . La photographie a été prise dans les minutes qui suivent le dépôt de la goutte.

Il semble improbable que la réduction des carbonyles en hydroxyles puisse expliquer à elle seule une telle hausse du caractère hydrophile des papiers traités. En outre, le taux de cendres du papier C3a est le même qu'il ait été pré-traité ou pas ($13,4 \%_m \pm 0,1 \%_m$), ce qui montre qu'aucun sel de sodium inorganique hydrophile n'est présent dans le papier réduit.

Les papiers pré-traités contiennent tous le collage alun-colophane responsable de leur caractère hydrophobe. Nous avons vérifié que l'agent de collage n'est pas extrait lors du pré-traitement avec un test microchimique permettant l'identification de la colophane (cf Matériels et méthodes, §4.3). Le test montre que de la colophane est toujours présente dans le papier réduit C3a-r (Figure 4.6). La hausse importante du caractère hydrophile des papiers réduits ne semble donc pas être due au retrait complet du collage alun-colophane.

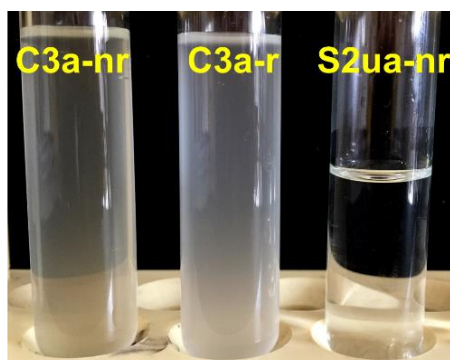


Figure 4.6. Tests microchimiques pour l'identification de la colophane, réalisés sur les papiers C3a-nr, C3a-r et S2ua-nr (échantillon témoin, non collé). Une solution trouble correspond à un test positif.

Afin de déterminer si ce comportement est en rapport avec la nature du collage, des bandelettes d'un papier aquarelle Canson Arches (linters de coton) encollé à la gélatine a subi le même pré-traitement de réduction avec NaBH_4 . Ce papier, initialement hydrophobe (angle de contact de l'eau de $116^\circ \pm 4^\circ$), est également devenu très hydrophile après réduction. Ainsi, la modification de la mouillabilité du papier lors de sa réduction ne semble pas dépendre de la nature du collage.

Une autre série de tests non quantitatifs a été effectuée pour comprendre l'origine de cette hausse d'hydrophilie (Tableau 4.2). Le papier C3a et un échantillon brut de colophane ont été placés dans de l'eau distillée ou de l'éthanol absolu, en présence ou non de NaBH_4 , puis laissés pendant la nuit, sans agitation, dans les conditions ambiantes de température et d'humidité, comme pour les traitements de réduction précédemment effectués.

Tableau 4.2. Tests d'évaluation du caractère hydrophobe du papier C3a et de solubilité de la colophane, en fonction du solvant (eau ou éthanol) et de la présence de NaBH_4 .

Echantillon	Solution	Observations
Papier C3a	Eau distillée	Papier hydrophobe
	Éthanol absolu	Papier hydrophobe
	NaBH_4 (0,23 % _m dans eau distillée)	Papier hydrophile, dégagement gazeux
	NaBH_4 (0,23 % _m dans éthanol absolu)	Papier hydrophile, dégagement gazeux
Colophane*	Eau distillée	Insoluble
	Éthanol absolu	Soluble
	NaBH_4 (0,23 % _m dans eau distillée)	Soluble, fort dégagement gazeux

* : Echantillon brut solide disponible au CRCC, étiqueté « CRCDG 5, 1989 ».

Le papier C3a ne devient hydrophile qu'en présence du composé réducteur, et le solvant seul ne modifie pas la mouillabilité du papier. Par ailleurs, la colophane est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éthanol absolu. Pourtant, la colophane n'est pas extraite du papier C3a lorsque ce dernier est immergé dans l'éthanol, les interactions entre l'alun-colophane (sel d'aluminium) et la cellulose dans le papier étant fortes et difficiles à casser (cf chapitre I, §1.3.2.2.2). Ainsi, la hausse d'hydrophilie du papier est avant tout due au traitement NaBH_4 , indépendamment du solvant utilisé.

Un dégagement gazeux est observé dans tous les cas où NaBH_4 est présent dans la solution, ce qui est caractéristique de la formation de H_2 résultant de sa décomposition dans le solvant (éq. 26 et 27). Ce dégagement est encore plus important lorsque la colophane seule est immergée dans la solution, cela étant dû au fait qu'elle est essentiellement constituée de

terpénoïdes acides (cf chapitre I, §1.3.2.2.2). En effet, la décomposition de NaBH_4 est accélérée en milieu acide (Netskina et al. 2018).

Alternativement, l'importante hausse du caractère hydrophile des papiers réduits pourrait donc plutôt être attribuée à un relâchement important du réseau fibreux dans le papier, le traitement de réduction ayant alors causé leur gonflement et entraîné une diminution de l'efficacité du collage. Les régions amorphes de la cellulose, responsables du caractère hydrophile du biopolymère, seraient ainsi davantage accessibles aux molécules d'eau. Cela paraît cohérent avec la hausse de l'EMC induit par le traitement de réduction des papiers (Tableau 4.1), une telle hypothèse supposant alors que cette hausse ne serait pas uniquement attribuée à la réduction des groupes carbonyle en groupes hydroxyle interagissant davantage avec l'eau.

Pour conclure, les raisons de ce comportement restent mal identifiées, et une étude plus approfondie serait nécessaire.

1.1.4. pH du papier C3a réduit puis traité

Comme prévu, le pré-traitement par NaBH_4 entraîne une hausse importante du pH du papier C3a au-dessus de 7,5 (Tableau 4.3). Ce résultat ne peut pas être attribué au dépôt d'une réserve alcaline inorganique, étant donné que le taux de cendres des papiers C3a-nr et C3a-r est le même ($13,4 \text{ \%}_m \pm 0,1 \text{ \%}_m$). Tang (1986) a également mesuré un $\text{pH} > 7,5$ après avoir appliqué une procédure de traitement au NaBH_4 similaire sur un papier journal initialement acide ($\text{pH} = 5,2$).

Tableau 4.3. pH des papiers C3a-nr et C3a-r, non traités et traités avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %).

	Sans traitement	AP/AM	AP/DIA
C3a-nr	$5,43 \pm 0,01$	$8,3 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,2$
C3a-r	$7,76 \pm 0,03$	$9,61 \pm 0,03$	$9,22 \pm 0,04$

Les valeurs de pH des papiers après les traitements avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 sont cohérentes avec les valeurs de pK_a des trois AAAS. Le pK_a d'AM ($\text{pK}_a = 10,4$) étant plus élevé que ceux de DIA ($\text{pK}_{a1} = 10,0$; $\text{pK}_{a2} = 7,0$), le traitement AP/AM aboutit à des pH légèrement plus élevés que le traitement AP/DIA, que le papier ait été préalablement réduit ou non. Ainsi, comme le traitement de réduction permet de neutraliser ou d'extraire les acides dans

le papier, les amines des AAAS déposés ensuite constituent une réserve alcaline plus importante, et donc plus durable. Cela va dans le sens de l'évolution temporelle du pH des échantillons de livres L9 et L11 (cf chapitre II), qui sont les seuls parmi tous les papiers de livres à avoir un pH initial alcalin. En effet, contrairement à tous les autres livres, le pH de L9 et L11 traités avec DIA n'a quasi pas diminué après neuf années de stockage (chapitre II, §3.1.2).

Le pH du papier C3a-r traité avec AP/AM 50/50 est particulièrement élevé (pH = 9,61). Selon certains auteurs, une telle alcalinité favoriserait les réactions de β -alkoxy-élimination menant à une dépolymérisation de la cellulose (cf chapitre I, §2.3). Toutefois, cette hypothèse a été remise en question par plusieurs études montrant que de telles réactions de dégradation ne sont pas significatives (Ahn et al. 2012, 2013). Elles sont *a priori* encore plus négligeables lorsque les papiers ont subi un traitement de réduction, la β -alkoxy-élimination nécessitant la présence de carbonyles en milieu de chaîne de la cellulose pour avoir lieu (Nevell 1985b).

Ainsi, le pré-traitement des papiers par NaBH_4 pourrait jouer non seulement le rôle de réducteur, mais aussi de désacidifiant, permettant ensuite le dépôt durable d'une réserve alcaline constituée par les amines des AAAS. Cette hypothèse devra être validée en procédant à des mesures de pH sur ces mêmes échantillons réduits et traités après plusieurs années de stockage, en suivant par exemple la même méthodologie qu'au chapitre II.

1.1.5. Propriétés optiques des papiers réduits puis traités

Après le pré-traitement de réduction, tous les papiers sont blanchis à des degrés différents, comme le montrent les photographies des papiers J1, J2, J3 et C3a (Figures 4.7 et 4.8). Les variations des valeurs de L^* , a^* , b^* et d'opacité du papier C3a, avant et après réduction (Figure 4.9), sont cohérentes avec le blanchiment observé. En effet, L^* augmente ($\Delta L^* = + 5,2$), alors que a^* ($\Delta a^* = - 1,6$) et b^* ($\Delta b^* = - 5,8$) diminuent, ce qui indique qu'après la réduction, le papier a une plus grande clarté, tout en étant à la fois moins rouge et moins jaune (Sève 1997). Le pré-traitement de réduction induit aussi une diminution notable de l'opacité ($\Delta \text{opacité} = - 3,5$ points).

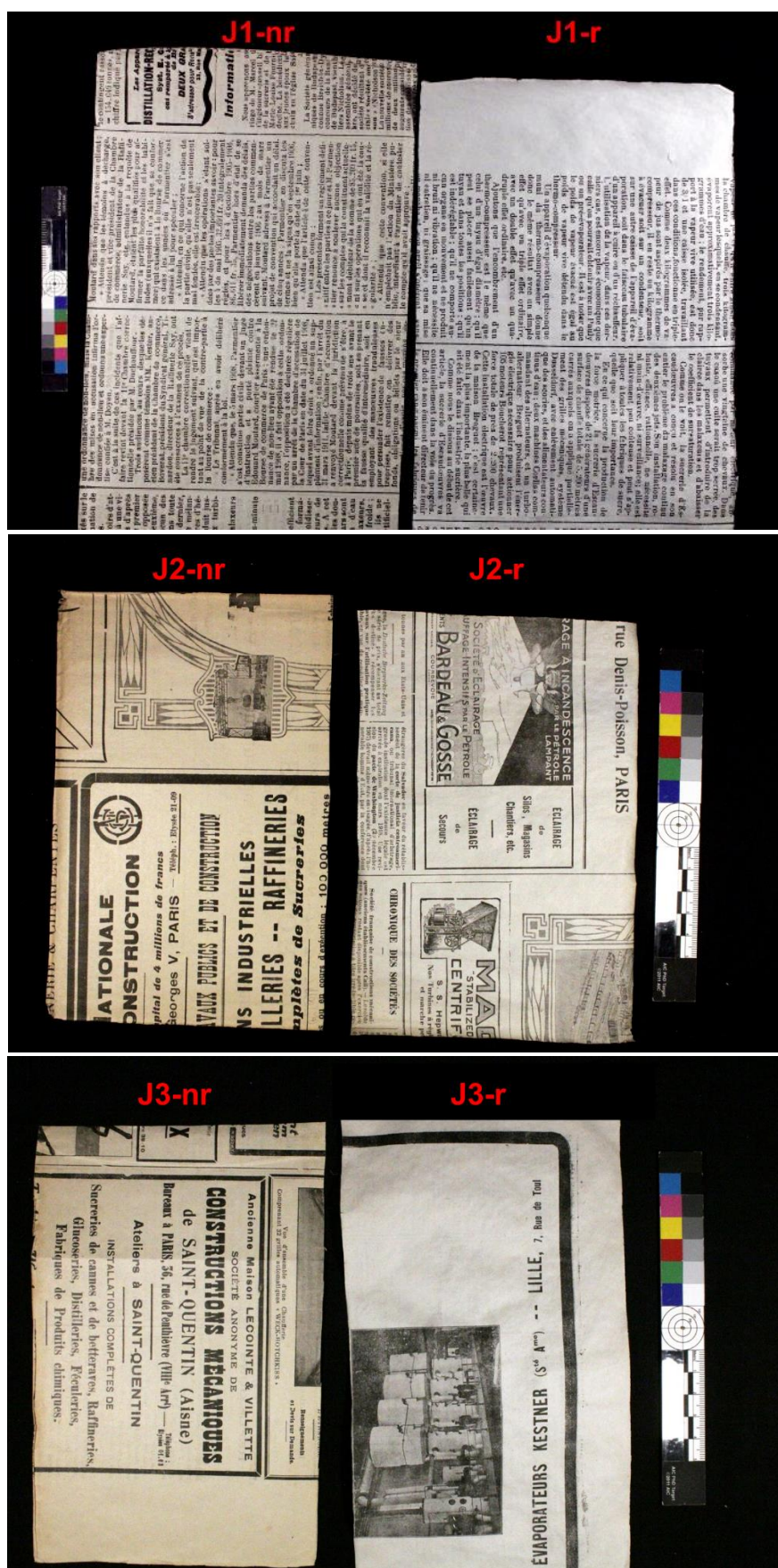


Figure 4.7. Photographies de bandes des journaux J1, J2 et J3 non pré-réduits (-nr, gauche) et pré-réduits avec la solution de NaBH_4 (-r, droite).

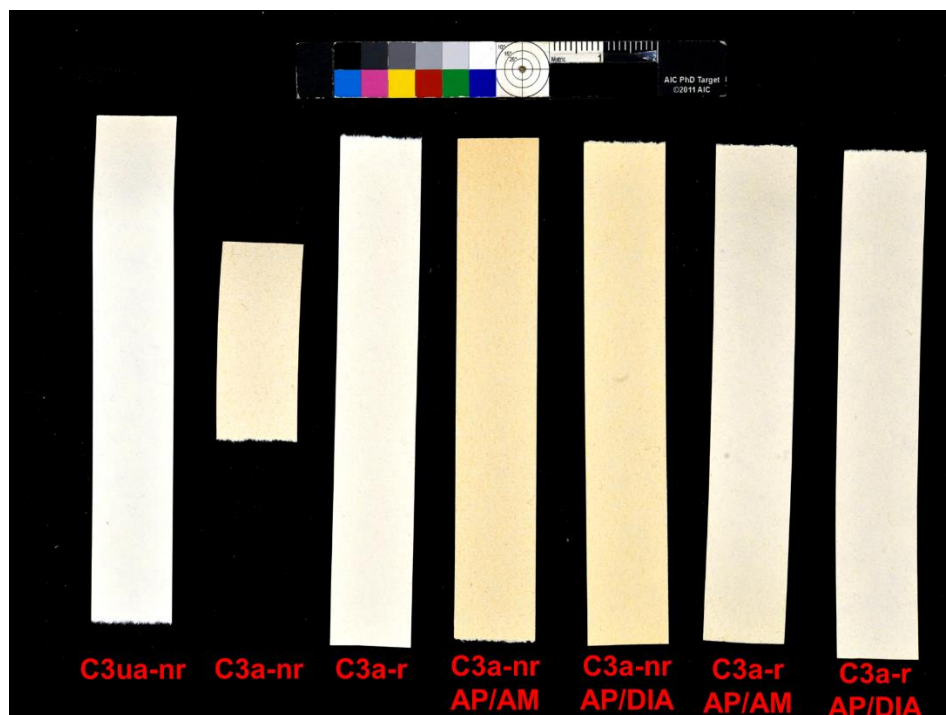


Figure 4.8. Photographie de bandelettes des papiers C3ua et C3a, réduits (-r) ou non réduits (-nr) avec la solution de NaBH_4 , puis traités ou non avec AP/AM ou AP/DIA (proportion 50/50).

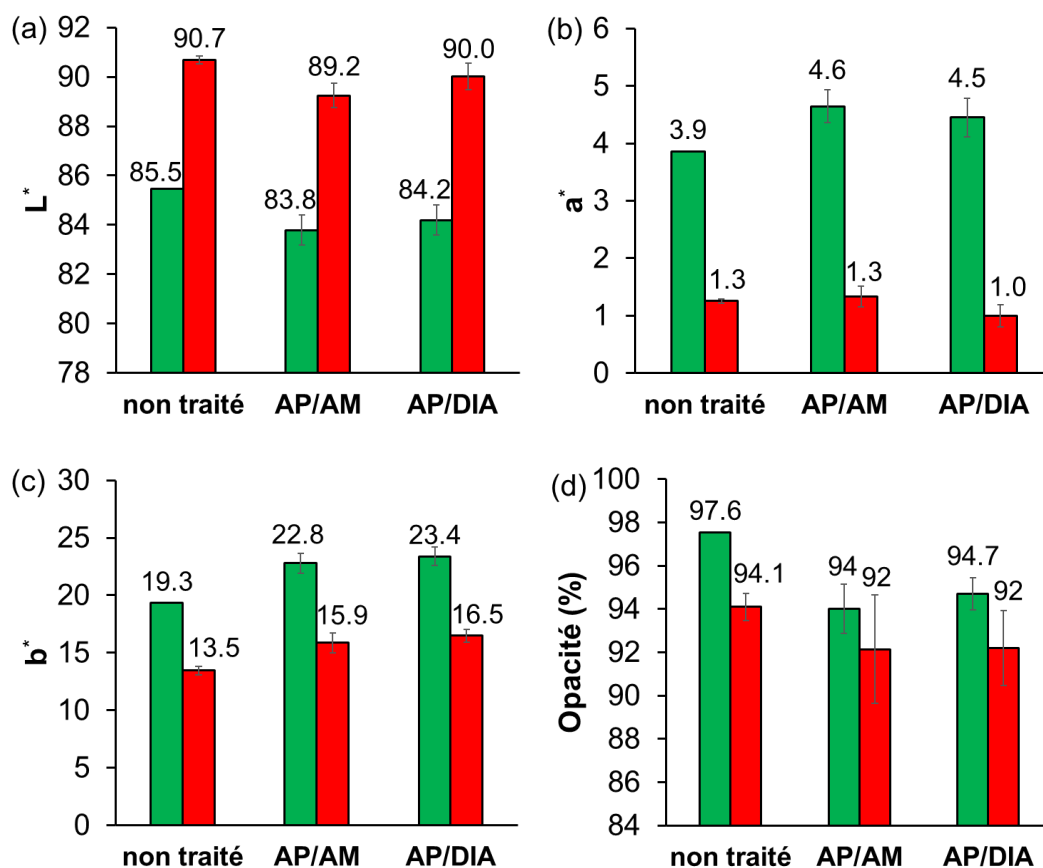


Figure 4.9. (a) L^* , (b) a^* , (c) b^* et (d) opacité du papier C3a non traité et traité avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %). Barres vertes : C3a-nr. Barres rouges : C3a-r.

Le jaunissement du papier est principalement dû à l'oxydation de la cellulose, des hémicelluloses et la lignine, et à la formation de chromophores. La formation de fonctions aldéhyde et cétone au sein de la cellulose et des hémicelluloses est la principale cause des changements de couleurs (Mosca Conte et al. 2012; Ahn et al. 2019). Dans la lignine, les principaux chromophores sont les carbonyles et quinones conjugués (Đurovič and Zelinger 1993; Paulsson and Parkås 2012). Ainsi, outre la solubilisation des composés colorés, le blanchiment du papier C3a est dû à la réduction des principaux groupes fonctionnels responsables du jaunissement dans le papier.

En général, les traitements à base d'AAAS induisent un jaunissement du papier, alors que son opacité ne diminue pas systématiquement (cf chapitre II, §3.2). L'application des traitements AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 sur le papier non réduit C3a-nr entraîne des changements optiques : b^* augmente d'au moins 2,5 points (Figure 4.9c), et l'opacité diminue d'au moins 2 points (Figure 4.9d). Les variations de L^* et a^* sont moins significatives ($\pm 1,7$ points, au plus) (Figure 4.9a et b). Lorsque le papier est pré-réduit, les valeurs de b^* restent strictement inférieures à celles du papier C3a-nr, que ce soit avec ou sans le traitement co-AAAS (valeurs comprises entre 19,3 et 24,4). Les valeurs L^* et a^* , quant à elles, sont bien plus impactées par le pré-traitement avec NaBH_4 que par le traitement avec les AAAS.

Ainsi, le traitement de réduction permet de contrecarrer très efficacement le jaunissement induit par les co-AAAS, en apportant même une plus grande blancheur au papier traité. Toutefois, l'utilisation consécutive de NaBH_4 et des co-AAAS (AP/AM et AP/DIA) aboutit aussi à des baisses d'opacité. A notre connaissance, cet inconvénient n'est pas rapporté dans la littérature.

1.1.6. Propriétés mécaniques des papiers réduits puis traités

1.1.6.1. Propriétés mécaniques du papier C3a

Les résistances au pliage et à la traction des papiers C3a-nr et C3a-r sont montrées sur la Figure 4.10. Sans application des co-AAAS, le pré-traitement avec NaBH_4 ne modifie pas significativement la résistance au pliage, la valeur moyenne de $N(\text{FE})$ passant de 12 à 16 (Figure 4.10a). Par contre, la déformation à la rupture (EB) est améliorée de + 42 %, ce qui correspond à une plus grande déformation plastique du papier (Figure 4.10b). Le module de Young Y et la contrainte maximale TS, quant à eux, diminuent (Figures 4.10c et d), mettant en évidence une

plus grande élasticité du matériau ($\Delta Y = -28\%$), mais aussi une diminution de la résistance à la traction ($\Delta TS = -43\%$). Ces variations sont sans doute liées à l'augmentation de la teneur en eau à l'équilibre (EMC) du papier C3a à la suite du pré-traitement de réduction (Tableau 4.1), l'eau lubrifiant les fibres cellulosiques, tout en diminuant la force des liaisons inter-fibres (cf chapitre I, §3.2.2).

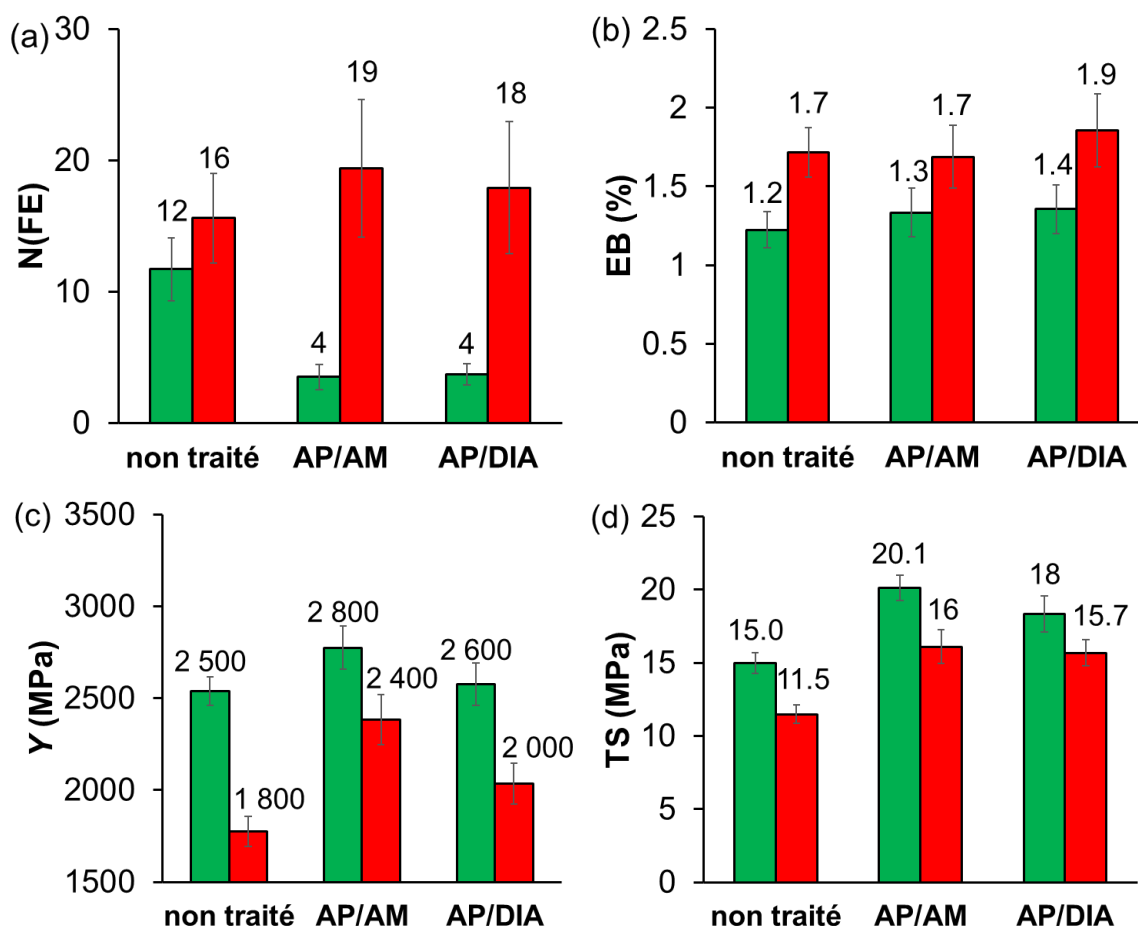


Figure 4.10. (a) Nombre de double plis (N(FE)), (b) déformation à la rupture (EB), (c) module de Young (Y) et (d) résistance à la traction (TS) du papier C3a non traité et traité avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %). Barres vertes : C3a-nr. Barres rouges : C3a-r.

Les valeurs de N(FE) les plus élevées sont obtenues pour le papier C3a-r traité avec AP/AM 50/50 (N(FE) = 19) et AP/DIA 50/50 (N(FE) = 18) (Figure 4.10a). Ces valeurs sont très supérieures à celles mesurées sur le papier traité AAAS sans pré-traitement de réduction (N(FE) = 4), mais elles sont similaires à celles du papier C3a-r non traité AAAS (N(FE) = 16). Ainsi, l'application des co-AAAS n'a pas d'impact significatif sur la résistance au pliage du papier pré-réduit. Il en va de même pour la déformation à la rupture, dont l'augmentation semble être

d'avantage due au pré-traitement de réduction avec NaBH_4 qu'à l'application des co-AAAS (Figure 4.10b).

Comme cela a été précédemment constaté, l'application des traitements AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 induit généralement une hausse de la résistance à la traction (TS) et du module de Young (Y) des papiers (cf chapitre II, §3.4.1.3 et 3.4.2). Le constat est le même lorsque le papier est pré-réduit (Figures 4.10c et 4.10d). L'application du traitement AAAS compense donc une partie de la baisse des valeurs de TS et de Y induite par le pré-traitement de réduction.

Au final, la résistance au pliage ($N(\text{FE})$), la déformation à la rupture (EB) et la résistance à la traction (TS) du papier C3a réduit puis traité avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 sont toutes plus élevées que celles du papier C3a non réduit et non traité. La nature de l'AAAS difonctionnel utilisé (AM ou DIA) n'a pas d'impact significatif sur le renforcement mécanique.

1.1.6.2. Propriétés mécaniques des papiers journaux

L'application de la proportion 50/50 d'AP/AM et AP/DIA sur le papier C3a aboutit à des variations similaires des propriétés mécaniques. Il apparaît donc intéressant d'étudier l'impact, non plus de la nature du monomère difonctionnel utilisé (AM ou DIA), mais de sa proportion dans le mélange.

Par conséquent, la résistance au pliage et à la traction des papiers journaux J1 (très dégradé, très faible proportion de lignine), J2 (très dégradé, forte proportion de lignine) et J3 (moins dégradé, forte proportion de lignine), réduits ou non avec NaBH_4 puis traités avec les mélanges AP/DIA 50/50 et AP/DIA 5/95, ont été évaluées. En raison de la faible quantité d'échantillons disponibles pour cette étude, certaines données n'ont pas pu être obtenues pour les papiers J1-r, J2-r et J3-r non traités avec des co-AAAS, et seules les mesures de résistance au pliage ont été réalisées sur le papier J2.

Comme pour le papier C3a, la résistance au double pli des trois papiers journaux augmente lorsqu'ils sont successivement traités avec les solutions de NaBH_4 et d'AP/DIA 50/50 (Figure 4.11). Bien que la résistance au pliage de J2 reste faible ($N(\text{FE}) = 9$), l'amélioration obtenue est remarquable. En effet, ce papier combine les principaux facteurs identifiés jusqu'à présent entravant le renforcement vis-à-vis du pliage, à savoir la présence de pâte mécanique et un état

de dégradation extrême ($N(\text{FE}) = 4$). Le doublement de la résistance au pliage obtenue par les traitements successifs de réduction et de renforcement est inédit pour un tel échantillon.

Les résultats sont plus hétérogènes lorsque le traitement AP/DIA 5/95 est appliqué. La résistance au pliage des papiers réduits J1-r, J2-r et J3-r traités avec AP/DIA 5/95 est plus faible que ceux traités avec AP/DIA 50/50. Le pré-traitement de réduction est alors superfétatoire pour les papiers J2 et J3, voire néfaste pour le papier J1, dans la mesure où le nombre de double plis de J1-nr ($N(\text{FE}) = 27$) est plus élevé que celui de J1-r ($N(\text{FE}) = 13$). Par conséquent, vis-à-vis du renforcement au pliage, la pré-réduction par NaBH_4 ne semble utile que pour le traitement AP/DIA 50/50.

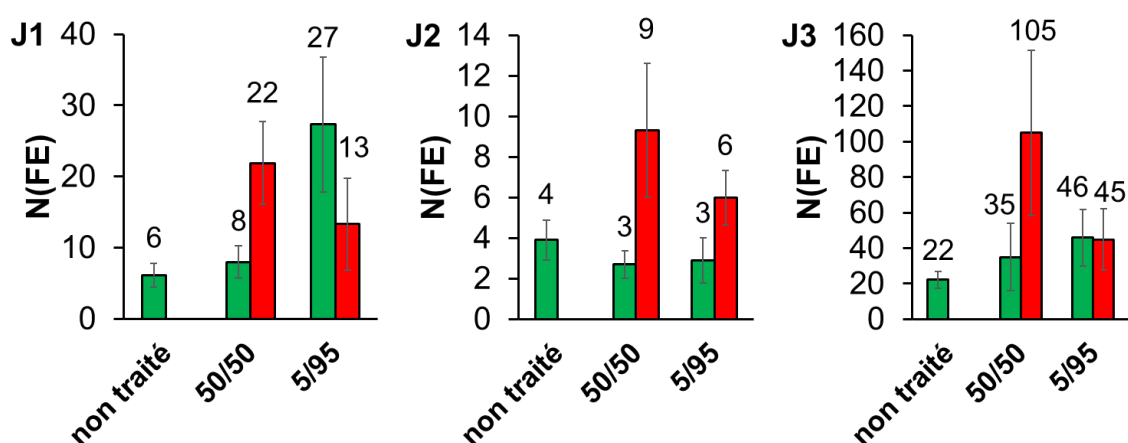


Figure 4.11. Nombre de double plis ($N(\text{FE})$) des papiers journaux J1, J2 et J3 non traités et traités avec AP/DIA (50/50 et 5/95) (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %). Barres vertes : échantillons non réduits (-nr). Barres rouges : échantillons réduits avec la solution de NaBH_4 (-r).

La résistance au pliage de J1-nr traité avec AP/DIA 5/95 ($N(\text{FE}) = 27$) est similaire à celle de J1-r traité avec AP/DIA 50/50 ($N(\text{FE}) = 22$). Dans la mesure où le papier J1 ne contient pas de pâte mécanique, contrairement aux deux autres papiers J2 et J3, ce résultat peut montrer que la résistance au pliage des documents de pâte chimique blanchie (quasi sans lignine) est améliorée avec un traitement co-AAAS contenant une grande proportion d'AAAS difonctionnel, en l'occurrence le DIA, sans qu'un pré-traitement de réduction soit nécessaire. Or, ce papier a effectivement vu le nombre de ses carbonyles diminuer par la réduction (Tableau 4.1). Ainsi, selon le papier étudié, la réduction n'est pas toujours utile vis-à-vis du renforcement par les AAAS. La nature des carbonyles et leur réactivité avec les AAAS pourrait en être la cause, dans la mesure où dans le papier J1, ils sont exclusivement sur la cellulose, alors que dans les papiers J2 et J3, la lignine en porte également.

Les caractéristiques mécaniques relatives à la résistance à la traction (EB, Y et TS) des papiers journaux J1 et J3 sont présentées sur la Figure 4.12.

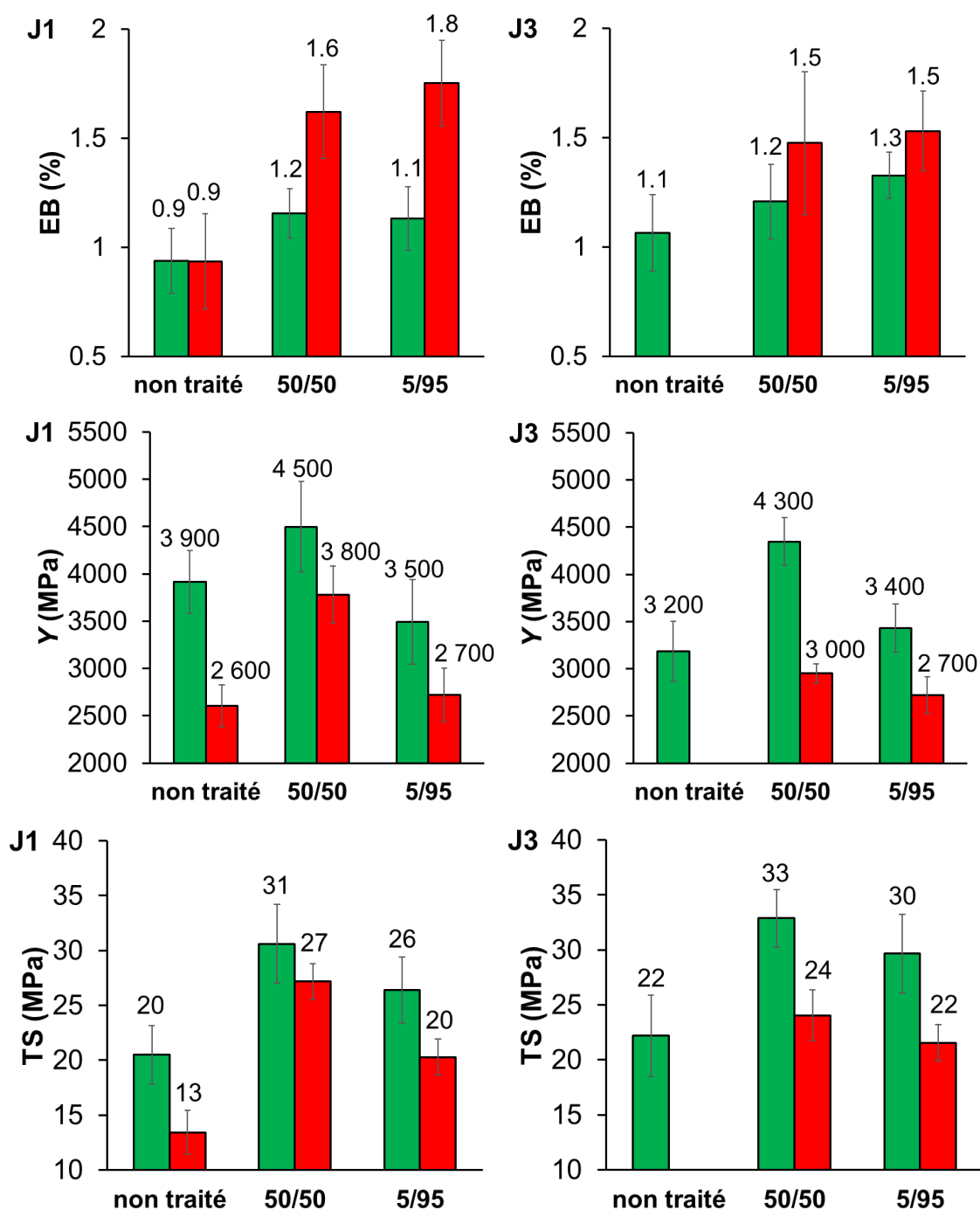


Figure 4.12. Déformation à la rupture (EB), module de Young (Y) et contrainte maximale (TS) des papiers journaux J1 et J3 non traités et traités avec AP/DIA (50/50 et 5/95) (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %). Barres vertes : échantillons non réduits (-nr). Barres rouges : échantillons réduits avec la solution de NaBH₄ (-r).

En premier lieu, la déformation à la rupture (EB) de J1-nr et J1-r est la même avant le traitement co-AAAS. Ainsi, l'augmentation de l'EMC du papier J1 due à sa réduction par NaBH_4 (Tableau 4.1) n'induit pas une hausse de la déformation plastique, contrairement à ce qui a été constaté pour le papier lignocellulosique C3a. Ce résultat concorde avec la plus faible augmentation de l'EMC observée pour J1 (+ 8 %) que pour C3a (+ 18 %). Les valeurs de TS et de Y des papiers C3a-r et J1-r sont quant à elles toutes les deux plus petites que celles de leurs équivalents non réduits C3a-nr et J1-nr, ce qui est en accord avec un relâchement des liaisons inter-fibres résultant de la plus grande quantité d'eau dans le papier.

L'application des traitements AP/DIA 50/50 et 5/95 induit une hausse de la résistance à la traction (TS) des papiers journaux J1 et J3, qu'ils soient réduits ou non. Au final, après le traitement co-AAAS, comme pour le papier C3a, les plus grandes valeurs de EB sont obtenues pour les journaux J1-r et J3-r, et les plus grandes valeurs de TS et de Y pour J1-nr et J3-nr. La diminution de TS dû au traitement de réduction est compensée par le traitement co-AAAS. Une proportion plus importante d'AAAS trifonctionnel (AP) dans le mélange appliqué (50 %_m) permet d'obtenir des valeurs plus élevées. Par exemple, la valeur de TS de J1-r traité avec AP/DIA 50/50 (TS = 27 MPa) est supérieure à celle de J1-nr non traité (TS = 20 MPa).

Malgré l'hétérogénéité des résultats, une constante peut être dégagée : pour l'ensemble des papiers étudiés, l'application successive de NaBH_4 et du mélange AP/DIA 50/50 aboutit globalement à des valeurs de N(FE), de EB et de TS plus élevées que celles des papiers de référence non réduits et non traités. Bien que le pré-traitement de réduction entraîne une baisse de la résistance à la traction, l'application de co-AAAS compense systématiquement cet inconvénient. Cela est cohérent avec le fait que les valeurs de TS augmentent toujours immédiatement après traitement avec AP/DIA 50/50, indépendamment de la composition du papier (cf chapitre II, §3.4.1.3). Afin de connaître l'évolution dans le temps de la résistance à la traction des papiers pré-réduits avec NaBH_4 puis traités avec la solution de co-AAAS, au fil de l'avancement de la polycondensation des AAAS *in situ*, l'ensemble des propriétés mécaniques (TS, mais aussi N(FE), EB et Y) de ces papiers devra être étudié durant leur stockage.

1.1.7. Bilan sur l'utilité du pré-traitement de réduction avec NaBH_4

Jusqu'à présent, tous les efforts pour augmenter la résistance au pliage des papiers les plus récalcitrants, *i.e.* riches en lignine et très dégradés, par différents traitements à base d'AAAS, n'avaient pas abouti. La réduction avec NaBH_4 réalisée en amont du traitement co-AAAS rend efficace le traitement de renforcement. En effet, chaque papier réduit puis traité avec le mélange AP/DIA 50/50 a été renforcé vis-à-vis du pliage ($N(\text{FE})$), de la déformation plastique (EB), et de la traction (TS), bien que la hausse soit plus limitée pour cette dernière grandeur. Les résultats préliminaires obtenus pour J2, papier riche en lignine et défini en « fin de vie », sont donc remarquables. En outre, les papiers moins récalcitrants sont plus fortement renforcés. Par exemple, le papier journal J3, le moins dégradé des trois, est très renforcé au pliage en appliquant la même procédure ($\Delta N(\text{FE}) = + 377 \%$). Dans la mesure où le nombre de double plis des papiers traités peut varier au fil de années (cf chapitre II, §3.4), à l'avenir, il sera nécessaire de suivre leur évolution pour confirmer la stabilité de ces résultats.

Les causes exactes de ces améliorations ne sont toutefois pas clairement établies. Au terme de cette étude, plusieurs conjectures, éventuellement complémentaires, peuvent être avancées. D'une part, comme illustrée par l'importante hausse d'hydrophilie des papiers pré-traités avec NaBH_4 , la réduction entraîne vraisemblablement un relâchement du réseau fibreux dans le papier. Ce relâchement pourrait favoriser la polycondensation des AAAS *in situ*, en permettant par exemple une meilleure pénétration du traitement dans les zones interfibrillaires et les régions amorphes des fibres cellulosiques. D'autre part, une seconde hypothèse, qui constitue la base de cette étude, est que la réduction des groupes carbonyle permettrait un meilleur renforcement du papier, dans la mesure où les réactions secondaires entre certains carbonyles du papier et les fonctions amine des AAAS limiteraient, voire entraveraient l'efficacité du traitement de renforcement. De même, le pré-traitement de réduction permet de diminuer l'acidité des papiers (§1.1.4). Par conséquent, les réactions acido-basiques entre les acides carboxyliques et les amines, qui ont également été identifiées comme une entrave possible à l'efficacité du renforcement (cf chapitre III, §2.2.3), sont aussi diminuées.

Cette dernière hypothèse peut être vérifiée en étudiant l'impact, non plus d'un pré-traitement de réduction, mais d'un pré-traitement de désacidification sur l'efficacité des traitements à base d'AAAS.

1.2. Pré-traitement de désacidification avec l'hydroxyde de calcium

Il existe une multitude d'agents de désacidification pour le papier (cf chapitre I, §4.1). Toutefois, l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, très simple d'utilisation en phase aqueuse, est couramment utilisé par les restaurateurs des documents graphiques cellullosiques. Nous l'avons donc choisi pour cette étude exploratoire.

Cette section discute de résultats obtenus par Camille Barbier (Grenoble INP-Pagora), dans le cadre de son projet de fin d'études (avril – septembre 2019)¹. Ce projet, coordonné par le CRCC et CY Cergy Paris Université, s'inscrivant directement dans les travaux de cette thèse, a été mené en partenariat avec les Archives Nationales, le Service Interministériel des Archives de France, et les Archives Départementales de Seine-Maritime. Plusieurs papiers anciens d'archives, destinés au rebut, ont été fournis par ces institutions dans le cadre de cette étude.

1.2.1. Papiers à disposition

Parmi les documents d'archives à disposition, deux ont été sélectionnés pour cette étude. Le premier document, appelé « A1 », est une série de bulletins des « Annales des Justices de Paix », tandis que le second, appelé « A2 », est une liasse de bordereaux du même type conservés dans une pochette de comptabilité (Figure 4.13).

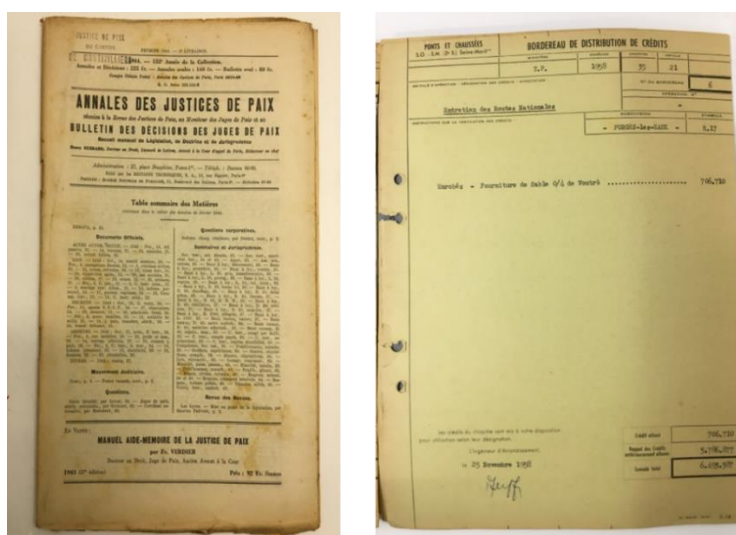


Figure 4.13. Photographies des papiers d'archives A1 (gauche) et A2 (droite).

¹Influence d'une désacidification préalable au traitement de renforcement de papiers d'archives par des polyaminoalkylalcoxysilanes. Tuteurs : Nathan Ferrandin-Schoffel, Anne-Laurence Dupont et Odile Fichet. Financement : Fondation des Sciences du Patrimoine.

Ces deux types de papiers d'archives ont des compositions relativement proches et typiques de leur époque (Tableau 4.4). Constitués exclusivement de fibres de résineux, ils contiennent tous les deux de la pâte mécanique (détermination par observation au microscope optique), de l'alun-colophane (détermination par des tests microchimiques) et du kaolin. Leur composition est proche de celles des papiers journaux J2, J3 et J4 étudiés précédemment, disponibles en trop faible quantité pour pouvoir être exploités dans cette étude. Le choix s'est de nouveau porté sur deux papiers ayant des résistances au pliage faibles ($N(FE) < 20$), l'un correspondant à un papier extrêmement dégradé (A1) et l'autre à un papier dégradé mais conservant un $N(FE)$ supérieur (A2). En outre, ces documents sont constitués de papiers qui nécessitent typiquement un traitement de désacidification ($pH < 5$).

Tableau 4.4. Principaux constituants, pH et résistance au pliage des papiers d'archives.

	A1	A2
Année de publication	1944	1958
Fibres et pâte	GWP/USP, résineux	GWP/USP/BSP, résineux
Collage	Alun-colophane	Alun-colophane
Charges	Kaolin	Kaolin
Taux de cendres (% _m)	15,1 ± 0,9	5,2 ± 0,4
Épaisseur (mm)	0,11 ± 0,01	0,08 ± 0,01
Grammage (g.m ⁻²)	59	68
pH	4,3 ± 0,1	4,9 ± 0,1
Nombre de double plis (N(FE))	3 ± 1	16 ± 4

GWP (*GroundWood Pulp*) : pâte mécanique. USP (*Unbleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite écrue. BSP (*Bleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite blanchie.

Comme pour les papiers des journaux et des livres (cf Figures 2.2, 2.3 et 3.1), la présence de kaolin (Figure 4.14a) et de lignine (Figure 4.14b) a été mise en évidence par spectroscopie IRTF (Derrick et al. 1999; Calvini and Gorassini 2002; Agarwal and Atalla 2010).

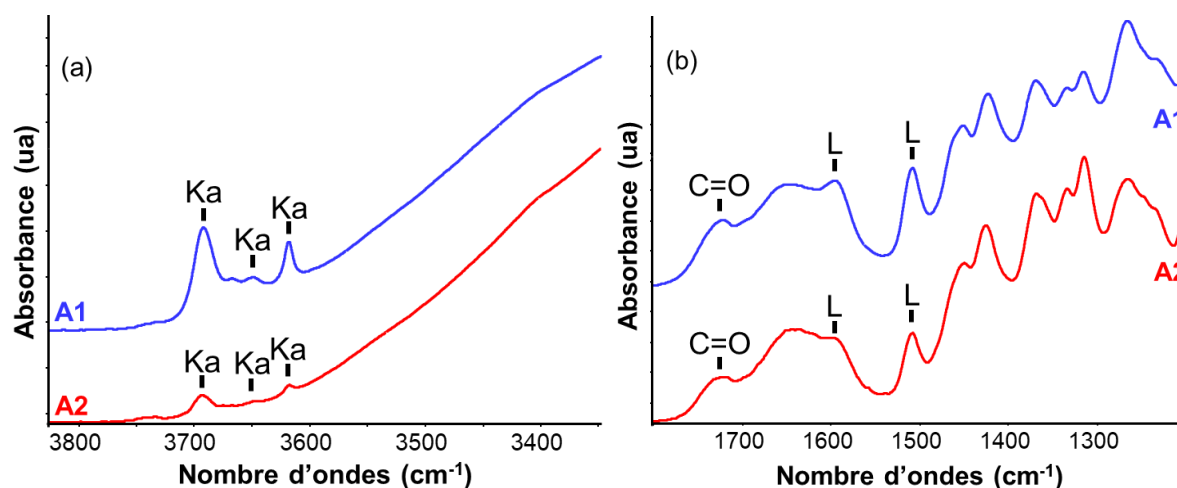


Figure 4.14. Spectres IRTF (mode ATR) des papiers d'archives A1 et A2 : focalisation sur les régions (a) 3530 – 3850 cm^{-1} et (b) 1200 – 1800 cm^{-1} . Ka : bandes d'absorption caractéristiques de la kaolinite. C=O : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles. L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine.

Les deux documents se différencient par la quantité de charges, le papier d'archives A1 en contenant davantage comme le montrent les taux de cendres (Tableau 4.4). De plus, outre sa plus forte acidité, ce même papier peut être défini en fin de vie du fait de sa très faible résistance au pliage ($N(\text{FE}) = 3$) (Vinther Hansen and Vest 2008). De ce fait, à l'instar par exemple du papier journal J2, les traitements co-AAAS ne sont pas efficaces pour augmenter sa résistance au double pli, comme cela sera montré ensuite.

Un pré-traitement de désacidification par une solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été appliqué sur les papiers d'archives A1 et A2, ainsi que sur les papiers modèles C1 et C3 (cf Tableau M.1 pour composition des papiers), dont la composition exacte est connue. Ces papiers modèles ont été utilisés sous leur forme telle quelle (références C1ua et C3ua), et après un vieillissement artificiel hydrothermique à 90 °C / 50 % HR suivant la norme TAPPI T 544 (C1a et C3a) effectué dans le cadre de ce projet. Comme précédemment, ce pré-vieillissement est réalisé jusqu'à l'obtention d'un nombre de double plis ($N(\text{FE})$) inférieur ou égal à 20 (Tableau 4.5).

Tableau 4.5. Nombre de double plis ($N(\text{FE})$) des papiers modèles avant et après leur vieillissement artificiel (TAPPI T 544).

	C1	C3
Durée du vieillissement (semaines)	4	2
$N(\text{FE})$ avant vieillissement	133 ± 21	77 ± 20
$N(\text{FE})$ après vieillissement	8 ± 1	19 ± 6

1.2.2. Protocole de désacidification

L'objectif du pré-traitement de désacidification avec la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ n'est pas ici d'introduire une réserve alcaline (AR) dans le papier comme le ferait un traitement de désacidification classique, mais de simplement solubiliser et de neutraliser les acides y étant présents afin d'obtenir un pH du papier proche de 7. L'AR est alors exclusivement apportée par les amines des AAAS déposés *a posteriori*. La quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ introduite dans le papier ne doit donc pas être excessive, car la portion de ce composé non consommée par les acides est susceptible de réagir avec le CO_2 de l'air pour former du carbonate de calcium CaCO_3 *in situ*, charge alcaline qui constitue l'AR du papier dans ce type de désacidification (cf chapitre I, §4.1.1).

Le pH mesuré de la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée ($1,6 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C , Banik and Bruckle 2011) est de 12,69. Lorsque des bandelettes du papier d'archives A1 sont immergées dans cette solution pendant 45 min, leur pH augmente de 4,3 à 9,7, valeur élevée indiquant le dépôt d'un excès de minéral alcalin. Cette solution mère a donc été diluée à des facteurs différents (10, 20, 50, 100, 200 et 1000) afin de définir la concentration de la solution aqueuse à appliquer pour obtenir un pH du papier proche de 7 (Tableau 4.6).

Tableau 4.6. pH de la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et d'une bandelette du papier d'archives A1 immergée pendant 45 min en fonction de la concentration de la solution à 25°C .

Concentration de la solution	Facteur de dilution	pH de la solution	pH du papier
$1,6 \text{ g.L}^{-1}$	Solution mère	12,69	9,74
$0,16 \text{ g.L}^{-1}$	10	11,54	8,73
80 mg.L^{-1}	20	11,13	8,20
32 mg.L^{-1}	50	11,07	7,51
16 mg.L^{-1}	100	10,62	6,24
$8,0 \text{ mg.L}^{-1}$	200	10,11	6,07
$1,6 \text{ mg.L}^{-1}$	1000	8,45	5,84

Lorsque la solution est diluée 50 fois ou moins, le pH du papier d'archives A1 est supérieur à 7,5. Toutefois, lorsque quatre feuilles du papier d'archives A1 sont immergées ensemble dans un même bain de 1,5 L pendant 45 min (cf Matériels et méthodes, §3.2), leur pH moyen est de 7,1, valeur très proche de celle ciblée. Comme le taux de cendres est le même avant et après le pré-traitement des papiers, aucune réserve alcaline (CaCO_3) n'y a été introduite lors de leur immersion dans la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Les papiers modèles C1ua, C3ua, C1a et C3a et les papiers d'archives A1 et A2 ont donc fait l'objet du pré-traitement de désacidification avec la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 32 mg.L^{-1} (solution mère diluée 50 fois ; $\text{pH} = 11,07$). Après séchage, ils ont été traités par pulvérisation avec des mélanges AP/DIA 50/50 et 5/95 avec des uptakes compris entre 7 et 10 %.

1.2.3. pH des papiers désacidifiés et/ou traités

Le Tableau 4.7 présente le pH des papiers, désacidifiés ou non, puis traités ou non avec un mélange AP/DIA 50/50 ou 5/95.

Tableau 4.7. pH des papiers modèles et d'archives selon le(s) traitement(s) appliqué(s).

Traitement appliqué	C1ua	C3ua	C1a	C3a	A1	A2
Référence	$5,6 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,1$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$7,2 \pm 0,4$	$6,9 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,2$
AP/DIA 50/50	$8,3 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,1$
AP/DIA 5/95	$8,6 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,1$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ + AP/DIA 50/50	$9,4 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,2$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ + AP/DIA 5/95	$9,0 \pm 0,2$	$8,7 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,2$

Suite à la pré-désacidification, les pH des papiers sont tous compris entre 6,3 et 7,2, ce qui correspond à une neutralisation assez efficace des acides sans dépôt d'AR. Les mêmes papiers ensuite traités avec les co-AAAS présentent des pH compris entre 7,6 et 9,4, valeurs indiquant la présence d'une réserve alcaline constituée par les amines des AAAS.

Dans la mesure où les papiers d'archives A1 et A2 sont anciens et contiennent un collage alun-colophane, le simple dépôt des AAAS sans pré-désacidification devrait aboutir à une baisse du pH des papiers traités avec le temps, comme cela a été constaté pour les papiers de livres et le papier journal J4 (cf chapitre II, §3.1). Toutefois, le pré-traitement de désacidification devrait retarder la survenue de cette baisse, l'AR déposée par le traitement co-AAAS étant alors plus importante. Afin de valider cette hypothèse, il faudrait mesurer le pH de ces papiers au fil des années.

1.2.4. Résistance au pliage des papiers désacidifiés et/ou traités

La résistance au pliage de ces différents papiers désacidifiés avec la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et/ou traités avec AP/DIA 50/50 et AP/DIA 5/95 a été mesurée. Afin de faciliter la lecture, les papiers désacidifiés avec la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (-d) sont appelés C1ua-d, C3ua-d, C1a-d, C3a-d, A1-d et A2-d et leurs équivalents non désacidifiés (-nd) C1ua-nd, C3ua-nd, C1a-nd, C3a-nd, A2-nd et A2-nd.

Sans la pré-désacidification, les traitements AP/DIA permettent d'améliorer globalement la résistance au pliage des papiers modèles non pré-vieillis (C1ua-nd et C3ua-nd), à l'exception de C3ua-nd traité avec la proportion 5/95 pour lequel le nombre de double plis est quasi inchangé (Figure 4.15). En revanche, parmi les papiers pré-vieillis, seul le papier C1a-nd traité avec AP/DIA 50/50 voit sa valeur de N(FE) doubler, passant de 8 à 15. La résistance au pliage de C3a-nd diminue après les traitements co-AAAS, comme cela avait déjà été constaté auparavant (cf Figure 2.23b).

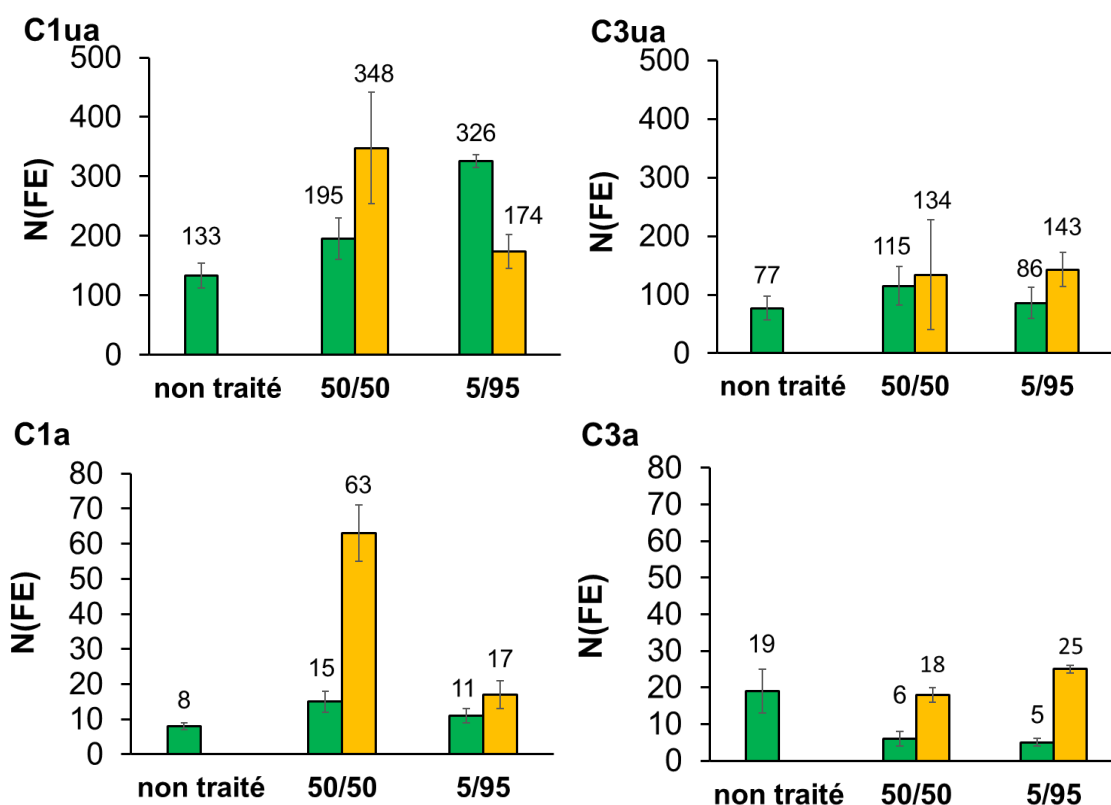


Figure 4.15. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles C1ua, C3ua, C1a et C3a non traités et traités avec un mélange AP/DIA 50/50 ou 5/95 (dépôt par pulvérisation, UP = 7 - 10 %). Barres vertes : échantillons non pré-désacidifiés (-nd). Barres jaunes : échantillons pré-désacidifiés avec la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (-d).

L'application du traitement co-AAAS à la suite de la pré-désacidification permet d'augmenter le nombre de double plis de la plupart des échantillons. Il n'y a que deux exceptions à cette tendance, à savoir le papier C1ua-d pour lequel $N(\text{FE})$ diminue de 326 à 174 lorsqu'il est traité avec AP/DIA 5/95, et le papier C3ua-d dont la résistance au pliage est pratiquement inchangée lors du traitement avec AP/DIA 50/50. Par ailleurs, quoique C3a-d ne soit pas renforcé après les traitements AP/DIA 50/50 et 5/95, les valeurs de $N(\text{FE})$ ne diminuent pas suite à l'application des co-AAAS, contrairement à C3a-nd. Ce comportement est similaire à celui constaté sur ce même papier lors de sa pré-réduction avec NaBH_4 (Figure 4.10a).

La pré-désacidification permet au papier C1a, initialement très dégradé ($N(\text{FE}) = 8$), d'être considérablement renforcé par le mélange AP/DIA 50/50 ($\Delta N = + 688 \%$). Par contre, la pré-désacidification est inutile si ce papier n'est pas pré-vieilli, puisque le traitement AP/DIA 5/95 seul permet une augmentation importante de la résistance au pliage ($\Delta N = + 162 \%$), très similaire à celle du papier C1ua-d traité avec AP/DIA 50/50. L'amélioration est donc beaucoup plus importante pour le papier C1a que pour les trois autres papiers modèles, pour des causes qui doivent encore être élucidées.

Sans désacidification préalable, conformément aux résultats précédents, les traitements co-AAAS sont majoritairement inefficaces pour renforcer les papiers d'archives A1 et A2 lignocellulosiques (Figure 4.16). Ainsi, le papier A1-nd extrêmement dégradé n'est pas renforcé, et seule l'application du traitement AP/DIA 5/95 permet d'augmenter significativement la valeur de $N(\text{FE})$ du papier A2-nd. En revanche, les papiers d'archives pré-désacidifiés sont renforcés par les traitements co-AAAS, à l'exception de A1-d traité avec AP/DIA 50/50. Ce renforcement est très perceptible pour les papiers A1-d traité avec AP/DIA 5/95 et A2-d traité avec AP/DIA 50/50, avec des valeurs de $N(\text{FE})$ multipliées par 4. Le résultat est particulièrement encourageant, notamment pour le papier A1 qui, comme le papier journal J2, réunit les conditions généralement associées à l'inefficacité des traitements co-AAAS au regard de l'amélioration de la résistance au pliage, à savoir la présence de lignine et un état de dégradation ultime.

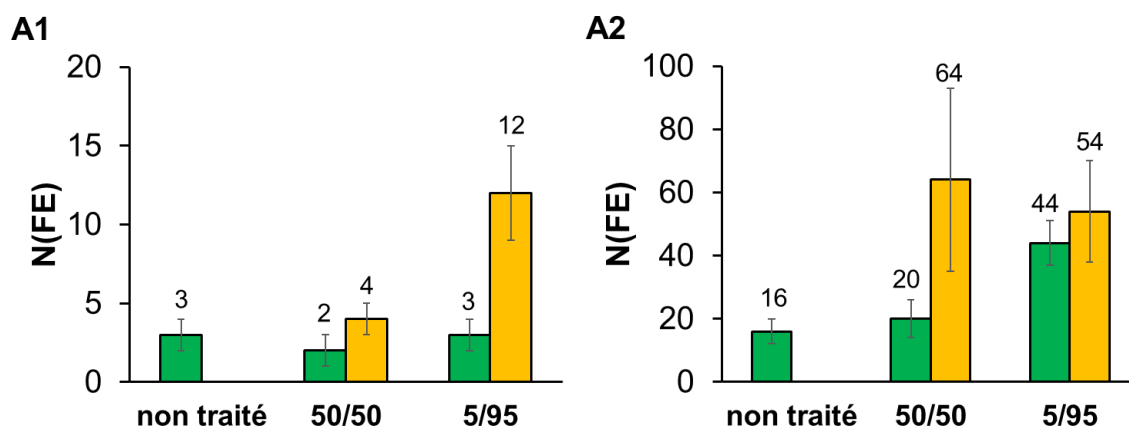


Figure 4.16. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers d'archives A1 et A2 non traités et traités avec les mélanges AP/DIA 50/50 et 5/95 (dépôt par pulvérisation, UP = 7 - 10 %). Barres vertes : échantillons non pré-désacidifiés (-nd). Barres jaunes : échantillons pré-désacidifiés avec la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (-d).

La comparaison des résultats obtenus sur les papiers d'archives et sur les papiers modèles ne permet pas de conclure. En effet, aucun des deux papiers A1-d et A2-d traités avec les co-AAAS ne suit des tendances proches de celles des papiers C1ua-d, C3ua-d, C1a-d et C3a-d. En particulier, les variations de N(FE) observées pour le papier C3a-d sont différentes de celles observées pour A1-d et A2-d, alors que les trois papiers présentent un nombre de double plis inférieur à 20 et des compositions analogues (pâte mécanique, alun-colophane et kaolin). Cela montre toute la complexité de la modélisation de ces deux papiers d'archives par un papier de laboratoire artificiellement vieilli (C3a).

1.3. Comparaison des deux pré-traitements réalisés

Lorsque les papiers sont successivement désacidifiés avec une solution diluée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puis traités avec un mélange AP/DIA 50/50 ou 5/95, leur résistance au pliage augmente ou ne varie pas, mais en aucun cas ne diminue, comme cela est parfois observé sans ce pré-traitement. En particulier, les papiers C1a et A1 ont été considérablement renforcés à des valeurs de N(FE) que le traitement co-AAAS seul ne permet pas d'atteindre. Pour les autres papiers, cette désacidification, sans être néfaste, ne présente pas d'avantage. En effet, sans elle, le traitement AP/DIA seul permet déjà d'améliorer leur résistance au pliage (C1ua-nd, C3ua-nd et A2-nd), ou est sans effet (C3a-d).

A l'issue de cette étude, des incertitudes demeurent sur les causes de ce renforcement ponctuellement constaté. A l'instar des papiers pré-réduits avec la solution de NaBH_4 , la

solution aqueuse de Ca(OH)_2 peut induire un relâchement du réseau fibreux du papier, permettant par exemple une meilleure pénétration des AAAS dans les zones amorphes des fibres cellulosiques. Cependant, contrairement aux papiers pré-réduits, les gouttes d'eau déposées sur la surface des papiers pré-désacidifiés (sans traitement co-AAAS) ne sont pas absorbées, ce qui témoigne d'une action différente.

Comme pour les échantillons ayant subi un pré-traitement de réduction (cf §1.1), dans le futur, il sera utile de suivre les éventuelles variations des valeurs de $N(\text{FE})$ et de pH des papiers pré-désacidifiés et traités co-AAAS au cours de leur stockage. Cette étude permettrait de mieux évaluer la pertinence de la pré-désacidification sur le long terme, non seulement vis-à-vis du renforcement des papiers traités co-AAAS, mais aussi vis-à-vis du dépôt d'une réserve alcaline constituée par les amines du traitement. En effet, la pré-désacidification pourrait contrecarrer la baisse de pH observée pour les papiers traités avec des AAAS contenant le collage alun-colophane.

Au vu des résultats obtenus, la pré-réduction par NaBH_4 et la pré-désacidification par Ca(OH)_2 des papiers constituent des éléments d'optimisation intéressants du traitement co-AAAS. Les papiers utilisés pour l'étude de ces deux types de pré-traitement n'étant pas les mêmes, il est toutefois difficile d'en établir un comparatif pertinent. Par conséquent, par la suite, il pourra s'avérer utile d'étudier une plus large gamme d'échantillons anciens, sur lesquels les deux procédures pourront être comparées.

2. Moyens afférant à l'agent de renforcement. Optimisation de la polycondensation des aminoalkylalcoxysilanes

L'étude de papiers traités et conservés depuis plusieurs années au CRCC a permis de mettre en évidence une lente progression de la polycondensation des AAAS dans le papier (cf chapitre II, §3.3.2). Ainsi, le degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ du polyDIA est proche de 10 dans les semaines qui suivent l'application du traitement, et entre 30 et 40 après trois à six années de stockage. Cette augmentation de la masse des macromolécules s'accompagne d'une augmentation de la résistance à la traction et du module de Young des papiers traités. En revanche, comme la présence de lignine a un impact négatif sur leur renforcement au pliage, la

corrélation entre la résistance au pliage et la longueur des chaînes des AAAS n'a pas pu être clairement établie.

Ainsi, dans le cadre de l'optimisation du traitement, la recherche de moyens permettant non seulement d'accélérer la polycondensation des AAAS, mais aussi d'aboutir à des chaînes plus longues, apparaît pertinente.

2.1. Choix des moyens d'accélérer la polycondensation des AAAS

L'hydrolyse et la condensation des alcoxysilanes sont catalysées en milieux acide et basique, alors qu'elles sont extrêmement lentes à pH neutre (cf chapitre I, §5.1). La catalyse acide est inenvisageable dans le cadre de la conservation-restauration du papier, dans la mesure où l'hydrolyse acide est la principale réaction responsable de sa dégradation (cf chapitre I, §2.1). En revanche, pour les papiers traités avec des AAAS, l'exploitation de la catalyse basique est *a priori* pertinente.

Les fonctions amine des AAAS les rendent intrinsèquement basiques, favorisant leur hydrolyse et leur polycondensation. Toutefois, lors du traitement de documents acides, la réaction acido-basique entre les amines et les acides aboutit à un pH du papier qui n'est généralement que faiblement alcalin. Par exemple, les pH des papiers journaux J1, J2 et J3 traités avec un uptake de $9,0 \pm 0,5$ % d'AP/DIA 5/95 sont tous compris entre 7,5 et 8 (cf Tableau 3.2). En outre, le pH après traitement de papiers faiblement acides, voire quasi neutres (comme, par exemple, le papier modèle S2ua), demeure généralement inférieur à 9. Or, la polycondensation des alcoxysilanes en solution demeure encore très lente à pH = 9,4 (Monredon-Senani 2004). Par exemple, à ce pH, le diméthylsiloxane (DM) ne polycondense quasi pas. Ainsi, un pH encore supérieur pourrait être nécessaire pour accélérer significativement la réaction de polycondensation.

Il existe par ailleurs des catalyseurs alternatifs, moins couramment utilisés, parmi lesquels l'acétylacétonate d'aluminium $\text{Al}(\text{acac})_3$ (Zhang et al. 1995; Zhang 1997; Zhang and Sakka 1999; Torry et al. 2006) et le chlorure de diphényliodonium Ph_2ICl (Fox et al. 1978) (Figure 4.17). Ces deux catalyseurs permettent d'augmenter à la fois les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des alcoxysilanes. Ils sont introduits dans le milieu à hauteur, par exemple, d'environ 0,5 % de $\text{Al}(\text{acac})_3$ par rapport à la quantité d'alcoxysilane (Zhang 1997), ou d'environ 1 %_m de Ph_2ICl (Fox et al. 1978).

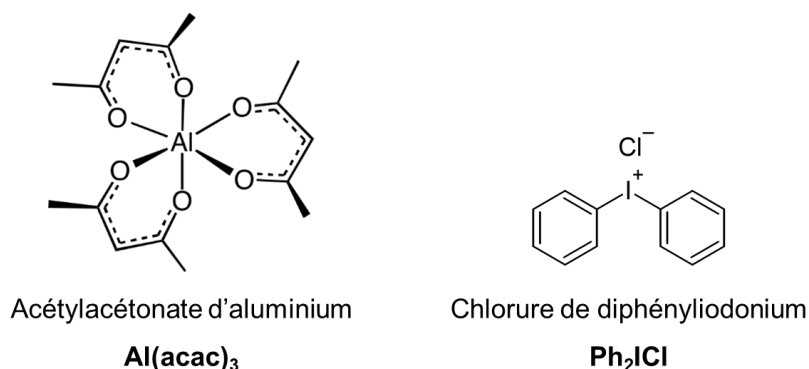


Figure 4.17. Structures de l'acétylacétonate d'aluminium et du chlorure de diphényliodonium.

L'augmentation de la température accélère aussi la polycondensation des alcoxysilanes (Colby et al. 1988; Brochier Salon et al. 2008). Un simple chauffage du papier permettrait donc d'accélérer la polycondensation des AAAS *in situ*. La température appliquée ne doit toutefois pas être excessive afin de ne pas dégrader le papier, de même que l'humidité du milieu (Graminski et al. 1979; Zou et al. 1996a), l'hydrolyse de la cellulose étant alors favorisée dans ces conditions. Havlínová et al. (2009) ont montré que la résistance à la traction et au pliage de plusieurs papiers, dont un papier moderne alcalin, diminue lors d'un chauffage à 80 °C pendant trois jours, cela même à une humidité assez faible (25 % HR). Par contre, pour ce même taux d'humidité et des températures inférieures ou égale à 70 °C, les propriétés mécaniques du papier ne sont pas significativement impactées (Graminski et al. 1979). De plus, certains traitements de masse actuels appliquent des traitements thermiques à des températures parfois relativement élevées. Par exemple, le procédé Battelle applique des étapes de séchage à 60 °C pendant deux jours, avant et après désacidification (Porck 1996; Buisson 2011).

Ainsi, une température inférieure ou égale à 70 °C est pertinente pour étudier l'impact du chauffage de papiers traités avec les AAAS. En outre, point important, cette température est inférieure aux points d'ébullition des trois AAAS utilisés, à savoir 217 °C pour AP (760 mmHg, ChemSpider), 265 °C pour DIA (25 mmHg, ChemSpider) et 85-88 °C pour AM (8 mmHg, ChemSpider).

2.2. Suivi cinétique de solutions d'AM en présence de catalyseurs et/ou chauffées

2.2.1. Présentation de la démarche

Dans un premier temps, les effets des catalyseurs et du chauffage ont été étudiés hors papier, avec des mélanges AAAS/eau. Chacune de ces solutions contient 2 mL d'AM, une quantité variable d'eau, et éventuellement un catalyseur, à savoir NaOH (catalyse basique), Ph_2ICl ou $\text{Al}(\text{acac})_3$. Toutes les solutions ont été placées sous agitation magnétique dans les conditions ambiantes de température et d'humidité. Certaines de ces solutions ont, par ailleurs, été chauffées dans une étuve à 40, 50, 60 ou 70 °C.

La spectroscopie IRTF permet un suivi semi-quantitatif des réactions en solution. La Figure 4.18 montre le spectre d'un mélange AM/eau 9/1 (proportions massiques), enregistré à (t_0) (instant d'analyse dans les minutes suivant la préparation de la solution), puis 1, 2, 5 et 7 jours (j) plus tard. La proportion d'eau dans le mélange a été fixée arbitrairement à 10 %_m, valeur pour laquelle il est connu qu'AM polycondense progressivement (Piovesan, 2016).

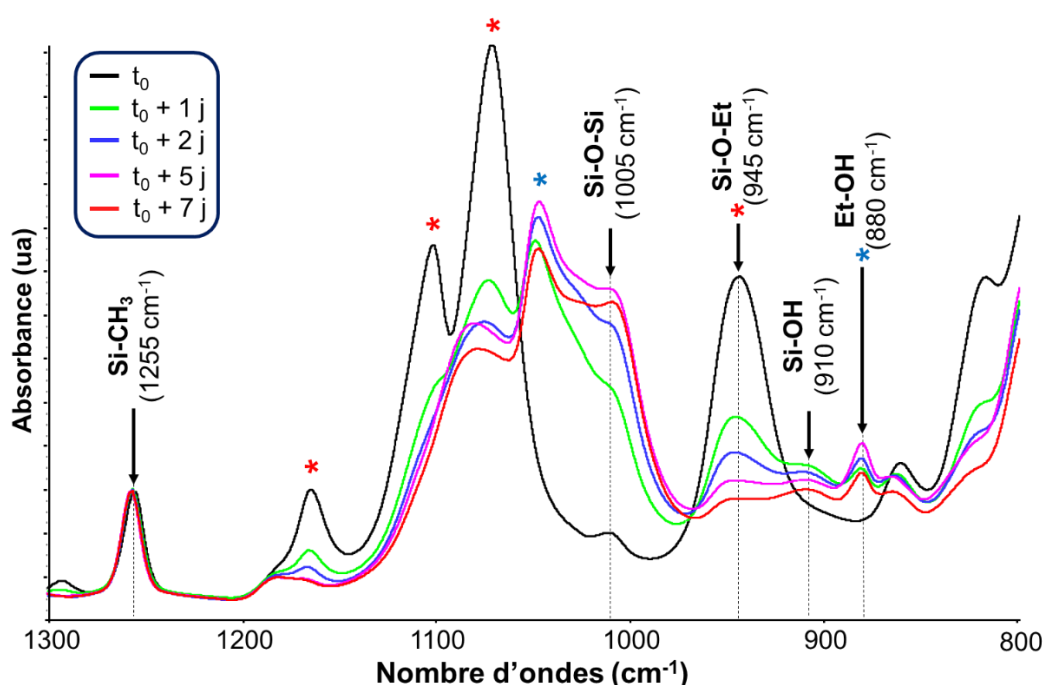


Figure 4.18. Spectres IRTF (mode ATR) de la solution d'AM/eau 9/1, enregistrés à (t_0), ($t_0 + 1$ j), ($t_0 + 2$ j), ($t_0 + 5$ j) et ($t_0 + 7$ j). Annotation des bandes exploitées pour le calcul des intensités relatives I_r . * : Bandes correspondant à la liaison Si-O-Et (1165, 1100, 1080 et 945 cm^{-1}). * : Bandes correspondant à la liaison Et-OH (1050 et 880 cm^{-1}) (Socrates 2004).

Les spectres ont été normalisés par rapport à leur ligne de base et à la bande de la liaison Si-CH₃ (1255 cm⁻¹, élongation de Si-C), ce qui permet un suivi des intensités relatives des bandes associées aux liaisons Si-O-Si (1005 cm⁻¹, élongation de Si-O), Si-O-Et (945 cm⁻¹, élongation symétrique de Si-O) et Si-OH (910 cm⁻¹, élongation de Si-O) (Zhang and Sakka 1999; Socrates 2004; Pellizzi et al. 2012; Daher et al. 2018). Ainsi, lors de l'hydrolyse et la polycondensation d'AM, le groupement Si-O-Et disparaît progressivement avec le temps, alors que l'intensité de la bande Si-O-Si augmente (malgré un léger déclin observé à (t₀ + 7 j)), ce qui indique la polycondensation d'AM. En parallèle, les bandes associées aux silanols (Si-OH) et à l'éthanol sont visibles dès (t₀ + 1 j), témoignant de l'hydrolyse des groupes éthoxysilane d'AM.

Les intensités relatives I_r(X) des différentes bandes d'absorption par rapport à la bande Si-CH₃ ont été déterminées en fonction du jour d'analyse suivant l'éq. 28 :

$$I_r(X) = \frac{\text{Abs}(X)}{\text{Abs}(\text{Si-CH}_3)} \quad (\text{éq. 28})$$

où Abs(X) est l'absorbance de la bande Si-O-Et (945 cm⁻¹), Si-O-Si (1005 cm⁻¹), Si-OH (910 cm⁻¹) ou Et-OH (880 cm⁻¹), et Abs(Si-CH₃) l'absorbance de la bande Si-CH₃ (1255 cm⁻¹).

2.2.2. Effet des catalyseurs et du chauffage sur la polycondensation

Dans un premier temps, les solutions suivantes ont fait l'objet d'un suivi cinétique :

- AM/eau 9/1 (proportions massiques) (témoin) ;
- AM/eau 9/1 + 0,5 % NaOH ;
- AM/eau 9/1 + 1,0 %_m Ph₂ICl ;
- AM/eau 9/1 + 0,5 % Al(acac)₃ ;
- AM/eau 9/1 + chauffage à 40 °C.

Les intensités relatives des différentes bandes sont représentées en fonction du temps sur la Figure 4.19. A (t₀ + 1 j), l'intensité relative de la bande Si-O-Et de toutes les solutions est inférieure à celle de la solution témoin (courbe bleue, Figure 4.19a), alors que les intensités relatives de la bande Si-O-Si sont plus élevées (Figure 4.19b). Par conséquent, l'ajout des catalyseurs et l'application du chauffage permet d'hydrolyser plus rapidement les liaisons Si-O-Et et d'accélérer la formation des liaisons Si-O-Si. En particulier, la cinétique est plus rapide

en présence de 0,5 % de NaOH (courbe violette), l'hydrolyse des liaisons éthoxysilane et la condensation des siloxanes étant visible dès (t_0), contrairement à tous les autres échantillons. La vitesse élevée d'hydrolyse est par ailleurs confirmée par la formation immédiate de liaisons Si-OH (Figure 4.19c) et la présence plus importante d'éthanol dans la solution (Figure 4.19d). Ainsi, la catalyse basique semble être plus efficace pour accélérer la polycondensation d'AM que la catalyse avec $\text{Al}(\text{acac})_3$ et Ph_2ICl et que le chauffage à 40 °C.

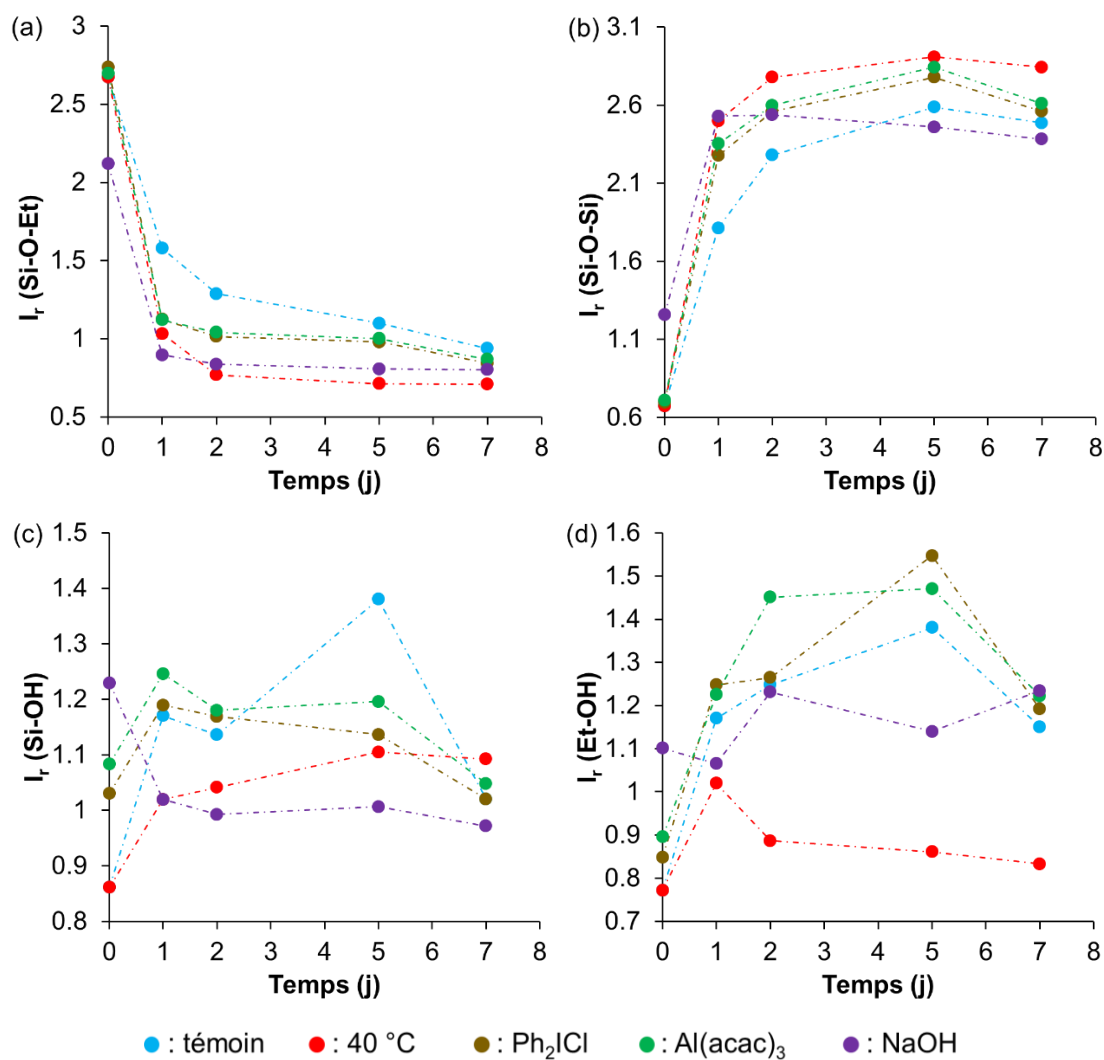


Figure 4.19. Intensités relatives des bandes (a) Si-O-Et, (b) Si-O-Si, (c) Si-OH et (d) EtOH de la solution AM/eau 9/1 en fonction du jour d'analyse et des conditions utilisées : chauffage à 40 °C, présence de Ph_2ICl (1 %_m), de $\text{Al}(\text{acac})_3$ (0,5 %) ou de NaOH (0,5 %).

Cependant, la catalyse basique ne permet pas d'obtenir la plus grande proportion de liaisons Si-O-Si au terme des 7 jours de synthèse. Pour cela, le chauffage à 40 °C apparaît plus efficace à ($t_0 + 7$ j) (courbe rouge, Figure 4.19b). Pour cette même solution chauffée, à ($t_0 + 7$ j), la proportion de liaisons Si-O-Et est également la plus faible (Figure 4.19a). La proportion de

liaisons Si-OH est toutefois également plus élevée que dans les autres solutions (Figure 4.19c), ce qui ne permet pas d'émettre d'hypothèse sur la longueur relative des chaînes obtenues au sein de cette solution par rapport aux autres. Du fait du chauffage, l'éthanol est par ailleurs plus facilement éliminé de la solution (Figure 4.19d).

Du fait de l'hydrolyse et de la polycondensation successives d'AM, l'intensité relative de la bande Si-O-Et diminue avec le temps, tandis que celle de la bande Si-O-Si augmente. Les groupes silanol sont caractéristiques d'un produit intermédiaire de l'hydrolyse des groupes éthoxysilane qui réagissent ensuite pour former des liaisons siloxane. Ainsi, l'intensité $I_r(\text{Si-OH})$ devrait augmenter dans un premier temps, puis diminuer ensuite. Ce comportement est observé pour les solutions contenant les catalyseurs Ph_2ICl et $\text{Al}(\text{acac})_3$. En présence de NaOH , seule la seconde phase correspondant à la disparition des silanols est observée, ce qui est en accord avec une hydrolyse extrêmement rapide.

Enfin, l'éthanol est un produit de réaction. L'intensité $I_r(\text{EtOH})$ devrait donc augmenter régulièrement au cours du temps, ce qui est bien le cas durant les premiers jours. Par contre, l'intensité diminue entre $(t_0 + 5 \text{ j})$ et $(t_0 + 7 \text{ j})$ pour trois solutions (AM/eau témoin, AM/eau + Ph_2ICl et AM/eau + $\text{Al}(\text{acac})_3$) (Figure 4.19d). Cette diminution pourrait être attribuée à l'alkoolyse partielle des liaisons siloxane par l'éthanol présent en excès dans les flacons fermés (Figure 4.20). Cette hypothèse est cohérente avec la légère baisse de $I_r(\text{Si-O-Si})$ observée simultanément pour les mêmes solutions (Figure 4.19b). Quoique l'éthanol n'ait jamais été détecté dans les papiers traités AAAS (cf spectres RMN ^{13}C CP-MAS, Figures 3.4 et 3.6), ces résultats justifient l'emploi du chauffage pour éliminer l'éthanol formé, ce dernier pouvant limiter la polycondensation des AAAS.



Figure 4.20. Alcoololyse d'une liaison siloxane par l'éthanol.

Les réactions d'hydrolyse et de polycondensation d'AM présentent des cinétiques très proches en présence des deux catalyseurs $\text{Al}(\text{acac})_3$ et Ph_2ICl (Figures 4.19a et b). Néanmoins, expérimentalement, Ph_2ICl se solubilise moins facilement dans la solution AM/eau que $\text{Al}(\text{acac})_3$, et le mélange contenant Ph_2ICl prend rapidement une couleur orangée (Figure 4.21). Ainsi, son emploi dans l'optimisation de la formulation du traitement AAAS a été écarté dans la suite de cette étude.

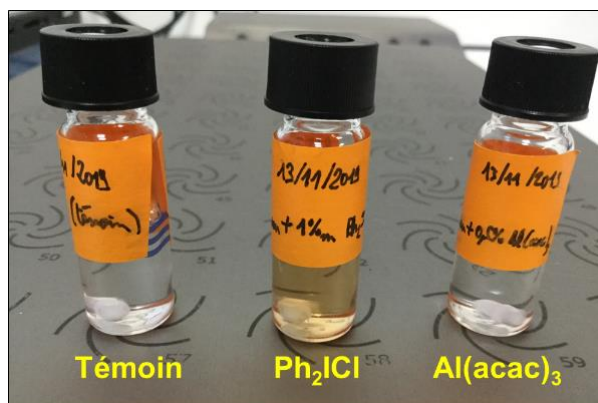


Figure 4.21. Solutions AM/eau 9/1 en présence de Ph_2ICl et $\text{Al}(\text{acac})_3$ à $(t_0 + 1 \text{ j})$.

L'effet de la température a ensuite été étudié sur des solutions contenant ou pas des catalyseurs (NaOH ou $\text{Al}(\text{acac})_3$). Pour cela, l'évolution de l'intensité des différentes bandes caractéristiques des réactions a été suivie pour les solutions suivantes :

- AM/eau 9/1 (proportions massiques) (*témoin*) ;
- AM/eau 9/1 + 0,5 % $\text{Al}(\text{acac})_3$ + chauffage à 40 °C ;
- AM/eau 9/1 + 0,5 % NaOH + chauffage à 40 °C ;
- AM/eau 9/1 + chauffage à 40 °C ;
- AM/eau 9/1 + chauffage à 50 °C ;
- AM/eau 9/1 + chauffage à 60 °C ;
- AM/eau 9/1 + chauffage à 70 °C.

Les flacons ont été laissés ouverts dans l'étuve afin de faciliter l'élimination de l'éthanol produit par l'hydrolyse des liaisons éthoxysilane d'AM, et de favoriser ainsi la polycondensation.

Dès l'instant $(t_0 + 1 \text{ j})$, la proportion de Si-O-Et est plus faible à 60 °C et 70 °C que dans les autres conditions (Figure 4.22a), tandis que celle de Si-O-Si est plus forte (Figure 4.22b). Après 2 jours, les intensités relatives des deux bandes atteignent un plateau qui semble correspondre à la fois à une hydrolyse et à une polycondensation maximale d'AM. Par ailleurs, les variations de $I_r(\text{Si-O-Et})$ et de $I_r(\text{Si-O-Si})$ sont très semblables entre, d'une part, la solution chauffée à 50 °C, et d'autre part, les solutions contenant un catalyseur et chauffées à 40 °C. L'utilisation de catalyseurs est donc superflue lorsqu'un traitement thermique est appliqué.

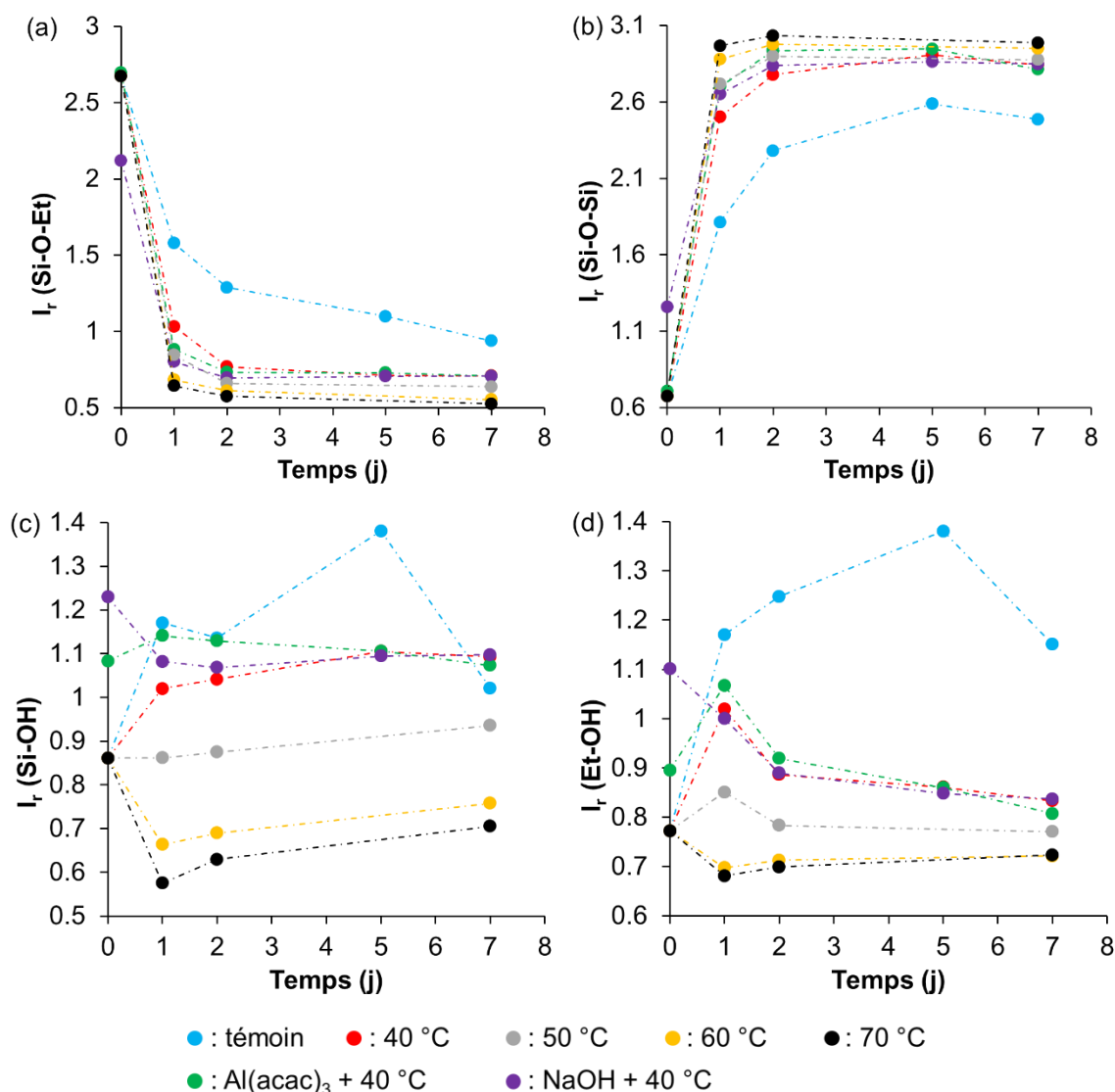


Figure 4.22. Intensités relatives des bandes (a) Si-O-Et, (b) Si-O-Si, (c) Si-OH et (d) EtOH de la solution AM/eau 9/1 chauffée à diverses températures, en fonction du jour d'analyse et de la présence de Al(acac)₃ (0,5 %) et de NaOH (0,5 %).

Par ailleurs, la quantité de silanols est d'autant plus faible que la température de chauffage est élevée (Figure 4.22c). Ainsi, pour $T \geq 60$ °C, les proportions de Si-O-Et et de Si-OH étant toutes les deux plus faibles qu'initialement après quelques jours de synthèse, l'intensité relative élevée de la bande Si-O-Si ne peut que correspondre à des chaînes polysiloxane plus longues. L'élévation de la température permet donc d'accélérer la polycondensation, mais également d'obtenir des DP plus élevés. Parallèlement, l'augmentation de la température de la solution permet d'éliminer plus facilement l'éthanol (Figure 4.22d).

L'effet de la température (50 °C, 60 °C et 70 °C) a été étudié sur des temps plus courts, en enregistrant les spectres IRTF des échantillons 1 h, 13 h et 23 h après la préparation de la

solution (Figure 4.23). Alors que $I_r(\text{Si-O-Et})$ diminue et $I_r(\text{Si-O-Si})$ augmente continuellement au fil du temps (Figures 4.23a et b), une augmentation rapide et importante des proportions de silanols et d'éthanol est constatée à $(t_0 + 1 \text{ h})$ (Figures 4.23c et d), avant de diminuer. Ces variations sont plus importantes à 60 et 70 °C qu'à 50 °C. Ce constat met en évidence une hydrolyse quasi immédiate des groupes éthoxysilane d'AM, les silanols produits réagissant par la suite progressivement pour former des liaisons siloxane. Ainsi, la polycondensation est plus lente que l'hydrolyse, et constitue donc l'étape cinétiquement limitante dans ces conditions.

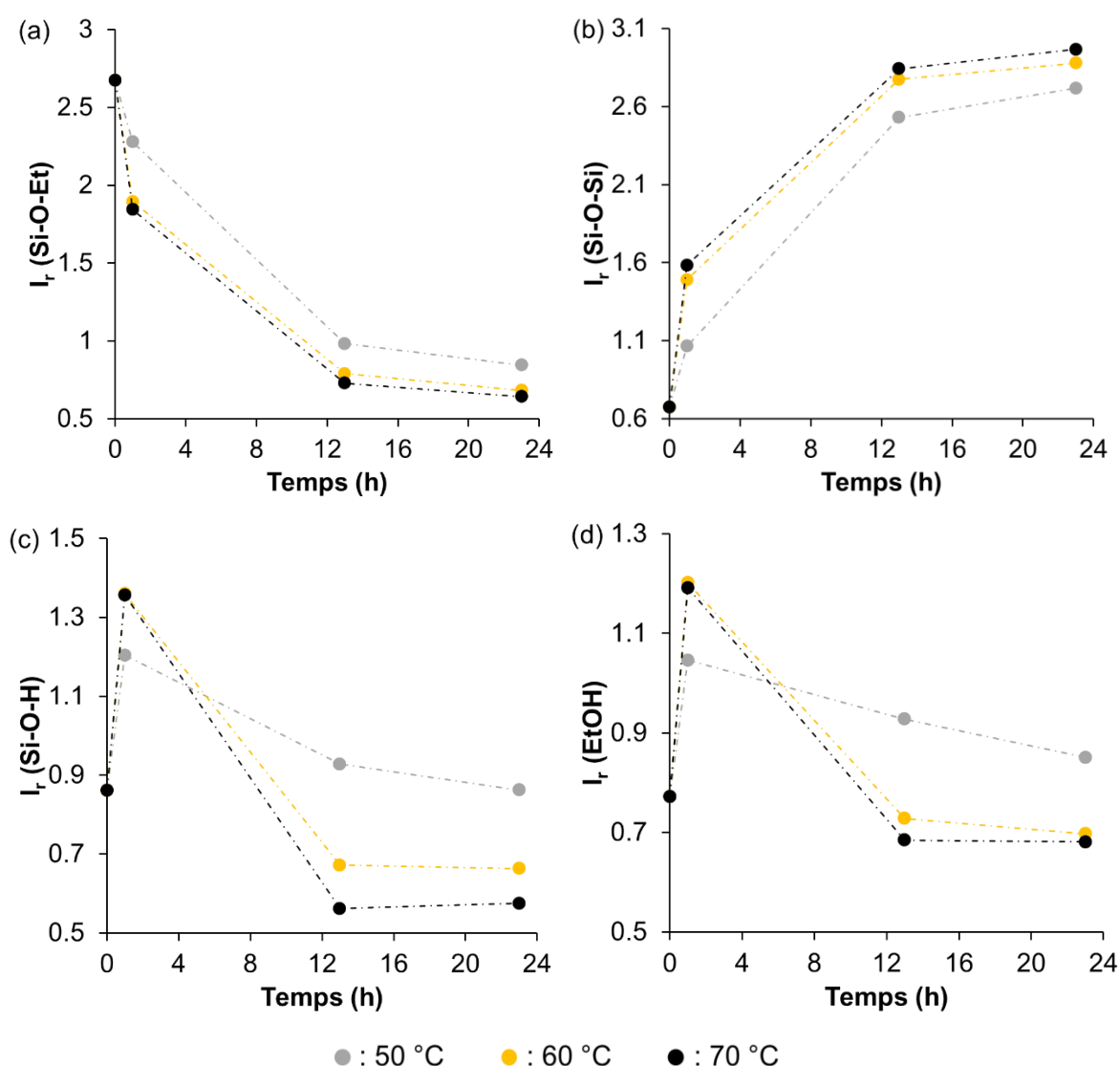


Figure 4.23. Intensités relatives des bandes (a) Si-O-Et, (b) Si-O-Si, (c) Si-OH et (d) EtOH de la solution AM/eau 9/1 chauffée à diverses températures, en fonction de l'heure d'analyse.

Pour conclure, le chauffage semble être un moyen efficace d'accélérer la polycondensation, mais aussi de former des polymères d'AAAS avec des DP plus élevés.

2.2.3. Effet de la quantité d'eau sur la polycondensation

Dans les conditions ambiantes de température et de pression, la teneur en eau des papiers est, en moyenne, approximativement de 6 à 9 % de sa masse totale (Ek et al. 2009). Or, dans ces travaux, la plupart des papiers ont été traités AAAS avec des uptakes compris entre 5 et 10 %. Par conséquent, les proportions massiques d'AAAS et d'eau dans le papier traité sont très proches. Afin de s'approcher de ces conditions expérimentales, le suivi cinétique a été réalisé sur une solution AM/eau 1/1 (proportions massiques), et les intensités relatives des bandes IRTF ont été comparées à celles de la solution AM/eau 9/1 précédemment étudiée. L'impact de la température (ambiante ou 40 °C) a également été évalué.

A (t_0) , l'intensité relative $I_r(\text{Si-O-Et})$ est significativement plus petit pour la solution AM/eau 1/1 que pour la solution 9/1, alors que $I_r(\text{Si-O-Si})$, $I_r(\text{Si-OH})$ et $I_r(\text{Et-OH})$ sont à l'inverse significativement plus grands (Figure 4.24). L'introduction d'une plus grande quantité d'eau permet donc une hydrolyse rapide des liaisons éthoxysilane d'AM, une partie des silanols formés se condensant alors pour former des siloxanes. Toutefois, à température ambiante, les proportions des fonctions restent ensuite quasi inchangées dans la solution AM/eau 1/1. Une proportion d'eau plus importante ne favorise donc pas les réactions de condensation, ce qui est logique puisque l'eau est le produit de la polycondensation hydrolytique d'AM. Par analogie avec les papiers traités, la petite taille des polymères d'AAAS formés après plusieurs années de stockage ($\overline{DP_n}$ compris entre 30 et 40 pour les AAAS difonctionnels) pourrait donc être en partie due à l'eau naturellement présente dans le matériau cellulosique, en quantité trop importante pour favoriser la polycondensation.

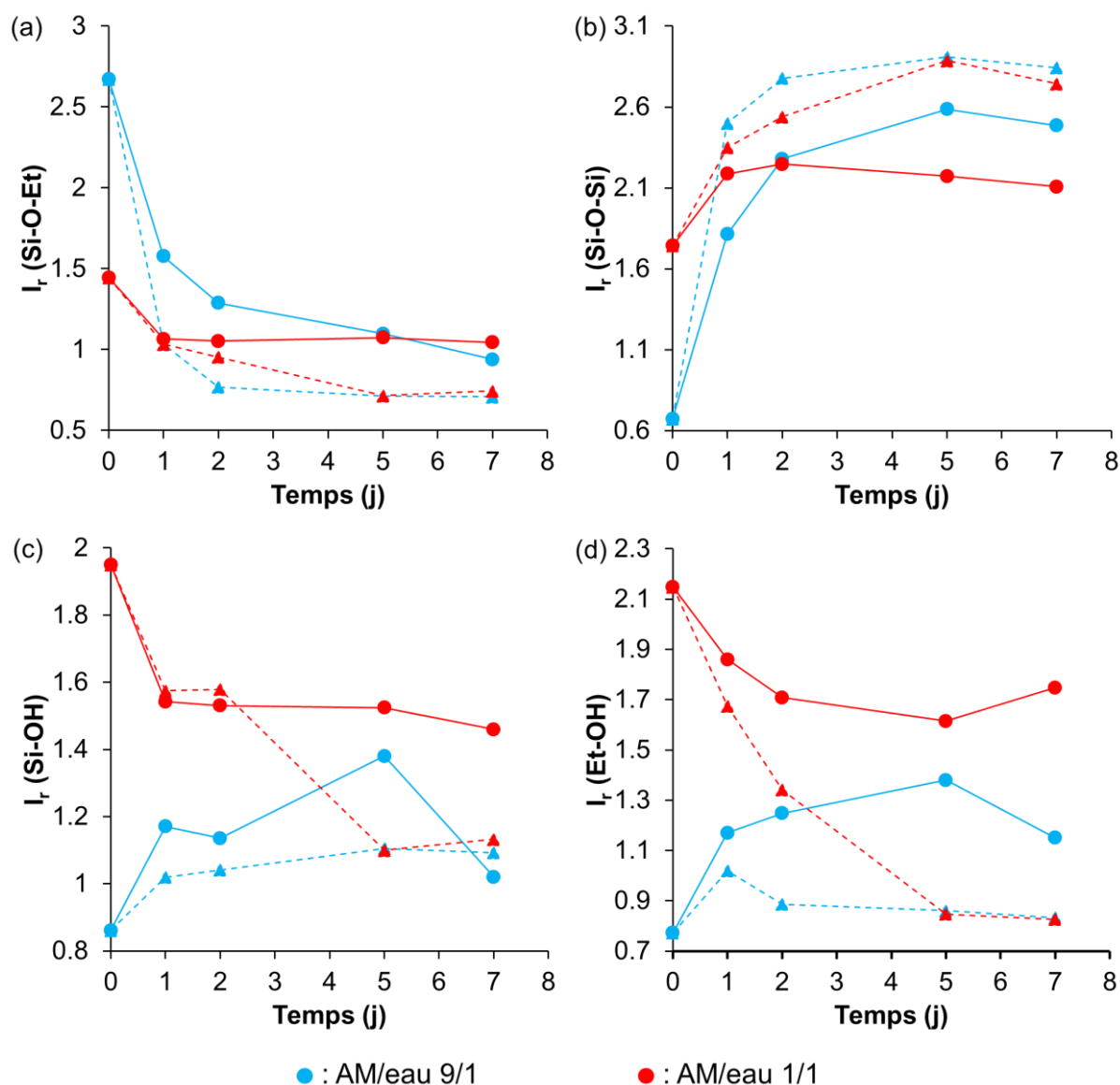


Figure 4.24. Intensités relatives des bandes (a) Si-O-Et, (b) Si-O-Si, (c) Si-OH et (d) EtOH des solutions AM/eau 9/1 et 1/1. Ligne continue : température ambiante. Ligne en pointillé : avec chauffage à 40 °C.

Par contre, si la solution est chauffée à 40 °C, après 5 jours, les intensités relatives des liaisons Si-O-Et, Si-O-Si, Si-OH et Et-OH sont très similaires à celles mesurées pour la solution AM/eau 9/1 (lignes en pointillé sur la Figure 4.24). Cela peut être attribué au fait qu'une partie de l'eau, mais aussi l'éthanol, sont éliminés lors du chauffage de la solution. L'équilibre de la réaction de condensation hydrolytique est alors déplacé dans le sens direct. Par conséquent, le chauffage permet, à court terme, de s'affranchir des difficultés posées par la présence importante d'eau vis-à-vis de la polycondensation des AAAS.

2.3. Chauffage de papiers traités

Ces résultats justifient l'emploi du chauffage pour favoriser la polycondensation des AAAS dans le papier. Ainsi, des papiers ont été traités AAAS puis chauffés dans une étuve. L'évolution du $\overline{DP}_n$ des polymères formés, d'une part, et des propriétés mécaniques des papiers traités, d'autre part, a alors été étudiée.

2.3.1. Progression de la polycondensation

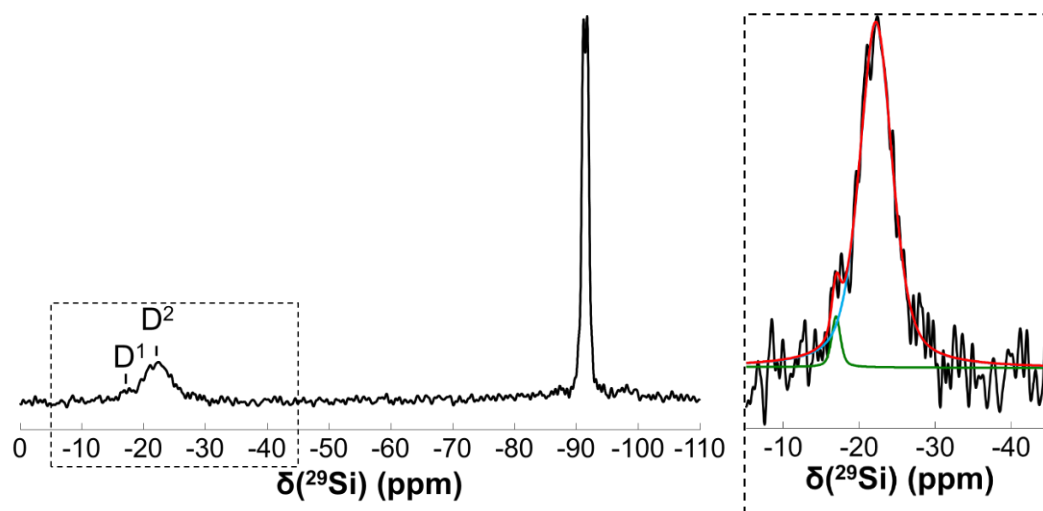


Figure 4.25. A gauche : spectre RMN ^{29}Si CP-MAS du papier modèle C3a traité avec DIA (UP = 7 %) puis chauffé à 70 °C pendant 7 jours. A droite : zoom sur le domaine d'intérêt, avec déconvolution du spectre. Le spectre rouge correspond à la somme des contributions D¹ (vert) et D² (bleu).

Le spectre RMN ^{29}Si CP-MAS du papier modèle C3a traité par immersion avec DIA (UP = 7 %) puis chauffé à 70 °C pendant 7 jours a été enregistré (Figure 4.25). La déconvolution des signaux D¹ et D² permet d'estimer un $\overline{DP}_n$ à environ 53 (cf éq. 22, chapitre II, §3.3.2). Malgré le faible rapport signal/bruit et le fait que la CP-MAS est une technique semi-quantitative, cette valeur est supérieure à celle obtenue pour le même papier traité et conservé à 23°C, non seulement dans les semaines qui suivent le traitement ($\overline{DP}_n \approx 13$), mais également six années plus tard ($\overline{DP}_n \approx 36$) (cf Figure 2.20). Ce résultat confirme donc les principales conclusions du suivi cinétique des solutions AM/eau.

De plus, le chauffage à 70 °C a rendu le papier de nouveau hydrophobe : il n'absorbe pas les gouttes d'eau déposées à sa surface, ce qui n'est autrement pas le cas. Cette observation est

également en accord avec l'avancée de la polycondensation des AAAS *in situ* : de plus longues chaînes polysiloxane hydrophobes sont formées, et la quantité de fonctions silanol hydrophiles en bouts de chaînes a logiquement diminué (cf chapitre II, §3.3.1).

2.3.2. Propriétés mécaniques des papiers traités et chauffés

Afin d'étudier l'impact du chauffage et du plus grand $\overline{DP}_n$ des polymères d'AAAS formés dans le papier sur ses propriétés mécaniques, la résistance au pliage et à la traction de différents papiers traités AP/DIA 50/50 puis chauffés à différentes températures a été évaluée.

2.3.2.1. Résistance au pliage des papiers C4ua et C3a traités et chauffés

La Figure 4.26 présente la résistance au pliage des papiers lignocellulosiques C4ua et C3a traités avec AP/DIA 50/50 (traitement par pulvérisation, UP = 7 ± 1 %), puis chauffés (ou non) à 50 °C et 70 °C pendant 7 jours. De plus, un papier C4ua non traité a été introduit dans l'étuve à 70 °C afin d'évaluer l'impact de ce chauffage sur la résistance mécanique du papier. La résistance au pliage de ce dernier est la même avant et après chauffage, ce qui indique que le traitement thermique appliqué n'a pas d'impact significatif sur les propriétés mécaniques du papier.

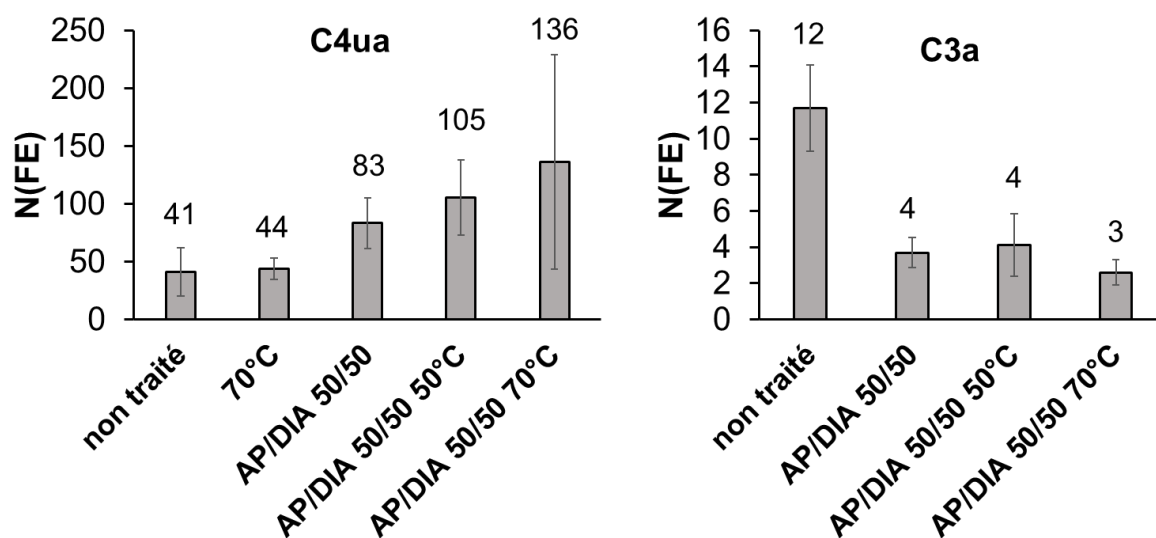


Figure 4.26. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles C3a et C4ua non traités et traités avec AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 7 ± 1 %), avec ou sans chauffage (à 50 °C et 70 °C) pendant 7 jours.

Qu'il soit entrepris à 50 ou 70 °C, le chauffage a un impact relativement positif sur la résistance au pliage du papier C4ua traité. Ainsi, ce papier, qui est déjà renforcé immédiatement après traitement ($\Delta N = + 102 \%$), l'est d'autant plus après chauffage ($\Delta N = + 156 \%$ à 50 °C, $\Delta N = + 232 \%$ à 70 °C). A 70 °C, toutefois, la dispersion des données est très élevée, ce qui peut montrer que la polycondensation des AAAS *in situ* est hétérogène à cette température. En revanche, le chauffage n'a pas d'impact sur les valeurs de N(FE) du papier C3a traité, la baisse de la résistance au pliage étant constatée, que l'étape thermique post-traitement soit appliquée ou non.

Une baisse du nombre de double plis du papier C4ua avait été constatée plusieurs années après son traitement avec AP/DIA 50/50 ($\Delta N = - 39 \%$, cf chapitre II, §3.4.1.2), pour un uptake semblable ($UP = 8 \%$). Or, cette baisse n'est pas observée après chauffage. La diminution des valeurs de N(FE) ne peut donc pas être attribuée seulement à la progression de la polycondensation, auquel cas les tendances auraient été les mêmes. L'existence de réactions intervenant de façon concomitante sur de longues périodes entre, d'une part, la lignine et les produits oxydés du papier, et d'autre part, le traitement AAAS, est ainsi d'autant plus plausible. Cela justifie pleinement l'étude des pré-traitements de réduction et de désacidification (§1). De la même façon, le papier C3a n'est pas renforcé vis-à-vis du pliage, du fait que l'obtention d'un haut $\overline{DP}_n$ des co-AAAS n'est pas le seul facteur permettant le renforcement. Il est également possible que le chauffage favorise les réactions secondaires mises en évidence dans le chapitre III.

2.3.2.2. Propriétés mécaniques des papiers journaux traités et chauffés

La même démarche a ensuite été appliquée sur les papiers journaux J1, J2 et J3 (cf Tableau M.1 pour composition des papiers). La Figure 4.27 présente la résistance à la traction (TS, EB, Y) et au pliage (N(FE)) des papiers journaux traités par pulvérisation avec AP/DIA 50/50 ($UP = 6 \pm 1 \%$), puis chauffés (ou non) pendant 7 jours à 50 °C, température à laquelle des variations de N(FE) sont observées pour le papier C4ua (Figure 4.26). Préalablement, il a été constaté que le caractère hydrophile de chacun des papiers traités (gouttes d'eau absorbées) a largement diminué après le chauffage (gouttes d'eau non absorbées), ce qui confirme la formation de chaînes hydrophobes du copolymère d'AAAS.

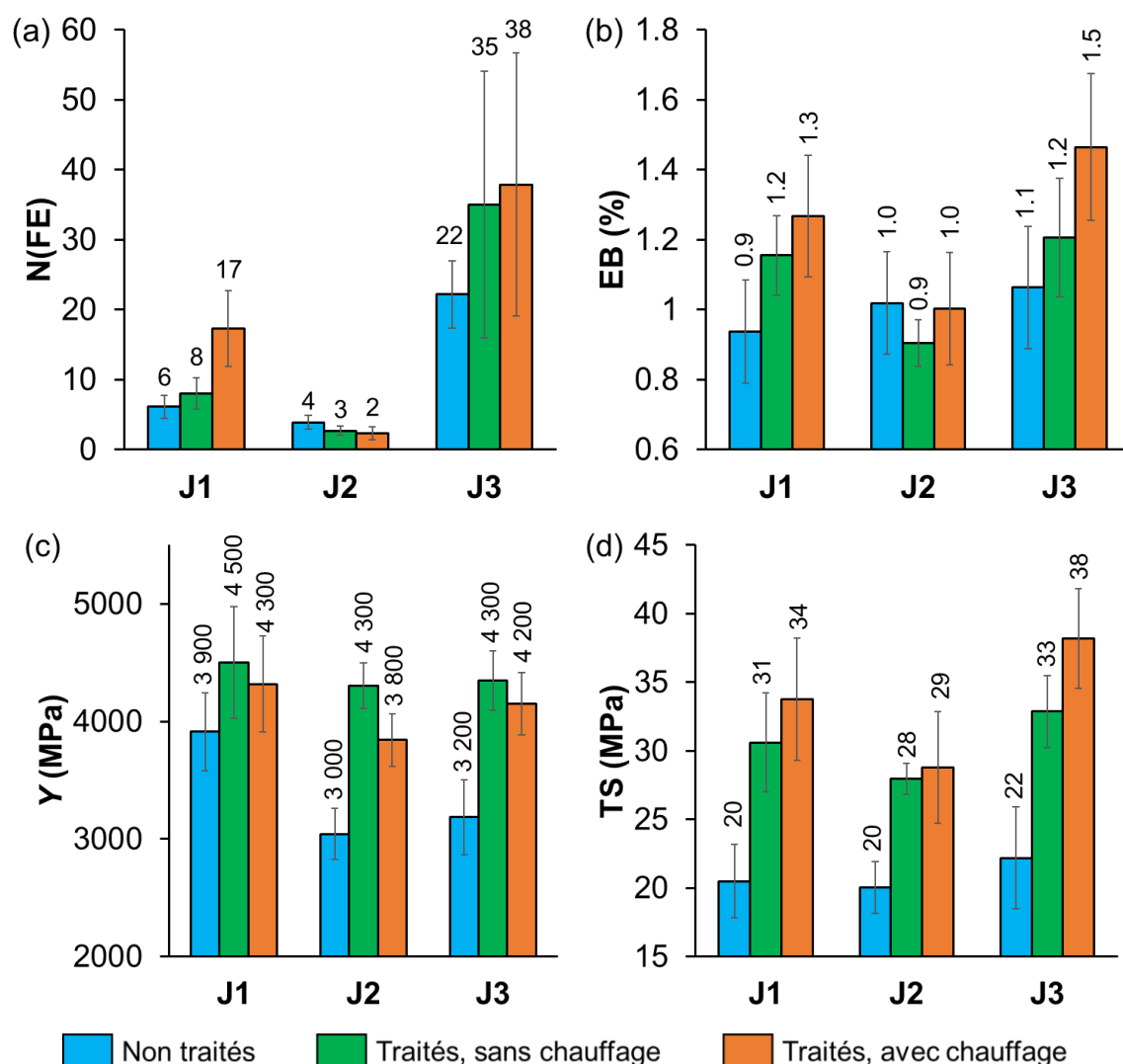


Figure 4.27. (a) Nombre de double plis (N(FE)), (b) déformation à la rupture (EB), (c) module de Young (Y) et (d) résistance à la traction (TS) des papiers journaux J1, J2 et J3 non traités et traités avec AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 6 ± 1 %), avec et sans chauffage à 50 °C pendant 7 jours.

L'étape thermique post-traitement permet d'augmenter sensiblement la valeur de N(FE) du papier J1 (très faible proportion de lignine) traité ($\Delta N(FE) = + 113$ %), mais pas celles des papiers lignocellulosiques J2 et J3. Cela pourrait être dû à des réactions indésirables prenant place au cours du chauffage entre les AAAS et la lignine, abondante dans la pâte mécanique de J2 et J3, qui ne permettraient alors pas d'augmenter efficacement leur résistance au pliage. Parallèlement, le chauffage induit une hausse de la déformation à la rupture ($\Delta EB = + 25$ %) et de la contrainte maximale ($\Delta TS = + 15$ %) du papier J3 traité. Pour les deux autres papiers J1 et J2, qui sont initialement les plus dégradés, la résistance à la traction n'augmente que très légèrement, voire pas. Néanmoins, le chauffage à 50 °C n'entraîne pas de diminution de la résistance au pliage et à la traction des trois papiers traités.

Par ailleurs, la rigidité des papiers, caractérisée par le module de Young Y (Figure 4.27c), n'augmente pas lors de l'étape thermique post-traitement, et même diminue pour J2 ($\Delta Y = -12\%$). Cette observation contraste avec l'évolution de Y sur les papiers traités avec le même mélange (AP/DIA 50/50) au cours de plusieurs années (cf chapitre II, §3.4.1.3). En effet, pour ces derniers, le module de Young a généralement augmenté avec le temps. Cela peut montrer que la rigidité du papier traité n'augmente pas tant avec la longueur des chaînes polysiloxane formées, mais avant tout à cause de réactions, de natures complexes, pouvant avoir lieu au fil du temps entre les AAAS et les divers constituants du papier (cellulose, hémicelluloses, lignine).

2.4. Bilan sur l'utilité de l'étape thermique post-traitement

Le chauffage à $T \geq 50\text{ °C}$ pendant 7 jours permet d'augmenter rapidement la taille des chaînes polysiloxane formées dans le papier, ce qui entraîne une hausse de certaines propriétés mécaniques des papiers J1 (N(FE)) et J3 (EB et TS). Bien qu'il ne permette pas un renforcement mécanique du papier J2, l'étape thermique post-traitement n'induit en aucun cas une baisse de la résistance à la traction (EB, TS) et au pliage (N(FE)) des trois papiers journaux traités, ce qui met en évidence l'apparente innocuité de cette procédure vis-à-vis des échantillons traités avec AP/DIA 50/50. Par conséquent, le chauffage constitue bien une possible voie d'optimisation des traitements co-AAAS. Etant donné le faible nombre d'échantillons étudiés, dans le futur, il sera nécessaire de compléter cette étude sur une plus large gamme de papiers. Le choix de la température et de la durée optimales de chauffage devra être affiné.

L'étape thermique post-traitement à 50 °C du papier J2 traité AP/DIA 50/50 ne permet pas d'augmenter ses propriétés mécaniques. Dans la mesure où l'inefficacité des traitements AAAS pour le renforcement de ce papier a été attribuée non pas à la cinétique de polycondensation ou à la longueur des chaînes formées, mais surtout à l'existence de réactions indésirables entre les AAAS et certains constituants du papier (notamment la lignine), ce constat apparaît cohérent. Dans ce cas, appliquer un pré-traitement de réduction avec NaBH_4 apparaît plus pertinent pour renforcer mécaniquement le papier J2 (cf. §1.1 et Figure 4.11). Cependant, comme le chauffage post-traitement et la pré-réduction permettent tous les deux d'améliorer certaines propriétés mécaniques des deux autres papiers journaux J1 et J3, il pourra s'avérer intéressant d'étudier l'application conjointe de ces deux procédures. Cela permettrait alors d'optimiser au mieux la formulation du traitement co-AAAS.

3. Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'étude de plusieurs voies d'optimisation du traitement AAAS, en vue notamment de renforcer efficacement des papiers de compositions variées. Dans la mesure où la présence de lignine et de produits oxydés du papier est supposée limiter le pouvoir de renforcement du traitement, du fait de leurs réactions avec les amines des AAAS, l'effet de pré-traitements de réduction avec NaBH_4 et de désacidification avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été évalué. Bien que ces pré-traitements ne permettent pas systématiquement un renforcement mécanique du papier par les AAAS, et que certains phénomènes observés restent mal compris (par exemple, la hausse importante du caractère hydrophile des papiers traités avec une solution éthanolique de NaBH_4), des résultats encourageants ont été obtenus. Ainsi, le papier journal J2 et le papier d'archives A1 extrêmement dégradés ($N(\text{FE}) \leq 4$), ayant subi ces pré-traitements, voient leur résistance au pliage s'améliorer significativement lorsqu'ils sont ensuite traités avec des co-AAAS. Ce renforcement est un résultat nouveau et original, l'application des AAAS seuls n'ayant auparavant jamais permis de renforcer efficacement ce type de document lignocellulosique en « fin de vie », et riches en lignine. En outre, ces pré-traitements neutralisent le pH du papier en amont du dépôt des AAAS, dont les amines constituent ensuite exclusivement la réserve alcaline. Enfin, le composé réducteur NaBH_4 est un agent de blanchiment du papier efficace et très répandu dans le domaine de la conservation-restauration, qui contrecarre le jaunissement induit par les AAAS.

Par ailleurs, le chauffage des documents traités est un moyen simple et efficace de favoriser la polycondensation des AAAS dans le papier. Cela se traduit par une augmentation de la résistance au pliage et à la traction de certains papiers étudiés. Afin d'optimiser au mieux le renforcement mécanique du papier, le choix de la température et de la durée du chauffage doit encore être optimisé.

Ces études fournissent donc des premières voies d'optimisation du traitement de renforcement pour les papiers dont la teneur en lignine et l'état de dégradation empêchaient jusqu'à présent le renforcement mécanique. Les causes de ce renforcement des papiers par les co-AAAS à la suite des pré-traitements de réduction ou de désacidification nécessitent encore d'être mieux comprises pour une possible application par les professionnels de la conservation-restauration du papier. De plus, dans la mesure où les propriétés mécaniques des papiers traités AAAS évoluent dans le temps, il pourra être utile d'évaluer la résistance au pliage et à la traction

des papiers ayant servi pour cette étude après plusieurs années de stockage. Cela permettra également de confirmer la pertinence des éléments d'optimisation proposés dans ce chapitre.

Conclusion générale et perspectives

Les traitements aminoalkylalcoxysilanes (AAAS) permettent à la fois de désacidifier et d'augmenter certaines propriétés mécaniques du papier, tout en lui conférant des propriétés fongistatiques. En ce sens, ils présentent un avantage considérable sur d'autres traitements utilisés en conservation-restauration des documents sur papier, puisqu'aucun ne fonctionne sur les trois plans simultanément. En outre, la simplicité des méthodes d'application possibles, par immersion des documents dans la solution de traitement, ou par pulvérisation de cette dernière à leur surface, en font un protocole particulièrement intéressant. Cependant, les traitements AAAS ne permettent pas de renforcer tous les papiers de façon universelle. Bien qu'ils améliorent considérablement l'ensemble des propriétés mécaniques de papiers quasi purement celluloseux, et ce quel que soit leur état de conservation, c'est rarement le cas pour les documents contenant de la pâte mécanique, au sein de laquelle la lignine est abondante, et en particulier ceux en mauvais état de conservation. Ainsi, les traitements AAAS ne parviennent généralement pas à renforcer ces documents vis-à-vis du pliage.

A partir de ce constat, les principaux objectifs de cette thèse étaient donc, d'une part, de mieux identifier et comprendre les facteurs impactant l'efficacité des traitements AAAS, afin de proposer des solutions permettant le renforcement mécanique des papiers lignocelluloseux récalcitrants au traitement. D'autre part, l'efficacité et l'innocuité des traitements devaient être vérifiées à l'échelle de plusieurs années. En effet, en conservation-restauration, l'évolution physico-chimique temporelle des documents patrimoniaux traités est un facteur de poids dans le processus décisionnel conduisant à autoriser ou non l'application d'un traitement chimique.

Ainsi, une étude temporelle de papiers traités et conservés depuis plusieurs années au CRCC a été entreprise (chapitre II). Des papiers modèles de laboratoire, de compositions bien connues, dégradés artificiellement au besoin pour l'expérimentation, ainsi que plusieurs papiers anciens (d'un journal et de onze livres), ont été de nouveau caractérisés (chapitre II). Une baisse du pH des papiers dégradés contenant le collage alun-colophane a été constatée, bien que ces valeurs restent au-dessus de celles mesurées initialement avant traitement. En particulier, le rôle de l'alun dans la ré-acidification des documents traités a été discuté. Toutefois, si ces papiers présentent un pH initial alcalin (livres L9 et L11), la baisse de pH est prévenue, montrant l'intérêt possible d'une désacidification avant l'application du traitement AAAS. En outre,

l'impact de la teneur en lignine sur le défaut de renforcement au pliage du papier a été vérifié, en particulier s'il est en mauvais état de conservation. Le jaunissement induit par le traitement est également plus important en présence d'alun-colophane et de lignine.

Par ailleurs, la progression de la polycondensation des AAAS dans le papier au fil des années a été démontrée par RMN ^{29}Si . L'augmentation, toute relative, de la taille des chaînes polysiloxane d'environ 10 unités à 30 unités sur plusieurs années est accompagnée, par exemple, d'une augmentation de la résistance à la traction des papiers traités avec AP/DIA 50/50. Ce constat a permis de tester deux nouvelles voies d'optimisation possibles du traitement, à savoir l'introduction de catalyseurs et l'application d'une étape thermique post-traitement afin d'accélérer la polycondensation des AAAS dans le papier et donc de le renforcer plus rapidement.

Une des observations faites lors de ces travaux de thèse est la complexité des relations entre les différentes propriétés mécaniques du papier. En effet, nous n'avons pas pu mettre en évidence de relation claire entre les grandeurs mécaniques obtenues en traction et en pliage. Par exemple, une augmentation de la contrainte maximale et du module de Young peut correspondre à une variation positive ou négative de la résistance au pliage du papier traité. Cette observation montre bien qu'il est nécessaire d'étudier l'ensemble des propriétés mécaniques du papier pour évaluer l'efficacité du renforcement par les AAAS.

Suite à ces résultats, les interactions et les réactions pouvant prendre place entre les AAAS et certains constituants du papier ont été étudiées (chapitre III). Afin de mieux comprendre la nature des réactions pouvant avoir lieu entre les biopolymères du papier (cellulose, hémicelluloses et lignine) et les AAAS, une étude a été menée, en phase liquide, avec des molécules modèles de faible masse, contenant chacune une ou plusieurs des fonctions chimiques principales présentes au sein de ces biopolymères. Plusieurs réactions ont été identifiées par RMN et IRTF au sein de mélanges contenant AM et une de ces molécules. En particulier, la réactivité des fonctions aldéhyde, cétone et acide carboxylique, mais aussi des quinones non substituées avec l'amine d'AM a été démontrée. En outre, les alcools primaires sont susceptibles de réagir avec les groupes éthoxy d'AM. A l'inverse, l'étude avec les molécules modélisant la cellulose tend à montrer que cette dernière n'est vraisemblablement que très peu réactive avec les AAAS.

Parallèlement, l'existence d'interactions plus nombreuses entre le traitement et les papiers lignocellulosiques (C4ua et J3) qu'avec les papiers purement cellulosiques (S2ua et C1ua) a été

mise en évidence par RMN CP-MAS (^{13}C et ^{29}Si). De plus, la bande d'absorption IRTF à 1725 cm^{-1} caractéristique des groupes carbonyle et carboxyle, abondants dans la lignine, disparaît lorsque le papier J3 est traité, attestant d'une réaction avec l'amine primaire. En accord avec l'étude des mélanges AM/molécule modèle, ces résultats montrent donc que la lignine peut réagir avec les AAAS, ce qui aboutit à la formation de liaisons covalentes et/ou ioniques entre le traitement et le substrat. Par conséquent, outre le jaunissement provoqué, l'efficacité du traitement de renforcement pourrait être impactée, par exemple, par la baisse des possibilités de liaisons hydrogène entre la cellulose et les AAAS, ces interactions étant supposées apporter de la résistance mécanique au papier.

Ainsi, les carbonyles et les carboxyles, particulièrement abondants dans les papiers dégradés et la lignine, pourraient réagir avec les AAAS. Les liaisons covalentes et ioniques formées limiteraient alors l'apport de résistance au pliage des papiers traités. L'application d'un pré-traitement de réduction réduisant la quantité de carbonyles dans le papier, ou d'un pré-traitement de désacidification y réduisant la quantité initiale d'acides, semble par conséquent pertinent.

La compréhension du non-renforcement de certains papiers a ouvert des voies d'optimisation des traitements qui ont été ensuite testées (chapitre IV). A cet égard, le borohydrure de sodium et l'hydroxyde de calcium ont été respectivement utilisés comme agents réducteur et de désacidification, en amont du traitement AAAS. Les résultats confirment les hypothèses émises. Ainsi, les papiers présentant une résistance mécanique initiale extrêmement faible, tels le papier journal J2 et le papier d'archives A1, ont été significativement renforcés vis-à-vis du pliage. Un tel résultat n'avait jusqu'ici jamais été atteint, aucune formulation AAAS n'étant efficace pour renforcer ces documents. En outre, la pré-réduction du papier lignocellulosique J3, papier ancien modérément dégradé, a induit un renforcement mécanique considérable suite au traitement AP/DIA 50/50 ($\Delta N(\text{FE}) = + 377\%$). Les pré-traitements de réduction et de désacidification permettent donc d'améliorer significativement le renforcement par les AAAS. Par ailleurs, la pré-réduction permet aussi d'augmenter le degré de blancheur du papier, et ainsi de contrecarrer l'apport de jaunissement induit par les AAAS.

Enfin, une étude des moyens qui permettraient non seulement d'accélérer la polycondensation des AAAS dans le papier, mais aussi d'obtenir de plus hauts degrés de polymérisation, a été réalisée. Tout d'abord, les cinétiques d'hydrolyse et de polycondensation d'AM ont été étudiées en solution, en présence de différents catalyseurs (NaOH , Ph_2ICl ,

$\text{Al}(\text{acac})_3$, à plusieurs températures. Le chauffage, à une température d'au moins 50 °C, a été un moyen d'accélérer la polycondensation, tout en permettant d'obtenir les plus hauts DP. Cela a été vérifié en analysant par RMN ^{29}Si CP-MAS un papier C3a traité DIA et chauffé à 70 °C, le spectre obtenu permettant de déduire une valeur de $\overline{\text{DP}}_n$ qui n'avait jusqu'alors jamais été aussi élevée ($\overline{\text{DP}}_n = 53$). Enfin, bien que le chauffage à 50 °C ne se soit pas avéré utile sur le papier journal J2 (très dégradé, forte proportion de lignine), celui appliqué sur J1 (très dégradé, très faible proportion de lignine) et J3 (moins dégradé, forte proportion de lignine) traités avec AP/DIA 50/50 a permis d'augmenter à la fois leur résistance à la traction et leur déformation à la rupture. Dans le futur, il pourrait être très intéressant de coupler l'étape thermique post-traitement avec la pré-réduction ou la pré-désacidification, afin d'optimiser au mieux l'efficacité du renforcement par les traitements AAAS.

A l'avenir, les voies d'optimisation identifiées (pré-réduction, pré-désacidification, chauffage) devront faire l'objet d'études plus approfondies pour valider leur pertinence et envisager une possible application dans le domaine de la conservation-restauration du papier. D'une part, l'étude temporelle réalisée dans le chapitre II a bien montré que les propriétés physico-chimiques des papiers traités évoluent à l'échelle de quelques années, et qu'il est donc important de suivre leur stabilité au cours du stockage. Par conséquent, les papiers pré-réduits, pré-désacidifiés et chauffés devront faire l'objet d'un suivi similaire. En outre, les causes de l'amélioration des propriétés mécaniques de ces échantillons ensuite traités AAAS doivent être mieux comprises. Pour cela, il faudrait élargir le corpus de papiers, les essais réalisés lors de cette thèse ayant concerné une gamme relativement restreinte d'échantillons au regard de la diversité des papiers patrimoniaux. Sur la même idée, le choix des agents chimiques (de réduction et de désacidification) pourrait également faire l'objet d'une étude plus détaillée. Le choix de la base pourrait se tourner vers celles qui sont actuellement utilisées pour les procédés de masse. Par exemple, les alcoxydes de magnésium, utilisés pour les procédés Battelle et PaperSave Swiss, pourraient facilement être combinés avec les AAAS. À terme, une formulation du traitement contenant un mélange d'AAAS et d'un réducteur ou d'une base, solubles dans les solvants couramment utilisés pour la désacidification de masse, serait plus facilement implantable (surtout industriellement) que des pré-traitements en milieu aqueux ou alcoolique. Ceci est lié, par exemple, au gonflement des fibres en milieu polaire, à l'ajout corollaire d'étapes de séchage intermédiaires, ou encore à la possible solubilisation des médias graphiques dans ces deux solvants.

Pour conclure, cette thèse a permis de mieux comprendre les paramètres affectant l'efficacité du traitement AAAS et de proposer des voies d'optimisation pour permettre de renforcer les papiers les plus récalcitrants aux formulations précédemment mises au point. Ces pistes pourront être approfondies pour pouvoir, à terme, exploiter ces polymères pour le traitement des vastes collections d'archives et des bibliothèques.

Références bibliographiques

- Adler E (1977) Lignin chemistry - Past, present and future. *Wood Sci Technol* 11:169–218. <https://doi.org/10.1007/BF00365615>
- Aelion R, Loebel A, Eirich F (1950) Hydrolysis of Ethyl Silicate. *Journal of the American Chemical Society* 72:5705–5712. <https://doi.org/10.1021/ja01168a090>
- Agarwal U, Atalla R (2010) Vibrational Spectroscopy. In: *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. Taylor & Francis, Boca Raton, pp 103–136
- Ahn K, Henniges U, Banik G, Potthast A (2012) Is cellulose degradation due to β -elimination processes a threat in mass deacidification of library books? *Cellulose* 19:1149–1159. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9723-3>
- Ahn K, Henniges U, Blüher A, et al (2011) Sustainability of Mass Deacidification. Part I: Concept, Selection of Sample Books and pH-Determination. *Restaurator* 32:193–222. <https://doi.org/10.1515/rest.2011.010>
- Ahn K, Rosenau T, Potthast A (2013) The influence of alkaline reserve on the aging behavior of book papers. *Cellulose* 20:1989–2001. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9978-3>
- Ahn K, Zaccaron S, Zwirchmayr NS, et al (2019) Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit? *Cellulose* 26:429–444. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2200-x>
- Amornkitbamrung L, Mohan T, Hribernik S, et al (2015) Polysaccharide stabilized nanoparticles for deacidification and strengthening of paper. *RSC Adv* 5:32950–32961. <https://doi.org/10.1039/C4RA15153D>
- Area MC, Cheradame H (2011) Paper aging and degradation: recent findings and research methods. *BioResources* 6:5307–5337. <https://doi.org/10.15376/biores>
- Arnoul-Jarriault B (2015) Extraction des hémicelluloses de pâtes papetières pour la production de pâte à dissoudre. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes
- Atalla RH, VanderHart DL (1999) The role of solid state ^{13}C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 15:19
- Axegård P (2019) The effect of the transition from elemental chlorine bleaching to chlorine dioxide bleaching in the pulp industry on the formation of PCDD/Fs. *Chemosphere* 236:124386. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124386>
- Baeza J, Freer J (2001) Chemical Characterization of Wood and Its Components. In: *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd edn. Marcel Dekker, Inc., New York, pp 275–384

- Balani K, Verma V, Agarwal A, Narayan R (2015) Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers. In: *Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective*. John Wiley & Sons, Ltd, pp 329–344
- Banik G, Bruckle I (2011) *Paper and Water: A Guide for Conservators*, 1st edn. Butterworth-Heinemann, Amsterdam; New York
- Bansa H (1998) Aqueous Deacidification - with Calcium or with Magnesium? *Restaurator* 19:1–40. <https://doi.org/10.1515/rest.1998.19.1.1>
- Bansa H, Ishii R (1997) The Effect of Different Strengthening Methods on Different Kinds of Paper. *Restaurator* 18:51–72. <https://doi.org/10.1515/rest.1997.18.2.51>
- Barrow WJ, Sproull RC (1959) Permanence in Book Papers. *Science* 129:1075–1084
- Basta AH (2003) The Role of Chitosan in Improving the Ageing Resistance of Rosin Sized Paper. *Restaurator* 24:106–117. <https://doi.org/10.1515/REST.2003.106>
- Basta AH (2004) Performance of Improved Polyvinyl alcohol as an Ageing Resistance Agent. *Restaurator* 25:129–140. <https://doi.org/10.1515/REST.2004.129>
- Baty JW, Maitland CL, Minter W, et al (2010) Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: a review. *BioResources* 5:1955–2023. <https://doi.org/10.15376/biores.5.3.1955-2023>
- Baty JW, Sinnott ML (2005) The kinetics of the spontaneous, proton- and AlIII-catalysed hydrolysis of 1,5-anhydrocellobiitol - Models for cellulose depolymerization in paper aging and alkaline pulping, and a benchmark for cellulase efficiency. *Can J Chem* 83:1516–1524. <https://doi.org/10.1139/v05-168>
- Bégin P, Deschâtelets S, Grattan D, et al (1998) The Impact of Lignin on Paper Permanence. A Comprehensive Study of the Ageing Behaviour of Handsheets and Commercial Paper Samples. *Restaurator* 19:135–154. <https://doi.org/10.1515/rest.1998.19.3.135>
- Bennevault-Celton V, Maciejak O, Desmazières B, Cheradame H (2010a) Condensation of alkoxysilanes in alcoholic media: II. Oligomerization of aminopropylmethyldiethoxysilane and co-oligomerization with dimethyldiethoxysilane. *Polymer International* 59:1273–1281. <https://doi.org/10.1002/pi.2863>
- Bennevault-Celton V, Maciejak O, Desmazières B, Cheradame H (2010b) Condensation of alkoxysilanes in alcoholic media: I. Oligomerization of dimethyldiethoxysilane. *Polymer International* 59:43–54. <https://doi.org/10.1002/pi.2687>
- Biasi P-M de (1999) *Le Papier : Une aventure au quotidien*. Gallimard, Paris
- Bicchieri M, Bella M, Semetilli F (1999) A Quantitative Measure of Borane Tert-Butylamine Complex Effectiveness in Carbonyl Reduction of Aged Papers. *Restaurator* 20:22–29. <https://doi.org/10.1515/rest.1999.20.1.22>
- Bicchieri M, Brusa P (1997) The Bleaching of Paper by Reduction with the Borane Tert-Butylamine Complex. *Restaurator* 18:1–11. <https://doi.org/10.1515/rest.1997.18.1.1>

- Bicchieri M, Monti M, Piantanida G, Sodo A (2016) Effects of gamma irradiation on deteriorated paper. *Radiation Physics and Chemistry* 125:21–26. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.03.005>
- Bicchieri M, Sementilli FM, Sodo A (2000) Application of Seven Borane Complexes in Paper Conservation. *Restaurator* 21:213–228. <https://doi.org/10.1515/REST.2000.213>
- Biermann CJ (1996) *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd edn. Elsevier
- Bloom JM (2001) *Paper Before Print: The History and Impact of Paper in the Islamic World*. Yale University Press
- BnF (2020) Journal des fabricants de sucre. In: data.bnf.fr. https://data.bnf.fr/fr/34378281/journal_des_fabricants_de_sucre/. Accessed 12 Oct 2020
- Bogaard J, Whitmore PM (2001) Effects of Dilute Calcium Washing Treatments on Paper. *Journal of the American Institute for Conservation* 40:105–123. <https://doi.org/10.1179/019713601806113102>
- Bown R (1996) Physical and chemical aspects of the use of fillers in paper. In: Roberts JC (ed) *Paper Chemistry*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 194–230
- Brandis L (1994) Summary and Evaluation of the Testing Sponsored by the Library of Congress of Books Deacidified by the FMC, Akzo and Wei T'o Mass Deacidification Processes. *Restaurator* 15:109–127. <https://doi.org/10.1515/rest.1994.15.2.109>
- Brochier Salon M-C, Bayle P-A, Abdelmouleh M, et al (2008) Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 312:83–91. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.028>
- Broda M, Curling SF, Spear MJ, Hill CAS (2019a) Effect of methyltrimethoxysilane impregnation on the cell wall porosity and water vapour sorption of archaeological waterlogged oak. *Wood Sci Technol* 53:703–726. <https://doi.org/10.1007/s00226-019-01095-y>
- Broda M, Mazela B, Dutkiewicz A (2019b) Organosilicon compounds with various active groups as consolidants for the preservation of waterlogged archaeological wood. *Journal of Cultural Heritage* 35:123–128. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.06.006>
- Broda M, Mazela B, Radka K (2019c) Methyltrimethoxysilane as a stabilising agent for archaeological waterlogged wood differing in the degree of degradation. *Journal of Cultural Heritage* 35:129–139. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.06.004>
- Brown HC, Murray KJ, Murray LJ, et al (1960) Hydroboration. V. A Study of Convenient New Preparative Procedures for the Hydroboration of Olefins. *Journal of the American Chemical Society* 82:4233–4241. <https://doi.org/10.1021/ja01501a030>
- Browning BL (1977) *Analysis of Paper*, Enlarged 2nd edition. M. Dekker, New York
- Bruice PY (2009) *Essential Organic Chemistry*, 2nd edn. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.

- Brunow G, Lundquist K (2010) Functional Groups and Bonding Patterns in Lignin (Including the Lignin-Carbohydrate Complexes). In: *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. pp 267–299
- Brus J, Dybal J (2000) Solid-state NMR study of structure, size and dynamics of domains in hybrid siloxane networks. *Polymer* 41:5269–5282.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00741-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00741-7)
- Buisson N (2011) La désacidification de masse rappel historique et technique. L'offre actuelle: une technique en expansion dans le monde. *Actualités de la conservation* 15
- Bukovský V (1997) Yellowing of Newspaper after Deacidification with Methyl Magnesium Carbonate. *Restaurator* 18:25–38. <https://doi.org/10.1515/rest.1997.18.1.25>
- Bukovský V, Kuka I (2001) The Influence of Mg on the Light Induced Oxidation of Newsprint. *Restaurator* 22:208–227. <https://doi.org/10.1515/REST.2001.208>
- Bundy WM, Ishley JN (1991) Kaolin in paper filling and coating. *Applied Clay Science* 5:397–420. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90015-2)
- Burgess HD (1988) Practical Considerations for Conservation Bleaching. *JIC-CG* 13:11–26
- Cabaret T, Boulicaud B, Chatet E, Charrier B (2018) Study of rosin softening point through thermal treatment for a better understanding of maritime pine exudation. *European Journal of Wood and Wood Products* 76:1453–1459. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1339-3>
- Cael C (2018) Compréhension des mécanismes de déstabilisation des substances dissoutes et colloïdales contenues dans les mélanges de pâtes à papier recyclée et mécanique: proposition de solutions pour limiter le nombre de casses stickies. Thèse de doctorat. Université de Lorraine
- Cali CL (1987) A Hidden Enemy. *Library & Archival Security* 7:33–39.
https://doi.org/10.1300/J114v07n03_03
- Calvini P, Gorassini A (2002) FTIR – Deconvolution Spectra of Paper Documents. *Restaurator* 23:48–66. <https://doi.org/10.1515/REST.2002.48>
- Calvini P, Grosso V, Hey M, et al (1988) Deacidification of Paper—a More Fundamental Approach. *The Paper Conservator* 12:35–39. <https://doi.org/10.1080/03094227.1988.9638560>
- Carter HA (1996a) The Chemistry of Paper Preservation: Part 2. The Yellowing of Paper and Conservation Bleaching. *J Chem Educ* 73:1068–1073. <https://doi.org/10.1021/ed073p1068>
- Carter HA (1996b) The Chemistry of Paper Preservation Part 3. The Strengthening of Paper. *J Chem Educ* 73:1160–1162. <https://doi.org/10.1021/ed073p1160>
- Casey JP (1961a) *Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology III: Paper Testing and Converting*, 2nd edn. Interscience Publishers Ltd., New York
- Casey JP (1961b) *Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology II: Papermaking*, 2nd edn. Interscience Publishers Ltd., New York

Chamberlain D (2007) Anion mediation of aluminium-catalysed degradation of paper. *Polymer Degradation and Stability* 92:1417–1420.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.04.006>

ChemSpider 3-aminopropyltriethoxysilane. In: ChemSpider.
http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.12933.html?rid=e808c660-9561-42dd-9220-f3e6ce567f06&page_num=0. Accessed 4 Nov 2020a

ChemSpider N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane. In: ChemSpider.
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.68952.html?rid=8d3dfe94-7e19-4fb4-ba38-1aeab0405860>. Accessed 4 Nov 2020b

ChemSpider 3-aminopropylmethyldiethoxysilane. In: ChemSpider.
http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.17483.html?rid=d839a0e2-a960-4a46-b628-1dd28ba719cc&page_num=0. Accessed 4 Nov 2020c

Chen H (2014) Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose. In: *Biotechnology of Lignocellulose*. Springer, Dordrecht, pp 25–71

Cheradame H, Ipert S, Rousset E (2003) Mass Deacidification of Paper and Books. I: Study of the Limitations of the Gas Phase Processes. *Restaurator* 24:227–239.
<https://doi.org/10.1515/REST.2003.227>

Chojnowski J, Cypryk M (2000) Synthesis of Linear Polysiloxanes. In: Jones RG, Ando W, Chojnowski J (eds) *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 3–41

Clements DWG (1987) Emerging Technologies — Paper Strengthening. *Restaurator* 8:124–128. <https://doi.org/10.1515/rest.1987.8.2-3.124>

Colby MW, Osaka A, Mackenzie JD (1988) Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 99:129–139.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90465-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90465-6)

Constâncio C, Franco L, Russo A, et al (2010) Studies on polymeric conservation treatments of ceramic tiles with Paraloid B-72 and two alkoxysilanes. *Journal of Applied Polymer Science* 116:2833–2839. <https://doi.org/10.1002/app.31743>

Coste G (2006) De la fibre à la pâte à papier : 2000 ans d'évolutions.
<http://www.cerig.pagora.grenoble-inp.fr/histoire-metiers/fibre-pate/page05.htm>. Accessed 29 Sep 2020

Cypryk M, Apeloig Y (2002) Mechanism of the Acid-Catalyzed Si–O Bond Cleavage in Siloxanes and Siloxanols. A Theoretical Study. *Organometallics* 21:2165–2175.
<https://doi.org/10.1021/om011055s>

Daher C, Fabre-Francke I, Balcar N, et al (2018) Consolidation of degraded polyurethane foams by means of polysiloxane mixtures: Polycondensation study and application treatment. *Polymer Degradation and Stability* 158:92–101. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.029>

Daruwalla EH, Nabar GM (1956) Acid hydrolysis of cellulose. *Journal of Polymer Science* 20:205–208. <https://doi.org/10.1002/pol.1956.120209419>

de Ferri L, Lottici PP, Lorenzi A, et al (2011) Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. *Journal of Cultural Heritage* 12:356–363. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.006>

de la Orden MU, Urreaga JM (2006) Discoloration of celluloses treated with amino compounds. *Polymer Degradation and Stability* 91:886–893. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.022>

Derrick M, Stulik D, Landry JM (1999) *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Getty Conservation Institute, Los Angeles

Diderot D (1765) *Encyclopédie, ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, Samuel Faulche & Compagnie. Neufchâtel

Domingo C, Alvarez de Buergo M, Sánchez-Cortés S, et al (2008) Possibilities of monitoring the polymerization process of silicon-based water repellents and consolidants in stones through infrared and Raman spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 63:5–12. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.03.002>

Dorrestijn E, Laarhoven LJJ, Arends IWCE, Mulder P (2000) The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 54:153–192. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00082-0)

Drugbank Vanillic acid. In: Drugbank. <https://www.drugbank.ca/drugs/DB02130>. Accessed 8 Jun 2019

Dudley RL, Fyfe CA, Stephenson PJ, et al (1983) High-resolution carbon-13 CP/MAS NMR spectra of solid cellulose oligomers and the structure of cellulose II. *J Am Chem Soc* 105:2469–2472. <https://doi.org/10.1021/ja00346a059>

Dupont A, Egasse C, Morin A, Vasseur F (2007) 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 Polymers* 68:1–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.07.005>

Dupont A-L (2002) Study of the degradation of gelatin in paper upon aging using aqueous size-exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A* 950:113–124. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00010-9)

Dupont A-L, Tétéreault J (2000) Cellulose Degradation in an Acetic Acid Environment. *Studies in Conservation* 45:201–210. <https://doi.org/10.2307/1506766>

Dupont A-L (2014) *Le patrimoine culturel sur papier. De la compréhension des processus d'altération à la conception de procédés de stabilisation*. Habilitation à Diriger des Recherches (HDR). Université d'Evry Val d'Essonne

Dupont A-L, Lavédrine B, Cheradame H (2010) Mass deacidification and reinforcement of papers and books VI—Study of aminopropylmethyldiethoxysilane treated papers. *Polymer Degradation and Stability* 95:2300–2308

- Dupont A-L, Réau D, Bégin P, et al (2018) Accurate molar masses of cellulose for the determination of degradation rates in complex paper samples. *Carbohydrate Polymers* 202:172–185. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.134>
- Dupont A-L, Seemann A, Lavédrine B (2012) Capillary electrophoresis with electrospray ionisation-mass spectrometry for the characterisation of degradation products in aged papers. *Talanta* 89:301–309. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.032>
- Đurovič M, Zelinger J (1993) Chemical Processes in the Bleaching of Paper in Library and Archival Collections. *Restaurator* 14:78–101. <https://doi.org/10.1515/rest.1993.14.2.78>
- Dvornic PR (2000) Thermal Properties of Polysiloxanes. In: Jones RG, Ando W, Chojnowski J (eds) *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 185–212
- Ebringerová A, Hromádková Z, Heinze T (2005) Hemicellulose. In: Heinze T (ed) *Polysaccharides I: Structure, Characterization and Use*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 1–67
- Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G (eds) (2009) *Paper products physics and technology*. de Gruyter, Berlin
- Fenech A, Strlič M, Kralj Cigić I, et al (2010) Volatile aldehydes in libraries and archives. *Atmospheric Environment* 44:2067–2073. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.021>
- Ferrandin-Schoffel N, Haouas M, Martineau-Corcus C, et al (2020a) Modeling the Reactivity of Aged Paper with Aminoalkylalkoxysilanes as Strengthening and Deacidification Agents. *ACS Appl Polym Mater* 2:1943–1953. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00132>
- Ferrandin-Schoffel N, Martineau-Corcus C, Piovesan C, et al (2020b) Stability of lignocellulosic papers strengthened and deacidified with aminoalkylalkoxysilanes. *Polymer Degradation and Stability* 109413. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109413>
- Foston M (2014) Advances in solid-state NMR of cellulose. *Current Opinion in Biotechnology* 27:176–184. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.02.002>
- Fox FJ, Noren RW, Krankkala GE (1978) Catalyst for condensation of hydrolyzable silanes and storage stable compositions thereof. Brevet
- Gellerstedt G (2001) *Pulping Chemistry*. In: *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd edn. Marcel Dekker, Inc., New York, pp 859–905
- Gellerstedt G, Lindfors E, Pettersson M, Robert D (1995) Reactions of lignin in chlorine dioxide bleaching of kraft pulps. *Res Chem Intermed* 21:441–456. <https://doi.org/10.1007/BF03052269>
- Gess JM (1996) The sizing of paper with rosin and alum at acid pHs. In: Roberts JC (ed) *Paper Chemistry*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 120–139
- Gibson LT, Ewlad-Ahmed A, Knight B, et al (2012) Measurement of volatile organic compounds emitted in libraries and archives: an inferential indicator of paper decay? *Chemistry Central Journal* 6:42. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-42>

Gimat A (2016) Comprehension of cellulose depolymerisation mechanisms induced by iron ions. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie

Gimat A, Dupont A-L, Lauron-Pernot H, et al (2017) Behavior of cellobiose in iron-containing solutions: towards a better understanding of the dominant mechanism of degradation of cellulosic paper by iron gall inks. *Cellulose* 24:5101–5115.
<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1434-3>

Giorgi R, Bozzi C, Dei L, et al (2005) Nanoparticles of $Mg(OH)_2$: Synthesis and Application to Paper Conservation. *Langmuir* 21:8495–8501. <https://doi.org/10.1021/la050564m>

Giorgi R, Dei L, Ceccato M, et al (2002) Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification. *Langmuir* 18:8198–8203.
<https://doi.org/10.1021/la025964d>

Girardi F, Bergamonti L, Isca C, et al (2017) Chemical–physical characterization of ancient paper with functionalized polyamidoamines (PAAs). *Cellulose* 24:1057–1068.
<https://doi.org/10.1007/s10570-016-1159-8>

Giudice CA, Canosa G (2017) Flame-Retardant Systems Based on Alkoxysilanes for Wood Protection. In: Concu G (ed) *Wood in Civil Engineering*. InTech, pp 75–89

Graminski EL, Parks EJ, Toth EE (1979) The Effects of Temperature and Moisture on the Accelerated Aging of Paper. In: *Durability of Macromolecular Materials*. American Chemical Society, pp 341–355

Guerra RA, Vives JMG, Monmany JMD, Garrido JF (1995) Procedure for Simultaneous Deacidification and Sizing of Paper. *Restaurator* 16:175–193.
<https://doi.org/10.1515/rest.1995.16.4.175>

Gurnagul N, Page DH (1989) The difference between dry and rewetted zero-span tensile strength of paper. *Tappi journal* 72

Hagglund R, Gradin PA, Tarakameh D (2004) Some Aspects on the Zero-Span Tensile Test. *Experimental Mechanics* 44:365–374. <https://doi.org/10.1177/0014485104046085>

Hanus J (1994) Changes in Brittle Paper during Conservation Treatment. *Restaurator* 15:46–54. <https://doi.org/10.1515/rest.1994.15.1.46>

Havermans J, Van DR, Steemers T (1995) Mass Deacidification of Archival Materials using Diethyl Zinc. *Restaurator* 16:123–142. <https://doi.org/10.1515/rest.1995.16.3.123>

Havlíková B, Katuščák S, Petrovičová M, et al (2009) A study of mechanical properties of papers exposed to various methods of accelerated ageing. Part I. The effect of heat and humidity on original wood-pulp papers. *Journal of Cultural Heritage* 10:222–231.
<https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.07.009>

He B, Lin Q, Chang M, et al (2019) A new and highly efficient conservation treatment for deacidification and strengthening of aging paper by in-situ quaternization. *Carbohydrate Polymers* 209:250–257. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.034>

- Heinze T, El Seoud OA, Koschella A (2018) Structure and Properties of Cellulose and Its Derivatives. In: Cellulose Derivatives. Springer International Publishing, Cham, pp 39–172
- Heitner C (2010) The Photochemistry of Lignin. Taylor & Francis, Boca Raton, pp 555–584
- Heitner C, Dimmel D, Schmidt JA (eds) (2010) Lignin and lignans: advances in chemistry. Taylor & Francis, Boca Raton
- Hemmingson JA, Morgan KR (1990) ACP/MAS Carbon-13 NMR Study of Photodegraded Newsprint. *Holzforschung* 44:127–131. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1990.44.2.127>
- Henniges U, Okubayashi S, Rosenau T, Potthast A (2012) Irradiation of Cellulosic Pulps: Understanding Its Impact on Cellulose Oxidation. *Biomacromolecules* 13:4171–4178. <https://doi.org/10.1021/bm3014457>
- Henniges U, Potthast A (2009) Bleaching Revisited: Impact of Oxidative and Reductive Bleaching Treatments on Cellulose and Paper. *Restaurator* 30:294–320. <https://doi.org/10.1515/rest.017>
- Hey M (1979) The Washing and Aqueous Deacidification of Paper. *The Paper Conservator* 4:66–80. <https://doi.org/10.1080/03094227.1979.9638520>
- Hey M (1977) Paper bleaching: its simple chemistry and working procedures. *The Paper Conservator* 2:10–23. <https://doi.org/10.1080/03094227.1977.9638494>
- Hirn U, Schennach R (2015) Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper. *Scientific Reports* 5:10503. <https://doi.org/10.1038/srep10503>
- Horst TH, Smith RD, Potthast A, Hubbe MA (2020) Accelerated Aging of Deacidified and Untreated Book Paper in 1967 Compared with 52 Years of Natural Aging. *Restaurator International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* 0: <https://doi.org/10.1515/res-2020-0006>
- Huang Y, Pagé D, Wayner DDM, Mulder P (1995) Radical-induced degradation of a lignin model compound. Decomposition of 1-phenyl-2-phenoxyethanol. *Can J Chem* 73:2079–2085. <https://doi.org/10.1139/v95-256>
- Hubbe MA, Gill RA (2016) Fillers for Papermaking: A Review of their Properties, Usage Practices, and their Mechanistic Role. *BioResources* 11:2886–2963. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.2886-2963>
- Hubbe MA, Smith RD, Zou X, et al (2017) Deacidification of Acidic Books and Paper by Means of Non-aqueous Dispersions of Alkaline Particles: A Review Focusing on Completeness of the Reaction. *BioResources* 12:4410–4477. https://doi.org/10.15376/biores.12.2.Acidic_Books_Hubbe
- Humphrey BJ (1984) The Application of Parylene Conformal Coating Technology to Archival and Artifact Conservation. *Studies in Conservation* 29:117–123
- Humphrey BJ (1990) Paper Strengthening with Gas-Phase Parylene. *Polymers: Practical Considerations. Restaurator* 11:48–68. <https://doi.org/10.1515/rest.1990.11.1.48>

Hunter D (1978) *Papermaking: The History and Technique of an Ancient Craft*, 1st edn. Dover Publications, New York

Hüsing N, Schubert U, Mezei R, et al (1999) Formation and Structure of Gel Networks from $\text{Si}(\text{OEt})_4/(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NR}'_2$ Mixtures ($\text{NR}'_2 = \text{NH}_2$ or $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). *Chem Mater* 11:451–457. <https://doi.org/10.1021/cm980756l>

Ipert S, Dupont A-L, Lavédrine B, et al (2006) Mass deacidification of papers and books. IV—A study of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes and their resistance to ageing. *Polymer Degradation and Stability* 91:3448–3455

Ipert S, Rousset E, Cheradame H (2005) Mass Deacidification of Papers and Books III: Study of a Paper Strengthening and Deacidification Process with Amino Alkyl Alkoxy Silanes. *Restaurator* 26:250–264. <https://doi.org/10.1515/REST.2005.250>

Isca C, D'Avorgna S, Graiff C, et al (2016) Paper preservation with polyamidoamines: a preliminary study. *Cellulose* 23:1415–1432. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0880-7>

Isca C, Di Maggio R, Pajares Collado N, et al (2019) The use of polyamidoamines for the conservation of iron-gall inked paper. *Cellulose* 26:1277–1296. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2105-8>

Isenberg IH (1967) *Pulp and paper microscopy*, 3rd edn. Institute of Paper Chemistry

Ishii T, Shimizu K (2001) Chemistry of Cell Wall Polysaccharides. In: *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd edn. Marcel Dekker, Inc., New York, pp 175–212

Isogai A (2001) Chemical Modification of Cellulose. In: *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd edn. Marcel Dekker, Inc., New York, pp 599–625

Jablonsky M, Katuš S, Ka F, Ka D (2011) Changes in newsprint paper during accelerated ageing. *Chemistry and Chemical Technology* 45:405–411

Jablonsky M, Šima J, Lelovsky M (2020) Considerations on factors influencing the degradation of cellulose in alum-rosin sized paper. *Carbohydrate Polymers* 245:116534. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116534>

Jawaid M, Abdul Khalil HPS (2011) Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 86:1–18. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>

Jeong M-J, Dupont A-L, de la Rie ER (2014) Degradation of cellulose at the wet–dry interface. II. Study of oxidation reactions and effect of antioxidants. *Carbohydrate Polymers* 101:671–683. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.080>

Jin S-S, Qi Y-P, Shen Y-F, Li H (2019) The application of organosilicon modified polyurethane in reinforcing traditional paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 34:485–494. <https://doi.org/10.1515/npprj-2019-0014>

Johansson A, Kolseth P, Lindqvist O (2000) Uptake of Air Pollutants by Paper. *Restaurator* 21:117–137. <https://doi.org/10.1515/REST.2000.117>

Jones D, Ormondroyd GO, Curling SF, Popescu C-M (2017) Chemical compositions of natural fibres. In: *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*. Elsevier, pp 23–58

Kamel S, El-Sakhawy M, Nada AMA (2004) Mechanical properties of the paper sheets treated with different polymers. *Thermochimica Acta* 421:81–85.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.03.005>

Kimberly AE (1932) Deteriorative effect of sulphur dioxide upon paper in an atmosphere of constant humidity and temperature. *Journal of research of the National Bureau of Standards* 8:159–171

Kolar J (1997) Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose. *Restaurator* 18:163–176.
<https://doi.org/10.1515/rest.1997.18.4.163>

Kolar J, Štolfa A, Strlič M, et al (2006) Historical iron gall ink containing documents — Properties affecting their condition. *Analytica Chimica Acta* 555:167–174.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.073>

Kupczak A, Bratasz Ł, Kryściak-Czerwenka J, Kozłowski R (2018) Moisture sorption and diffusion in historical cellulose-based materials. *Cellulose* 25:2873–2884.
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1772-9>

Kutyrev AA (1991) Nucleophilic reactions of quinones. *Tetrahedron* 47:8043–8065

Lai Y-Z (2001) Chemical Degradation. In: *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd edn. Marcel Dekker, Inc., New York, pp 443–512

Lattuati-Derieux A, Bonnassies-Termes S, Lavédrine B (2004) Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1026:9–18.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.11.069>

Lee K, Inaba M (2013) Moist Heat Accelerated Aging Test of Naturally Aged Paper by Suspension Method. *Restaurator International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* 34:81–100. <https://doi.org/10.1515/res-2013-0006>

Lettieri M, Masieri M (2016) Performances and Coating Morphology of a Siloxane-Based Hydrophobic Product Applied in Different Concentrations on a Highly Porous Stone. *Coatings* 6:14. <https://doi.org/10.3390/coatings6040060>

Li Y, Li Z, Shen G, Zhan Y (2019) Paper conservation with an aqueous NaOH/urea cellulose solution. *Cellulose* 26:4589–4599. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02375-3>

Lienardy A, Van Damme P (1990) Practical Deacidification. *Restaurator* 11:1–21.
<https://doi.org/10.1515/rest.1990.11.1.1>

Lienardy A, Van Damme P (1988) A Bibliographical Survey of the Bleaching of Paper. *Restaurator* 9:178–198. <https://doi.org/10.1515/rest.1988.9.4.178>

- Lindberg JJ, Hortling B (1985) Cross polarization — magic angle spinning NMR studies of carbohydrates and aromatic polymers. In: *Characterization of Polymers in the Solid State I: Part A: NMR and Other Spectroscopic Methods Part B: Mechanical Methods*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 1–22
- Linville E, Östlund S (2014) The Combined Effects of Moisture and Temperature on the Mechanical Response of Paper. *Experimental Mechanics* 54:1329–1341. <https://doi.org/10.1007/s11340-014-9898-7>
- Łojewski T, Miśkowiec P, Molenda M, et al (2010a) Artificial versus natural ageing of paper. Water role in degradation mechanisms. *Appl Phys A* 100:625–633. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5645-9>
- Łojewski T, Zięba K, Knapik A, et al (2010b) Evaluating paper degradation progress. Cross-linking between chromatographic, spectroscopic and chemical results. *Appl Phys A* 100:809–821. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5657-5>
- Loon LR, Glaus MA (1997) Review of the kinetics of alkaline degradation of cellulose in view of its relevance for safety assessment of radioactive waste repositories. *Journal of environmental polymer degradation* 5:97–109. <https://doi.org/10.1007/BF02763593>
- Massiot D, Fayon F, Capron M, et al (2002) Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra: Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* 40:70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>
- McCann N, Phan D, Wang X, et al (2009) Kinetics and Mechanism of Carbamate Formation from CO₂ (aq), Carbonate Species, and Monoethanolamine in Aqueous Solution. *J Phys Chem A* 113:5022–5029. <https://doi.org/10.1021/jp810564z>
- Mills JS, White R (1994) *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Butterworth-Heinemann
- Monredon-Senani S (2004) *Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*. Thèse de doctorat. Paris 6
- Moropoulou A, Zervos S (2003) The Immediate Impact of Aqueous Treatments on the Strength of Paper. *Restaurator* 24:160–177. <https://doi.org/10.1515/REST.2003.160>
- Morrison M, Steele W, Danner DJ (1969) The reaction of benzoquinone with amines and proteins. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 134:515–523. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(69\)90313-0](https://doi.org/10.1016/0003-9861(69)90313-0)
- Mosca Conte A, Pulci O, Knapik A, et al (2012) Role of Cellulose Oxidation in the Yellowing of Ancient Paper. *Phys Rev Lett* 108:158301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.158301>
- Müller EMK, Henniges U, Brückle I (2019) Retreatment of a Print Damaged by Excessive Sodium Borohydride Bleaching. *Restaurator International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* 40:123–137. <https://doi.org/10.1515/res-2019-0001>
- Nardelli F, Borsacchi S, Calucci L, et al (2020) Anisotropy and NMR spectroscopy. *Rend Fis Acc Lincei*. <https://doi.org/10.1007/s12210-020-00945-3>

- Netskina OV, Filippov TN, Komova OV, Simagina VI (2018) Hydrogen generation by both acidic and catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *Catalysis for Sustainable Energy* 5:41–48. <https://doi.org/10.1515/cse-2018-0006>
- Nevell TP (1985a) Degradation of Cellulose by Acids, Alkalis, and Mechanical Means. In: *Cellulose Chemistry and its Applications*. Ellis Horwood Series Chemical Science, pp 223–242
- Nevell TP (1985b) Oxidation of Cellulose. In: *Cellulose Chemistry and its Applications*. Ellis Horwood Series Chemical Science, pp 243–265
- Nevell TP, Zeronian S (1985) *Cellulose Chemistry and its Applications*. Prentice Hall
- Nguyen T-P (2011) Pourquoi désacidifier? Certitudes et incertitudes sur le papier moderne. *Actualités de la conservation* 3
- Ni S, Wang C, Bian H, et al (2018) Enhancing physical performance and hydrophobicity of paper-based cellulosic material via impregnation with starch and PEI-KH560. *Cellulose* 25:1365–1375. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1630-1>
- Okushita K, Komatsu T, Chikayama E, Kikuchi J (2012) Statistical approach for solid-state NMR spectra of cellulose derived from a series of variable parameters. *Polymer Journal* 44:895–900. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.82>
- Pandey KK (1999) A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* 71:1969–1975.
- Paulsson M, Parkås J (2012) Review: Light-Induced Yellowing of Lignocellulosic Pulps - Mechanisms and Preventive Methods. *BioResources* 7:5995–6040. <https://doi.org/10.15376/biores.7.4.5995-6040>
- Pellizzi E, Lattuari-Derieux A, de Lacaille J-B d'Espinose, et al (2012) Reinforcement properties of 3-aminopropylmethyldiethoxysilane and N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane on polyurethane ester foam. *Polymer Degradation and Stability* 97:2340–2346. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.031>
- Pellizzi E, Lattuari-Derieux A, d'Espinose de Lacaille J-B, et al (2016) Consolidation of artificially degraded polyurethane ester foam with aminoalkylalkoxysilanes. *Polymer Degradation and Stability* 129:106–113. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.007>
- Pereira PHF, Rosa M de F, Cioffi MOH, et al (2015) Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros* 25:9–22. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1722>
- Perinu C, Arstad B, Bouzga AudM, Jens K-J (2014) ¹³ C and ¹⁵ N NMR Characterization of Amine Reactivity and Solvent Effects in CO₂ Capture. *J Phys Chem B* 118:10167–10174. <https://doi.org/10.1021/jp503421x>
- Petit-Conil M (1999) Fabrication des pâtes. In: *Procédés Papetiers*. Techniques de l'Ingénieur, p 13

- Piovesan C (2016) 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
- Piovesan C, Dupont A-L, Fabre-Francke I, et al (2014) Paper strengthening by polyaminoalkylalkoxysilane copolymer networks applied by spray or immersion: a model study. *Cellulose* 21:705–715. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0151-9>
- Piovesan C, Fabre-Francke I, Dupont A-L, et al (2017a) The impact of paper constituents on the efficiency of mechanical strengthening by polyaminoalkylalkoxysilanes. *Cellulose* 24:5671–5684. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1513-5>
- Piovesan C, Fabre-Francke I, Nguyen T-P, et al (2018a) Application de traitements à base de polyaminoalkylalkoxysilanes pour la désacidification et le renforcement simultanés de documents anciens sur papier. *Support Tracé* 106–116
- Piovesan C, Fabre-Francke I, Paris-Lacombe S, et al (2018b) Strengthening naturally and artificially aged paper using polyaminoalkylalkoxysilane copolymer networks. *Cellulose* 25:6071–6082. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1955-4>
- Piovesan C, Francke I, Dupont A-L, et al (2017b) The impact of paper constituents on the efficiency of mechanical strengthening by polyaminoalkylalkoxysilanes. *Cellulose* 24:5671–5684. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1513-5>
- Poggi G, Toccafondi N, Melita LN, et al (2014) Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: new formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts. *Appl Phys A* 114:685–693. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-8172-7>
- Porck HJ (1996) Mass deacidification: an update on possibilities and limitations. European Commission on Preservation and Access; Commission on Preservation and Access, Amsterdam : Washington
- Porck HJ (2000) Rate of Paper Degradation: The Predictive Value of Artificial Aging Tests. European Commission on Preservation and Access
- Potthast A, Kostic M, Schiehser S, et al (2007) Studies on oxidative modifications of cellulose in the periodate system: Molecular weight distribution and carbonyl group profiles. *Holzforschung* 61:662–667. <https://doi.org/10.1515/HF.2007.099>
- Potthast A, Rosenau T, Kosma P (2006) Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose. In: Klemm D (ed) *Polysaccharides II*. Springer Berlin Heidelberg, pp 1–48
- Princi E (2011) *Handbook of Polymers in Paper Conservation*. Smithers Rapra
- PubChem Barium hydroxide. In: PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6093286>. Accessed 15 Sep 2020
- Qiao L, Chen K, Zhao D, et al (2017) The application of poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-styrene) in reinforcing fragile papers: experiments and computer simulations. *Cellulose* 24:5157–5171. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1470-z>

- Rakotonirainy MS, Dupont A-L, Lavédrine B, et al (2008) Mass deacidification of papers and books: V. Fungistatic properties of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes. *Journal of Cultural Heritage* 9:54–59. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.12.002>
- Ralph J, Landucci LL (2010) NMR of lignins. *Lignin and lignans: advances in chemistry: Chapter 5* Boca Raton, FL: Taylor & Francis, c2010: p 137-244: ISBN: 9781574444865 (hardcover : alk paper) 137–244
- Rankin SE, Macosko CW, McCormick AV (1998) Importance of Cyclization during the Condensation of Hydrolyzed Alkoxysilanes. *Chem Mater* 10:2037–2040. <https://doi.org/10.1021/cm980256s>
- Rankin SE, McCormick AV (2000) Hydrolysis pseudoequilibrium: challenges and opportunities to sol–gel silicate kinetics. *Chemical Engineering Science* 55:1955–1967. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00486-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00486-8)
- Rankin SE, McCormick AV (1999) ²⁹Si NMR study of base-catalyzed polymerization of dimethyldiethoxysilane. *Magnetic Resonance in Chemistry* 37:S27–S37.
- Roberts JC (1996) Neutral and alkaline sizing. In: Roberts JC (ed) *Paper Chemistry*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 140–160
- Roberts JD, Caserio MC (1977) *Basic Principles of Organic Chemistry*, 2nd Revised edition edition. Imprint unknown, Menlo Park etc.
- Rocha J, Klinowski J (1990) ²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Phys Chem Minerals* 17:179–186. <https://doi.org/10.1007/BF00199671>
- Röhring J, Potthast A, Rosenau T, et al (2002a) A Novel Method for the Determination of Carbonyl Groups in Cellulosics by Fluorescence Labeling. 1. Method Development. *Biomacromolecules* 3:959–968. <https://doi.org/10.1021/bm020029q>
- Röhring J, Potthast A, Rosenau T, et al (2002b) A Novel Method for the Determination of Carbonyl Groups in Cellulosics by Fluorescence Labeling. 2. Validation and Applications. *Biomacromolecules* 3:969–975. <https://doi.org/10.1021/bm020030p>
- Rouchon V, Belhadj O (2016) Calcium Hydrogen Carbonate (Bicarbonate) Deacidification: What you always wanted to know but never dared asking. *Journal of Paper Conservation* 17:125–127. <https://doi.org/10.1080/18680860.2016.1287406>
- Rouchon V, Remazeilles C, Bernard J, et al (2004) The impact of gallic acid on iron gall ink corrosion. *Appl Phys A* 79:389–392. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2541-1>
- Rousset E, Ipert S, Cheradame H (2004) Mass Deacidification of Paper and Books, II: Deacidification in the Liquid Phase Using Aminosilanes. *Restaurator* 25:104–118. <https://doi.org/10.1515/REST.2004.104>
- Sakakibara A (1980) A structural model of softwood lignin. *Wood Science and Technology* 14:89–100. <https://doi.org/10.1007/BF00584038>

Sakakibara A, Sano Y (2001) Chemistry of Lignin. In: Wood and Cellulosic Chemistry, 2nd edn. Marcel Dekker, Inc., New York, pp 109–174

Salmén L (1985) Mechanical Properties of Wood Fibers and Paper. In: Cellulose Chemistry and its Applications. Ellis Horwood Series Chemical Science, pp 505–530

Schmidt JA, Heitner C (1993) Light-Induced Yellowing of Mechanical and Ultrahigh Yield Pulps. Part 2. Radical-Induced Cleavage of Etherified Guaiacylglycerol- β -Arylether Groups is the Main Degradative Pathway. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 13:309–325. <https://doi.org/10.1080/02773819308020520>

Seki M, Sonoda N, Hidaka S, et al (2010) A New Technique for Strengthening Book Papers with Cellulose Derivatives. Part 2: Effect of Cellulose Derivatives on Different Types of Paper. *Restaurator* 31:126–141. <https://doi.org/10.1515/rest.2010.008>

Seki M, Sonoda N, Morita T, Okayama T (2005) A New Technique for Strengthening Book Papers Using Cellulose Derivatives. *Restaurator* 26:239–249. <https://doi.org/10.1515/REST.2005.239>

Sève R (1997) Physique de la couleur : de l'apparence colorée à la technique colorimétrique. Dunod, Paris

Shahani CJ, Harrison G (2002) Spontaneous Formation of Acids in the Natural Aging of Paper. *Studies in Conservation* 47:189–192. <https://doi.org/10.1179/sic.2002.47.s3.039>

Shahani CJ, Wilson WK (1987) Preservation of Libraries and Archives. *American Scientist* 75:240–251

Shendurse AM, Khedkar CD (2016) Glucose: Properties and Analysis. In: Encyclopedia of Food and Health. Elsevier, pp 239–247

Smith RD (2004) Paper Stability and Collection Risk: a Perspective and Choices. *Restaurator* 25:199–210. <https://doi.org/10.1515/REST.2004.199>

Sobucki W, Drewniewska-Idziak B (2003) Survey of the Preservation Status of the 19th and 20th Century Collections at the National Library in Warsaw. *Restaurator International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* 24:189–201. <https://doi.org/10.1515/REST.2003.189>

Socrates G (2004) Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd edn. Wiley-Blackwell, Chichester

Souguir Z, Dupont A-L, d'Espinose de Lacaillerie J-B, et al (2011) Chemical and Physicochemical Investigation of an Aminoalkylalkoxysilane As Strengthening Agent for Cellulosic Materials. *Biomacromolecules* 12:2082–2091. <https://doi.org/10.1021/bm200371u>

Souguir Z, Dupont A-L, Fatyeyeva K, et al (2012) Strengthening of degraded cellulosic material using a diamine alkylalkoxysilane. *RSC Advances* 2:7470–7478. <https://doi.org/10.1039/c2ra20957h>

- Stephens C, Barrett T, Whitmore P, et al (2008) Composition and Condition of Naturally Aged Papers. *Journal of the American Institute for Conservation* 47:201–215.
<https://doi.org/10.1179/019713608804539583>
- Strlič M, Cigić IK, Kolar J, et al (2007) Non-Destructive Evaluation of Historical Paper Based on pH Estimation from VOC Emissions. *Sensors (Basel)* 7:3136–3145
- Strlič M, Kralj Cigić I, Možir A, et al (2011) The effect of volatile organic compounds and hypoxia on paper degradation. *Polymer Degradation and Stability* 96:608–615.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.017>
- Strlič M, Menart E, Cigić IK, et al (2010) Emission of reactive oxygen species during degradation of iron gall ink. *Polymer Degradation and Stability* 95:66–71.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.011>
- Stroud J (1994) The Hrhrc Diethyl Zinc Mass Deacidification Project. *The Paper Conservator* 18:57–70. <https://doi.org/10.1080/03094227.1994.9638589>
- Sundholm F, Tahvanainen M (2003a) Paper Conservation Using Aqueous Solutions of Calcium Hydroxide/Methyl Cellulose: 1. Preparation of the solution. *Restaurator* 24:1–17.
<https://doi.org/10.1515/REST.2003.1>
- Sundholm F, Tahvanainen M (2003b) Paper Conservation Using Aqueous Solutions of Calcium Hydroxide/Methyl Cellulose 2. The influence of accelerated ageing temperature on properties of treated paper. *Restaurator* 24:178–188. <https://doi.org/10.1515/REST.2003.178>
- Sundholm F, Tahvanainen M (2004) Paper Conservation Using Aqueous Solutions of Calcium Hydroxide / Methyl Cellulose. 3. The influence on the degradation of papers. *Restaurator* 25:15–25. <https://doi.org/10.1515/REST.2004.15>
- Tang LC (1986) Stabilization of Paper Through Sodium Borohydride Treatment. *Historic Textile and Paper Materials* 427–441
- Tarabanko VE, Tarabanko N (2017) Catalytic Oxidation of Lignins into the Aromatic Aldehydes: General Process Trends and Development Prospects. *Int J Mol Sci* 18:29.
<https://doi.org/10.3390/ijms18112421>
- Tétreault J, Dupont A-L, Bégin P, Paris S (2013) The impact of volatile compounds released by paper on cellulose degradation in ambient hygrothermal conditions. *Polymer Degradation and Stability* 98:1827–1837. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.017>
- Torén K, Blanc PD (1997) The history of pulp and paper bleaching: respiratory-health effects. *The Lancet* 349:1316–1318. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(96\)10141-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(96)10141-0)
- Torry SA, Campbell A, Cunliffe AV, Tod DA (2006) Kinetic analysis of organosilane hydrolysis and condensation. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26:40–49.
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.03.008>
- Tsai M-F, Lee Y-D, Chen K-N (2002) NMR spectroscopic studies of dimethyldiethoxy silane hydrolysis and polysiloxane conversion. *Journal of Applied Polymer Science* 86:468–477.
<https://doi.org/10.1002/app.11009>

- Tse S (2001) Effect of Water Washing on Paper and Cellulosic Textiles: An Overview and Update of CCI Research. *The Book and Paper Group Annual* 20:35–39
- Vallette P, Choudens C de (1992) *Le bois, la pâte, le papier*, 3rd edn. Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Cellulose, Grenoble
- Vicini S, Gaggero L, Princi E (2013) Characterization, weathering, and protection of sandstones: The case of 'Agro d'Ardesia'. *Studies in Conservation* 58:50–57. <https://doi.org/10.1179/2047058412Y.0000000066>
- Vinther Hansen B, Vest M (2008) The Lifetime of Acid Paper in the Collection of the Royal Library. Ljubljana, Slovenia, pp 38–39
- Walker ERH (1976) The functional group selectivity of complex hydride reducing agents. *Chemical Society Reviews* 5:23–50. <https://doi.org/10.1039/cs9760500023>
- Whitmore PM, Bogaard J (1994) Determination of the Cellulose Scission Route in the Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper. *Restaurator* 15:26–45. <https://doi.org/10.1515/rest.1994.15.1.26>
- Williams JC (1981) A Review of Paper Quality and Paper Chemistry. *Library trends* 203–224
- Wilson WK, Parks EJ (1979) An Analysis of the Aging of Paper: Possible Reactions and their Effects on Measurable Properties. *Restaurator* 3:37–61. <https://doi.org/10.1515/rest.1979.3.1-2.37>
- Wittekind J (1994) The Battelle Mass Deacidification Process: a New Method for Deacidifying Books and Archival Materials. *Restaurator* 15:189–207. <https://doi.org/10.1515/rest.1994.15.4.189>
- Zeronian SH, Needles HL, American Chemical Society, American Chemical Society (eds) (1989) *Historic textile and paper materials II: conservation and characterization*. American Chemical Society, Washington, DC
- Zervos S, Alexopoulou I (2015) Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose* 22:2859–2897. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0699-7>
- Zhang Z (1997) Catalytic Effect of Aluminum Acetylacetonate on Hydrolysis and Polymerization of Methyltrimethoxysilane. *Langmuir* 13:473–476. <https://doi.org/10.1021/la960771>
- Zhang Z, Sakka S (1999) Hydrolysis and Polymerization of Dimethyldiethoxysilane, Methyltrimethoxysilane and Tetramethoxysilane in Presence of Aluminum Acetylacetonate. A Complex Catalyst for the Formation of Siloxanes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 16:209–220. <https://doi.org/10.1023/A:1008761002205>
- Zhang Z, Tanigami Y, Terai R (1995) Catalytic effect of acetylacetonates on gel formation of CH₃SiO₃. *Journal of Non-Crystalline Solids* 191:304–310. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00316-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00316-9)
- Zhao J, Luo H, Wang L, et al (2013) TEOS/PDMS-OH hybrid material for the consolidation of damaged pottery. *herit sci* 1:10. <https://doi.org/10.1186/2050-7445-1-12>

Zhou X, Broadbelt LJ, Vinu R (2016) Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass. In: *Advances in Chemical Engineering*. Elsevier, pp 95–198

Zhou X, Li W, Mabon R, Broadbelt LJ (2017) A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis. *Energy Technology* 5:52–79. <https://doi.org/10.1002/ente.201600327>

Zou X, Gurnagul N, Uesaka T, Bouchard J (1994) Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. *Polymer Degradation and Stability* 43:393–402. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90011-6)

Zou X, Uesaka T, Gurnagul N (1996a) Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process. *Cellulose* 3:243–267. <https://doi.org/10.1007/BF02228805>

Zou X, Uesaka T, Gurnagul N (1996b) Prediction of paper permanence by accelerated aging II. Comparison of the predictions with natural aging results. *Cellulose* 3:269–279. <https://doi.org/10.1007/BF02228806>

Matériels et méthodes

Sommaire

1. Matériel.....	255
1.1. <u>Papiers</u>	255
1.2. <u>Produits chimiques</u>	256
1.2.1. <i>Alcoxysilanes</i>	256
1.2.1.1. Monomères et solvant.....	256
1.2.1.2. Synthèse des polymères.....	257
1.2.2. <i>Autres produits chimiques</i>	257
2. Vieillessement artificiel.....	258
3. Traitement chimique du papier.....	259
3.1. <u>Réduction</u>	259
3.2. <u>Désacidification</u>	260
3.3. <u>Application des aminoalkylalcoxysilanes</u>	261
3.3.1. <i>Immersion</i>	261
3.3.2. <i>Pulvérisation</i>	262
3.3.3. <i>Prise en masse</i>	263
4. Caractérisations physico-chimiques.....	263
4.1. <u>Teneur en eau à l'équilibre</u>	263
4.2. <u>Taux de cendres</u>	263
4.3. <u>Détermination de la présence de colophane</u>	264
4.4. <u>Angle de contact</u>	264
4.5. <u>pH</u>	265
4.6. <u>Indice de cuivre</u>	265
4.6.1. <i>Préparation des réactifs</i>	266
4.6.2. <i>Mesure</i>	266
4.7. <u>Mesures de résistance mécanique</u>	267
4.7.1. <i>Résistance à la traction co-axiale</i>	268
4.7.2. <i>Résistance au pliage (FE)</i>	268
4.8. <u>Identification des fibres et des pâtes</u>	269

4.9. <u>Spectroscopie</u>	269
4.9.1. <i>Chromaticité et opacité</i>	269
4.9.1.1. Colorimétrie.....	269
4.9.1.2. Opacité.....	269
4.9.2. <i>IRTF</i>	270
4.9.3. <i>RMN</i>	270
4.9.3.1. Phase liquide.....	270
4.9.3.1.1. RMN 1D.....	270
4.9.3.1.2. RMN 2D HMBC.....	271
4.9.3.2. Phase solide.....	272
4.9.3.2.1. RMN ²⁹ Si MAS.....	272
4.9.3.2.2. RMN ¹³ C MAS.....	273

Ce chapitre présente le matériel utilisé (papiers, produits chimiques), les conditions du vieillissement artificiel appliqué aux papiers, les protocoles de réduction et de désacidification du papier, les modes d'application des traitements AAAS au papier (immersion et pulvérisation), ainsi que les techniques d'analyses physico-chimiques, mécaniques et spectroscopiques utilisées.

1. Matériel

1.1. Papiers

La composition de l'ensemble des papiers utilisés est résumée par le Tableau M.1.

Le papier S2, produit en 1990 pour le projet européen « STEP », et les papiers C1, C3 et C4, produits en 1994 par le Centre Technique du Papier (CTP), ont une composition connue et constituent les papiers dits « modèles ». Les constituants des papiers journaux (J1-J4), fournis par la BnF, les livres (L1-L12) (collection CRCC) et les papiers A1 et A2, fournis par les Archives départementales des Hauts-de-Seine, ont été caractérisés.

En amont de leur traitement avec les AAAS (§3.3), les papiers modèles S2, C1, C3 et C4 ont été découpés au format 12 cm × 25 cm. Les papiers journaux ont été découpés le long des lignes selon lesquelles les documents étaient pliés (bandes de tailles variables, proches du format 13 cm × 28 cm). Les papiers de livres et d'archives, de tailles variables (proches du format A5), ont été traités sans pré-découpage.

Tableau M.1. Composition des papiers utilisés.

Papier	Fibres et pâte	Collage	Charges	Épaisseur (μm)
S2	Coton (linters)	Aucun	Aucune	150 ± 7
C1	Coton (linters)	Alun-colophane	Aucune	159 ± 3
C3	GWP/BSP 40/60, résineux	Alun-colophane	Kaolin	152 ± 5
C4	GWP/BSP 80/20, résineux	Aucun	Kaolin	130 ± 2
Arches	Coton (linters)	Gélatine	Aucune	280 ± 7
J1	BSP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	59 ± 3
J2	GWP/USP/BSP, résineux, traces de paille	Alun-colophane	Kaolin	64 ± 4
J3	GWP/USP/BSP, résineux, traces de paille	Alun-colophane	Kaolin	63 ± 4
J4	GWP/USP/BSP, résineux, traces de paille	Alun-colophane	Kaolin	61 ± 3
L1	GWP/USP/BSP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	114 ± 2
L2	GWP/USP/BSP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	131 ± 4
L3	GWP/USP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	131 ± 3
L5	GWP/USP/BSP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	132 ± 7
L6	GWP/USP, résineux	Alun-colophane	Aucune	147 ± 7
L7	GWP/USP, résineux	Alun-colophane	Aucune	164 ± 2
L8	GWP/USP, résineux	Alun-colophane	Aucune	136 ± 8
L9	Pâte de pailles blanchie	Alun-colophane	Talc	126 ± 4
L10	GWP/USP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	182 ± 7
L11	GWP/USP/BSP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	103 ± 3
L12	GWP/BKP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	137 ± 4
A1	GWP/USP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	110 ± 10
A2	GWP/USP/BSP, résineux	Alun-colophane	Kaolin	80 ± 10

GWP (*GroundWood Pulp*) : pâte mécanique. BSP (*Bleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite blanchie. USP (*Unbleached Sulfite Pulp*) : pâte bisulfite écrue. BKP (*Bleached Kraft Pulp*) : pâte kraft blanchie.

1.2. Produits chimiques

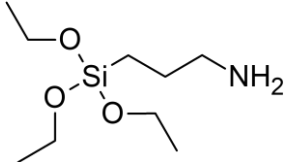
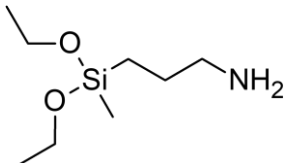
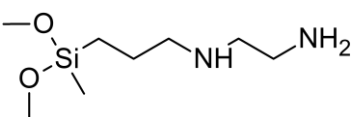
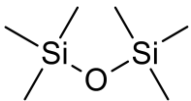
Tous les réactifs et les solvants ont été utilisés sans purification préalable.

1.2.1. Alcoxysilanes

1.2.1.1. Monomères et solvant

Le Tableau M.2 présente quelques propriétés physico-chimiques des monomères 3-aminopropyltriéthoxysilane (AP), 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane (AM), *N*-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyl-diméthoxysilane (DIA), et de l'hexaméthyl-disiloxane (HMDSO).

Tableau M.2. Fournisseur, pureté, prix, masse volumique ρ , masse molaire M et température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ des monomères d'AAAS (AP, AM et DIA) et de HMDSO (données ChemSpider, ABCR).

Composé	Fournisseur, pureté, prix	ρ (g.mL ⁻¹)	M (g.mol ⁻¹)	$T_{\text{éb}}$
 AP	ABCR > 98 % 57,20 € / 500 g	0,942	221	217 °C / 760 mmHg
 AM	ABCR 97 % 44,00 € / 500 g	0,916	191	85-88 °C / 8 mmHg
 DIA	ABCR 97 % 32,20 € / 100 g	0,975	206	265 °C / 25 mmHg
 HMDSO	ABCR 98 % 109,20 € / 1,5 kg	0,764	162	101 °C / 760 mmHg

1.2.1.2. Synthèse des polymères

Les polymères et copolymères d'AAAS sont synthétisés à partir des monomères (seuls ou en mélanges binaires) placés dans un flacon ouvert en présence d'eau distillée (10 %_m de la solution). Des gels plus ou moins rigides sont obtenus après plusieurs semaines dans les conditions ambiantes de température et d'humidité.

1.2.2. Autres produits chimiques

Le Tableau M.3 regroupe les autres produits chimiques utilisés.

Tableau M.3. Produits chimiques (alcoxysilanes exclus).

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté
Acétylacétonate d'aluminium Al(acac) ₃	C ₁₅ H ₂₁ AlO ₆	ABCR	97 %
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	Sigma	> 99,5 %
Acide chlorhydrique (0,1 M)	H ₃ O ⁺ Cl ⁻	Honeywell	nd.
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	Merck	85 %
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	98 %
Acide vanillique	C ₈ H ₈ O ₄	Sigma-Aldrich	97 %
Alcool vanillique	C ₈ H ₁₀ O ₃	Sigma-Aldrich	98 %
Anisole	C ₇ H ₈ O	Aldrich	> 99 %
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	Sigma-Aldrich	99,7 %
Borohydrure de sodium	NaBH ₄	Sigma-Aldrich	nd.
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Prolabo	nd.
Chlorure de diphényliodonium Ph ₂ ICl	C ₁₂ H ₁₀ ClI	ABCR	98 %
Cyclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	Aldrich	99 %
Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	Acros Organics	99,8 %
D-glucose (mélange α et β)	C ₆ H ₁₂ O ₆	LABOSI	nd.
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	Merck	99,7 %
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Fisher	100 %
Hydroxyde de calcium	Ca(OH) ₂	Prolabo	96 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Fluka	nd.
Méquinol	C ₇ H ₈ O ₂	Aldrich	99 %
Méthyl- β -D-glucopyranoside (MGPO)	C ₇ H ₁₄ O ₆	Sigma-Aldrich	> 99 %
Molybdate de sodium dihydraté	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,5 %
<i>p</i> -benzoquinone	C ₆ H ₄ O ₂	Acros Organics	98 %
Permanganate de potassium (0,02 M)	KMnO ₄	Fisher	nd.
Phénol	C ₆ H ₆ O	Acros Organics	> 99 %
Sulfate de cuivre pentahydraté	CuSO ₄ .5H ₂ O	Fisher	99 %
Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃	Sigma	99 %

nd : donnée non disponible.

2. Vieillissement artificiel

Le vieillissement hygrothermique des papiers est réalisé selon la norme TAPPI T 544 sp-03. Les feuilles de papier sont suspendues dans une enceinte climatique WEISS WK3 (précision de $\pm 1,5$ °C et de ± 1 à 3 % HR) (Figure M.1) et exposées à 90 °C / 50 % HR pour une durée 2 à 12 semaines selon l'évolution de la résistance au pliage des papiers. Le vieillissement est arrêté lorsque le nombre de double plis du papier est inférieur ou égal à 20 (Tableau 2.2 et Tableau 4.5).



Figure M.1. Échantillons de papier disposés dans l'enceinte climatique WEISS WK3. En haut : papiers C1. En bas : papiers C3.

3. Traitement chimique du papier

3.1. Réduction

Jusqu'à quatre bandes de papiers, séparées par des intissés polyester, sont immergées dans environ 2 L d'éthanol absolu contenant 0,23 %_m de borohydrure de sodium (NaBH_4), sous hotte et sous légère agitation magnétique pendant une nuit (Figure M.2). Pour limiter l'évaporation du solvant, le bac de traitement est recouvert de Parafilm® M percé de quelques trous afin de permettre l'évacuation du dihydrogène produit (un léger dégagement gazeux est observé lors de l'immersion des papiers dans la solution). Par la suite, les bandes de papier sont lavées plusieurs fois dans des bains consécutifs d'eau distillée (environ 2 L) pendant 30 minutes, jusqu'à ce que le pH de l'eau soit d'environ 7.

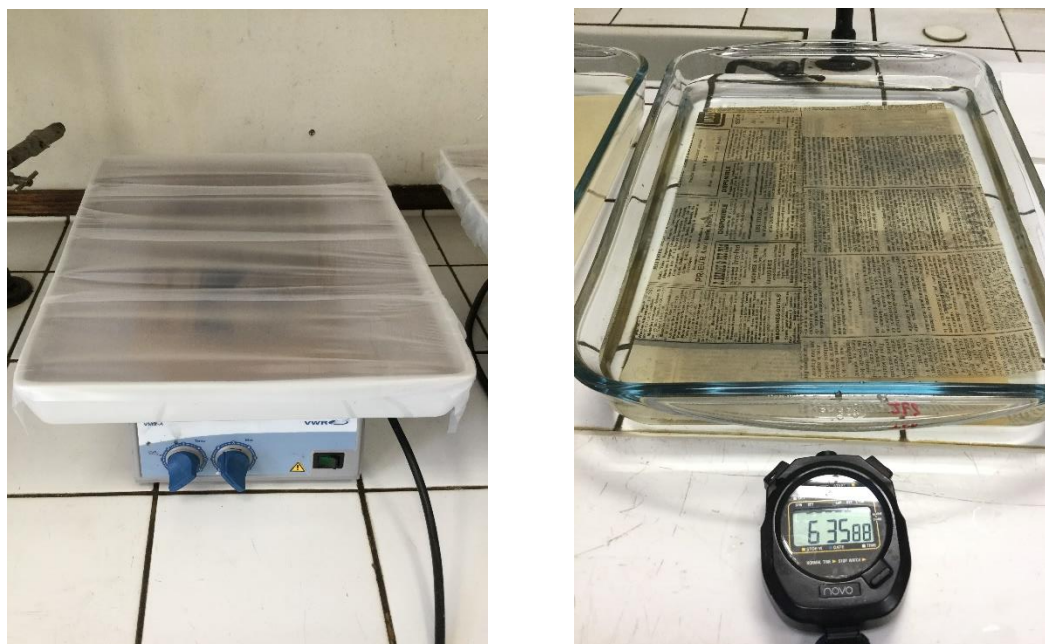


Figure M.2. Gauche : immersion des papiers dans la solution éthanolique de NaBH_4 . Droite : lavage des papiers à l'eau distillée.

Après leur séchage à température ambiante pendant au moins 3 h, les papiers sont placés à 40 °C dans une étuve pendant 1 h. Cette étape permet de s'assurer que la reprise d'humidité lors de leur conditionnement subséquent à 23 °C / 50 % HR s'effectue en régime d'absorption. En effet, cela permet d'éviter les variations de teneur en eau liées à l'hystérésis observée entre des conditionnements en adsorption et en désorption d'humidité (cf chapitre I, §3.2.2).

3.2. Désacidification

Une solution mère saturée d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($1,6 \text{ g.L}^{-1}$ à 25 °C, cf chapitre IV, §1.2.2) est préparée en ajoutant 2 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans une fiole d'1 L d'eau distillée. Le tout est placé sous agitation magnétique dans un bain de glace pendant 2 h afin d'obtenir une meilleure solubilisation. Une solution fille est alors obtenue en diluant 50 fois la solution mère.

Jusqu'à quatre bandes de papiers, séparées par des intissés polyester, sont immergées pendant 30 minutes dans environ 2 L de la solution fille $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sous légère agitation magnétique (Figure M.3). Les papiers sont ensuite séchés à température ambiante pendant au moins 3 h, placés sous poids pour éviter leur gonflement. Enfin, ils sont chauffés à 40 °C dans une étuve pendant 1 h.



Figure M.3. Immersion des papiers dans la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.3. Application des aminoalkylalcoxysilanes

Les AAAS ont été appliqués soit par immersion, soit par pulvérisation. En amont du traitement, le papier est conditionné à 23 °C / 50 % HR pendant au moins 24 h dans un caisson climatique, selon la norme TAPPI T 402 sp-03.

3.3.1. *Immersion*

Chaque solution de traitement est constituée d'un ou deux monomères d'AAAS dilués entre 2,5 et 10 %_m dans l'HMDSO. Jusqu'à 3 bandes de papier, séparées par des intissés de polyester, sont enroulées dans un tube en verre (diamètre intérieur de 35 mm, hauteur de 147 mm), rempli avec cette solution (Figure M.4). Le temps d'immersion est de 30 minutes. Les papiers traités sont ensuite séchés à l'air libre sous hotte pendant au moins trois heures.

Le Tableau M.4 présente les proportions massiques des AAAS et les volumes de monomères introduits dans les diverses formulations du traitement pour obtenir un uptake compris entre 6 et 10 %.



Figure M.4. Traitement par immersion de papiers enroulés dans des tubes en verre.

Tableau M.4. Concentration massique des AAAS et volume de solutions de monomères placés dans 150 mL de HMDSO pour obtenir un uptake compris entre 6 et 10 %. Temps d'immersion : 30 min. Trois bandes de papier C3a (12 cm × 25 cm) sont immergées dans un même tube en verre.

Traitement	Concentration massique dans HMDSO	Volumes introduits (mL)
AP	10 % _m	13,52
AM	10 % _m	13,90
DIA	2,5 % _m	3,01
AP/AM 50/50	10 % _m	6,76 / 6,95
AP/DIA 50/50	4 % _m	2,53 / 2,45
AP/AM 5/95	10 % _m	0,68 / 13,21
AP/DIA 5/95	2,5 % _m	0,15 / 2,86

3.3.2. Pulvérisation

Chaque monomère d'AAAS est introduit seul ou en mélange binaire, sans solvant, dans le godet d'un aérographe à double action (LN-119, Wiltec) relié à un compresseur (Figure M.5). Le diamètre de l'aiguille utilisée est de 0,8 mm. Les différentes solutions d'AAAS sont uniformément pulvérisées avec un mouvement lent de va-et-vient horizontal sur les deux faces des bandes de papier. Les échantillons traités sont ensuite séchés à l'air libre sous hotte pendant au moins trois heures.

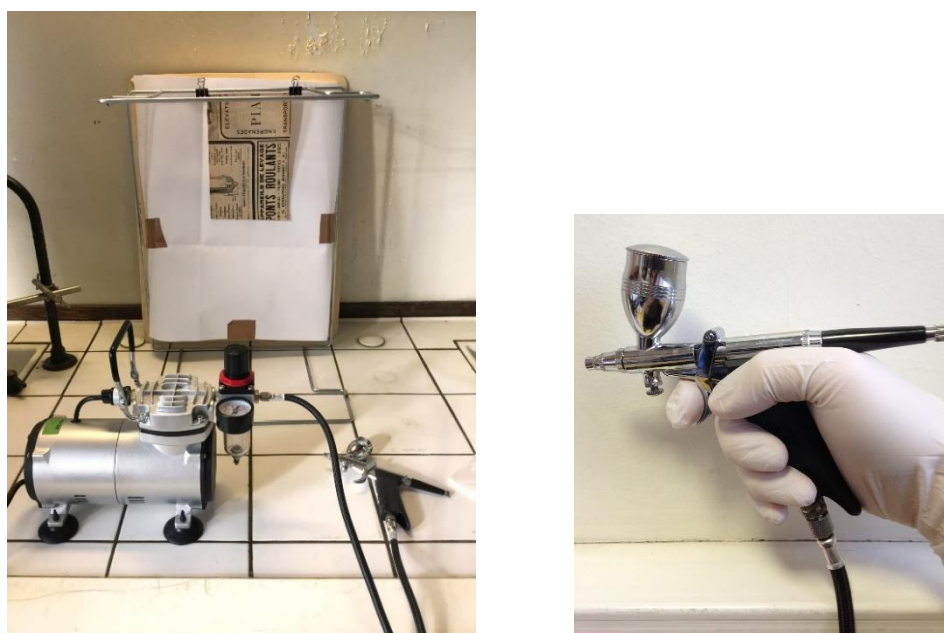


Figure M.5. Gauche : dispositif de traitement du papier avec un aérographe. Droite : pistolet aérographe utilisé (LN-119, Wiltec).

3.3.3. *Prise en masse*

La prise en masse en AAAS du papier, ou « uptake » UP, est calculée selon l'éq. 29 :

$$UP (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (\text{eq. 29})$$

où m_i et m_f sont les masses avant et après traitement, respectivement. Chaque échantillon (traité ou non) est conditionné à 23 °C / 50 % HR pendant au moins 24 h avant la pesée (norme TAPPI T 402 sp-03).

4. Caractérisations physico-chimiques

4.1. Teneur en eau à l'équilibre

La teneur en eau à l'équilibre du papier (EMC, « Equilibrium Moisture Content ») est déterminée selon la norme TAPPI T 550 om-08 adaptée à une masse de papier de 500 mg, avec la masse humide et la masse sèche de l'échantillon.

Le papier est découpé en morceaux de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$. La masse humide exacte (m_h) de cet échantillon est mesurée après conditionnement à 23 °C / 50 % HR pendant 48 h. La masse sèche (m_s) de ce même échantillon est ensuite obtenue après un chauffage à l'étuve à 105 °C pendant 1 h, suivi d'un refroidissement à température ambiante dans un dessiccateur contenant du gel de silice sec. La teneur en eau à l'équilibre du papier est alors calculée à partir de l'éq. 30.

$$EMC (\%_m) = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad (\text{eq. 30})$$

Les mesures sont réalisées sur trois échantillons par type de papier, et la moyenne des valeurs est fournie avec l'écart-type.

4.2. Taux de cendres

Le taux de cendres permet d'estimer la quantité de charges dans le papier en carbonisant l'échantillon à $525 \pm 25 \text{ °C}$. La procédure est adaptée de la norme TAPPI T 211 om-02. Environ

1 g de papier en petits morceaux ($\approx 0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$) sont placés dans un creuset. La masse sèche du papier (m_s) dans le creuset est alors mesurée après un chauffage à l'étuve à 105 °C pendant 1 h, suivi d'un refroidissement à température ambiante dans un dessiccateur contenant du gel de silice sec. Le creuset contenant le papier est ensuite introduit dans un four et subit un programme thermique de 105 °C pendant 10 min, 250 °C pendant 1 h, et 525 °C pendant 2 h. La masse des cendres (m_c) est mesurée après avoir laissé refroidir le creuset à température ambiante dans un dessiccateur contenant du gel de silice sec. Le taux de cendres $\%_c$ est calculé selon l'éq. 31.

$$\%_c = \frac{m_c}{m_s} \times 100 \quad (\text{eq. 31})$$

Les mesures sont réalisées sur deux échantillons par type de papier, et la moyenne des valeurs est fournie avec l'écart-type.

4.3. Détermination de la présence de colophane

La présence de colophane dans le papier peut être mise en évidence par un test chimique qualitatif adapté du protocole de Browning (1977). Environ 500 mg de papier en petits morceaux sont introduits dans un bécher contenant 10 mL d'éthanol absolu et quelques gouttes d'acide acétique concentré. Le tout est porté à ébullition pendant 5 minutes. La solution restante est ensuite introduite dans un tube à essai, puis quelques gouttes d'eau distillée y sont ajoutées. La solution se trouble en présence de colophane (cf Figure 4.6).

4.4. Angle de contact

La mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée à la surface du papier permet d'évaluer son caractère hydrophile/hydrophobe. Selon la loi de Young-Dupré (eq. 32), l'angle de contact à l'équilibre θ_e dépend de la tension superficielle des trois interfaces solide-liquide (γ_{SL}), solide-vapeur (γ_{SV}) et liquide-vapeur (γ_{LV}) (Figure M.6).

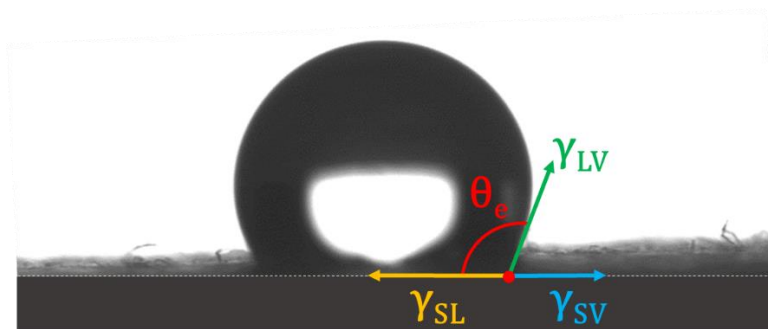


Figure M.6. Goutte d'eau déposée sur la surface d'un papier, formant un angle de contact à l'équilibre θ_e .

$$\cos(\theta_e) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{éq. 32})$$

L'angle de contact est déterminé en mode statique, à température ambiante, avec un goniomètre Drop Shape Analyzer DSA 10 Mk2 (*Krüss*). Une goutte d'eau ultrapure (résistivité de 18,2 MΩ.cm à 25°C), d'un volume de 10 μL, est déposée sur la surface du papier. Les mesures sont réalisées à dix différents endroits de la surface de l'échantillon, et la moyenne des valeurs est fournie avec l'écart-type.

4.5. pH

Le pH du papier est déterminé par extraction à froid selon la norme TAPPI T 509 om-14, adaptée à une masse de papier non conditionnée réduite à 100 mg. Le papier découpé en petits morceaux ($\approx 0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$) est immergé dans 7 mL d'eau ultrapure dégazée, puis l'ensemble est mis sous agitation magnétique pendant 1 h. Le pH de la solution aqueuse est mesuré avec un pH-mètre (*Mettler Toledo MA235*). Les mesures sont réalisées sur deux échantillons par type de papier, et la moyenne des valeurs est fournie avec l'écart-type.

4.6. Indice de cuivre

L'indice de cuivre du papier est d'autant plus grand que la quantité de carbonyles y est élevée. Les mesures sont réalisées en adaptant la norme TAPPI T 430 cm-99 à une masse réduite à 300 mg. Il est nécessaire de connaître au préalable la masse sèche de l'échantillon de papier utilisé, ainsi que son taux de cendres (§4.2). Les mesures sont réalisées sur deux échantillons par type de papier, et la moyenne des valeurs est fournie avec l'écart-type.

4.6.1. Préparation des réactifs

- (S1) **Solution aqueuse de sulfate de cuivre** : 5,0 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sont dissouts dans 50 mL d'eau distillée.
- (S2) **Solution aqueuse de carbonate et de bicarbonate de sodium** : 64,5 g de Na_2CO_3 et 25,0 g de NaHCO_3 sont dissouts dans 500 mL d'eau distillée.
- (S3) **Solution aqueuse de carbonate de sodium (5 %_m)** : 25,0 g de Na_2CO_3 sont dissouts dans 500 mL d'eau distillée.
- (S4) **Acide phosphomolybdique** : 10,0 g de molybdate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont dissouts dans 100 mL d'eau distillée, dans une fiole jaugée de 200 mL. 7,5 mL d'acide phosphorique (85 %) y sont ajoutés sous agitation magnétique. Ensuite, 27,5 mL d'acide sulfurique concentré sont délicatement introduits dans la fiole, placée dans un bain de glace. Finalement, la fiole est complétée avec de l'eau distillée et placée sous agitation magnétique pendant quelques minutes jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

4.6.2. Mesure

- (1) 1 mL de la solution (S1) et 19 mL de solution (S2) sont introduits dans un erlenmeyer. Le mélange est porté à ébullition pendant 2 minutes (Figure M.7a).
- (2) La solution est introduite dans un autre erlenmeyer contenant l'échantillon de papier. Le tout est placé au bain-marie à 100 °C (avec couvercle) pendant 3 h.
- (3) Après refroidissement à température ambiante (Figure M.7b), la solution est filtrée sous vide (Figure M.7c). L'échantillon de papier est lavé avec 20 mL de la solution (S3), puis avec 50 mL d'eau distillée chaude. Le filtrat peut être jeté.
- (4) L'échantillon de papier est immergé dans 5 mL d'acide phosphomolybdique (S4) pendant 5 minutes. La solution incolore devient immédiatement bleu nuit (Figure M.7d).
- (5) La solution est filtrée sous vide et diluée avec 400 mL d'eau distillée.
- (6) Le filtrat est dosé avec une solution aqueuse de KMnO_4 à 0,02 M. A l'équivalence, la solution passe du bleu au rose.

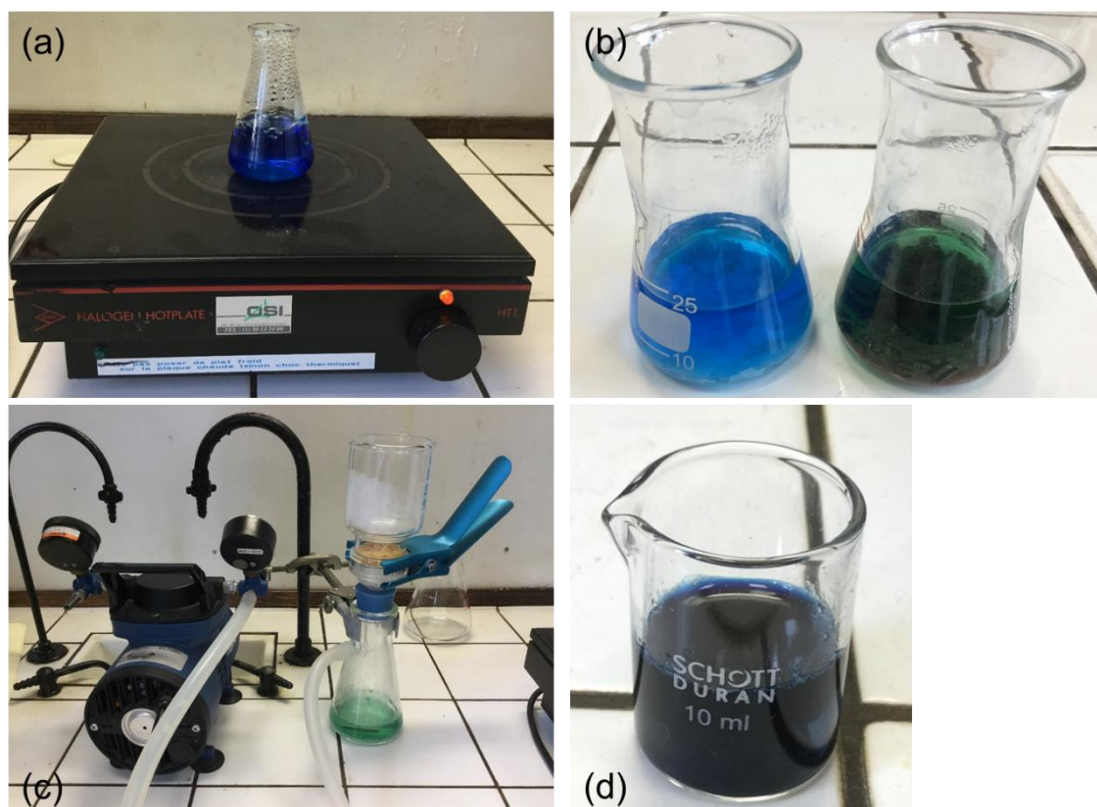


Figure M.7. (a) Mélange des solutions (S1) et (S2) porté à ébullition. (b) Erlenmeyers contenant les échantillons de papier S2ua (gauche) et J1 (droite) après le chauffage au bain-marie. (c) Filtration de la solution après le chauffage au bain-marie. (d) Immersion d'un échantillon de papier dans l'acide phosphomolybdique.

L'indice de cuivre $N(\text{Cu})$ est calculé avec l'éq. 33, où V_E est le volume de KMnO_4 versé à l'équivalence (mL), m_s la masse sèche de l'échantillon (g), $\%_c$ le taux de cendres du papier, et $[\text{KMnO}_4]_0$ la concentration de la solution titrante ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$).

$$N(\text{Cu}) = 6,36 \times \frac{V_E}{m_s \times (1 - \%_c)} \times [\text{KMnO}_4]_0 \quad (\text{éq. 33})$$

4.7. Mesures de résistance mécanique

Avant les mesures de résistance mécanique, chaque échantillon est conditionné à $23^\circ\text{C} / 50\% \text{ HR}$ par adsorption d'humidité pendant au moins 24 h (norme TAPPI T 402 sp-03). Les mesures sont réalisées sur dix échantillons par type de papier, dans le sens machine. La moyenne des valeurs est fournie avec l'écart-type.

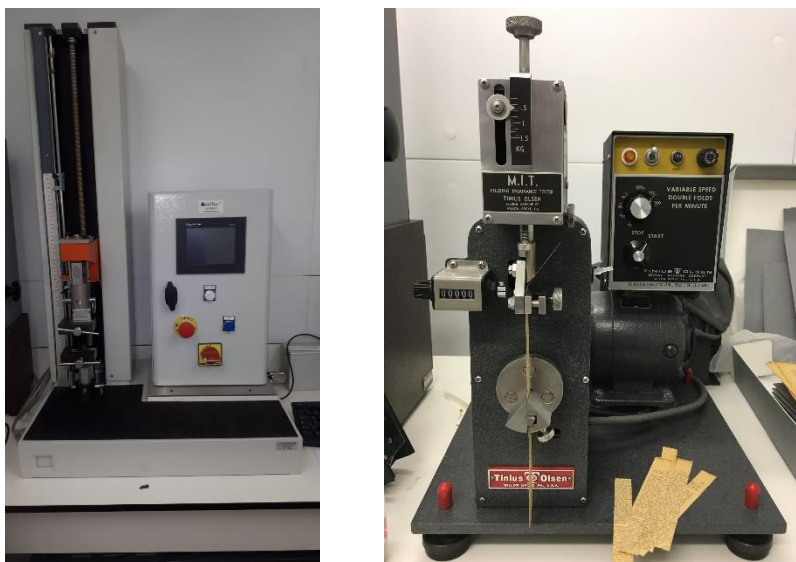


Figure M.8. Gauche : dynamomètre *Adamel Lhomargy* (DY-20N). Droite : appareil de mesure de résistance au pliage MIT *Tinius Olsen*.

4.7.1. Résistance à la traction co-axiale

Les mesures de résistance à la traction sont effectuées avec un dynamomètre *Adamel Lhomargy* (DY-20N) (Figure M.8, gauche) selon la norme TAPPI T 494 om-01, permettant d'obtenir les valeurs de contrainte maximale (TS), de déformation à la rupture (EB) et de module de Young (Y). La longueur de rupture (BL) est calculée à partir de la contrainte maximale selon l'éq. 8 (cf chapitre I, §3.1.1). Des bandelettes de papier de 15 mm de largeur sont utilisées, avec une distance entre les mors de 50 mm et une vitesse d'écartement de 10 mm.min⁻¹.

$$BL = \frac{102 \times TS \times e}{g} \quad (\text{éq. 8})$$

4.7.2. Résistance au pliage (FE)

La résistance au pliage du papier est mesurée avec un appareil MIT (*Tinius Olsen*) (Figure M.8, droite), selon la norme TAPPI T 511 om-02. Une bandelette de 15 mm de largeur est pliée selon un axe dans un sens puis dans l'autre, à un angle de 135° et à une vitesse de 175 double plis par minute. Une charge de 500 g est appliquée, sauf dans le cas des papiers de livres (cf chapitre II, §3.4.2) où, du fait de leur grande fragilité, elle est réduite à 300 g.

4.8. Identification des fibres et des pâtes

L'origine végétale des fibres et le procédé de mise en pâte du papier est déterminée par examen histologique au microscope optique (Axio Imager D2m, Zeiss) (Isenberg 1967). Des colorations avec les réactifs de Herzberg, de Lofton-Merritt et de Graff « C » sont réalisées selon la norme ISO 9184:1990.

4.9. Spectroscopie

4.9.1. *Chromaticité et opacité*

Les mesures de couleurs et d'opacité sont réalisées avec un spectrophotomètre CM-26dG *Konica Minolta* portable équipé d'une sphère d'intégration. La configuration adoptée est le mode réflectance, avec une plage spectrale de 360 à 740 nm (pas de 10 nm). La composante spéculaire incluse est utilisée, avec une ouverture de 3 mm de diamètre.

4.9.1.1. Colorimétrie

Les coordonnées colorimétriques L^* (clarté), a^* (valeur sur un axe vert → rouge) et b^* (valeur sur un axe bleu → jaune) sont calculées dans l'espace de couleurs CIE*Lab76 suivant la norme ISO 5631-2:2015. L'illuminant D65 et un angle d'observation de 10° sont utilisés. Les mesures sont réalisées sur cinq à dix différents endroits de la surface de l'échantillon, et la moyenne des valeurs est fournie avec l'écart-type. La différence de couleurs ΔE^* entre deux échantillons est calculée suivant l'éq. 34.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (\text{éq. 34})$$

4.9.1.2. Opacité

Les valeurs d'opacité sont déterminées suivant la norme ISO 2471:2008, avec l'illuminant C et un angle d'observation de 10°. Les mesures sont réalisées sur cinq différentes localisations de la surface de l'échantillon, et la moyenne des valeurs est fournie avec l'écart-type. L'opacité est calculée suivant l'éq. 35 :

$$\text{Opacité (\%)} = \frac{R_0}{R_\infty} \times 100 \quad (\text{éq. 35})$$

où R_0 est la réflectance de l'échantillon sur fond noir (trou de calibrage) et R_∞ la réflectance de l'échantillon sur fond blanc (plaque de calibrage).

4.9.2. IRTF

Les spectres d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) sont enregistrés avec un spectrophotomètre *Nicolet 6700*, équipé d'un module ATR (réflexion totale atténuée) *Smart Endurance* scannant entre 500 et 4000 cm^{-1} . Pour chaque spectre, 64 scans sont enregistrés, avec une résolution de 4 cm^{-1} .

4.9.3. RMN

4.9.3.1. Phase liquide

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N et de corrélation hétéronucléaire $^1\text{H-X}$ ($X = ^{13}\text{C}$, ^{15}N ou ^{29}Si) à longue distance (HMBC, « Heteronuclear Multiple Bond Correlation ») sont enregistrés à température ambiante, pour environ 0,6 mL de solution préparée dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6). Un spectromètre *Bruker AVANCE 400* est utilisé, équipé d'une sonde BBI (« Broad Band Inverse ») H/X avec gradient en Z. Par ailleurs, un spectromètre *Bruker AVANCE DPX-250* est exploité pour des analyses ^1H de routine.

Les déplacements chimiques ^1H , ^{13}C et ^{29}Si sont calibrés avec le tétraméthylsilane (signal à 0 ppm), et celui du ^{15}N avec le nitrométhane (signal à 0 ppm).

4.9.3.1.1. RMN 1D

Les spectres ^1H sont enregistrés à la fréquence de Larmor de 400,13 MHz. Une séquence d'acquisition directe simple impulsion est utilisée avec un angle de basculement de l'aimantation de 30°. La largeur spectrale, le temps d'acquisition et le temps de recyclage sont de 5 kHz, de 3 s et de 1 s, respectivement, et 8 scans sont accumulés par échantillon.

Les spectres ^{13}C sont enregistrés à 100,61 MHz, en utilisant une séquence de découplage proton. La largeur spectrale, le temps d'acquisition et le temps de recyclage sont de 25 kHz, de 1 s et de 5 s, respectivement, et 4096 scans sont accumulés par échantillon.

En outre, le spectre ^{13}C de polyAM (cf Figure 3.7b) a été obtenu à 100,61 MHz avec la séquence DEPT 45 (« Distortionless Enhancement by Polarization Transfer »). La séquence, qui se base sur le transfert de l'aimantation des protons vers les noyaux ^{13}C , est décrite par la Figure M.9. La largeur spectrale, le temps de transfert (τ), le temps d'acquisition et le temps de recyclage sont de 25 kHz, de 3,6 ms, de 0,3 s et de 2 s, respectivement, et 2048 scans ont été accumulés pour cet échantillon.

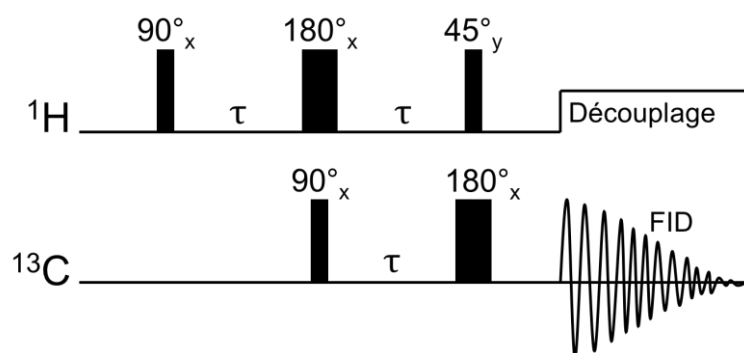


Figure M.9. Séquence ^1H - ^{13}C DEPT 45. τ : temps de transfert. FID (« Free Induction Decay ») : signal enregistré.

Les spectres ^{29}Si sont enregistrés à 79,49 MHz, en utilisant une séquence de découplage proton. La largeur spectrale, le temps d'acquisition et le temps de recyclage sont de 6 kHz, de 1,3 s et de 12 s, respectivement. Entre 1024 et 2048 scans sont accumulés par échantillon.

Le spectre ^{15}N de polyAM (cf Figure 3.7a) a été enregistré à 40,56 MHz, en utilisant une séquence de découplage proton. La largeur spectrale, le temps d'acquisition et le temps de recyclage sont de 25 kHz, de 1 s et de 5 s, respectivement, et 16384 scans ont été accumulés pour cet échantillon.

4.9.3.1.2. RMN 2D HMBC

Pour les spectres de corrélation ^1H - ^{13}C , la dimension ^1H est obtenue avec une largeur spectrale et un temps de recyclage de 5 kHz et de 1 s, respectivement, pour 32 scans accumulés. La dimension ^{13}C est enregistrée en utilisant 256 incréments sur la période d'évolution t_1 , et une largeur spectrale de 25 kHz.

Pour les spectres ^1H - ^{29}Si , la dimension ^1H est obtenue avec une largeur spectrale et un temps de recyclage de 5 kHz et de 1 s, respectivement, pour 64 scans accumulés. La dimension ^{29}Si est enregistrée en utilisant 100 incréments sur t_1 , et une largeur spectrale de 2,5 kHz.

Pour les spectres ^1H - ^{15}N , la dimension ^1H est obtenue avec une largeur spectrale, un temps de recyclage de 5 kHz et de 0,4 s, respectivement, pour 512 scans accumulés. La dimension ^{15}N est enregistrée en utilisant 44 incréments sur t_1 , et une largeur spectrale de 20 kHz.

4.9.3.2. Phase solide

L'analyse des échantillons par RMN du solide en rotation à l'angle magique (MAS, « Magic Angle Spinning ») est réalisée avec un spectromètre NEO *Bruker* 500 WB, à température ambiante, sous un champ magnétique statique de 11,7 T. Un rotor en zircone de 4 mm de diamètre est utilisé, mis en rotation à une fréquence de 10 kHz.

Les spectres ^{13}C et ^{29}Si des polymères d'AAAS (polyAM, polyAP et polyDIA) sont obtenus avec des séquences d'acquisition directe simple impulsion avec découplage ^1H (champs RF de 90° sur les spins ^{13}C et ^{29}Si), et ceux des échantillons de papier avec des séquences de polarisation croisée (CP) permettant de réduire le temps d'analyse. Les spectres sont calibrés avec le tétraméthylsilane (signal à 0 ppm).

La déconvolution des spectres est faite à l'aide du logiciel Dmfit (Massiot et al. 2002).

4.9.3.2.1. RMN ^{29}Si MAS

Les spectres ^{29}Si sont enregistrés à la fréquence de Larmor de 99,4 MHz.

Pour la **séquence d'acquisition directe**, le temps d'acquisition et le temps de recyclage sont de 40 ms et de 2 s, respectivement, et 1024 scans sont accumulés par échantillon.

Pour la **séquence de polarisation croisée**, les champs RF sur les spins ^1H et ^{29}Si sont de 50 kHz et de 60 kHz, respectivement, pour un temps de contact de 4 ms et un temps de recyclage de 4 s. Entre 20 000 et 140 000 scans sont accumulés par échantillon, correspondant à 1 à 9 jours d'analyse.

4.9.3.2.2. RMN ^{13}C MAS

Les spectres ^{13}C sont enregistrés à la fréquence de Larmor de 125,8 MHz.

Pour la **séquence d'acquisition directe**, le temps d'acquisition et le temps de recyclage sont de 45 ms et de 4 s, respectivement, et 256 scans sont accumulés par échantillon.

Pour la **séquence de polarisation croisée**, les champs RF sur les spins ^1H et ^{13}C sont de 60 kHz et de 50 kHz, respectivement, pour un temps de contact de 3 ms et un temps de recyclage de 4 s. Entre 1 000 et 3 000 scans sont accumulés par échantillon, correspondant à 1 à 3 heures d'analyse.

Table des illustrations

1. Liste des Figures

Figure 1.1. Représentation schématique de la structure d'une fibre de bois (Salmén 1985). L'orientation des microfibrilles est indiquée par les lignes noires au sein des différentes couches.....	27
Figure 1.2. Structures (a) de la cellulose (composée ici de $2n + 3$ résidus de glucose), (b) du β -D-glucopyranose et (c) du cellobiose.....	28
Figure 1.3. Liaisons H intramoléculaires (bleu) et intermoléculaires (rouge) de la cellulose	28
Figure 1.4. Exemples d'oses composant les hémicelluloses	29
Figure 1.5. Structures (a) du galactoglucomannane et (b) de l'arabinoglucuronoxylane (d'après Zhou et al. 2017). Le code couleur des différentes unités osidiques est le même que pour la Figure 1.4.	30
Figure 1.6. Structures des trois principaux monolignols	31
Figure 1.7. Principales liaisons entre les unités constitutives de la lignine (Sakakibara and Sano 2001)	32
Figure 1.8. Modèle structural de la lignine de résineux (Sakakibara 1980)	32
Figure 1.9. Planche de l'Encyclopédie (Diderot 1765) : piles à maillet	34
Figure 1.10. Schéma d'un défibreux à meule moderne (tiré de Coste 2006)	36
Figure 1.11. Réaction de sulfonation de la lignine en milieu acide (d'après Gellerstedt 2001)	37
Figure 1.12. Rupture des liaisons éther β -aryl de la lignine au cours du procédé kraft (Arnoul-Jarriault 2015)	38
Figure 1.13. Exemples de réaction de blanchiment : (a) dichlore et (b) dioxyde de chlore avec la lignine (d'après Gellerstedt et al. 1995; Biermann 1996)	39
Figure 1.14. Planche de l'Encyclopédie (Diderot 1765). A gauche : artisan (ouvreur) qui lève dans la cuve une feuille de papier sur la forme, à côté d'un autre artisan (coucheur) qui forme une pile de feuilles séparées par des feutres. A droite : presse des feuilles	41
Figure 1.15. Schéma d'une machine à papier (www.lepapier.fr/fabrication.htm , consulté le 29/09/2020)	41
Figure 1.16. Structures des principaux composés terpénoïdes constituant la colophane (Mills and White 1994)	44

Figure 1.17. Interactions possibles entre le collage à la colophane et la cellulose (d'après Gess 1996)	45
Figure 1.18. Structures des ASA et AKD. R_1 et R_2 correspondent à des groupes alkyle de 1 à 16 carbones (ASA) ou de 14 à 18 carbones (AKD) (Roberts 1996)	46
Figure 1.19. Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose (d'après Nevell 1985) ...	47
Figure 1.20. Oxydation du groupe terminal réducteur de la cellulose	49
Figure 1.21. Produits d'oxydation possibles de la cellulose (d'après Lai 2001)	49
Figure 1.22. Résumé des réactions aboutissant à la formation de chromophores responsables du jaunissement de la lignine (Schmidt and Heitner 1993)	50
Figure 1.23. Mécanisme de l'hydrolyse en milieu basique de la cellulose (Gellerstedt 2001)	51
Figure 1.24. Mécanisme de la réaction de « peeling » sur la cellulose. L'acide isosaccharinique est connu comme le produit de dégradation principal de cette réaction (Loon and Glaus 1997; Lai 2001)	51
Figure 1.25. Effet de (a) la température (T) et (b) l'humidité relative (HR) lors de vieillissements hygrothermiques sur le DP de la cellulose en fonction du temps (d'après Zou et al. 1996). DP_0 réfère au DP avant vieillissement. Echantillon de papier : pâte bisulfite blanchie de résineux	52
Figure 1.26. Exemple de courbe de traction (contrainte en fonction de la déformation) obtenue en MD (<i>Machine Direction</i>) pour un papier de coton sans additifs (données personnelles). E : Point élastique. R : Point de rupture	53
Figure 1.27. Effet d'hystérésis sur la sorption d'humidité (isotherme à 23 °C) d'un papier filtre de coton (Whatman) (Moropoulou and Zervos 2003). Pour $HR = 50\%$, le MC est d'environ 5 % en adsorption, et d'environ 7 % en désorption	57
Figure 1.28. Rétention (% par rapport à la valeur initiale) de (a) ZS et (b) FE en fonction du $\overline{DP}_v$ de la cellulose au sein d'un papier (pâte bisulfite blanchie) soumis à un vieillissement artificiel (différentes conditions de température et d'humidité) (Zou et al. 1996a)	58
Figure 1.29. pH moyen des livres conservés à la Bibliothèque Nationale de Pologne en fonction de leur date de parution (Sobucki and Drewniewska-Idziak 2003)	60
Figure 1.30. Exemples d'AAAS (haut) et autres alcoxysilanes (bas)	70
Figure 1.31. Exemples de composés cycliques formés lors de la polycondensation des AAAS difonctionnels : (a) trimère et (b) tétramère cycliques. R réfère à un groupe aminoalkyle	71
Figure 1.32. Hydrolyse et condensation des alcoxysilanes en milieux acide et basique. X = R ou H	72

Figure 1.33. Schéma de la formation d'un réseau de copolymères d'AAAS (ici poly(AP-co-polyAM)) au sein des fibres du papier (schéma tiré de Souguir et al. 2011)	73
Figure 1.34. Structure de l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO)	74
Figure 1.35. Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale de S2 traité par spray avec AP/AM 50/50, avec cartographie du silicium (en jaune) par microanalyse X (Piovesan et al. 2017b)	75
Figure 1.36. Uptake (UP) en fonction de la concentration en AP/AM 50/50 (carrés) et en AP/DM 50/50 (ronds) dans HMDSO (% _m) (Piovesan et al. 2014). Traitement d'un papier 100 % cellulosique (S2) par immersion pendant 30 minutes	75
Figure 1.37. Spectre RMN ²⁹ Si CP-MAS du papier S2 traité par immersion avec AM (UP = 10 %) (Souguir 2011)	78
Figure 1.38. Réserve alcaline en fonction de l'uptake pour les papiers S2 traités (AM, AP et DIA par immersion, AM/AM 50/50, AP/DM 50/50 et AP/DIA 50/50 par immersion et pulvérisation) (Piovesan 2016)	79
Figure 1.39. FE du papier S2 non traité et traité avec différents AAAS, seuls et en mélanges (Piovesan 2016)	80
Figure 1.40. Variation de (a) ZS et (b) N(FE) des papiers modèles S2, C3 et C4 pré-vieillis et du papier journal J4 (AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 appliqués par spray sans dilution, UP ≈ 7 %) (Piovesan et al. 2018b). Les variations de ZS et de FE ont été calculées ainsi : $V_{EM}(\%) = \frac{EM_f - EM_i}{EM_i} \times 100$, où EM _i (EM : essai mécanique) et EM _f correspondent aux valeurs de ZS et de N(FE) avant et après traitement, respectivement	81
Figure 2.1. Gauche : « Journal des Fabricants de Sucre » (exemplaire du 3/12/1920). Droite : image de microscopie optique des fibres présentes dans J4 (colorant Graff-C).....	90
Figure 2.2. Spectres IRTF (mode ATR) des papiers S2ua, C1ua, C4ua et J4, avec focalisation sur les régions 3530 – 3850 cm ⁻¹ (A) et 1200 – 1800 cm ⁻¹ (B). Ka : bandes d'absorption caractéristiques de la kaolinite. C=O : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles. L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine	91
Figure 2.3. Spectres IRTF (mode ATR) de L9, L11 et L12, avec focalisation sur les régions 3530 – 3850 cm ⁻¹ (A) et 1200 – 1800 cm ⁻¹ (B). T : bande d'absorption caractéristique du talc. Ka : bandes d'absorption caractéristique de la kaolinite. C=O : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles. L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine	93
Figure 2.4. Uptake (UP) en fonction de la concentration en DIA pour S2ua et C3a traités par immersion pendant (a) 30 min et (b) 45 min (dans HMDSO)	95
Figure 2.5. Uptake (UP) en fonction de la concentration en (a) AP, (b) AM, (c) AP-AM 50-50 et (d) AP-DIA 50-50 pour S2ua et C3a traités par immersion (30 min dans HMDSO)	96

Figure 2.6. Schéma définissant les quatre instants (t_0), ($t_0 + x$), (t) et ($t + x$) auxquels les échantillons de papier ont été caractérisés	98
Figure 2.7. pH de (a) J4 traité avec AP/DIA (50/50 et 5/95) et (b) des papiers modèles (non pré-vieillis et pré-vieillis) traités avec AP/DIA 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4	99
Figure 2.8. Variation de pH (ΔpH) en fonction de l'uptake (UP) pour les papiers modèles et J4 traités avec (a) AP/DIA 50/50 et (b) AP/AM 50/50. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre (t) et ($t_0 + x$) (triangles), et ($t + x$) et ($t_0 + x$) (cercles). Les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4	101
Figure 2.9. Courbes de titration $pH = f(V)$ de solutions de (a) AP, (b) AM et (c) DIA (0,1 M dans l'eau, 10 mL, 22 °C) par HCl (0,1 M)	102
Figure 2.10. pH des feuilles de livres non traitées à (t_0) et ($t_0 + 9$) et traitées par immersion avec DIA (1,5 % dans HMDSO pendant 30 min) à (t) et ($t + 9$)	103
Figure 2.11. (a) b^* et (b) opacité du journal J4 traité avec les mélanges AP/DIA (50/50 et 5/95). Les uptakes sont répertoriés dans le Tableau 2.4	105
Figure 2.12. (a) b^* et (b) opacité des papiers modèles traités avec AP/DIA 50/50, à ($t_0 + x$) et à ($t + x$). Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4	106
Figure 2.13. (a) b^* et (b) opacité des papiers modèles traités avec AP/AM 50/50, à ($t_0 + x$) et à ($t + x$). Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4	107
Figure 2.14. Valeurs absolues des variations de (a) b^* (Δb^*) et (b) d'opacité ($\Delta opacité$) en fonction de l'uptake (UP) des papiers modèles et de J4. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre ($t + x$) et ($t_0 + x$). Losanges : AP/AM 50/50. Cercles : AP/DIA 50/50	108
Figure 2.15. (a) b^* à ($t_0 + 6$) et ($t + 6$) des livres traités par immersion avec DIA (1,5 % dans HMDSO pendant 30 min). Les valeurs correspondantes de ΔE^* sont calculées à partir des valeurs de L^* , a^* et b^* . (b) Opacités des mêmes échantillons	109
Figure 2.16. Éléments de nomenclature des unités D et T (spectroscopie RMN ^{29}Si). R correspond à un groupe alkyle ou aminoalkyle, et -OR' à un groupe hydroxyle ou alcoxyle.....	111
Figure 2.17. Spectres RMN ^{29}Si (phase liquide) d'AM et de polyAM (solvant : DMSO- d_6)	112
Figure 2.18. Spectres RMN ^{29}Si MAS (phase solide) de polyAM, polyDIA et polyAP. * : (D^2) $_4$	113

- Figure 2.19. A gauche : spectres RMN ^{29}Si CP-MAS du journal J4 traité avec (a) AP/DIA 5/95 à (t), (b) AP/DIA 5/95 à (t + 3) et (c) AP/AM 5/95 à (t + 4). A droite : zooms sur le domaine d'intérêt, avec déconvolution des spectres. Le spectre rouge correspond à la somme des contributions D¹ (vert) et D² (bleu) 114
- Figure 2.20. Spectres RMN ^{29}Si CP-MAS du papier modèle C3a traité avec DIA (UP = 9 ± 3 %) à (a) (t) et (b) (t + 6) (avec déconvolution des spectres). Le spectre rouge correspond à la somme des contributions D¹ (vert) et D² (bleu) 115
- Figure 2.21. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles et de J4 non traités à (t₀) et (t₀ + x). (a) : papiers modèles non pré-vieillis. (b) : papiers modèles pré-vieillis et J4. Les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4 117
- Figure 2.22. Nombre de double plis (N(FE)) du journal J4 traité avec les mélanges AP/AM et AP/DIA (50/50 et 5/95). Les uptakes sont répertoriés dans le Tableau 2.4 117
- Figure 2.23. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles traités avec AP/DIA 50/50. (a) : papiers non pré-vieillis. (b) : papiers pré-vieillis. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4 118
- Figure 2.24. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles traités avec AP/AM 50/50. (a) : papiers non pré-vieillis. (b) : papiers pré-vieillis. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4 119
- Figure 2.25. (a) Longueur de rupture (BL), (b) déformation à la rupture (EB) et (c) module de Young (Y) du journal J4 traité avec AP/DIA 5/95. Les uptakes sont répertoriés dans le Tableau 2.4 119
- Figure 2.26. Longueur de rupture (BL) des papiers modèles traités avec AP/DIA 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4 120
- Figure 2.27. Longueur de rupture (BL) des papiers modèles traités avec AP/AM 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4 120
- Figure 2.28. Variations absolues des longueurs de rupture (ΔBL) en fonction de l'uptake (UP) des papiers modèles traités. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre (a) (t) et (t₀ + x), et (b) (t + x) et (t₀ + x). Losanges : AP/AM 50/50. Triangles : AP/DIA 50/50... 121
- Figure 2.29. (a) Déformation à la rupture (EB) et (b) module de Young (Y) des papiers modèles traités avec le mélange AP/DIA 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4 122
- Figure 2.30. Variations absolues des déformations à la rupture (ΔEB) en fonction de l'uptake (UP) des papiers modèles traités. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre (a) (t) et (t₀ + x), et (b) (t + x) et (t₀ + x). Losanges : AP/AM 50/50. Triangles : AP/DIA 50/50 123
- Figure 2.31. Variations absolues des modules de Young (ΔY) en fonction de l'uptake (UP) des papiers modèles traités. Δ correspond à la valeur absolue de la différence entre (a) (t) et (t₀), et (b) (t + x) et (t₀). Losanges : AP/AM 50/50. Triangles : AP/DIA 50/50 123

Figure 2.32. Variations relatives des nombres de double plis (ΔN) en fonction de (a) EB_a (déformation à la rupture <i>après</i> traitement) et (b) EB_b (déformation à la rupture <i>sans</i> traitement) pour les papiers modèles traités avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 (indistincts sur les graphes). Triangles : papiers traités à (t). Cercles : papiers traités à (t + x).....	124
Figure 2.33. Variations relatives des nombres de double plis (ΔN) en fonction de (a) Y_a (module de Young <i>après</i> traitement) et (b) Y_b (module de Young <i>sans</i> traitement) pour les papiers modèles traités avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50. Triangles : papiers traités à (t). Cercles : papiers traités à (t + x)	125
Figure 2.34. Nombre de double plis ($N(FE)$) des livres traités par immersion avec DIA (1,5 % dans HMDSO pendant 30 min), à ($t_0 + 6$) et ($t + 6$) (L1 non disponible)	127
Figure 2.35. (a) Résistance à la traction (TS), (b) déformation à la rupture (EB) et (c) modules de Young (Y) des livres traités par immersion avec DIA (1,5 % dans HMDSO pendant 30 min)	128
Figure 3.1. Spectres IRTF (mode ATR) des papiers J1, J2 et J3 : focalisation sur la région (a) $2600 - 4000\text{ cm}^{-1}$ et (b) $1200 - 1800\text{ cm}^{-1}$. Ka : bandes d'absorption caractéristiques de la kaolinite. C=O : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles. L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine	135
Figure 3.2. (a) b^* et (b) opacité du papier journal J2 traité avec AP/DIA 5/95 (dépôt par pulvérisation) en fonction de l'uptake (UP)	137
Figure 3.3. a) Résistance à la traction (TS), (b) déformation à la rupture (EB), (c) module de Young (Y) et (d) nombre de double plis ($N(FE)$) des papiers journaux J1, J2 et J3 non traités (barres bleues) et traités avec AP/DIA 5/95 (barres vertes) (dépôt par pulvérisation, $UP = 9,0 \pm 0,5\%$)	138
Figure 3.4. Spectres RMN ^{13}C MAS de (a) polyDIA, et CP-MAS du papier J3 (b) non traité et (c) traité avec AP/DIA 5/95 ($UP = 9,0 \pm 0,5\%$). Tableau : attribution des déplacements chimiques	140
Figure 3.5. Spectres IRTF des papiers J1, J2 et J3 traités avec AP/DIA 5/95, du papier J1 non traité et de polyDIA. Focalisation sur la région $1200 - 1800\text{ cm}^{-1}$	142
Figure 3.6. Spectres RMN ^{13}C MAS de (a) polyAM, et CP-MAS des papiers (b) S2ua, (c) C1ua, (d) C4ua et (e) J3 traités avec AM ($UP \geq 54\%$). L : signal caractéristique de la lignine (groupes méthoxy sur aromatiques)	144
Figure 3.7. Spectres RMN (a) ^{15}N et (b) ^{13}C DEPT 45 de polyAM (sans solvant)	146
Figure 3.8. Spectres RMN ^{29}Si CP-MAS des papiers S2ua, C1ua, C4ua et J3 traités avec AM ($UP \geq 54\%$) (avec déconvolution des spectres). Le spectre rouge correspond à la somme des contributions D^1 (vert), D^2 (bleu) et $(D^2)_4$ (violet)	148
Figure 3.9. Spectres IRTF du papier J3 non traité et traité avec AM ($UP = 54\%$), et de polyAM. Focalisation sur la région $1200 - 1800\text{ cm}^{-1}$. L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine	150

Figure 3.10. Spectres IRTF des papiers (a) S2ua et (b) C4ua, non traités et traités avec AM à des uptakes très élevés. Focalisation sur la région 1200 – 1800 cm ⁻¹ . L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine	151
Figure 3.11. Configurations α et β du D-glucose	152
Figure 3.12. Spectres RMN 2D HMBC (a) ¹ H- ¹⁵ N et (b) ¹ H- ¹³ C du mélange AM/D-glucose. La numérotation des hydrogènes et des carbones est la même que sur la Figure 3.13 ...	154
Figure 3.13. Réaction de type Maillard entre AM et le D-glucose. R-NH ₂ correspond à AM	154
Figure 3.14. Spectres RMN ²⁹ Si de (a) AM, (b) polyAM et (c) mélange AM/D-glucose (1/1) à t ₀ + 1 j	155
Figure 3.15. Spectres RMN ¹³ C de (a) méthyl- β -D-glucopyranoside (MGPO), (b) mélange AM/MGPO (1/1) et (c) AM	157
Figure 3.16. Molécules modèles choisies pour représenter la lignine	158
Figure 3.17. Spectres RMN (a) ¹ H- ¹⁵ N et (b) ¹ H- ¹³ C du mélange AM/vanilline (1/1), et (c) réaction entre AM et la vanilline : formation d'une base de Schiff. R correspond à un groupe éthyle, un hydrogène ou une liaison siloxane	159
Figure 3.18. Spectres IRTF d'AM (en gris), de la vanilline (en bleu) et du mélange AM/vanilline (1/1) à t ₀ (en rouge). Solvant : DMSO	160
Figure 3.19. Spectres RMN ²⁹ Si de (a) polyAM et (b) mélange AM/vanilline (1/1).....	161
Figure 3.20. Spectres IRTF de la cyclohexanone (en bleu) et du mélange AM/cyclohexanone (1/1) à t ₀ (en rouge) et à t ₀ + 7 j (en vert) (sans solvant)	162
Figure 3.21. Spectres RMN ¹³ C de (a) AM, (b) mélange AM/acide vanillique (1/1) et (c) acide vanillique, et (d) réaction entre AM et l'acide vanillique : formation d'un sel d'ammonium	163
Figure 3.22. Spectres RMN ²⁹ Si de (a) AM et (b) mélange AM/acide vanillique (1/1)..	164
Figure 3.23. Spectres IRTF d'AM (en gris), de l'acide vanillique (en bleu) et du mélange AM/acide vanillique (1/1) à t ₀ (en rouge). Solvant : DMSO	165
Figure 3.24. Spectres RMN ²⁹ Si de (a) AM et (b) mélange AM/alcool vanillique (1/1). Solvant : DMSO- <i>d</i> ₆	165
Figure 3.25. Spectre RMN 2D ¹ H- ²⁹ Si du mélange AM/alcool vanillique (1/1), et réaction entre AM et alcool vanillique. (1) Première estérification. (2) Seconde estérification. * correspond au C(1) de l'alcool vanillique condensé avec AM. L'attribution des atomes de silicium est la même que sur la Figure 3.24	167
Figure 3.26. Spectres RMN ¹ H de (a) AM, (b) cyclohexanol, et du mélange AM/cyclohexanol (1/1) à (c) t ₀ et (d) t ₀ + 12 jours	168

Figure 3.27. Spectres RMN ^1H de la <i>p</i> -benzoquinone et du mélange AM/ <i>p</i> -benzoquinone (1/1)	169
Figure 3.28. Réaction entre AM et la <i>p</i> -benzoquinone (Morrison et al. 1969; Kuttyrev 1991). (1) Première addition électrophile d'AM et isomérisation. (2) Réaction d'oxydo-réduction avec la <i>p</i> -benzoquinone restante. (3) Seconde addition électrophile d'AM et isomérisation. R correspond à un groupe éthyle, un hydrogène ou une liaison siloxane	170
Figure 3.29. Spectres IRTF de la <i>p</i> -benzoquinone (en bleu) et du mélange AM/ <i>p</i> -benzoquinone (1/1) à t_0 (en rouge). Solvant : DMSO	170
Figure 3.30. Bilan de la réactivité des composés modèles moléculaires de la cellulose et de la lignine avec AM	172
Figure 4.1. Réduction d'un carbonyle (aldéhyde ou cétone) par le borohydrure de sodium	180
Figure 4.2. Réduction d'un carbonyle (aldéhyde ou cétone) par le TBAB	182
Figure 4.3. Haut : spectres RMN ^{13}C CP-MAS des papiers C3a-nr (bleu) et C3a-r (rouge). Bas : attribution des déplacements chimiques (cf chapitre III, §1.2.3)	183
Figure 4.4. Spectres IRTF (mode ATR) des papiers C3a-nr et C3a-r, avec focalisation sur la région $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. $\text{C}=\text{O}$ ($\approx 1725 \text{ cm}^{-1}$) : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles	184
Figure 4.5. Goutte d'eau distillée déposée sur une bandelette de papier C3a, avant (gauche) et après (droite) le pré-traitement avec NaBH_4 . La photographie a été prise dans les minutes qui suivent le dépôt de la goutte	186
Figure 4.6. Tests microchimiques pour l'identification de la colophane, réalisés sur les papiers C3a-nr, C3a-r et S2ua-nr (échantillon témoin, non collé). Une solution trouble correspond à un test positif	186
Figure 4.7. Photographies de bandes des journaux J1, J2 et J3 non pré-réduits (-nr, gauche) et pré-réduits avec la solution de NaBH_4 (-r, droite)	190
Figure 4.8. Photographie de bandelettes des papiers C3ua et C3a, réduits (-r) ou non réduits (-nr) avec la solution de NaBH_4 , puis traités ou non avec AP/AM ou AP/DIA (proportion 50/50)	191
Figure 4.9. (a) L^* , (b) a^* , (c) b^* et (d) opacité du papier C3a non traité et traité avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %). Barres vertes : C3a-nr. Barres rouges : C3a-r	191
Figure 4.10. (a) Nombre de double plis ($N(\text{FE})$), (b) déformation à la rupture (EB), (c) module de Young (Y) et (d) résistance à la traction (TS) du papier C3a non traité et traité avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %). Barres vertes : C3a-nr. Barres rouges : C3a-r	193

Figure 4.11. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers journaux J1, J2 et J3 non traités et traités avec AP/DIA (50/50 et 5/95) (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %). Barres vertes : échantillons non réduits (-nr). Barres rouges : échantillons réduits avec la solution de NaBH ₄ (-r)	195
Figure 4.12. Déformation à la rupture (EB), module de Young (Y) et contrainte maximale (TS) des papiers journaux J1 et J3 non traités et traités avec AP/DIA (50/50 et 5/95) (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %). Barres vertes : échantillons non réduits (-nr). Barres rouges : échantillons réduits avec la solution de NaBH ₄ (-r)	196
Figure 4.13. Photographies des papiers d'archives A1 (gauche) et A2 (droite)	199
Figure 4.14. Spectres IRTF (mode ATR) des papiers d'archives A1 et A2 : focalisation sur les régions (a) 3530 – 3850 cm ⁻¹ et (b) 1200 – 1800 cm ⁻¹ . Ka : bandes d'absorption caractéristiques de la kaolinite. C=O : bande d'absorption caractéristique des carbonyles et carboxyles. L : bandes d'absorption caractéristiques de la lignine	201
Figure 4.15. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles C1ua, C3ua, C1a et C3a non traités et traités avec un mélange AP/DIA 50/50 ou 5/95 (dépôt par pulvérisation, UP = 7 - 10 %). Barres vertes : échantillons non pré-désacidifiés (-nd). Barres jaunes : échantillons pré-désacidifiés avec la solution aqueuse de Ca(OH) ₂ (-d)	204
Figure 4.16. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers d'archives A1 et A2 non traités et traités avec les mélanges AP/DIA 50/50 et 5/95 (dépôt par pulvérisation, UP = 7 - 10 %). Barres vertes : échantillons non pré-désacidifiés (-nd). Barres jaunes : échantillons pré-désacidifiés avec la solution aqueuse de Ca(OH) ₂ (-d)	206
Figure 4.17. Structures de l'acétylacétonate d'aluminium et du chlorure de diphenyliodonium	209
Figure 4.18. Spectres IRTF (mode ATR) de la solution d'AM/eau 9/1, enregistrés à (t ₀), (t ₀ + 1 j), (t ₀ + 2 j), (t ₀ + 5 j) et (t ₀ + 7 j). Annotation des bandes exploitées pour le calcul des intensités relatives I _r . * : Bandes correspondant à la liaison Si-O-Et (1165, 1100, 1080 et 945 cm ⁻¹). * : Bandes correspondant à la liaison Et-OH (1050 et 880 cm ⁻¹) (Socrates 2004)	210
Figure 4.19. Intensités relatives des bandes (a) Si-O-Et, (b) Si-O-Si, (c) Si-OH et (d) EtOH de la solution AM/eau 9/1 en fonction du jour d'analyse et des conditions utilisées : chauffage à 40 °C, présence de Ph ₂ ICl (1 % _m), de Al(acac) ₃ (0,5 %) ou de NaOH (0,5 %)	212
Figure 4.20. Alcoololyse d'une liaison siloxane par l'éthanol	213
Figure 4.21. Solutions AM/eau 9/1 en présence de Ph ₂ ICl et Al(acac) ₃ à (t ₀ + 1 j)	214
Figure 4.22. Intensités relatives des bandes (a) Si-O-Et, (b) Si-O-Si, (c) Si-OH et (d) EtOH de la solution AM/eau 9/1 chauffée à diverses températures, en fonction du jour d'analyse et de la présence de Al(acac) ₃ (0,5 %) et de NaOH (0,5 %)	215

Figure 4.23. Intensités relatives des bandes (a) Si-O-Et, (b) Si-O-Si, (c) Si-OH et (d) EtOH de la solution AM/eau 9/1 chauffée à diverses températures, en fonction de l'heure d'analyse	216
Figure 4.24. Intensités relatives des bandes (a) Si-O-Et, (b) Si-O-Si, (c) Si-OH et (d) EtOH des solutions AM/eau 9/1 et 1/1. Ligne continue : température ambiante. Ligne en pointillé : avec chauffage à 40 °C	218
Figure 4.25. A gauche : spectre RMN ^{29}Si CP-MAS du papier modèle C3a traité avec DIA (UP = 7 %) puis chauffé à 70 °C pendant 7 jours. A droite : zoom sur le domaine d'intérêt, avec déconvolution du spectre. Le spectre rouge correspond à la somme des contributions D ¹ (vert) et D ² (bleu)	219
Figure 4.26. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles C3a et C4ua non traités et traités avec AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 7 ± 1 %), avec ou sans chauffage (à 50 °C et 70 °C) pendant 7 jours	220
Figure 4.27. (a) Nombre de double plis (N(FE)), (b) déformation à la rupture (EB), (c) module de Young (Y) et (d) résistance à la traction (TS) des papiers journaux J1, J2 et J3 non traités et traités avec AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 6 ± 1 %), avec et sans chauffage à 50 °C pendant 7 jours	222
Figure M.1. Échantillons de papier disposés dans l'enceinte climatique WEISS WK3. En haut : papiers C1. En bas : papiers C3	259
Figure M.2. Gauche : immersion des papiers dans la solution éthanolique de NaBH ₄ . Droite : lavage des papiers à l'eau distillée	260
Figure M.3. Immersion des papiers dans la solution aqueuse de Ca(OH) ₂	261
Figure M.4. Traitement par immersion de papiers enroulés dans des tubes en verre	261
Figure M.5. Gauche : dispositif de traitement du papier avec un aérographe. Droite : pistolet aérographe utilisé (LN-119, Wiltec)	262
Figure M.6. Goutte d'eau déposée sur la surface d'un papier, formant un angle de contact à l'équilibre θ_e	265
Figure M.7. (a) Mélange des solutions (S1) et (S2) porté à ébullition. (b) Erlenmeyers contenant les échantillons de papier S2ua (gauche) et J1 (droite) après le chauffage au bain-marie. (c) Filtration de la solution après le chauffage au bain-marie. (d) Immersion d'un échantillon de papier dans l'acide phosphomolybdique	267
Figure M.8. Gauche : dynamomètre <i>Adamel Lhomargy</i> (DY-20N). Droite : appareil de mesure de résistance au pliage MIT <i>Tinius Olsen</i>	268
Figure M.9. Séquence ^1H - ^{13}C DEPT 45. τ : temps de transfert. FID (« Free Induction Decay ») : signal enregistré	271
Figure A2.1. Spectres IRTF (mode ATR) de S2ua et S2a (focalisation sur la région 1200 – 1800 cm ⁻¹)	289

Figure A2.2. pH des papiers modèles (non pré-vieillis et pré-vieillis) traités avec AP/AM 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4	289
Figure A2.3. (a) Déformation à la rupture (EB) et (b) module de Young (Y) des papiers modèles traités avec le mélange AP/AM 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4	290
Figure A3.1. Spectre RMN ^{13}C (phase solide) de polyAP. Le polymère (gel solide) a été préparé en laissant un flacon ouvert à température ambiante, contenant 2 mL d'AP en présence de 200 μL d'eau distillée	290

2. Liste des Tableaux

Tableau 1.1. Composition chimique de fibres végétales (%) (Jawaid and Abdul Khalil 2011)	26
Tableau 1.2. Composition approximative de différentes classes de la lignine (Brunow and Lundquist 2010)	31
Tableau 1.3. Traitements de masse utilisés dans les bibliothèques et les archives (Porck 1996; Baty et al. 2010; Buisson 2011; Zervos and Alexopoulou 2015). Les procédés Wei T'o (dont les procédés de Sablé, Batelle et Papersave Swiss sont des dérivés), Graft-copolymerization, FMC et DEZ-Akzo ne sont plus utilisés aujourd'hui	69
Tableau 2.1. Principaux constituants et pH des papiers modèles et de J4	88
Tableau 2.2. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles avant et après leur vieillissement artificiel (TAPPI T 544) (Piovesan et al. 2018)	89
Tableau 2.3. Principaux constituants et pH des livres	92
Tableau 2.4. Résumé des uptakes (UP) et des temps de vieillissement naturel (x) des papiers modèles et de J4 traités avec des co-AAAS. Bleu : échantillons traités par immersion. Rouge : échantillons traités par pulvérisation	97
Tableau 2.5. Angles de contact mesurés sur le journal J4 traité, à (t) et (t + 3)	110
Tableau 3.1. Principaux constituants et propriétés physico-chimiques des papiers journaux	134
Tableau 3.2. pH, b^* et opacité des papiers journaux non traités et traités AP/DIA 5/95 (dépôt par pulvérisation, UP = $9,0 \pm 0,5$ %)	136
Tableau 4.1. Indice de cuivre N(Cu) et teneur en eau à l'équilibre (EMC) de C3a, J1 et S2ua, avant et après réduction avec NaBH_4	185
Tableau 4.2. Tests d'évaluation du caractère hydrophobe du papier C3a et de solubilité de la colophane, en fonction du solvant (eau ou éthanol) et de la présence de NaBH_4	187

Tableau 4.3. pH des papiers C3a-nr et C3a-r, non traités et traités avec AP/AM 50/50 et AP/DIA 50/50 (dépôt par pulvérisation, UP = 6 - 9 %)	188
Tableau 4.4. Principaux constituants, pH et résistance au pliage des papiers d'archives	200
Tableau 4.5. Nombre de double plis (N(FE)) des papiers modèles avant et après leur vieillissement artificiel (TAPPI T 544)	201
Tableau 4.6. pH de la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et d'une bandelette du papier d'archives A1 immergée pendant 45 min en fonction de la concentration de la solution	202
Tableau 4.7. pH des papiers modèles et d'archives selon le(s) traitement(s) appliqué(s)	203
Tableau M.1. Composition des papiers utilisés	256
Tableau M.2. Fournisseur, pureté, prix, masse volumique ρ , masse molaire M et température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ des monomères d'AAAS (AP, AM et DIA) et de HMDSO (données ChemSpider, ABCR)	257
Tableau M.3. Produits chimiques (alcoxysilanes exclus)	258
Tableau M.4. Concentration massique des AAAS et volume de solutions de monomères placés dans 150 mL de HMDSO pour obtenir un uptake compris entre 6 et 10 %. Temps d'immersion : 30 min. Trois bandes de papier C3a (12 cm $\times$ 25 cm) sont immergées dans un même tube en verre	262
Tableau A3.1. Résumé des spectres RMN ^1H et ^{13}C enregistrés pour AM et les modèles de la lignine	291

Annexes

Figure A2.1. Spectres IRTF (mode ATR) de S2ua et S2a (focalisation sur la région 1200 – 1800 cm^{-1})..... 289

Figure A2.2. pH des papiers modèles (non pré-vieillis et pré-vieillis) traités avec AP/AM 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4. 289

Figure A2.3. (a) Déformation à la rupture (EB) et (b) module de Young (Y) des papiers modèles traités avec le mélange AP/AM 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4..... 290

Figure A3.1. Spectre RMN ^{13}C (phase solide) de polyAP. Le polymère (gel solide) a été préparé en laissant un flacon ouvert à température ambiante, contenant 2 mL d'AP en présence de 200 μL d'eau distillée..... 290

Tableau A3.1. Résumé des spectres RMN ^1H et ^{13}C enregistrés pour AM et les modèles de la lignine..... 291

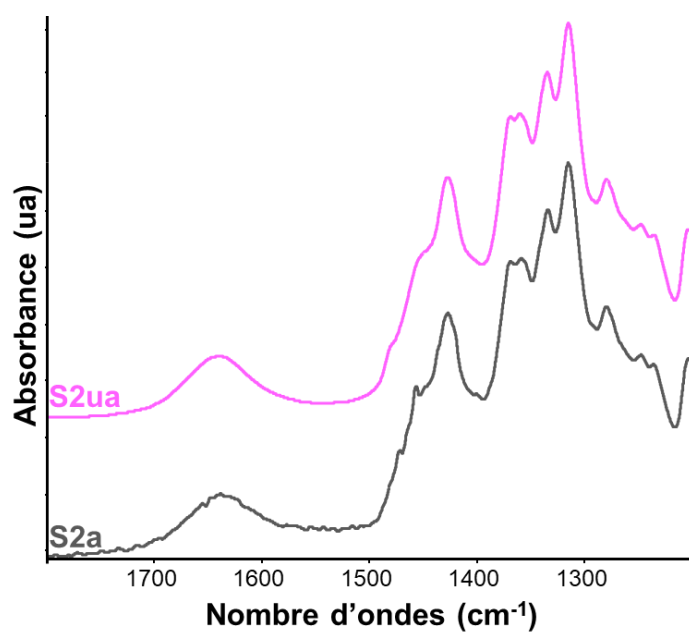


Figure A2.1. Spectres IRTF (mode ATR) de S2ua et S2a (focalisation sur la région 1200 – 1800 cm^{-1}).

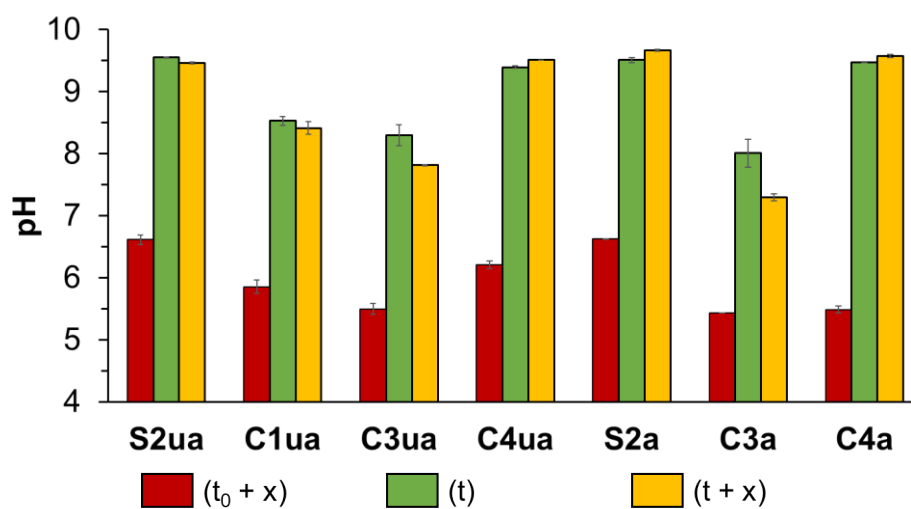


Figure A2.2. pH des papiers modèles (non pré-vieillis et pré-vieillis) traités avec AP/AM 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

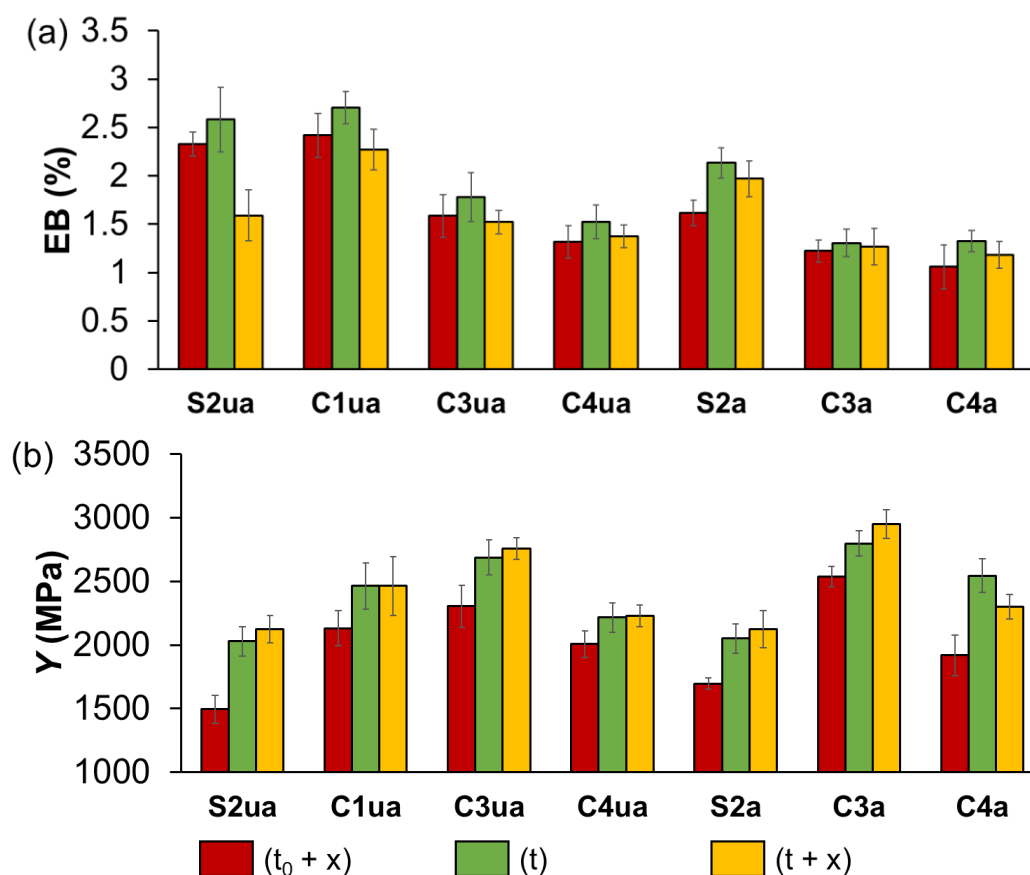


Figure A2.3. (a) Déformation à la rupture (EB) et (b) module de Young (Y) des papiers modèles traités avec le mélange AP/AM 50/50. Les uptakes et les temps de conservation x sont répertoriés dans le Tableau 2.4.

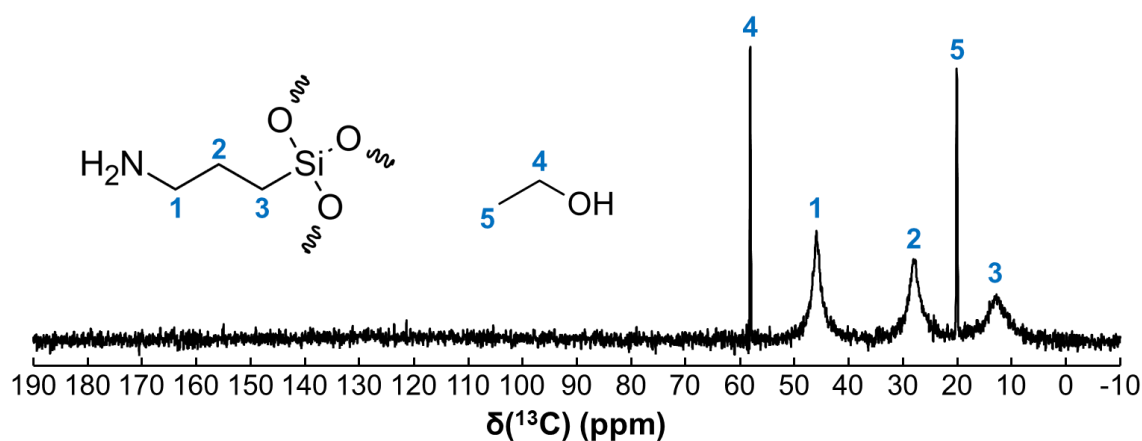


Figure A3.1. Spectre RMN ^{13}C (phase solide) de polyAP. Le polymère (gel solide) a été préparé en laissant un flacon ouvert à température ambiante, contenant 2 mL d'AP en présence de 200 μL d'eau distillée.

Tableau A3.1. Attributions des déplacements chimiques mesurés sur les spectres RMN ^1H et ^{13}C d'AM et des différents modèles de la lignine (références)

AM	^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6) : 4,9 ; 10,6 ; 18,5 ; 27,0 ; 44,9 ; 57,3 ppm. ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) : 0,05 (s, 3H) ; 0,49-0,58 (m, 2H) ; 1,10-1,18 (t, 3H) ; 1,28 (s, NH_2) ; 1,31-1,43 (m, 2H) ; 2,45-2,54 (m, 2H) ; 3,64-3,76 (q, 2H) ppm.
Vanilline	^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6) : 55,6 ; 110,8 ; 115,5 ; 126,2 ; 128,9 ; 148,3 ; 153,2 ; 191,0 ppm. ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) : 3,83 (s, 3H) ; 6,95-6,98 (m, 1H) ; 7,37-7,41 (m, 2H) ; 9,75 (s, 1H) ; 10,22 (s, OH) ppm.
Acide vanillique	^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6) : 55,7 ; 112,9 ; 115,2 ; 121,8 ; 123,7 ; 147,4 ; 151,3 ; 167,4 ppm. ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) : 3,81 (s, 3H) ; 6,83-6,88 (m, 1H) ; 7,44-7,48 (m, 2H) ; 9,80 (s, OH) ; 12,46 (s, COOH) ppm.
Alcool vanillique	^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6) : 55,6 ; 63,3 ; 111,2 ; 115,3 ; 119,4 ; 133,7 ; 145,5 ; 147,6 ppm. ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) : 3,80 (s, 3H) ; 4,43 (s, 2H) ; 5,05 (s, OH) ; 6,73-6,78 (m, 2H) ; 6,92 (m, 1H) ; 8,77 (s, OH) ppm.
<i>p</i>-benzoquinone	^1H (250 MHz, DMSO- d_6) : 6,86 (s, 4H) ppm.
Méquinol	^1H (250 MHz, DMSO- d_6) : 3,65 (s, 3H) ; 6,63-6,77 (m, 4H) ; 8,89 (s, OH) ppm.
Phénol	^1H (250 MHz, DMSO- d_6) : 6,70-6,77 (m, 3H) ; 7,09-7,17 (m, 2H) ; 9,31 (s, OH) ppm.
Anisole	^1H (250 MHz, DMSO- d_6) : 3,74 (s, 3H) ; 6,87-6,96 (m, 3H) ; 7,25-7,34 (m, 2H) ppm.

Résumé

L'acidité du papier est un problème majeur pour la préservation des collections graphiques. Certains ouvrages et papiers fabriqués industriellement entre la fin du XIX^e et le début du XX^e s, de qualité médiocre, sont devenus acides et fragiles, ce qui compromet souvent leur consultation. Afin de proposer une solution pour ces documents, des traitements à base d'aminoalkylalcoxysilanes (AAAS) copolymérisés, permettant simultanément la désacidification et le renforcement mécanique du papier, ont été développés. Ces traitements ayant fait leurs preuves sur certains papiers mais pas sur d'autres, il était primordial de mieux comprendre les résultats obtenus avant d'envisager leur usage par les professionnels de la conservation et de la restauration du patrimoine sur papier.

Ces travaux de thèse ont permis d'approfondir la compréhension des interactions/réactions s'établissant entre les AAAS et le papier, et de mieux identifier les raisons réduisant l'efficacité du traitement. Pour cela, les traitements AAAS ont été appliqués à des papiers lignocellulosiques de compositions complexes. Parallèlement, l'évolution des caractéristiques physico-chimiques (pH, propriétés optiques et mécaniques) d'une large gamme de papiers traités a été étudiée sur plusieurs années. Enfin, plusieurs possibilités d'optimisation des traitements AAAS ont été évaluées, à savoir l'utilisation de pré-traitements du papier avec un agent désacidifiant ou réducteur, de catalyseurs de la polymérisation des polysiloxanes lors du traitement, ainsi que de séquences thermiques post-traitement.

***Mots-clés :** Acidité ; Aminoalkylalcoxysilane ; Désacidification ; Renforcement mécanique ; Cellulose ; Lignine ; Résonance Magnétique Nucléaire ; Spectroscopie IRTF.*

Abstract

Acidity is a major issue in the preservation of paper-based collections. A number of paper documents of mediocre quality produced in the late 19th and early 20th century are very acidic and brittle, their public access hence being drastically restricted. To find a solution for these documents, treatments based on copolymerized aminoalkylalkoxysilanes (AAAS), which allow the simultaneous deacidification and mechanical strengthening of paper, were developed. As these treatments showed their efficacy for some papers but not for others, the results had to be better understood before a possible use by the conservation professionals.

This PhD dissertation advances our understanding of the interactions/reactions between AAAS and the cellulosic substrate, with a better identification of the parameters that reduce the treatment efficacy. To that purpose, AAAS treatments were applied to newsprint lignocellulosic papers of complex compositions. In conjunction, the evolution of the physicochemical properties (pH, optical and mechanical properties) of a large range of papers treated several years ago was studied. Finally, several options towards optimized formulations of the AAAS treatments were studied by using reducing and deacidifying agents as pre-treatments of paper, polymerization catalysts of polysiloxanes during the treatment, and thermal post-treatment sequences.

***Keywords:** Acidity; Aminoalkylalkoxysilane; Deacidification; Mechanical strengthening; Cellulose; Lignin; Nuclear magnetic resonance; FTIR spectroscopy.*