



HAL
open science

Durabilité du papier permanent en conditions d'archivage

Caroline Vibert

► **To cite this version:**

Caroline Vibert. Durabilité du papier permanent en conditions d'archivage. Matériaux. HESAM Université, 2023. Français. NNT : 2023HESAE070 . tel-04789817

HAL Id: tel-04789817

<https://pastel.hal.science/tel-04789817v1>

Submitted on 19 Nov 2024

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

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

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM)
Campus de Paris

THÈSE

présentée par : **Caroline VIBERT**

soutenue le : **vendredi 17 novembre 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Durabilité du papier permanent en conditions d'archivage

THÈSE dirigée par :

M. FAYOLLE Bruno

et co-dirigée par :

Mme DUPONT Anne-Laurence

M. Yves BRECHET, Professeur des Universités, Saint-Gobain
M. Gérard MORTHA, Professeur des Universités, LGP2, INP Grenoble Pagora
Mme Sandrine THERIAS, Directrice de Recherche CNRS, ICCF, UCA
M. Justin DIRRENBARGER, Maître de Conférences HDR, PIMM, CNAM
Mme Anne-Laurence DUPONT, Directrice de Recherche CNRS, CRC, MNHN
M. Bruno FAYOLLE, Professeur des Universités, PIMM, ENSAM
Mme Thi-Phuong NGUYEN, Ingénieur de recherche, SIAF, Ministère de la Culture
Mme Denise RICARD, Docteure, Andra

Jury

Président
Rapporteur
Rapportrice
Examineur
Examinatrice
Examineur
Examinatrice
Examinatrice

T
H
È
S
E

Remerciements

Je souhaite remercier tous les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'assister à ma soutenance et pris soin de juger mon travail, en particulier M. Gérard Mortha qui a suivi ce travail depuis plus d'un an et Mme Sandrine Thérias, que j'ai eu la chance de rencontrer avant le jour J, pour leur lecture en profondeur et la qualité de leur rapport, M. Yves Bréchet pour la discussion toujours aussi intéressante et Mme Thi-Phuong Nguyen pour la pertinence de notre échange.

Un grand merci à ma directrice et mon directeur de thèse, qui ont parfaitement su répondre à mes besoins : Anne-Laurence Dupont, pour sa bienveillance, son aide discrète et efficace, sa rapidité de correction ; Bruno Fayolle, pour sa disponibilité, sa franchise et son enthousiasme sincère. Je pense que nous avons pu former un trio tout à fait complémentaire, pas seulement en termes de préférences architecturales.

Je remercie bien entendu l'Andra pour son soutien, pas seulement financier, et plus particulièrement Denise Ricard pour son encadrement attentif. Merci également à Sophie Loisy, Florence Poidevin et Jean-Noël Dumont pour leur accueil et les discussions qui ont donné un sens à mon sujet de thèse.

Merci à Justin Dirrenberger et à l'ensemble du DRG pour avoir apporté une dimension supplémentaire à ce projet, tant concernant le sujet (un peu de mécanique) que les méthodes de travail.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'ensemble du support technique, scientifique et administratif que j'ai pu recevoir de la part de mes stagiaires, de mes collègues et des laboratoires qui m'ont ouvert leurs portes au cours de ces trois ans : un grand merci à Thibaud, Léopold, Joé, Hugo, Chloé, Mélanie, Célia et Pei pour le travail qu'on a pu réaliser ensemble, à Isabelle, Sylvie T., Sylvie H., Vincent, JB, Aurélie, Oulfa, Alain, et par-dessus tout à Sabrina pour le temps passé à me former, à Pierre-Yves et Aurélie pour leur accueil à l'Ifremer, à Raphaël et Killian pour leur aide précieuse à Pagora, à Philippe Noblet pour les échantillons de papier, à Véronique et Stéphanie pour leur patience et leur compétence en termes de frais de mission improbables.

L'ambiance de travail et le soutien amical que j'ai pu trouver au sein de mes deux laboratoires a également été indispensable à l'aboutissement de cette thèse. A ce titre, je remercie vivement les doctorants du CRCC pour les soirées sportives ou les après-midi jeux, particulièrement

Gauthier, Nathan, Clara, Lucie, Pierre, Clément, Emma, Guilia, et tous les anciens et nouveaux que j'ai pu croiser. Côté PIMM, pour les pauses midi et les Fut Gueuze du vendredi, pour les semaines de rédaction et les week-end séminaires, pour la gestion du laboratoire et surtout du café, mille mercis à Julien Rods, Romain, Xavier, Klaus, Hiba, Raphaël, Sara, Rachel, Ania, Chloé, Simon, Pierre, Antoine, Lucas Laps, Elissa, Joey, Gael, Eva, Clara, Kéliane, Nicolas, Paulo, Corentin, Roxane, Ella, Alexis, Leticia. Merci également à tous les membres de l'Addam pour avoir enrichi ma réflexion sur le statut du doctorant... Enfin, je remercie chaleureusement toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger lors d'évènements scientifiques et autres conférences.

Je tiens finalement à remercier tout particulièrement mes proches qui ont pris le temps de s'intéresser à mon travail, notamment les copains de Mateis pour m'avoir encouragé à me lancer, ma famille pour leur relecture attentive, et Clément pour m'avoir montré l'exemple.

Résumé

Le papier est un matériau utilisé comme moyen de véhiculer et stocker de l'information. Dans certains cas, comme pour la conservation des documents d'archives à l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), la prédiction de sa longévité est primordiale. Pour cette raison, le papier permanent, incluant une réserve alcaline supposée ralentir sa dégradation, a été développé et est utilisé depuis quelques dizaines d'années. Cependant, en raison de sa composition chimique spécifique et du manque de recul sur son utilisation, une étude approfondie de son vieillissement est nécessaire. L'objectif de ce travail de thèse est donc de déterminer un critère de fin de vie et d'évaluer la durée de vie du papier permanent, dans le cas de son archivage en présence d'encre.

Pour répondre à cette problématique, des vieillissements artificiels ont été réalisés sur le papier afin d'accélérer la dégradation sous diverses conditions d'exposition favorisant l'hydrolyse ou l'oxydation de la cellulose. La comparaison du vieillissement de trois papiers d'acidité, de réserve alcaline et de nature de fibres différentes a permis d'identifier les mécanismes de dégradation du papier permanent, pour lequel la contribution de l'oxydation est plus important que pour un papier acide. Plus particulièrement, l'introduction de réserve alcaline dans sa composition ralentit la dégradation de la cellulose en agissant comme un retardant de la catalyse acide de l'hydrolyse. L'identification et le découplage de ces différents mécanismes a servi à mettre en place un modèle cinétique global de la dégradation, qui a pour but d'extrapoler la dégradation chimique de la cellulose à température ambiante, quelles que soient les conditions d'exposition.

D'autre part, une caractérisation de la fragilisation du papier a pu être directement corrélée à une perte de résistance des fibres de cellulose en raison de la diminution de son degré de polymérisation, et a révélé l'existence d'un état critique du papier au-delà duquel l'endommagement s'intensifie. Ce critère, exprimé en degré de polymérisation, s'avère être un indicateur pertinent de sa fin de vie, car il correspond à une modification des relations structure-propriétés. La durée de vie sera ainsi définie comme l'atteinte de ce critère, jusqu'auquel le papier reste manipulable.

Enfin, une étude préliminaire sur une encre toner actuellement utilisée à l'Andra a montré que sa dégradation était plus lente que celle du papier, et ainsi ne limite pas sa durée de vie lors d'une exposition conjointe.

Ainsi, cette étude à différentes échelles, en se concentrant sur la cellulose d'un point de vue chimique, l'enchevêtrement fibreux d'un point de vue mécanique et le papier en tant que support d'écriture, contribue à déterminer la durée de vie de ce matériau, problématique déterminante pour la préservation à long terme des archives.

Abstract

Paper is a material used for the storage of information. In certain cases, its longevity is essential, such as the preservation of the archival documents at Andra (National Agency for Radioactive Waste Management). For this reason, permanent paper, where an alkaline reserve is added for slowing down the degradation, has been developed and has been used for several decades. However, due to its specific chemical composition and the lack of long-term perspective on its usage, a comprehensive study of the aging of permanent paper is necessary. The aim of this work is to establish an end-of-life criterion and assess the lifetime of permanent paper, with and without ink, in the context of archival storage.

To address this issue, artificial aging experiments at 90 °C were conducted to accelerate paper degradation under various exposure conditions that promote either cellulose hydrolysis or oxidation. Comparing the aging of three papers with different acidity level or alkaline reserve, and different fibres components, helped identifying the degradation mechanisms in permanent paper, the latter being prone more to oxidation than an acidic paper. Specifically, the introduction of an alkaline reserve slows down cellulose degradation by acting as a retardant for acid-catalysed hydrolysis. Understanding the different mechanisms led to the development of a comprehensive kinetic model of degradation, aimed at extrapolating the chemical degradation of cellulose at room temperature under various exposure conditions.

Furthermore, the assessment of paper embrittlement could be linked directly to a loss of cellulose fibre strength, due to a decrease in the degree of polymerization of cellulose. This revealed the existence of a critical state, beyond which paper damage intensifies. This criterion, expressed in terms of degree of polymerization, proved to be a relevant indicator of the end-of-life, as it corresponds to a modification of structure-property relationship. The lifespan is defined as the reach of this criterion, beyond which the paper remains usable.

Finally, an exploratory study on a toner ink currently used at Andra showed that its degradation is slower than that of paper, thus not being a limiting factor of the lifespan of printed paper.

Hence, focusing on cellulose from a chemical perspective, on fibre entanglement from a mechanical perspective, and on paper as a printing medium, this multi-scale study enabled the determination of the lifespan of paper—a crucial aspect for archives long-term preservation.

Table des matières

ABREVIATIONS	19
INTRODUCTION	23
1 BIBLIOGRAPHIE	27
1.1 CONTEXTE INTRODUCTIF	27
1.2 CHIMIE DES FIBRES VEGETALES	28
1.2.1 COMPOSITION DES FIBRES VEGETALES	28
1.2.2 CELLULOSE	29
1.2.3 HEMICELULOSES	34
1.2.4 LIGNINE	35
1.3 ETAT PHYSICO-CHIMIQUE INITIAL DE LA FIBRE	38
1.3.1 STRUCTURE DE LA FIBRE VEGETALE	38
1.3.2 TRAITEMENTS CHIMIQUES LORS DE LA FABRICATION	43
1.3.3 CONSEQUENCES SUR LES FIBRES	45
1.4 CINETIQUE DE DEGRADATION DE LA CELLULOSE	46
1.4.1 DESCRIPTEURS DE LA DEGRADATION	47
1.4.2 VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE	50
1.4.3 VIEILLISSEMENT OXYDATIF	55
1.4.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	58
1.5 ENDOMMAGEMENT DE LA STRUCTURE	61
1.5.1 STRUCTURE DE LA FEUILLE DE PAPIER	61
1.5.2 COMPORTEMENT MECANIQUE DU PAPIER	66
1.5.3 EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES	71
1.6 ROLE DE LA FORMULATION SUR LA DEGRADATION	73
1.6.1 ADDITIFS DU PAPIER	73
1.6.2 TRAITEMENTS DE CONSERVATION	77
1.6.3 LE PAPIER PERMANENT	80
1.7 CONCLUSIONS	83
2 MATERIAUX ET METHODES	85
2.1 CHOIX DES MATERIAUX	85
2.1.1 ETUDE DU PAPIER	85
2.1.2 SELECTION DES PAPIERS DE L'ETUDE	85
2.1.3 CRITERE DE PERMANENCE	86
2.1.4 CARACTERISATION PRELIMINAIRE	86
2.2 VIEILLISSEMENTS ACCELERES	90
2.2.1 METHODES DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL	90
2.2.2 CHOIX DES CONDITIONS D'EXPOSITION	91

2.2.3	CONDITIONNEMENT ET VIEILLISSEMENT	92
2.2.4	VALIDATION DE LA METHODE DE CONDITIONNEMENT EN TUBE	94
2.3	TECHNIQUES D'ANALYSE	95
2.3.1	ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	95
2.3.2	ANALYSES MECANIQUES	99
2.3.3	ANALYSES MORPHOLOGIQUES	101
3	DEGRADATION CHIMIQUE	103
3.1	INTRODUCTION	103
3.1.1	RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET PRINCIPALES PROBLEMATIQUES	103
3.1.2	METHODOLOGIE DE L'ETUDE DE LA DEGRADATION CHIMIQUE	104
3.1.3	OBJECTIF ET PLAN	105
3.2	DEGRADATION DE LA CELLULOSE	105
3.2.1	DISTRIBUTION DES MASSES MOLAIRES	105
3.2.2	EVOLUTION DU DEGRE DE POLYMERISATION DE LA CELLULOSE	109
3.2.3	CONSEQUENCES DE LA DIMINUTION DU DEGRE DE POLYMERISATION	113
3.3	HYDROLYSE	119
3.3.1	INFLUENCE DE LA QUANTITE D'EAU	119
3.3.2	INFLUENCE DE L'ACIDITE	122
3.3.3	INFLUENCE DE LA RESERVE ALCALINE	124
3.4	OXYDATION	128
3.4.1	VIEILLISSEMENTS SOUS AZOTE	128
3.4.2	INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE DIOXYGENE	131
3.4.3	FORMATION DE COMPOSES CHROMOPHORES	135
3.5	CONCLUSIONS	140
4	ASPECTS MECANIQUES DE LA DEGRADATION	141
4.1	INTRODUCTION	141
4.1.1	OBJECTIFS DU CHAPITRE	141
4.1.2	RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	141
4.1.3	STRATEGIE ET METHODES	142
4.2	PROPRIETES MACROSCOPIQUES INITIALES	143
4.2.1	PROPRIETES STRUCTURELLES DES PAPIERS DE L'ETUDE	143
4.2.2	COMPORTEMENT DU PAPIER	144
4.2.3	INFLUENCE DE L'ORIENTATION DES FIBRES	146
4.2.4	MESURE DE LA DEFORMATION LOCALE	150
4.2.5	TRACTION A MORS JOINTIFS	152
4.3	COMPORTEMENT DU PAPIER VIEILLI	154
4.3.1	PROPRIETES ELASTIQUES	154
4.3.2	PROPRIETES INELASTIQUES	156
4.3.3	COMPORTEMENT EN FATIGUE	162
4.3.4	INFLUENCE DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT	162
4.3.5	CRITERE DE FIN DE VIE	164
4.4	EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DU PAPIER	166
4.4.1	EVOLUTION DU FACIES DE RUPTURE	166
4.4.2	EVOLUTION DES DIAMETRES DE FIBRES	170
4.4.3	EVOLUTION DE LA LONGUEUR DES FIBRES	174

4.5	CONCLUSIONS	178
5	MODELISATION DU VIEILLISSEMENT	179
5.1	INTRODUCTION	179
5.1.1	OBJECTIFS DU CHAPITRE	179
5.1.2	RESUME BIBLIOGRAPHIQUE	179
5.1.3	STRATEGIE ET METHODOLOGIE	181
5.2	DEFINITION DU SYSTEME	182
5.2.1	SCHEMA MECANISTIQUE	182
5.2.2	CALCUL DE L'ETAT INITIAL	189
5.2.3	RESOLUTION DU SYSTEME	192
5.3	DETERMINATION DES CONSTANTES CINETIQUES	194
5.3.1	CAS DE L'OXYDATION	194
5.3.2	CAS DE L'HYDROLYSE	199
5.3.3	COUPLAGE ENTRE OXYDATION ET HYDROLYSE	206
5.3.4	NEUTRALISATION VIA LA RESERVE ALCALINE	207
5.3.5	MESURE DES INCERTITUDES	212
5.3.6	CONCLUSIONS GENERALES	217
5.4	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE MODELE	219
5.4.1	ESTIMATION DES ENERGIES D'ACTIVATION DES REACTIONS CHIMIQUES	219
5.4.2	ESTIMATION DE LA DUREE DE VIE DU PAPIER EN CONDITIONS D'ARCHIVAGE	220
5.4.3	INCERTITUDES SUR LA DUREE DE VIE	222
5.4.4	COMPORTEMENT ARRHENIEN DU MODELE	224
5.4.5	DEPENDANCE DE LA DUREE DE VIE AUX CONDITIONS	225
5.5	CONCLUSIONS	228
6	VIEILLISSEMENT EN PRESENCE D'ENCRE	229
6.1	INTRODUCTION	229
6.1.1	ENCRES	229
6.1.2	PROCEDES D'IMPRESSION	230
6.1.3	PROBLEMATIQUES DE VIEILLISSEMENT	231
6.1.4	STRATEGIE	232
6.2	METHODOLOGIE	232
6.2.1	ENCRE TONER DE L'ETUDE	232
6.2.2	MATERIAUX MODELES ET VIEILLISSEMENTS	236
6.2.3	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	239
6.3	RESULTATS	240
6.3.1	DEGRADATION CHIMIQUE DE L'ENCRE	240
6.3.2	DEGRADATION CHIMIQUE DU PAPIER EN PRESENCE D'ENCRE	243
6.3.3	VIEILLISSEMENT PHYSIQUE DE L'ENCRE	245
6.4	CONCLUSION	247
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	249
	BIBLIOGRAPHIE	253

<u>ANNEXES</u>	<u>253</u>
A. DISTRIBUTIONS DE MASSES MOLAIRES	268
B. CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION	270
C. CALCUL DE L'EVOLUTION DE LA PRESSION ET DE L'HUMIDITE DANS LES TUBES A 90 °C	272
D. PARAMETRAGE DE L'ESSAI DE TRACTION	275
E. MESURE DU COEFFICIENT DE POISSON	278
F. ESSAIS SUR FIBRE UNIQUE	280
G. CALCUL DE L'ETAT INITIAL DU SYSTEME	285
H. RESOLUTION NUMERIQUE DU MODELE CINETIQUE	289

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Exemples de composition de fibres végétales.	28
Tableau 1.2. Evolution des teneurs en cellulose, hémicelluloses et lignine.....	45
Tableau 1.3. Exemples de valeurs de k_{app} dans différentes études de la littérature.....	51
Tableau 1.4. Longueur et largeur des principales fibres végétales.	63
Tableau 1.5. Composition de différents papiers d'usage courant.	74
Tableau 2.1. Principales caractéristiques des papiers Canson, Whatman et Klug.....	86
Tableau 2.2. Résumé de la composition des papiers de l'étude.	90
Tableau 2.3. Résumé des conditions d'exposition et de leur désignation par un digramme.....	92
Tableau 3.1. Evolution de la répartition des composés des fibres de bois du papier Canson.....	109
Tableau 3.2. Vitesse de scissions (k_{app}) suivant le papier et les conditions d'exposition.	112
Tableau 3.3. Vitesse de scissions (k_{app}) en fonction de la teneur en eau.....	120
Tableau 3.4. Extrapolation de la teneur en eau (EMC) effective.	121
Tableau 3.5. Impact du mode de conditionnement sur le papier Canson C.	129
Tableau 3.6. Vitesse de scissions (k_{app}) en fonction de la pression partielle d'oxygène.....	132
Tableau 4.1. Principales caractéristiques géométriques et microstructurelles des papiers.....	143
Tableau 4.2. Principales propriétés mécaniques des papiers en traction (longitudinale).....	146
Tableau 4.3. Propriétés mécaniques des papiers en traction dans la direction transversale.....	147
Tableau 4.4. Distributions d'orientation.....	149
Tableau 4.5. Contrainte à rupture en traction à mors disjoints et à mors jointifs.....	153
Tableau 4.6. Paramètres de l'équation de Page : $1/L_T = a * 1/L_Z + 12g/bLa..$	161
Tableau 4.7. Comparaison des techniques utilisées vis-à-vis du choix de la fin de vie.	165
Tableau 4.8. Diamètre des fibres mesuré par analyse d'image de tomographie.	172
Tableau 4.9. Comparaison des diamètres mesurés par tomographie et par analyse MorFi.....	174
Tableau 4.10. Paramètres morphologiques mesurés par analyse MorFi.....	176
Tableau 5.1. Variables considérées pour le modèle de dégradation de la cellulose.....	185
Tableau 5.2. Valeurs des variables du modèle à l'état initial.....	195
Tableau 5.3. Valeurs des constantes et vitesses des réactions évaluées à l'état initial.	218
Tableau 5.4. Paramètres de la relation d'Arrhenius $k_i(T) = A * \exp(-E_a/RT)$	220
Tableau 5.5. Estimation de l'incertitude du modèle à partir de données expérimentales.	222
Tableau 5.6. Durée de vie en fonction de l'énergie d'activation fixée pour k_{hy} , k_{ox} , k_{el} et k_{ac}	223
Tableau 5.7. Evolution de la durée de vie en fonction de l'énergie d'activation fixée pour k_{ra}	224
Tableau 6.1. Composition des encres toner Xerox® Versant™.....	233
Tableau B.1. Calcul du coefficient de diffusion.....	271
Tableau C.1. Paramètres utilisés pour le calcul de la teneur en eau : $EMC(T) = a(RH)^*T + b(RH)$	272
Tableau F.1. Propriétés géométriques et mécaniques mesurées pour les fibres uniques.....	283
Tableau G.1. Résumé des paramètres nécessaires au calcul de l'état initial du système	286

Liste des figures

Figure 1.1. Formule topologique de la chaîne de cellulose.....	29
Figure 1.2. Schéma réactionnel de l'hydrolyse de la cellulose catalysée en milieu acide.....	30
Figure 1.3. Oxydation des différents groupements hydroxyle du glucose avec ou sans ouverture de cycle.....	31
Figure 1.4. Schéma réactionnel de l'oxydation du groupement hydroxyle en C2.....	32
Figure 1.5. Schéma réactionnel de la bêta-élimination de la cellulose oxydée en C2 en conditions alcalines.....	33
Figure 1.6. Mécanisme de la réaction de dépolymérisation de la cellulose en conditions alcalines.....	34
Figure 1.7. Monomères et groupements constituant les hémicelluloses.....	35
Figure 1.8. Structure des trois principaux monolignols composant la lignine.....	36
Figure 1.9. Proposition de structure de lignine native [54] et de lignine kraft.....	36
Figure 1.10. Schéma résumé de la réactivité des principales molécules composant la fibre végétale.....	37
Figure 1.11. Trois représentations d'une microfibrille de cellulose et représentation de polymère semi-cristallin.....	39
Figure 1.12. Exemple de diffractogramme de cellulose et de son interprétation.....	40
Figure 1.13. Cellulose I α et I β et paramètres de maille associés.....	40
Figure 1.14. Représentation schématique d'une fibre de bois et des différentes parois.....	41
Figure 1.15. Isotherme de sorption : Evolution de la teneur en eau en fonction de l'humidité relative.....	42
Figure 1.16. Mécanisme réactionnel de la dégradation de la lignine lors d'un traitement au bisulfite.....	43
Figure 1.17. Mécanismes réactionnels de la dégradation de la lignine lors d'un traitement au sulfate.....	44
Figure 1.18. Mécanisme général du blanchiment des résidus de lignine.....	45
Figure 1.19. Nombre de scissions en fonction du temps de vieillissement accéléré en jours.....	50
Figure 1.20. Atteinte du LODP lors de la dégradation hydrolytique.....	51
Figure 1.21. Hypothèse de diminution d'accessibilité de la cellulose amorphe.....	52
Figure 1.22. Influence de l'humidité relative sur la vitesse de coupures de chaînes k_{app}	53
Figure 1.23. Evolution des coupures de chaînes montrant une accélération due à l'autocatalyse acide.....	55
Figure 1.24. Evolution des coupures de chaînes prenant en compte une pré-oxydation initiale.....	56
Figure 1.25. Exemple de comportement Arrhénien dans le cas de l'hydrolyse de papier filtre de coton.....	58
Figure 1.26. Dépendance de l'énergie d'activation E_a au pH initial du papier.....	59
Figure 1.27. Cartographie de la durée de vie d'un papier.....	60
Figure 1.28. Schéma d'une fibre après raffinage.....	62
Figure 1.29. Schéma d'une machine à papier moderne.....	62
Figure 1.30. Microscopie d'une fibre de résineux ; schéma de la morphologie d'une fibre de papier.....	64
Figure 1.31. Tomographie d'un papier ayant une densité de fibres de 30 %.....	64
Figure 1.32. Exemples de contact entre deux fibres.....	65
Figure 1.33. Courbe force – déformation en fonction de l'angle θ entre l'axe des fibres et l'axe de traction.....	66
Figure 1.34. Courbe charge – déformation en fonction de la force appliquée et de l'humidité relative.....	67
Figure 1.35. Machine de résistance au pliage et à la déchirure.....	68
Figure 1.36. Courbes contrainte – déformation obtenues pour des fibres uniques.....	69

Figure 1.37. Courbes contrainte– déformation en fonction du temps d'exposition.	72
Figure 1.38. Evolution de la longueur de rupture en traction à mors jointifs.....	72
Figure 1.39. Structure chimique de l'amylopectine, composé principal de l'amidon.	75
Figure 1.40. Nanoparticules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'éthanol (microscope électronique à transmission).....	75
Figure 1.41. Formule des ASA (<i>Alkenyl Succinic Anhydrides</i>) et AKD (<i>Alkyl Ketene Dimers</i>).	77
Figure 1.42. Exemples de réaction de neutralisation entre MgCO_3 et HOAc.	78
Figure 1.43. Répartition de la réserve alcaline en surface du papier (nanoparticules d'hydroxyde de calcium).....	79
Figure 1.44. Logo indiquant la conformité aux critères de permanence de la norme ISO 9706.	81
Figure 2.1. Observation au microscope optique de fibres des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K).....	87
Figure 2.2. Cartographies chimiques (MEB + EDS) du papier Canson (C).	88
Figure 2.3. Spectres obtenus par spectrophotométrie IRTF des papiers Canson, Whatman et Klug.	89
Figure 2.4. Test au Lugol permettant de révéler la présence d'amidon.	89
Figure 2.5. Conditionnement et vieillissement des papiers en tube, en air ventilé en enceinte et en autoclave.	92
Figure 2.6. Evolution de l'humidité relative dans les tubes contrôles.....	94
Figure 2.7. Schéma des essais mécaniques : traction à mors disjoints, à mors jointifs, résistance au pliage.	100
Figure 3.1. Schéma de la méthodologie utilisée pour l'étude de la dégradation chimique.	104
Figure 3.2. Distribution des masses molaires des polysaccharides des papiers à l'état initial.	106
Figure 3.3. Evolution de la distribution de masses molaires des papiers Canson et Whatman.....	107
Figure 3.4. Evolution du degré de polymérisation en nombre des papiers Canson et Whatman.	110
Figure 3.5. Evolution du nombre de scissions de chaînes de cellulose des papiers Canson et Whatman.	111
Figure 3.6. Diffractogramme aux rayons X du papier Whatman W à l'état initial et après vieillissement.....	115
Figure 3.7. Evolution des indices de cristallinité mesurés par FTIR.	116
Figure 3.8. Teneur en eau dans les papiers exposé dans les différentes conditions de l'étude.	117
Figure 3.9. Gauche : Cinétique d'absorption d'eau. Droite : isotherme de sorption d'eau.....	118
Figure 3.10. Evolution du nombre de scissions de chaînes de cellulose en fonction de l'humidité relative.	119
Figure 3.11. Isotherme d'absorption d'eau pour différentes températures, teneur en eau du papier C.....	120
Figure 3.12. Vitesse de coupures de chaînes en fonction de la teneur en eau effective.	122
Figure 3.13. Acidification des papiers Canson C et Whatman W au cours du vieillissement.	123
Figure 3.14. Vieillissement en enceinte hors tube (libre) vs vieillissement en tube.....	124
Figure 3.15. Acidification en fonction de la consommation de réserve alcaline.....	125
Figure 3.16. Observations microscopiques des papiers en surface (MEB) et dans le volume (tomographie).	126
Figure 3.17. Acidification et consommation de réserve alcaline en fonction de l'humidité relative.	127
Figure 3.18. Evolution du nombre de scissions de chaînes de cellulose en fonction de la présence de dioxygène... ..	128
Figure 3.19. Evolution du nombre de scissions de chaînes de cellulose en fonction de la pression de dioxygène....	131
Figure 3.20. Vitesse de ruptures de cellulose en fonction de la pression de dioxygène.	133
Figure 3.21. Spectrométrie IRTF du papier Canson C en fonction de la pression partielle de dioxygène.....	134
Figure 3.22. Spectrométrie IRTF en fonction du temps d'exposition en autoclave.	135

Figure 3.23. Evolution de la couleur des papiers en fonction de la dégradation.....	136
Figure 3.24. Corrélation entre les coordonnées a^* et b^* en fonction des conditions d'exposition.....	137
Figure 3.25. Photographie de bandes de papier exposé sous différentes conditions.....	138
Figure 3.26. Tâches sur le papier C observées à la loupe binoculaire et au microscope électronique..	139
Figure 4.1. Schéma de la méthodologie d'étude de la fragilisation des papiers.....	142
Figure 4.2. Observations microscopiques (MEB) des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K).....	144
Figure 4.3. Courbe de contrainte-déformation des papiers (direction longitudinale des fibres).....	145
Figure 4.4. Courbe contrainte-déformation des papiers en traction dans le sens transversal.....	147
Figure 4.5. Schéma de la traction du réseau de fibre dans le sens longitudinal et dans le sens transversal.....	148
Figure 4.6. Traitement des images de microtomographie aux rayons X.....	148
Figure 4.7. Schéma de la mesure de distribution d'orientation des fibres en tomographie.....	149
Figure 4.8. Schéma de la technique de corrélation d'images sur une éprouvette entaillée.....	150
Figure 4.9. Déformation en cisaillement ϵ_{xy} en surface d'éprouvettes entaillées et soumises en traction.....	151
Figure 4.10. Schéma de la traction à mors jointifs.....	152
Figure 4.11. Evolution des courbes contrainte-déformation avec la durée d'exposition en condition OH.....	154
Figure 4.12. Evolution du module élastique normalisé par la densité du papier et de l'indice de fragilité.....	155
Figure 4.13. Evolution de l'anisotropie en fonction du DP_n en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C).....	156
Figure 4.14. Evolution de la résistance mécanique normalisée et de la déformation à rupture.....	157
Figure 4.15. Evolution de la contrainte à rupture normalisée en traction à mors jointifs.....	157
Figure 4.16. Représentation schématique de la microstructure d'une fibre de papier.....	158
Figure 4.17. Représentation graphique de l'équation de Page.....	160
Figure 4.18. Evolution du nombre de double-plis lors de l'essai de résistance au pliage.....	162
Figure 4.19. Evolution des propriétés mécaniques pour les papiers exposés sous différentes conditions.....	163
Figure 4.20. Fragilisation du papier engendrant une perte de tenue mécanique.....	164
Figure 4.21. Faciès de rupture d'une bande de papier Whatman W suivant différentes sollicitations mécaniques.....	166
Figure 4.22. Phénomènes de rupture des fibrilles sur une liaison interfibrilles.....	167
Figure 4.23. Schéma des trois différents modes d'ouverture de fissure.....	167
Figure 4.24. Longueur moyenne des fibres extraites au faciès de rupture en traction à mors disjoints.....	168
Figure 4.25. Schéma de l'extraction des fibres au faciès de rupture en traction.....	169
Figure 4.26. Observation MEB de la surface des fibres avant et après vieillissement.....	170
Figure 4.27. Schéma de l'algorithme de calcul du diamètre des fibres.....	171
Figure 4.28. Schéma de fonctionnement de l'analyse MorFi.....	172
Figure 4.29. Evolution du diamètre des fibres mesuré par analyse MorFi.....	173
Figure 4.30. Evolution de la longueur des fibres mesurées par analyse MorFi.....	175
Figure 4.31. Comparaison entre la longueur des fibres mesurée par MorFi et extraites au faciès de rupture.....	177
Figure 5.1. Schéma mécanistique admis dans le cas de l'oxydation des polymères en présence d'oxygène.....	180
Figure 5.2. Schéma de la stratégie adoptée pour la modélisation de la dégradation de la cellulose.....	181

Figure 5.3. Equation bilan de l'hydrolyse catalysée par les acides.	182
Figure 5.4. Equation bilan de l'oxydation de la cellulose en présence de dioxygène.	182
Figure 5.5. Equation bilan de l'élimination en conditions basiques et dans le cas acide.	183
Figure 5.6. Equation bilan du réarrangement benzylique après une réaction de β -élimination.	183
Figure 5.7. Equations bilan de la neutralisation d'acides avec la réserve alcaline (ici, carbonate de calcium).	184
Figure 5.8. Schéma mécanistique admis pour la dégradation de la zone amorphe du papier.	185
Figure 5.9. Identification des variables du système dans les équations bilan des réactions considérées.	186
Figure 5.10. Schéma mécanistique alternatif considérant l'acidification dépendante de la réaction de scission.	187
Figure 5.11. Système d'équations différentielles décrivant l'évolution des variables du modèle.	188
Figure 5.12. Schéma des composants du papier dans le cas simple et dans le cas complet.	189
Figure 5.13. Simplification du schéma mécanistique dans le cas de l'oxydation en absence d'hydrolyse.	194
Figure 5.14. Influence de la valeur de la constante d'élimination k_{el} sur la résolution numérique (C-OS).	196
Figure 5.15. Influence de la valeur de la constante d'élimination k_{el} sur la constante d'oxydation k_{ox} (C-OS).	196
Figure 5.16. Résolution numérique avec les constantes d'élimination et d'oxydation optimisées (C-OS).	197
Figure 5.17. Résolution numérique avec les constantes d'élimination et d'oxydation optimisées (C-AC).	198
Figure 5.18. Résolution numérique avec les constantes d'élimination et d'oxydation optimisées (W-OS).	199
Figure 5.19. Simplification du schéma réactionnel dans le cas de l'hydrolyse en absence d'oxydation.	200
Figure 5.20. Influence de la valeur de la constante d'hydrolyse sur la résolution numérique (W-NH).	201
Figure 5.21. Influence de la valeur de la constante d'acidification sur la résolution numérique (W-NH).	202
Figure 5.22. Résolution numérique avec les constantes d'élimination et d'hydrolyse et d'acidification (W-NH). ...	202
Figure 5.23. Résolution numérique avec les constantes d'élimination et d'hydrolyse et d'acidification (W-NS). ...	203
Figure 5.24. Evolution de la concentration en eau en fonction de la concentration en scissions papier W.	204
Figure 5.25. Modification du système d'équations différentielles dans le cas de l'évolution de la quantité d'eau. ...	204
Figure 5.26. Résolution numérique avec les constantes optimisées et un coefficient de déshydratation (W-NS). ...	205
Figure 5.27. Résolution numérique avec les constantes optimisées et un coefficient de déshydratation (W-NH). ...	205
Figure 5.28. Résolution numérique avec les constantes optimisées (W-OH et W-OS).	206
Figure 5.29. Influence de la valeur de la constante de neutralisation sur la résolution numérique (C-NH).	208
Figure 5.30. Résolution numérique avec les constantes optimisées (C-NH).	208
Figure 5.31. Représentation schématique de la distribution de concentration en réserve alcaline.	209
Figure 5.32. Résolution numérique dans le cas hétérogène (C-NH).	210
Figure 5.33. Résolution numérique avec les constantes optimisées (C-OH et C-OS).	212
Figure 5.34. Influence de la constante de neutralisation k_{ra} sur la résolution numérique.	213
Figure 5.35. Influence de l'incertitude de la mesure expérimentale sur la résolution numérique.	215
Figure 5.36. Evaluation de de la rapidité et de la stabilité en fonction du nombre d'itérations (pas de temps). ...	216
Figure 5.37. Evaluation de la rapidité et de la stabilité en fonction de la précision des calculs (tolérance).	216
Figure 5.38. Evolution du DP_n sous différentes conditions d'exposition. Modèle numérique correspondant.	218
Figure 5.39. Evolution du DP_n du papier calculé par le modèle et en fixant des constantes à zéro.	221

Figure 5.40. Variabilité du DP_n en conditions d'archivage dans l'incertitude des constantes cinétiques.....	223
Figure 5.41. Graphe d'Arrhenius de la vitesse d'atteinte du critère de fin de vie.....	225
Figure 5.42. Evolution de la durée de vie avec la température et l'humidité d'archivage (<i>isopermes</i>).....	226
Figure 5.43. Evolution de la durée de vie en fonction de la teneur en réserve alcaline et du DP initial.....	227
Figure 6.1. Exemple de papier manuscrit abimé par l'encre ferro-gallique.....	229
Figure 6.2. Exemple de caractère imprimé à l'encre toner, qui reste adhérent lors du recyclage.....	231
Figure 6.3. Encre toner Xerox® Versant™ noire, grains du toner au microscope électronique à balayage.....	233
Figure 6.4. Spectre IRTF de l'encre toner Xerox® Versant™ noire.....	234
Figure 6.5. Formulations possibles pour la composition de la résine de l'encre toner Xerox® Versant™.....	234
Figure 6.6. Distribution de masse molaire de l'encre toner Xerox® Versant™ noire.....	235
Figure 6.7. Thermogramme de l'encre toner Xerox® Versant™ noire (ATG).....	235
Figure 6.8. Thermogramme de l'encre toner Xerox® Versant™ noire sous azote (DSC).....	236
Figure 6.9. Bandes de papier imprimés à l'encre toner Xerox® Versant™ noire selon le modèle E_l et E_t	237
Figure 6.10. Fabrication des échantillons T par immersion des lames de verre dans l'encre toner.....	238
Figure 6.11. Distribution de masse molaire de l'encre toner Xerox® Versant™ noire initiale et vieillie.....	241
Figure 6.12. Spectres FTIR de l'encre toner Xerox® Versant™ noire avant et après exposition.....	242
Figure 6.13. Thermogramme de l'encre de l'encre toner Xerox® Versant™ noire avant et après exposition.....	242
Figure 6.14. Evolution du DP_w des échantillons de papier non encré et encré à l'encre toner noire.....	243
Figure 6.15. Comparaison des spectres FTIR des échantillons de papier non encré et en présence d'encre.....	244
Figure 6.16. Evolution des paramètres de couleur a^* et b^* de papier non encré et en présence d'encre.....	245
Figure 6.17. Photographies de la zone encrée des échantillons à l'état initial et après exposition.....	246
Figure 6.18. Observations microscopiques (MEB) des zones encrées sur les papiers Canson imprimés.....	247
Figure A.1. Evolution de la distribution de masses molaires en des conditions d'exposition.....	268
Figure B.1. Cinétique d'absorption d'eau lors d'un pallier entre 0 et 30 % d'humidité relative à 30 °C.....	270
Figure C.1. Teneur en eau en fonction de la température pour différentes humidités relatives.....	272
Figure D.1. Variation des propriétés mécaniques avec la vitesse de traction.....	275
Figure D.2. Evolution de la contrainte à rupture des éprouvettes de papier en fonction de leur largeur.....	276
Figure D.3. Schéma des différentes géométries d'éprouvettes.....	277
Figure E.1. Cartographie des déformations longitudinale et transversale au cours d'une traction.....	278
Figure E.2. Déformation transversale en fonction de la déformation longitudinale moyenne.....	279
Figure F.1. Schéma de l'éprouvette utilisée pour la traction sur fibre unique.....	281
Figure F.2. Courbes force-déplacement pour les essais de traction sur fibre unique.....	282
Figure F.3. Faciès de rupture des fibres pour les cinq éprouvettes testées.....	282
Figure G.1. Schéma du papier et du réacteur chimique pour le calcul des concentrations initiales du système.....	285

Abréviations

A	Pré-facteur de la loi d'Arrhenius
A (Chapitre 4)	Aire moyenne de la section des fibres
A (Chapitre 5)	Concentration en acides dans le réacteur
a^*	Mesure de couleur du vert au rouge en coordonnées CIE 1976
AC	Condition d'exposition en autoclave, à 16 bars de dioxygène et 90 °C (ou X-AC pour une exposition à la pression partielle X en bars) symbolisé ►
ADK	Alkyl-cétène-dimères
b	Force surfacique de liaison interfibre
b^*	Mesure de couleur du bleu au jaune en coordonnées CIE 1976
C	Papier Canson® Barrière
C_R	Contrainte à rupture
CrI	Taux de cristallinité de la cellulose
CX	Carbone en position X du cycle du glucose
D	Coefficient de diffusion
\mathcal{D}	Dispersité
$DMAc$	N,N-diméthylacétamide
DP	Degré de polymérisation
DP_c	Degré de polymérisation en nombre critique, utilisé comme critère de fin de vie
DP_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
DP_v	Degré de polymérisation mesuré par viscosimétrie
DP_w	Degré de polymérisation moyen en masse
D_R	Déformation à rupture
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
E (Chapitre 4)	Module élastique
E (Chapitre 6)	Papier C imprimé à l'encre toner Xerox® Versant™ noire
E_a	Energie d'activation ($E_{a,i}$: énergie d'activation associée à la réaction i)
EDS	Spectroscopie à rayons X en dispersion d'énergie
EMC	Teneur en eau à l'équilibre (<i>Equilibrium moisture constant</i>)
g	Constante gravitationnelle

G	Concentration en liaisons glycosidiques dans le réacteur
G _{ox}	Concentration en liaisons glycosidiques de monomère de glucose oxydé en C2, C3 ou C6 dans le réacteur
HR	Humidité relative
IF	Indice de fragilité
IRTF	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
K	Papier Klug [®] Conservation
k	Constante de vitesse de réaction chimique
k_{ac}	Constante cinétique de la réaction d'acidification
k_{app}	Vitesse apparente de dégradation chimique
k_{el}	Constante cinétique de la réaction d'élimination
k_{hy}	Constante cinétique de la réaction d'hydrolyse
k_{ox}	Constante cinétique de la réaction d'oxydation
k_{ra}	Constante cinétique de la réaction de neutralisation
K _X	Mode d'ouverture de fissure X
L	Longueur moyenne des fibres
ℓ	Longueur de corrélation
L*	Mesure de luminosité du clair au foncé en coordonnées CIE 1976
L _b	Distance moyenne inter-liaisons
LH	Condition d'exposition hors tube, sous air, à 50 % HR et 90 °C
LODP	<i>Levelling-Off Degree of Polymerization</i>
L _T	Longueur à rupture en traction à mors disjoints
L _Z	Longueur à rupture en traction à mors jointifs
MEB	Microscope électronique à balayage
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_p	Masse molaire moyenne XXX
M_w	Masse molaire moyenne en masse
N	Concentration en produits inactifs dans le réacteur
NH	Condition d'exposition en tube, sous azote, à 50 % HR et 90 °C (ou X-OH pour une exposition à la température X en °C) symbolisé ●
NS	Condition d'exposition en tube, sous azote, à 0 % HR et 90 °C (ou X-OH pour une exposition à la température X en °C) symbolisé ▼
O ₂	Dioxygène
O ₂ (Chapitre 5)	Pression partielle de dioxygène

OH	Condition d'exposition en tube, sous air, à 50 % HR et 90 °C (ou X-OH pour une exposition à la température X en °C) symbolisé ■
OM	Condition d'exposition en tube, sous air, à 90 % HR et 90 °C (ou X-OH pour une exposition à la température X en °C) symbolisé ◆
OS	Condition d'exposition en tube, sous air, à 0 % HR et 90 °C (ou X-OH pour une exposition à la température X en °C) symbolisé ▲
P	Périmètre moyen des fibres
pH	Potentiel hydrogène
P _{O₂}	Pression partielle de dioxygène
R	Constante des gaz parfaits
RA	Réserve alcaline
RA (Chapitre 5)	Concentration en réserve alcaline solubilisée dans le réacteur
RBA	Taux d'aire de contact entre fibres (<i>Relative bonded area</i>)
S	Nombre de coupures de chaîne de cellulose par monomère de glucose
S (Chapitre 5)	Concentration en scission dans le réacteur
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique (<i>Size exclusion chromatographie</i>)
SX	Sous-couche X de la paroi secondaire de la fibre végétale
T	Température
t	Temps
T (Chapitre 6)	Encre toner Xerox® Versant™ noire fondue sur une lame de verre
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultra-violet
W	Papier Whatman® n°40
W (Chapitre 5)	Concentration en eau dans le réacteur
α	Taux de surface de fibres liées
α (Chapitre 5)	Coefficient de déshydratation en raison des scissions de chaîne
βE	Réaction de bêta-élimination
ε _x	Déformation dans la direction x
μCT	Tomographie microcomputée aux rayons X
ρ	Masse volumique moyenne des fibres
ν	Coefficient de Poisson

Introduction

Le papier est un support d'information et de mémoire utilisé depuis plusieurs siècles et toujours largement produit car facile d'utilisation, peu coûteux et relativement durable. Mais si on conserve aujourd'hui encore des documents papier vieux de plusieurs centaines d'années, certains livres imprimés au cours des XIX et XX^{ème} siècles se trouvent dans un état de dégradation catastrophique. A cette période, l'industrialisation provoque un changement des procédés de fabrication qui impacte la durabilité des papiers. Cela conduit, un siècle plus tard, à l'établissement d'une norme de permanence qui voit le jour dans années 1990.

Cette norme (ISO 9706) s'appuie sur plusieurs années d'études des techniques utilisées dans la conservation du papier. Les papiers historiques se dégradent en raison de leur acidification qui, si elle est responsable de l'odeur caractéristique des vieilles bibliothèques, entraîne malheureusement leur fragilisation. Les traitements de désacidification consistent généralement en l'ajout d'un composé chimique, nommé réserve alcaline, dont le rôle est de neutraliser les acides du papier. C'est principalement la présence d'une réserve alcaline qui différencie un papier respectant la norme ISO 9706, dit « papier permanent », d'un papier non permanent.

Afin de pérenniser la mémoire liée à son activité sur le très long terme, l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) a mis en place dès les années 1980 un dispositif destiné à l'établissement d'un dossier de mémoire pour les générations futures (voir *encadré ci-dessous*). Ce dispositif a été renforcé en 2010 avec la mise en œuvre d'un programme de mémoire, qui vise notamment à évaluer la durabilité des méthodes d'archivage de l'information, du point de vue de la sémantique (étude de la langue, des mots, des signes à utiliser), de la gestion des données, et des matériaux support de l'information. Il s'intéresse également à des supports innovants tels que le disque saphir ou les céramiques nano-gravées par laser. Néanmoins, le papier permanent reste actuellement le support le plus pérenne pour préserver la mémoire des centres de stockage sur plusieurs siècles.

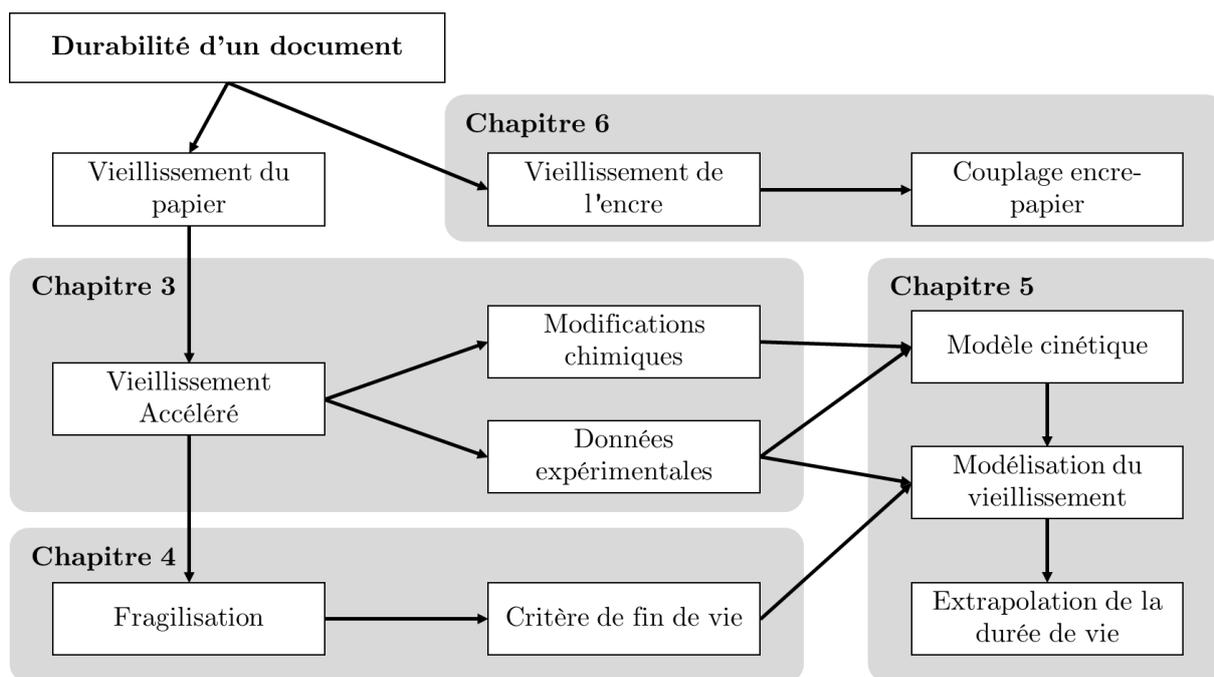
Cependant, si le papier permanent est supposé résister pendant plusieurs siècles, le manque de recul sur son utilisation ne permet pas de quantifier sa durée de vie, notamment en présence de l'encre d'impression.

L'objectif de cette thèse est donc de déterminer la durée de vie d'un document en papier permanent en conditions d'archivage, à savoir dans une salle d'archives ventilée et contrôlée en humidité et en température autour de 20 °C et 50 % d'humidité relative, en absence de lumière.

Il s'agit alors de mettre en place des vieillissements artificiels pour accélérer la dégradation afin d'estimer le vieillissement à température ambiante sur des temps longs. Cela consiste généralement à augmenter la température d'exposition des papiers pour favoriser les réactions chimiques. Cette méthode doit toutefois être utilisée avec précaution, car les réactions chimiques n'ont pas toutes la même dépendance à la température, et le vieillissement accéléré ne reproduit pas exactement les conditions d'archivage. Le but de cette approche est de :

- Déterminer les réactions chimiques conduisant à la dégradation du papier et leur vitesse ;
- Caractériser les modifications physico-chimiques et mécaniques du papier au cours du vieillissement afin d'identifier les relations entre microstructure, propriétés mécaniques et vieillissement, et proposer un critère de fin de vie cohérent ;
- Extrapoler la vitesse de dégradation à température ambiante à partir des vieillissements accélérés ;
- Quantifier l'impact de l'encre sur la durabilité du papier permanent.

Financé par l'Andra dans le cadre de son programme Mémoire, ce travail de thèse a été préparé en collaboration entre deux laboratoires : au PIMM (Procédé et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) dans l'équipe Polymères & Composites, consacrée notamment à l'étude du vieillissements des polymères, dont la cellulose fait partie, et au comportement mécanique des composites comme le cas du papier, réseau de fibres et d'additifs, ainsi qu'au CRC (Centre de Recherche sur le Conservation) dans l'équipe Papier, spécialisée dans l'étude et la caractérisation des papiers anciens et dans les techniques de leur conservation.



Ce travail sera présenté comme suit :

Le *Chapitre 1* de ce manuscrit est consacré à un état de l'art des connaissances sur le vieillissement du papier, du point de vue à la fois chimique et mécanique. On s'intéressera d'abord à la description de la réactivité du papier d'un point de vue moléculaire, pour progressivement changer d'échelle et étudier la dégradation du polymère de cellulose, puis la fragilisation du réseau fibreux, et enfin traiter le système papier dans son ensemble. Cette revue de littérature permet d'identifier les problématiques principales de la durabilité du papier permanent.

Le *Chapitre 2* s'attache à expliquer et justifier la méthodologie suivie pour répondre à ces problématiques, à savoir le choix des papiers de l'étude, le papier permanent actuellement utilisé à l'Andra et deux papiers utilisés comme référence, et des conditions d'exposition en vieillissement accéléré. Y sont également décrites les techniques de mesures employées tout au long du manuscrit.

Les résultats concernant les modifications physico-chimiques des papiers en cours de vieillissement seront présentés au *Chapitre 3*. Il s'agit d'analyser la contribution des différents composants du papier permanent utilisé par l'Andra à sa dégradation, en comparaison avec un papier modèle acide utilisé comme référence, et un papier permanent plus concentré en réserve alcaline. L'utilisation de différentes conditions d'exposition favorisant soit l'hydrolyse, soit l'oxydation, permettra d'évaluer la contribution de ces réactions à la dégradation de la cellulose.

Les papiers seront ensuite étudiés du point de vue mécanique au *Chapitre 4*. On caractérisera les mécanismes qui mènent à la fragilisation des échantillons en évaluant le rôle de la résistance des fibres et de la force des liaisons interfibres sur le papier. Un critère de fin de vie sera également déterminé, en le choisissant le plus indépendant possible du type de papier et des conditions de vieillissement. La manipulabilité du papier devra être garantie jusqu'à l'atteinte de ce critère.

Les conclusions de ces deux précédents chapitres permettent de mettre en place un modèle cinétique du vieillissement au *Chapitre 5*. Ce modèle cinétique s'appuie sur les mécanismes observés au cours du *Chapitre 3* ; les données mesurées permettent de paramétrer les constantes cinétiques du modèle. La dégradation est alors extrapolée à température ambiante, et la durée de vie du papier permanent pourra être estimée comme le temps d'atteinte du critère de fin de vie identifié au *Chapitre 4*.

Enfin, le *Chapitre 6* explorera le cas du vieillissement du papier en présence d'encre, afin de s'assurer que la menace à la survie des archives réside bien dans la dégradation du papier, et d'identifier l'influence du vieillissement de l'encre sur celle-ci.

L'Andra exploite aujourd'hui un centre de stockage de déchets de très faible activité (TFA), le Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage (Cires), et deux centres de stockage des déchets de faible et moyenne activité vie courte (FMA-VC). Il s'agit du Centre de stockage de la Manche (CSM) exploité de 1969 à 1994 (aujourd'hui en phase de fermeture, il fait l'objet d'une surveillance active) et du Centre de stockage de l'Aube (CSA), exploité depuis 1992.

Le dossier de mémoire détaillé repose sur l'impression d'une sélection de données sur papier permanent. Son objectif est de fournir aux futures générations des connaissances leur permettant, le cas échéant, de comprendre les phénomènes observés, de réaliser des actions correctives et de prendre des décisions éclairées quant au devenir des sites. Ce dossier est en cours de constitution pour le CSA et le CSM et en projet pour le futur centre de stockage Cigéo (Centre industriel de stockage géologique des déchets radioactifs de haute activité et de moyenne à vie longue). Chaque dossier détaillé de mémoire est constitué au fur et à mesure de la vie du centre de stockage. A terme, un exemplaire sera conservé sur le site concerné et un autre aux Archives nationales, garantes du patrimoine archivistique français.

1 Bibliographie

1.1 Contexte introductif

Pour présenter au mieux les connaissances actuelles concernant la durabilité du papier en conditions d'archivage, il est nécessaire de commencer par définir le sujet et en délimiter les contours.

Le matériau qui nous intéresse ici, s'il peut sembler curieusement familier, n'en reste pas moins complexe. Le papier est composé de fibres végétales issues de bois ou de plantes annuelles comme le coton, qui le structurent à différentes échelles. Les fibres sont, quant à elles, constituées de biopolymères dont le principal est la cellulose. La durabilité du papier est donc intimement liée à la réactivité de la cellulose. Toutefois, un matériau est inséparable de son usage, et par conséquent de propriétés telles que la couleur ou la résistance mécanique, qui lui sont conférées par le procédé de fabrication et l'ajout d'additifs. On s'efforcera ainsi de traiter la physico-chimie de la cellulose au regard de son rôle dans le papier d'archive.

Il convient de faire un point sur l'archivage. De telles conditions sont atteintes dans un local dédié, dans un environnement stable, contrôlé en température et en humidité relative. L'archivage du papier en tant que support d'information sous-entend entre autres le choix d'une gamme de papier durable (alcalin et/ou permanent) et une manipulation réduite (faible contribution de la fatigue mécanique lors de la consultation, qui ne sera pas étudié dans ce travail). De plus, les documents sont généralement conservés dans des boîtes d'archives, à l'abri de la lumière et de la poussière. Ainsi, on considèrera uniquement les causes chimiques de la dégradation.

Enfin, la notion de durabilité peut prendre différentes significations. « Durer » se définit à la fois comme « se maintenir » et « se conserver » (*Le Robert*). Le terme « se maintenir » fait appel à une notion de stabilité, et par conséquent d'absence de modification (notamment physico-chimique) au cours du temps. Ce concept est ici contradictoire avec la réactivité du papier, et on lui préférera la définition de « se conserver », qui implique la « résistance » du papier sur toute sa « durée d'utilisation » (*Le Robert*). L'étude de la durabilité nécessite de définir un critère de fin de vie adapté, propre à évaluer la « résistance » du papier, mesurer la dégradation par des vieillissements accélérés et estimer la fin de vie en conditions ambiantes par extrapolation.

Ce chapitre présente un état de l'art sur les modifications que peut subir le papier au cours de son vieillissement en conditions d'archivage telles que définies ci-dessus (température et humidité relative stables, absence de lumière et de sollicitation mécanique), en l'examinant aux différentes échelles. Ainsi, nous traiterons dans l'ordre les différents composants du papier et leur réactivité à l'échelle moléculaire, leur structure dans la fibre de papier et leur cinétique de vieillissement à l'échelle supramoléculaire, la résistance du papier à l'échelle du réseau de fibres, et enfin sa durabilité à l'échelle de la feuille.

1.2 Chimie des fibres végétales

Les principaux composants du papier sont d'abord décrits à l'échelle moléculaire et leur réactivité en conditions d'archivage est examinée.

1.2.1 Composition des fibres végétales

Actuellement, le papier est essentiellement composé de fibres végétales, généralement issues du bois ou du coton (plus rarement d'autres plantes annuelles). Si les fibres de coton sont uniquement constituées de cellulose, les fibres de bois contiennent également des hémicelluloses et de la lignine dans un taux variable. Ces trois composants vont être abordés en détail ci-dessous. Le **Tableau 1.1** donne des exemples des teneur en différents polysaccharides suivant l'essence de bois, qui se distingue entre les résineux (pin, épicéa...) et les feuillus (chêne, peuplier, tilleul, eucalyptus...). On remarque que la cellulose reste majoritaire dans tous les cas.

Tableau 1.1. Exemples de composition de fibres végétales issues de feuillus et de résineux et de fibres de coton (d'après [1]–[3]).

	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Autres (%)
Feuillu	40 – 55	15 – 30	25 – 30	0 – 20
<i>Chêne</i>	44	19	20	17
<i>Peuplier</i>	51	21	23	5
Résineux	40 – 50	20 – 50	10 – 30	0 – 30
<i>Sapin</i>	48	21	27	4
<i>Pin sylvestre</i>	47	25	24	4
Plantes annuelles	70 – 95	5 – 25	0 – 5	0 – 25
<i>Coton</i>	83	6	0	11
<i>Chanvre</i>	74	18	4	4

D'autres composés peuvent aussi être retrouvés dans les fibres de bois : protéines, tanins, résines, sels (à base de potassium, calcium, magnésium). Ils sont dits extractibles, car ils sont retirés lors des procédés de fabrication du papier. Toutefois, ces derniers sont souvent éliminés

par les procédés de fabrication du papier. Lors de cette fabrication, les biopolymères peuvent subir un traitement chimique, et des additifs sont ajoutés pour conférer au papier ses propriétés d'usage [1], [4]. Ces aspects seront évoqués par la suite (voir traitements : 1.3.2 et additifs : 1.6.1).

1.2.2 Cellulose

La cellulose est un polymère linéaire constitué de la répétition d'un unique monomère : le β -D-glucopyranose (**Figure 1.1**). Plus précisément, son arrangement dans l'espace fait que l'unité de répétition en trois dimensions est le cellobiose, dimère de β -D-glucopyranose, mais le monomère de glucose est couramment admis comme motif de répétition [5]. Nous utiliserons donc par la suite le glucose comme le monomère. A l'état natif dans les fibres végétales, son degré de polymérisation n est de l'ordre de 10 000 [6], [7], pour un poids moléculaire du monomère de $162 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les principaux sites réactifs sont la liaison glycosidique entre les cycles et les groupements hydroxyles en position 2, 3 et 6 du cycle. Ces groupements sont notamment sujets à l'oxydation et à la formation de liaisons hydrogène. Au vu de l'importante densité de groupements hydroxyles le long des chaînes, les liaisons hydrogènes sont facilitées, et la cellulose est semi-cristalline à l'état naturel. Sa cristallinité sera abordée à la section suivante (voir 1.3.1.1). La réactivité des liaisons décrites ci-dessous se limite donc aux parties amorphes de la cellulose, les zones cristallines n'étant pas accessibles aux différents réactifs. La réactivité des extrémités de chaînes, nommées respectivement groupe réducteur et groupe non-réducteur (**Figure 1.1**) sera également discutée.

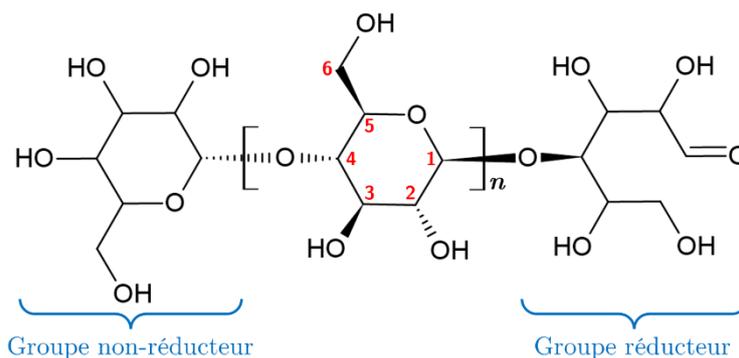


Figure 1.1. Formule topologique de la chaîne de cellulose.

1.2.2.1 Hydrolyse de la liaison glycosidique

La liaison glycosidique, plus exactement la liaison β -1,4 entre le carbone C1 d'un monomère et le carbone C4 du suivant, est susceptible de s'hydrolyser, plus particulièrement via une catalyse par les acides (**Figure 1.2**). La cinétique de cette réaction dépend bien entendu de la température,

de la concentration en eau, de l'acidité et également du type d'acides du milieu, donc de leur réactivité [8], [9]. Elle a pour conséquence la rupture de la chaîne de cellulose.

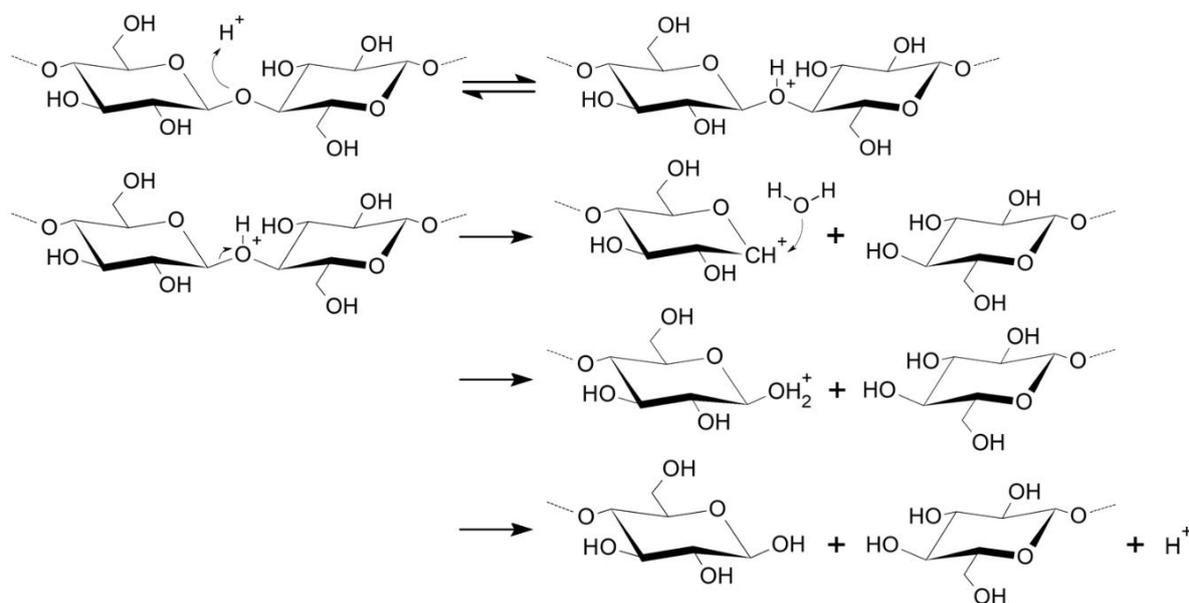


Figure 1.2. Schéma réactionnel de l'hydrolyse de la cellulose catalysée en milieu acide [10].

La première étape consiste en une protonation de l'atome d'oxygène de la liaison, étape rapide et réversible. La deuxième étape est un transfert de charge vers le carbone C1 conduisant à la formation d'un carbonium stabilisé par l'atome d'oxygène du cycle et à la coupure de la chaîne. La troisième étape est l'addition d'une molécule d'eau sur le carbonium. La deuxième étape est la plus lente [11]. Cette hydrolyse serait également d'autant plus lente que la chaîne de cellulose est longue : l'hydrolyse est en effet 3 fois plus rapide dans le cas du cellobiose (dimère de glucose) que pour la cellulose (amorphe, avec un DP_n supérieur à 100) à 18 °C [12].

Cette réaction est la principale réaction de dégradation de la cellulose en conditions ambiantes [13]. Dans le papier, elle est notamment facilitée par la présence d'eau et de nombreuses sources d'acides apportées par les procédés de fabrication (mise en pâte et additifs), la dégradation des composants des fibres, ou des sources extérieures comme la pollution lors de l'usage du papier [14]. Ces interactions avec l'eau et les acides seront abordées par la suite (voir teneur en eau : 1.3.1.1; fabrication : 1.3.2 ; additifs : 1.6.1). On peut toutefois noter que l'hydrolyse de la cellulose est une réaction hétérogène dans le papier, entre de la cellulose à l'état solide et des acides souvent volatils. L'eau agit alors comme milieu de solubilisation [15], [16].

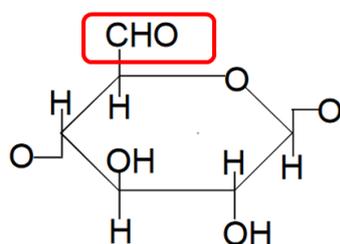
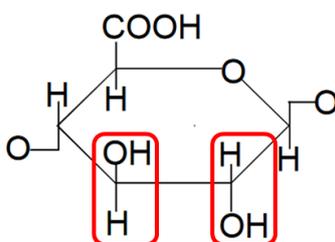
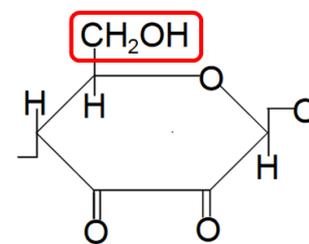
L'hypothèse de l'existence de *weak-links*, à savoir des liaisons glycosidiques plus réactives que les autres, a longtemps été discutée [11], [17], [18]. Trois causes ont notamment été mises en avant pour expliquer une hydrolyse plus rapide de certaines liaisons : la substitution des groupes hydroxyles proches de la liaison, par des carbonyles ou des carboxyles, qui stabiliserait la

formation du carbonium et faciliterait l'hydrolyse, la présence en faible quantité de sucres plus réactifs que le glucose dans la chaîne supposée de cellulose, ou encore une meilleure accessibilité physique ou une meilleure solubilisation des réactifs autour de cette liaison [13]. Nous traiterons cette dernière hypothèse au regard de la structure de la fibre de cellulose (voir 1.3.1.1). La première hypothèse est traitée au prochain paragraphe, en comparaison avec les mécanismes de bêta-élimination. Enfin, la présence d'autres sucres dans la cellulose modifiant sa réactivité n'a pas été à proprement dit prouvée.

1.2.2.2 Oxydation de la cellulose

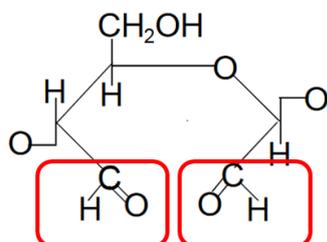
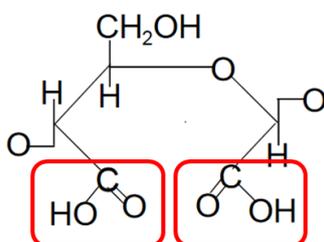
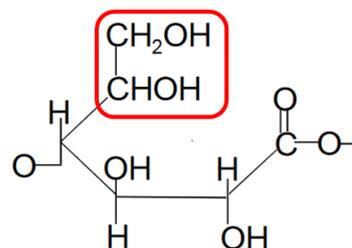
La cellulose est sensible à l'oxydation de ses groupements hydroxyles : en cétone pour les groupements sur les carbones C2 et C3 (alcools secondaires), en aldéhyde ou en acide carboxylique pour le groupement sur le carbone C6 (alcool primaire) (**Figure 1.3, haut**). Les carbonyles sont de plus en équilibre entre leur forme C=O et leur forme hydratée, ou hémiacétal [19]. Cette oxydation peut avoir lieu avec ou sans ouverture du cycle du glucose (**Figure 1.3, bas**). Ces ouvertures ne sont pas directement associées à des coupures de chaînes de cellulose, mais l'introduction d'acides carboxyliques favorise l'hydrolyse, et les cétones et aldéhydes seraient responsables d'une augmentation de la réactivité de la liaison glycosidique vis-à-vis de l'hydrolyse [20].

Sans ouverture de cycle :

1^{ère} oxydation en C62^{ème} oxydation en C6

Oxydation en C2 et C3

Avec ouverture de cycle :

1^{ère} oxydation en C2 et C32^{ème} oxydation en C2 et C3

Oxydation en C6

Figure 1.3. Oxydation des différents groupements hydroxyle du glucose avec ou sans ouverture de cycle [20].

Le mécanisme réactionnel de l'oxydation fait intervenir des radicaux libres (**Figure 1.4**) [21], [22]. La présence de radicaux, très réactifs, promeut une oxydation autocatalysée de la cellulose [23]. Ces radicaux sont formés par décomposition spontanée de peroxydes dus à l'oxygène de l'environnement, ou facilités par la présence de lumière le cas échéant [24], [25]. Des oxydants tels que l'hypochlorite de sodium, le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone peuvent également être introduits lors des procédés de fabrication du papier (voir 1.3.2) [26], [27]. La présence d'ions (notamment issus des encres et pigments ou d'impuretés) comme les ions ferreux, ferriques, cuivreux et cuivriques peuvent également faciliter l'oxydation en catalysant la décomposition des hydroperoxydes (réaction de Fenton) [28]. Ils sont notamment introduits dans le papier lors de sa fabrication ou par certaines encres ou pigments utilisés. L'oxydation de la cellulose est facilitée à haute température, dans des conditions alcalines (pH supérieur à 10) [11]. L'influence de la concentration en oxygène est toutefois débattue. En effet, certains auteurs semblent mesurer davantage de peroxydes en présence d'azote [16], tandis que d'autres reportent une linéarité entre oxydation et pression d'oxygène jusqu'à 0,2 bar [29], ou alors une absence d'effet de l'oxygène [30].

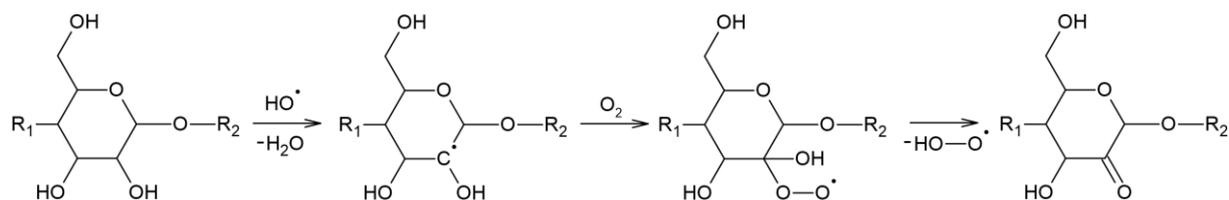


Figure 1.4. Schéma réactionnel de l'oxydation du groupement hydroxyle en C2 (d'après [21]).

Ces réactions ont toutefois été montrées pour des températures supérieures à 150 °C, plus rarement entre 70 °C et 150 °C [25]. L'oxydation des groupements hydroxyles peut favoriser les coupures de chaînes de cellulose par bêta-élimination (β E) (**Figure 1.5**) [31]. Contrairement à l'hydrolyse, ce mécanisme n'est pas catalysé par les acides mais est favorisé en conditions alcalines (ce qui se traduit par la présence de OH^- dans le schéma réactionnel). Cette réaction peut avoir lieu quelle que soit la position de la substitution dans le cycle, à savoir sur le carbone C2, C3 ou C6. Toutefois, elle serait favorisée en présence d'une cétone en C3 [32]. Il existerait donc une compétition entre hydrolyse et bêta-élimination pour produire des ruptures de liaisons glycosidiques. L'arbitrage se ferait essentiellement en fonction du pH du papier. Les phénomènes radicalaires peuvent également induire des recombinaisons (ou *crosslinkings*), entre les chaînes de cellulose, conduisant à la ramification des chaînes et à l'augmentation de leur masse molaire [16], [33].

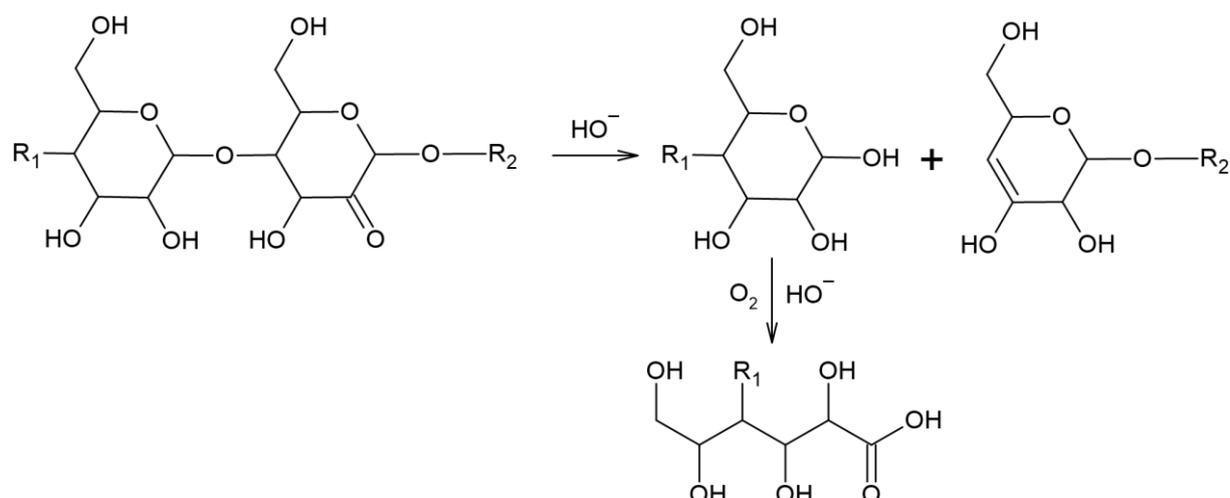


Figure 1.5. Schéma réactionnel de la bêta-élimination de la cellulose oxydée en C2 (conditions basique, d'après [23]).

L'étude de l'oxydation de la cellulose peut être suivie en mesurant la concentration en carbonyle ou en carboxyle [29], la concentration en hydroperoxydes qui interviennent au cours de l'oxydation, par mesure de l'indice de cuivre (norme TAPPI 430 cm-99 [34]) ou par mesure de chimiluminescence : on mesure la désexcitation de la cellulose radicalaire [35], en réponse à une excitation par apport d'énergie (UV) et en présence d'oxygène. L'oxydation de la cellulose conduit également à des produits aromatiques, qui peuvent être chromophores et participer au jaunissement du papier [36], [37]. Le suivi de l'oxydation par le jaunissement est toutefois complexifié par la dégradation des autres composés, notamment la lignine (voir 1.2.4).

Les produits de dégradation de la cellulose par hydrolyse ou oxydation sont très divers. On retrouve notamment de nombreux acides organiques de faible masse molaire comme l'acide acétique, l'acide formique, ou l'acide vanillique et des composés comme le formaldéhyde, dont beaucoup sont volatils [38], [39]. Les composés acides sont alors capables de catalyser l'hydrolyse de la cellulose [40].

1.2.2.3 Réactivité des extrémités de chaînes

Les chaînes de cellulose présentent deux groupes terminaux différents (**Figure 1.1**) : un cycle non réducteur, comportant exclusivement des groupements hydroxyles et un groupe réducteur (*REG*, *Reducing End Group*), comportant notamment un groupement hémiacétal. Ce groupe terminal réducteur, et notamment le carbone C1 de ce groupe, est particulièrement réactif en conditions fortement alcalines et/ou à haute température via une réaction de dépolymérisation (*peeling-off*) (**Figure 1.6**). Les monomères de glucose se dégradent progressivement, conduisant à une lente diminution du degré de polymérisation de la cellulose. Cette dégradation conduit notamment à la formation d'acides iso sacchariniques (ISA) [41].

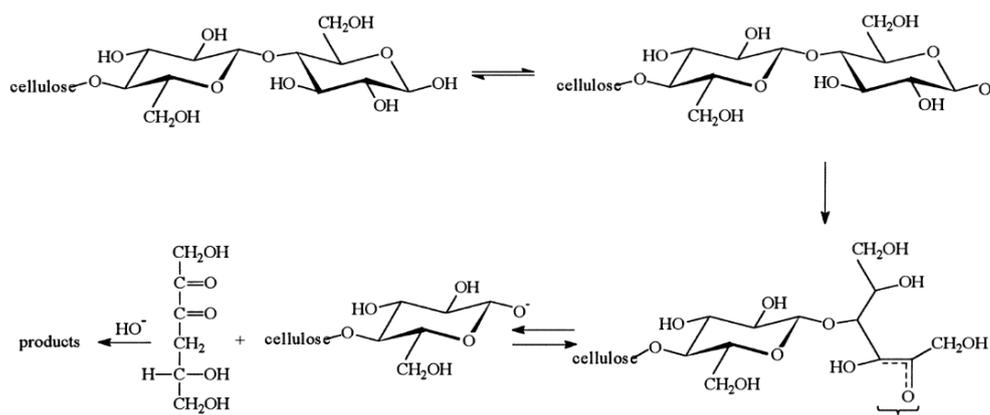


Figure 1.6. Schéma réactionnel de la dépolymérisation de la cellulose en conditions alcalines [42]

Toutefois, par isomérisation de ce groupe terminal, une réaction concurrente de terminaison peut avoir lieu et stoppe ainsi la possibilité de dépolymérisation. Cette dépolymérisation est alors en concurrence avec la réaction de terminaison et les autres réactions comme la bêta-élimination et l'hydrolyse en conditions alcalines [43], [44]. Ni la dépolymérisation ni l'hydrolyse alcaline n'ont toutefois été observées à des températures inférieures à 130 °C, ni pour des pH en-dessous de 12 – 13 [45].

L'étude de la réactivité de la cellulose fait état de plusieurs réactions conduisant à des coupures de chaînes : hydrolyse, oxydation suivie de bêta-élimination, dépolymérisation. Les conditions d'exposition, notamment la température, le pH et la présence d'oxygène contrôlent l'arbitrage entre ces réactions ainsi que leur cinétique respective. Une synergie peut avoir lieu entre ces réactions, comme l'accélération de l'hydrolyse en présence de groupes oxydés ou de produits de dégradation acides.

1.2.3 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont un ensemble de polymères constitué essentiellement de 5 sucres : le glucose, le mannose, l'arabinose, le xylose et galactose, en proportions variables (**Figure 1.7**). En plus de ces composés, on peut retrouver des acides, des groupement acétyles et d'autres hexoses en faibles proportions [7]. Ces monomères forment différents types de polymères, généralement ramifiés, dont la teneur en chacun de ces sucres dépend du type de végétal. Ainsi, les hémicelluloses de feuillus sont surtout composées de xylanes (principalement à base de xylose), tandis que les fibres de résineux sont constituées d'hémicelluloses à base de glucose, galactose et arabinose. Ces macromolécules comportent environ 100 à 150 monomères [46], [47].

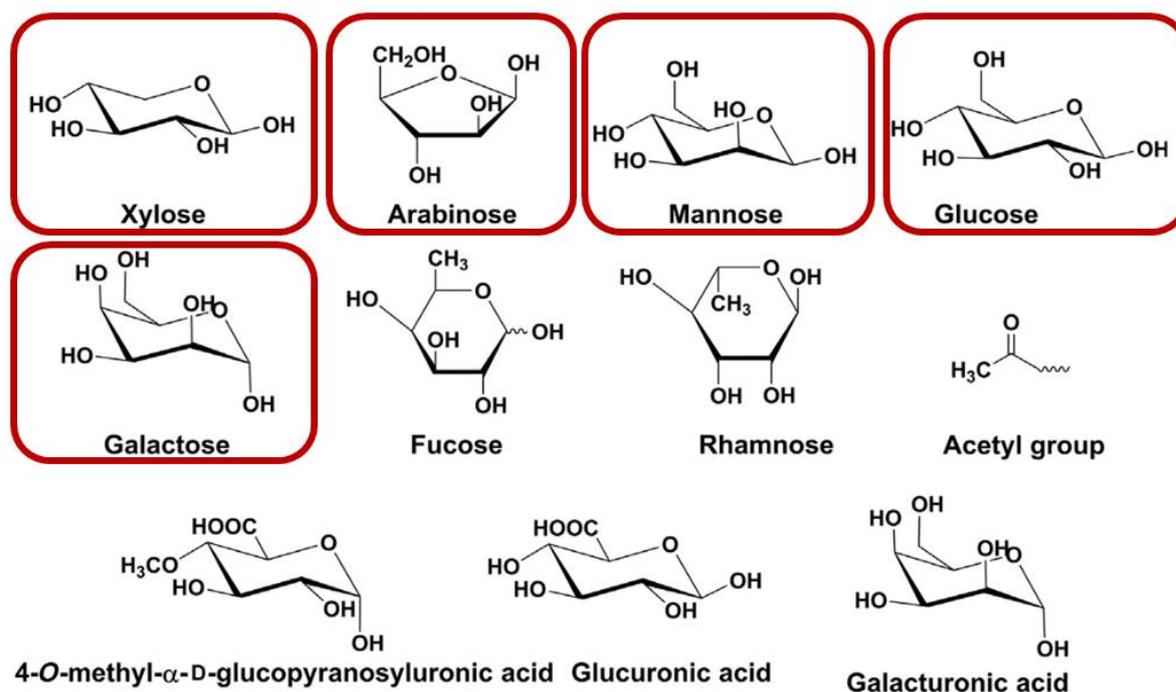


Figure 1.7. Monomères et groupements constituant les hémicelluloses (d'après [7]). Les principaux sucres sont entourés en rouge.

La structure des cinq principaux sucres est similaire au glucose, ils peuvent donc prétendre à une réactivité équivalente. On peut toutefois noter que les pentoses (sucres cycliques à 5 atomes) sont moins stables que les hexoses. Ainsi, l'arabinose et le xylose peuvent se dégrader plus rapidement [48]. Cela a notamment été montré dans le cas de vieillissement thermique à 170 °C, pour lequel le taux de xylose décroît plus rapidement que le taux de mannose, lui-même plus en proie à la dégradation que le glucose [49]. Cela aurait également été montré à des températures plus faibles [50]. La présence d'acides uroniques pourrait également favoriser l'hydrolyse des hémicelluloses, à l'instar de la cellulose [8]. En conditions favorisant l'hydrolyse, on peut donc s'attendre à une réactivité plus importante des hémicelluloses comparées à la cellulose [16]. Les hémicelluloses peuvent également être dégradées en milieu alcalin, produisant alors des composés acides tel que l'acide xylo-iso-saccharinique dans le cas du xylane [38]. Tout comme la cellulose, ses monomères sont sensibles à l'oxydation [25].

1.2.4 Lignine

Il existe un grand nombre de formes de lignine, qui diffèrent suivant l'espèce de bois, voire même le type de fibre au sein du même végétal. Tous ces composés ont en commun une structure tridimensionnelle composée de plusieurs cycles phénoliques et de groupements méthoxyles [51]–[53]. Ils sont composés de différents monomères, les trois principaux étant présentés **Figure 1.8**.

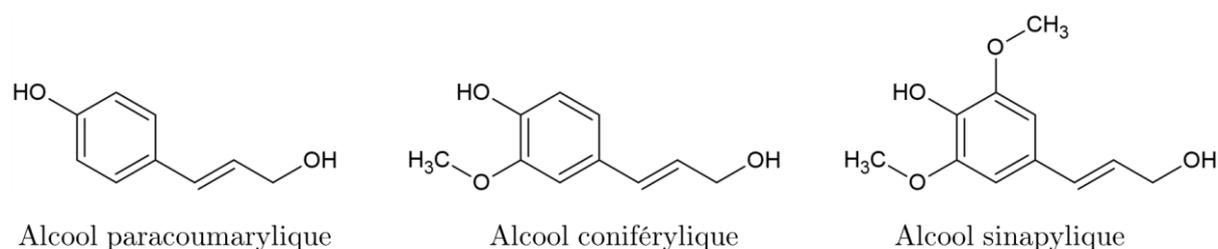


Figure 1.8. Structure des trois principaux monolignols composant la lignine (d'après [53])

Ces composés sont donc assez réactifs, cela rend par ailleurs leur caractérisation complexe étant donné la grande diversité des lignines, et en raison de modifications lors de leur extraction et isolation. Des structures ont pu être proposées qui montrent bien un composé très aromatique [54] (Figure 1.9). La structure en Figure 1.9 (1) présente une masse molaire autour de $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, tandis que d'autres structures de lignines commerciales se situent autour de $3000 - 4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [51], [53], [55]. La masse molaire de la lignine est donc bien plus faible que celle de la cellulose ou des hémicelluloses, et elle est présente en quantité inférieure à la cellulose ; elle est ainsi difficilement détectable par des analyses chromatographiques du papier (chromatographie d'exclusion stérique, SEC), et notamment difficilement dissociable des hémicelluloses [56]. Étant donné sa structure ramifiée, la lignine n'est pas cristalline et est partiellement insoluble, en particulier dans les solvants de la cellulose, ce qui complexifie davantage sa détection par SEC.

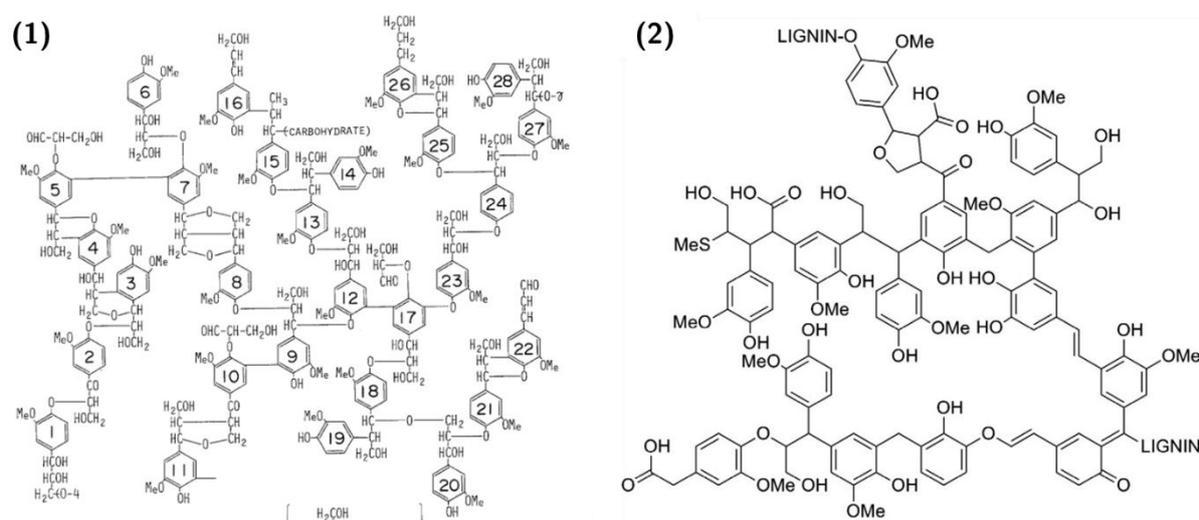


Figure 1.9. Proposition de structure de lignine native [54] et de lignine kraft [57]

Sa réactivité importante rend également la lignine sujette à des modifications lors des procédés de fabrication du papier. Issue du procédé kraft (voir 1.3.2.1), la lignine dite kraft présente une faible sulfonation des groupements hydroxyles et une réduction de sa masse molaire jusqu'à $3000 - 4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ par dépolymérisation lors des traitements papetiers [57]. Le taux plus important de groupements hydroxyles et phénols confèrent à la lignine kraft une réactivité

importante à l'oxydation. Plus particulièrement, la lignine pourrait jouer un rôle antioxydant de la cellulose. Cet effet a été montré dans le cas de papier exposé à 1,4 bar d'oxygène en présence d'un initiateur d'oxydation [58]. Dans le cas d'une dégradation en conditions de type archivage, la lignine pourrait également avoir un effet retardant sur la dégradation de la cellulose [59].

Le nombre important de noyaux aromatiques dans la structure de la lignine, ainsi que sa sensibilité à l'oxydation, induisent une coloration lors de sa dégradation, qui conduit à des composés aromatiques de petite taille comme les quinones et les composés phénoliques [24], [39], qui peuvent être chromophores. Ainsi, le vieillissement du papier s'accompagne généralement par son jaunissement, qui peut en partie être expliqué par la dégradation de la lignine [58]. Pour éviter cet effet, de nombreuses fibres de bois subissent un traitement de blanchiment lors des procédés de fabrication du papier, qui vont être abordés maintenant.

La concurrence entre les réactions d'hydrolyse et d'oxydation n'a pas seulement lieu à l'échelle de la cellulose, mais elle impacte aussi les autres composants des fibres comme les hémicelluloses et la lignine. Les premières seraient plus facilement hydrolysables, et la seconde plus sensible à l'oxydation que la cellulose (Figure 1.10).

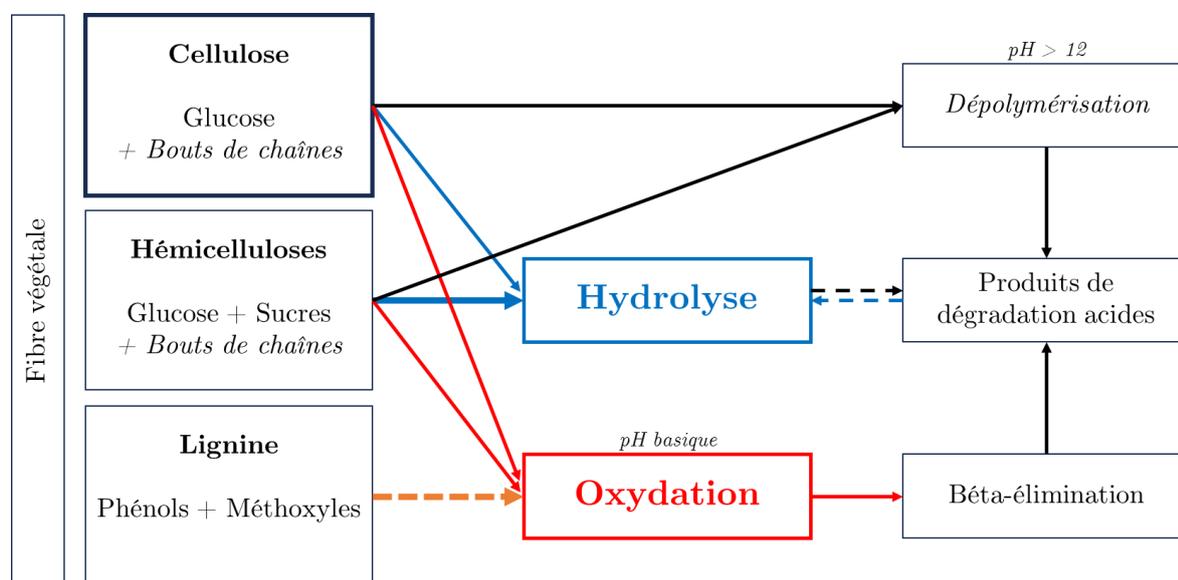


Figure 1.10. Schéma résumé de la réactivité des principales molécules composant la fibre végétale.

1.3 Etat physico-chimique initial de la fibre

Nous allons maintenant nous intéresser à l'organisation de ces macromolécules dans la fibre végétale, non plus à l'état natif mais au sein du papier, c'est-à-dire après avoir subi les traitements inhérents au procédé de fabrication décrits ci-dessous.

1.3.1 Structure de la fibre végétale

Dans un premier temps, il est nécessaire de décrire la structure tridimensionnelle de la fibre, en partant de l'échelle de la molécule de cellulose.

1.3.1.1 *Cristallinité de la cellulose*

La chaîne de cellulose est semi-cristalline en raison de sa linéarité, sa régularité, et sa concentration en groupements hydroxyles permettant de créer des liaisons hydrogènes intra et inter chaînes. Plus particulièrement, lors de sa synthèse au sein des végétaux, la cellulose bénéficie directement d'une structure sous forme de fibrilles, des brins dans lesquels les chaînes de celluloses sont alignées de manière rectiligne, avec des zones très ordonnées, les cristallites, et des zones moins ordonnées, dites zones amorphes. La structuration interne de la microfibrille et l'alternance des zones amorphes et cristallines a toutefois fait débat. Un modèle actuellement accepté pour ces fibrilles fait état de 36 chaînes de celluloses dans une section, et une alternance bien définie entre les zones amorphes et cristallines sur toute la section de la fibrille [60]. Toutefois, d'anciens modèles proposent des brins de 200 à 250 chaînes de cellulose, essentiellement cristalline mais incluant des zones moins ordonnées par endroits [61], ou encore des cristallites incluses dans la zone amorphe, qui sont alors appelées micelles [62] (**Figure 1.11**). Ainsi, contrairement aux polymères semi-cristallins classiques non biosynthétisés, les chaînes de cellulose peuvent traverser plusieurs cristallites mais jamais la même cristallite plusieurs fois. Elles sont globalement orientées dans la même direction que les cristallites.

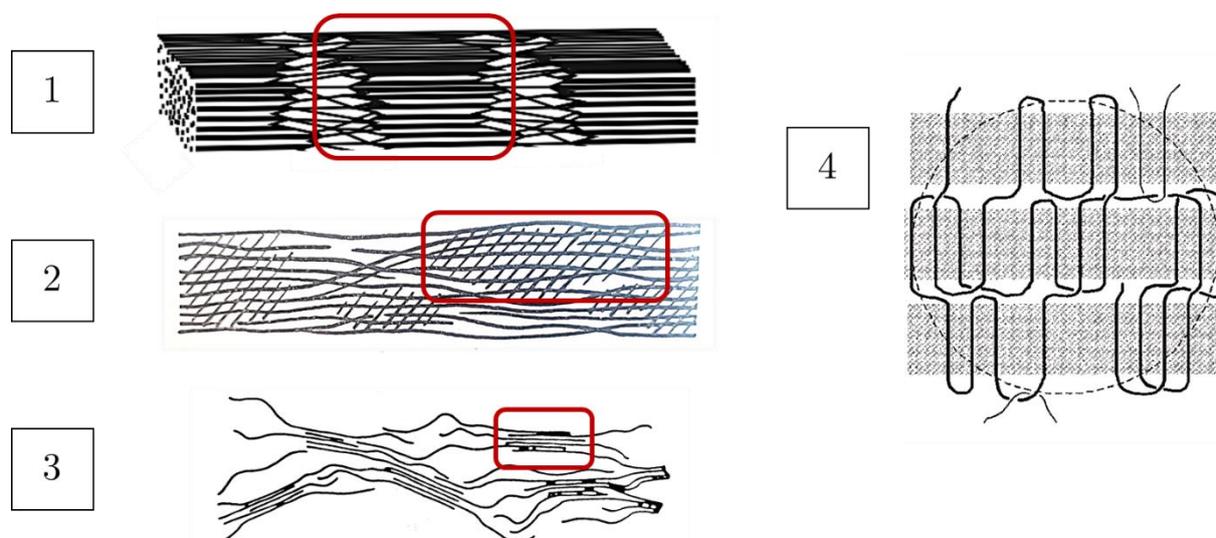


Figure 1.11. Trois représentations d'une microfibrille de cellulose (1,2,3): modèle d'alternance des zones amorphes et cristallines, (1) [12], modèle du gradient d'ordre (2) [63], modèle des micelles dit modèle fibrillaire frangé (3) [12], [64]; et représentation schématique de polymère semi-cristallin classique (4) [65]. Les lignes noires représentent les chaînes polymère, les zones rouges les cristallites.

Différentes techniques permettent d'évaluer le taux de cristallinité de la cellulose. Si des premières mesures dans les années 1950 utilisaient l'absorption d'iode pour des résultats autour de 90 % de cristallinité pour le coton et 40 à 60 % pour le bois [66], la plupart des études déterminent ce taux à partir de mesures de diffraction des rayons X (DRX), qui permettent également d'avoir accès à la morphologie de la maille cristalline (**Figure 1.11**), et donnent une cristallinité autour de 40 à 60 % à l'état natif pour les fibres de coton et de bois [67], [68]. Des mesures de densité ou de temps de décomposition des zones amorphes sont également utilisées [67], [69]. On notera ici que, contrairement à d'autres polymères semi-cristallins, le taux de cristallinité n'est pas mesurable par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en raison de la température de dégradation de la cellulose, vers 340 – 350 °C [70], qui intervient avant la fusion des cristallites. Cette technique ne permet pas non plus de mesurer la température de transition vitreuse de la cellulose, qui est en revanche observée en analyse mécanique dynamique (DMA) autour de 205 °C [71].

La section des cristallites pourrait varier selon le type de végétal : 35 Å de large pour du bois contre 50 à 60 Å pour du coton [72]. Cette section peut également être mesurée par DRX en fonction de la largeur des pics de diffraction via la loi de Bragg, qui donne accès à la largeur du cristal [73] (**Figure 1.12**). La longueur des cristallites, en revanche, est estimée par observations microscopiques (AFM, *atomic force microscopy*). Les zones amorphes sont entièrement dégradées et les particules restantes sont mesurées autour de 100 – 300 nm [74], [75].

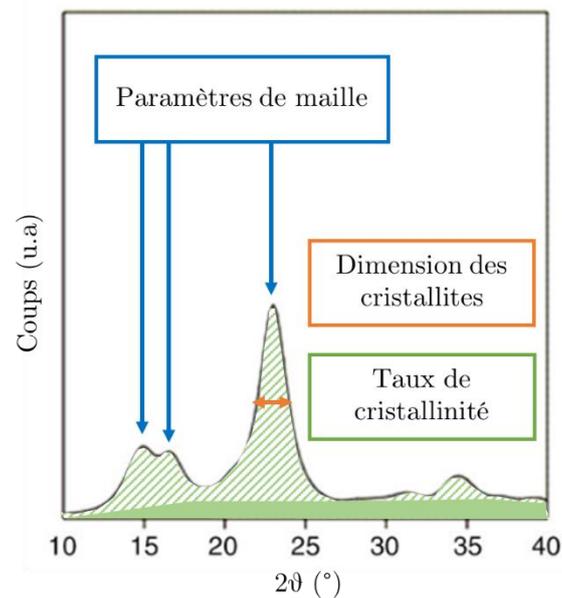


Figure 1.12. Exemple de diffractogramme de cellulose et de son interprétation (d'après [72]).

La cellulose peut cristalliser sous différentes formes cristallines, notées de I à IV. Plus spécifiquement, il existe des sous-classes, ramenant à 8 le nombre total d'allomorphes possibles. Toutefois, seule la forme I se trouve à l'état natif dans les végétaux, et principalement sous l'allomorphe I β , les autres étant formées lors de traitements de la cellulose [72], [76]. La **Figure 1.13** montre les formes cristallines de la cellulose, et les paramètres de maille associés. Cela permet également de calculer théoriquement la densité de la phase cristalline de la cellulose, égale à 1,55 g·cm⁻³ [62].

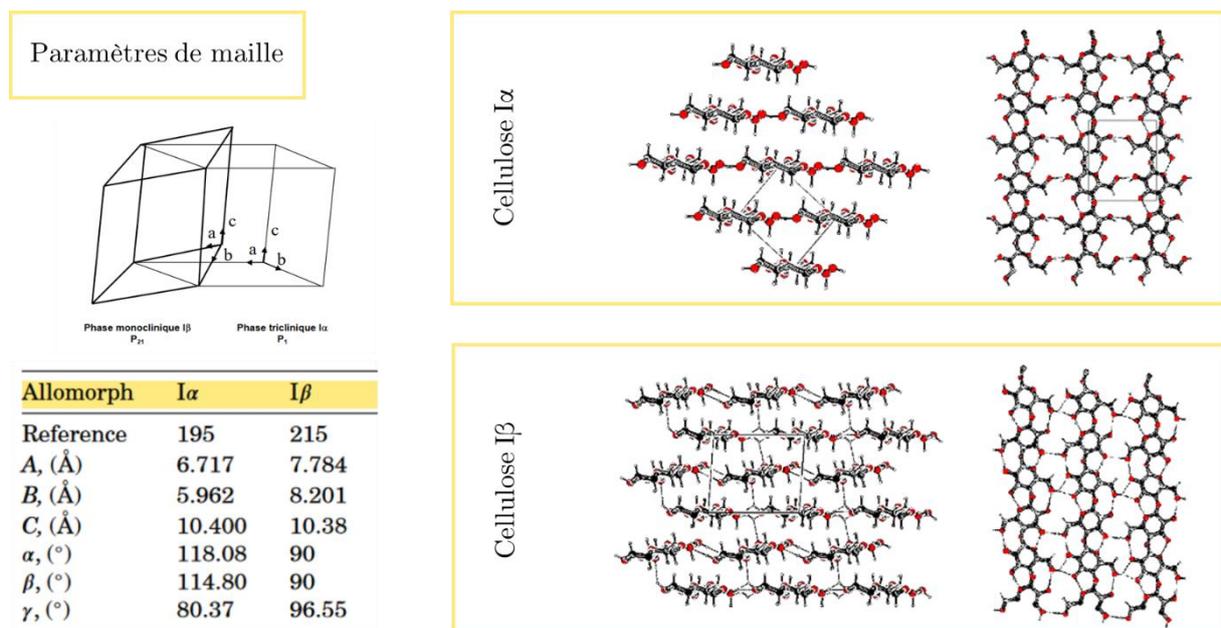


Figure 1.13. Cellulose I α et I β et paramètres de maille associés (d'après [62], [72]).

La cristallinité de la cellulose réduit grandement l'accessibilité des liaisons glycosidiques et des groupements hydroxyles à des réactifs comme l'eau ou l'oxygène. De ce fait, seules les zones amorphes de la cellulose sont réactives. De même, après ruptures des chaînes de celluloses dans la zone amorphe, une limite de dégradation désignée comme LODP (*Levelling-off Degree of Polymerization*) est atteinte [77]. Il n'y a pas de véritable consensus quant à la nature des extrémités de chaînes au LODP : elles pourraient être amorphes mais moins réactives en raison de gêne stérique [13], ou encore subir une recristallisation [78] (voir 1.4.2.2).

1.3.1.2 Organisation tridimensionnelle des macromolécules

Comme décrit précédemment, la fibre végétale est essentiellement composée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Ces molécules structurent la fibre à différentes échelles.

Les fibrilles de cellulose, ou nanofibrilles, décrites précédemment (**Figure 1.11**) structurent la fibre végétale en différentes parois concentriques, qui laissent un espace creux au centre appelé lumen (**Figure 1.14**). La paroi externe de la fibre, appelée paroi primaire, présente une orientation aléatoire des fibrilles, tandis que pour la paroi secondaire, chaque sous-couche S1, S2 et S3 présente une orientation des fibrilles propre, d'un angle respectif entre l'axe de la fibre et celui des fibrilles de 35 à 75° pour S1, 10 à 35° pour S2 et 70 à 90° pour S3 [1], [12]. La paroi S2 étant la plus épaisse (0,5 à 8 μm, soit environ 70 à 95 % de l'épaisseur totale de la paroi de la fibre), on retiendra que les fibrilles sont globalement orientées dans l'axe de la fibre.

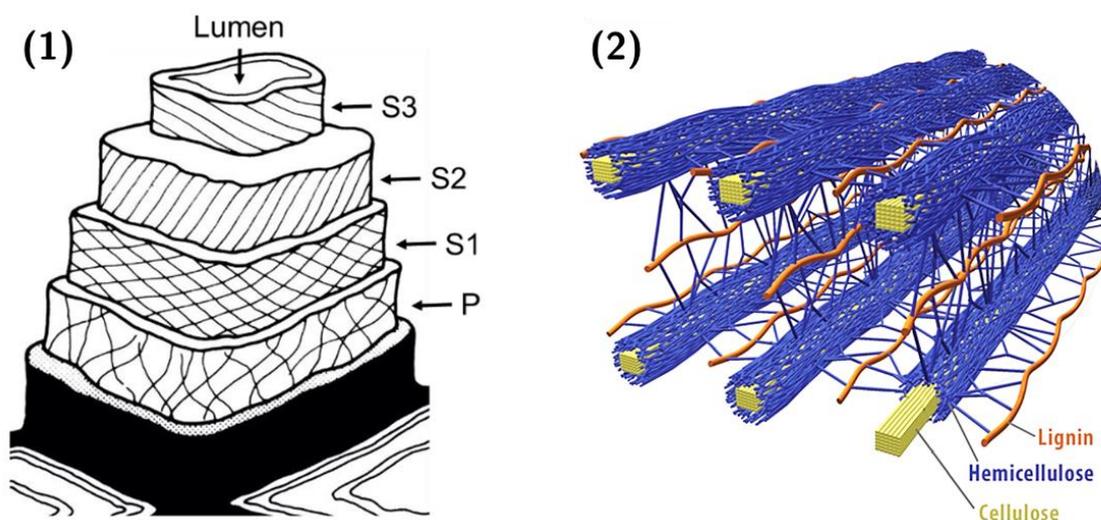


Figure 1.14. Représentation schématique d'une fibre de bois et des différentes parois : primaire (P) et secondaires (sous-couches S1,S2,S3) (1) [79], et de la structure inter-fibrilles [80].

La cohésion interne des parois est facilitée par la présence des hémicelluloses et de la lignine dans le cas des fibres de bois, ainsi que, dans une moindre mesure, des autres éléments constitutifs de la fibre tels que des pectines. Ainsi, au sein des parois, les hémicelluloses permettent l'adhésion des fibrilles de cellulose via des liaisons hydrogène intermoléculaires et

des liaisons faibles de type Van Der Waals (**Figure 1.14**). Cette adhésion confère ainsi une tenue mécanique à la fibre, facilitée par la structure ramifiée des hémicelluloses. La lignine contribue également à l'adhésion entre les différents parois, mais elle est particulièrement présente entre les fibres, zone nommée lamelle mitoyenne, et permet de fixer les fibres les unes aux autres dans le bois. C'est notamment cette lignine interfibrilles qui sera retirée lors des traitements de fabrication du papier, dans le but de séparer les fibres (voir 1.3.2) [1].

La structure de la fibre ainsi présentée montre une importante porosité, d'une part avec le lumen, porosité micrométrique, mais également au sein de chaque paroi entre les différentes fibrilles, et enfin, à l'échelle nanométrique, dans les zones amorphes de la cellulose, moins denses que les zones cristallines [81], [82]. Cette porosité (lumens et zones amorphes), ainsi que la polarité des molécules dans la fibre, lui confèrent une importante capacité d'absorption d'eau. En effet, on peut observer une relation linéaire entre la cristallinité et la désorption d'eau dans le cas de la cellulose [83]. La teneur en eau des fibres, en conditions ambiantes, s'élève à environ 5 à 10 % de sa masse [84], en partie adsorbée dans les zones amorphes et en surface des cristallites (eau liée) (**Figure 1.15**). Aux fortes humidités relatives, la fibre a une capacité au gonflement d'environ 20 % de son diamètre, l'eau s'absorbant alors entre les fibrilles de cellulose (eau capillaire) [85]–[87]. L'eau est ainsi partie prenante dans la composition de la fibre végétale.

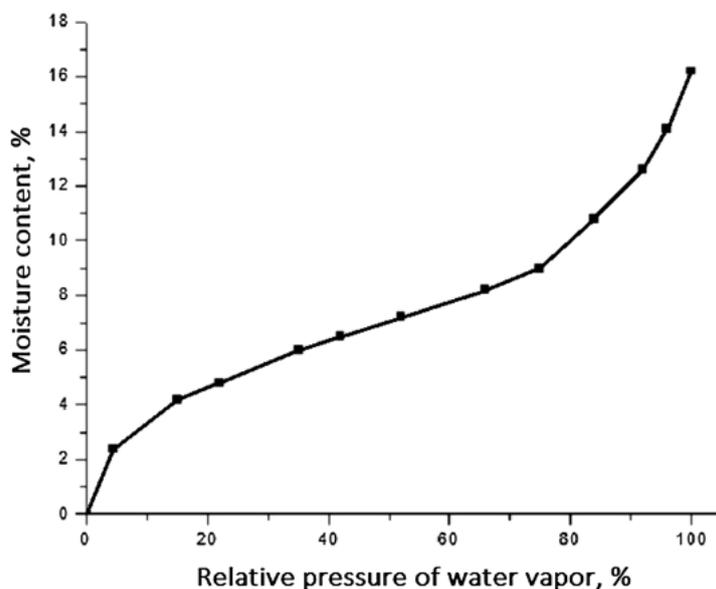


Figure 1.15. Isotherme de sorption à 20 °C : Evolution de la teneur en eau (*moisture content, %*) en fonction de l'humidité relative (*relative pressure of water vapor, %*) dans une fibre de coton (linters) [83]

La cellulose étant semi-cristalline, sa réactivité est limitée aux zones amorphes. D'autre part, la structure de la fibre rend la lignine et les hémicelluloses, situées autour des fibrilles, physiquement plus accessibles et donc plus réactives que la cellulose.

1.3.2 Traitements chimiques lors de la fabrication

La fabrication du papier commence par une étape de mise en pâte, c'est-à-dire la mise en suspension des fibres en milieu aqueux. Le défibrage du papier peut être mécanique, mais il est facilité par un traitement chimique visant à dégrader les molécules de lignine interfibrilles : la délignification ou cuisson chimique. Des traitements de blanchiments peuvent compléter le retrait de la lignine, contribuant également à retirer les chromophores produits lors de sa dégradation (et dans une moindre mesure de celle de la cellulose et des hémicelluloses) pendant le procédé de cuisson [1].

1.3.2.1 Traitement de délignification

Les traitements chimiques de défibrage, ou cuisson, ont pour objectif de retirer la lignine entre les fibres de bois par cuisson afin de les séparer les unes des autres. Ils se divisent en deux catégories : la délignification en milieu acide et en milieu alcalin (respectivement cuisson bisulfite et kraft). Le fonctionnement en est similaire. Les réactifs sont ajoutés sur le bois préalablement broyé grossièrement, et la réaction a lieu au cours d'une cuisson à haute température (quelques heures autour de 130 – 170 °C). Pour les fibres de coton, qui ne sont pas fixées les unes aux autres car elles ne contiennent pas de lignine, ce traitement n'est naturellement pas utilisé.

Le procédé acide utilise des ions bisulfite (de calcium, sodium, ammonium ou magnésium) comme réactif. La lignine est alors sulfonée [57], et les acides lignosulfoniques ainsi formés, de plus petite taille et ioniques, sont solubilisés (**Figure 1.16**). Au cours de ce procédé, les hémicelluloses liées à la lignine se dégradent, de même que la cellulose qui peut en partie s'hydrolyser en raison de l'acidité du milieu, le pH étant compris entre 1,5 et 4 (voir 1.2.2.1)[88].

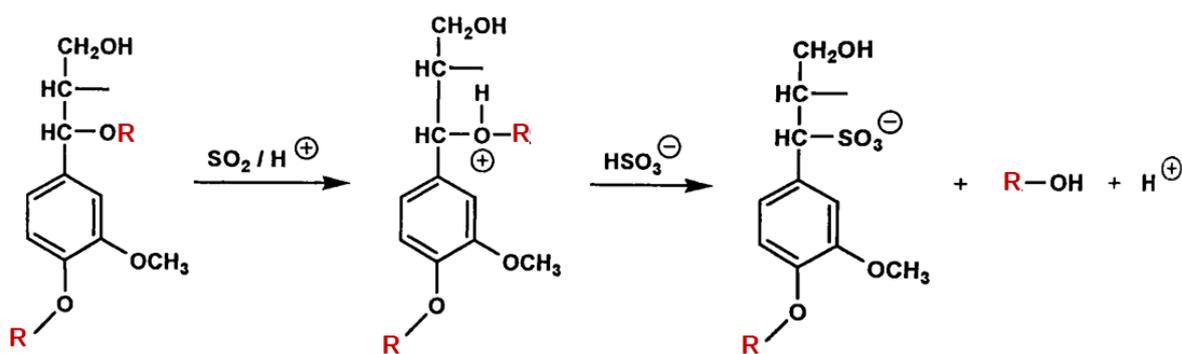


Figure 1.16. Mécanisme réactionnel de la dégradation de la lignine lors d'un traitement au bisulfite [89].

Le procédé alcalin, ou procédé kraft, réduit l'hydrolyse des hémicelluloses et de la cellulose grâce à un pH basique. Il consiste en l'ajout de soude et de sulfate de sodium. Le réactif principal formé est le sulfure de sodium (par combustion, autour de 140 – 170 °C). Celui-ci entraîne la rupture des liaisons phénoliques de la lignine (**Figure 1.17, 1**), qui est alors

dépolymérisée, et très peu sulfonée à l'inverse du procédé au bisulfite. Les liaisons non-phénoliques peuvent également être dégradées, réduisant de même la taille des molécules de lignine, ce qui permet sa solubilisation (**Figure 1.17, 2**). Le sulfure de sodium protège également la cellulose de l'oxydation. Toutefois, la température élevée et le milieu fortement alcalin favorisent la dépolymérisation de la cellulose (voir 1.2.2.3). Dans le pire cas, cela résulterait à faire chuter le degré de polymérisation initial de la cellulose, de 10 000 à seulement 50 ou 100 unités [88]. Dans les faits, on observe davantage un DP final autour de 1000 – 1500 [90]. En parallèle, ce procédé permet de retirer jusqu'à 90 % de la lignine des fibres.

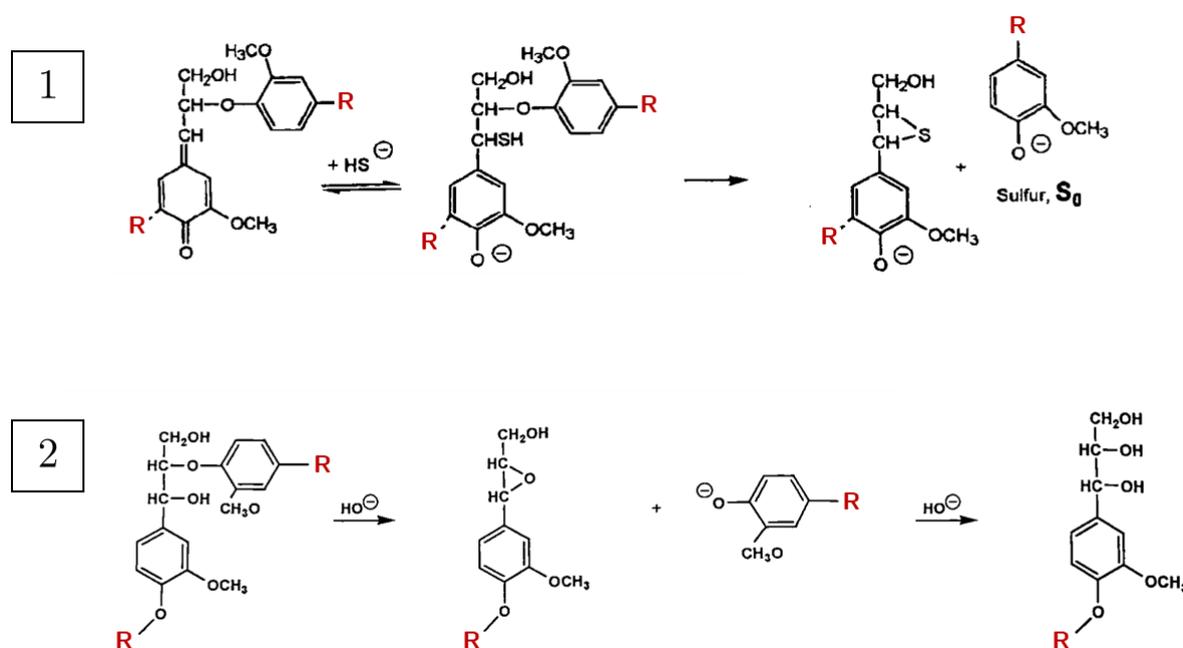


Figure 1.17. Mécanismes réactionnels de la dégradation de la lignine lors du procédé kraft [89].

Ainsi, le procédé kraft est actuellement le plus utilisé, dégradant moins la cellulose et les hémicelluloses [1]. La dégradation de la lignine est toutefois à l'origine de la formation d'un grand nombre de produits de dégradation, dont certains sont fortement colorés [88]. S'ils sont solubilisés et évacués en grande partie, les pâtes restent écruées et peuvent nécessiter un traitement de blanchiment selon leur usage.

1.3.2.2 Traitement de blanchiment

Les pâtes à papier après cuisson contiennent encore quelques pourcents de lignine et des chromophores, notamment issus de la dégradation de la lignine lors de la cuisson. Le principe du traitement de blanchiment est de dégrader et retirer ces composés par une séquence de traitements et de lavages intermédiaires, en évitant une fois encore de dégrader la cellulose. Il s'agit principalement de réactions d'oxydation afin de rendre solubles la lignine résiduelle et les chromophores, les réactifs principalement utilisés étant le chlore [91], le peroxyde d'hydrogène,

l'ozone [92], voire l'oxygène à des pressions partielles élevées (**Figure 1.18**). Récemment, les procédés à base de chlore pur sont plus limités et/ou améliorés [93].

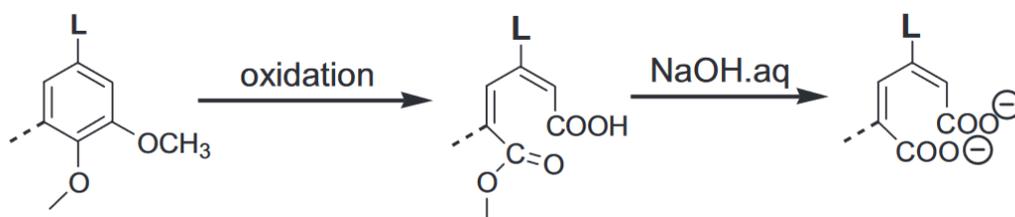


Figure 1.18. Mécanisme général du blanchiment des résidus de lignine [94].

Ces traitements peuvent induire une oxydation de la cellulose et des hémicelluloses, qui impliquent leur dégradation ou bien l'introduction de carbonyles et carboxyles à l'état initial [31], [94].

1.3.3 Conséquences sur les fibres

La principale conséquence de ces traitements sur la chimie du papier est la dégradation de la lignine et des polysaccharides du papier [20], [89]. En effet, si on souhaite principalement retirer la lignine, l'accessibilité et la réactivité des hémicelluloses, et dans une moindre mesure de la cellulose, les rendent également sensibles aux traitements. Le taux de ces composés dans les fibres après traitement varie suivant le type de procédé, comme présenté ci-dessous (**Tableau 1.2**).

Tableau 1.2. Evolution des teneurs en cellulose, hémicelluloses et lignine avec les traitements (d'après [90], [95]).

	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)
Fibres natives	50	30	20
Traitement kraft	80 – 90	10 – 20	1 – 5
Blanchiment	80 – 90	10 – 20	< 1

Si les hémicelluloses et la lignine sont davantage dégradés, la cellulose subit également des dommages lors de ces traitements. Comme évoqué précédemment, son degré de polymérisation décroît d'environ 10 000 à l'état natif à 1000 – 2000 après traitement [1], [90]. La pré-dégradation de la cellulose via les procédés de fabrication a pour conséquence de modifier sa cristallinité. En effet, les zones amorphes étant plus accessibles, elles sont davantage dégradées, et donc la cristallinité relative de la cellulose augmente, passant de 40 – 50 à 70 – 80 % [68].

Ces traitements modifient également l'acidité de la pâte, et donc du papier. Le traitement au bisulfite confère notamment au papier un pH autour de 5 – 7, tandis que le traitement kraft est alcalin [96]. Cette alcalinité peut être renforcée par l'ajout d'additifs (voir 1.6.1). De surcroît,

le traitement de blanchiment induit une oxydation de la cellulose. Une partie des hydroxyles des monomères de glucose est substituée par des groupements carbonyles [94]. Le taux de substitution dépend du type de blanchiment et de la durée du traitement, mais pourrait atteindre 5 à 20 mol·g⁻¹, soit environ une substitution pour 100 glucoses en zone amorphe [19], [31], [97]. De même, les traitements peuvent introduire des impuretés dans la pâte, comme des métaux de transition à l'état de trace, issus notamment des machines, et qui peuvent favoriser la dégradation de la cellulose [28] (voir 1.2.2.2).

La modification chimique des fibres impacte également la teneur en eau. Ainsi, si les fibres contiennent environ 5 à 10 % d'eau à l'état natif [84], ce nombre est réduit à 5 à 8 % après traitements [98]. La cristallinité de la cellulose augmente, et sa teneur en carbonyles (aldéhydes et cétones sur le monomère de glucose) également, ce qui diminue sa polarité, et donc sa capacité d'adsorption. A l'inverse, le retrait de la lignine augmente les porosités, ce qui devrait avoir pour conséquence une augmentation de la teneur en eau [99], [100]. A l'issue de la mise en pâte, le papier est fabriqué par étalement et séchage de cette pâte. Le fonctionnement de la machine à papier sera détaillé plus loin (voir 1.5.1.1). Toutefois, on peut d'ores et déjà retenir que le séchage de la pâte modifie également sa teneur en eau. En effet, l'hornification est un phénomène irréversible de séchage des fibres, lesquelles n'ont donc pas la même teneur en eau à l'équilibre en conditions ambiantes avant et après passage sur la machine à papier [101]. Ce phénomène d'hornification peut réduire le gonflement de 30 % environ [102]. Toutes ces modifications par rapport à l'état naturel des fibres doivent être prises en compte pour l'étude de la dégradation du papier.

Les traitements de délignification et de blanchiment des pâtes à papier confèrent aux fibres une chimie différente de l'état natif : augmentation du taux de cellulose et de sa cristallinité, introduction de groupements oxydés, d'impuretés et d'additifs.

1.4 Cinétique de dégradation de la cellulose

Les paragraphes suivants abordent la dégradation du papier d'un point de vue supramoléculaire, en se concentrant sur la dégradation de la cellulose et sur les descripteurs chimiques globaux du vieillissement du papier.

1.4.1 Descripteurs de la dégradation

1.4.1.1 Degré de polymérisation

La cellulose est le composé majoritaire du papier, ainsi que celui qui structure les fibres végétales. Pour ces raisons, nous assimilerons dans les prochains paragraphes le vieillissement du papier au vieillissement de la cellulose. Plus encore, nous considérerons le vieillissement du papier sous l'angle de l'évolution du degré de polymérisation de la cellulose, les processus chimiques conduisant à des coupures de chaînes étant en effet les plus fatals à la durabilité du papier [103].

Le degré de polymérisation est un descripteur de la dégradation du papier largement utilisé dans la littérature [104]. Nous précisons ici que ce paramètre peut être mesuré par plusieurs techniques, et calculé de différentes manières. Les grandeurs les plus courantes sont le DP_n et le DP_w , degrés de polymérisation moyens en nombre et en poids calculés comme suit :

$$DP_n = \frac{\sum n_i DP_i}{\sum n_i} = \frac{M_n}{M_{glucose}}; \quad DP_w = \frac{\sum n_i DP_i^2}{\sum n_i DP_i} = \frac{M_w}{M_{glucose}} \quad (1.1)$$

Avec n_i le nombre de chaînes de longueur DP_i , M_n et M_w respectivement la masse molaire moyenne en nombre et en poids du polymère, et $M_{glucose}$ la masse molaire du monomère de glucose.

La valeur DP_w permet ainsi de donner plus de poids aux grandes molécules. Toutes les molécules de cellulose n'ayant pas la même taille, la distribution de DP est également un indice de la dégradation [105]. Un autre indicateur qui permet de tenir compte de la distribution en taille est la dispersité \mathfrak{D} , qui correspond au rapport entre DP_w et DP_n [104], [106]. Ces grandeurs peuvent être mesurées par chromatographie d'exclusion stérique après dissolution complète des phases amorphes et cristallines. Une autre méthode consiste à mesurer la viscosité de la cellulose dissoute. Le degré de polymérisation ainsi obtenu, DP_v [107], peut être assimilé à DP_w , car les grandes molécules sont d'autant plus responsables de la viscosité de la solution de fibres dissoutes [108].

1.4.1.2 Evolution du degré de polymérisation

Comme décrit plus haut (voir 1.2.2), le degré de polymérisation de la cellulose peut évoluer via différents mécanismes : ruptures des liaisons glycosidiques le long de la chaîne (par hydrolyse ou bêta-élimination), dépolymérisation en bout de chaînes, ou recombinaisons de chaînes. Contrairement aux deux premiers, ce dernier mécanisme conduit à une augmentation du DP. Toutefois, dans le cas d'une dégradation en conditions d'archivage, sujet de cette étude, il peut *a priori* être négligé. En effet, les recombinaisons de chaînes n'ont été observées que dans des

cas de vieillissements oxydatifs à haute température (autour de 170 °C) [49]. De même, la dépolymérisation a lieu à haute température dans des conditions fortement alcalines (pH autour de 12)(voir 1.2.2.3) [43], [44]. De plus, agissant seulement en bout de chaînes, elle n'aurait pas d'impact significatif sur le degré de polymérisation à vitesse équivalente à l'hydrolyse. Par la suite, seules les réactions de rupture de chaînes seront envisagées.

Un descripteur largement utilisé dans la littérature est le nombre de rupture de chaînes, ou nombre de scissions, calculé comme la différence des inverses du degré de polymérisation initial et final :

$$S(t) = \frac{1}{DP_{n,t}} - \frac{1}{DP_{n,0}} \quad (1.2)$$

Avec S le nombre de scissions rapportées à un monomère de glucose, et $DP_{n,i}$ le degré de polymérisation en nombre au temps i . D'autres formules de calcul du nombre de scissions peuvent être utilisées, par exemple le nombre de scissions par chaîne de cellulose (à l'état initial) : $S(t) = \frac{DP_{n,0}}{DP_{n,t}} - 1$ [109], ou encore rapporté à la longueur des chaînes, nommé alors damage : $D(t) = 1 - \frac{DP_{n,t}}{DP_{n,0}}$ [110].

Dans un polymère homogène classique, les ruptures de chaînes sont souvent parfaitement aléatoires le long de la chaîne, chaque liaison ayant autant de probabilité de se rompre. Dans le cas des polymères semi-cristallins, les zones cristallines sont moins accessibles aux réactifs tels que l'eau ou l'oxygène que les zones amorphes [111]. Ainsi, dans le cas de la cellulose dans les fibres, seules les parties amorphes sont susceptibles de se rompre (voir 1.2.2).

1.4.1.3 Cinétique réactionnelle

La cinétique de dégradation correspond à l'évolution des descripteurs du vieillissement en fonction du temps. Dans le cas de la cellulose, on parle de vitesse de production des scissions, ou de vitesse de diminution du DP, notées $\frac{dS}{dt}$ et $\frac{dDP}{dt}$.

Cette évolution dépend des vitesses respectives de toutes les réactions qui permettent la production ou la dégradation du composé considéré. Dans notre cas, il s'agit de déterminer les réactions chimiques qui rentrent en compte dans la production de scissions (établissement d'un schéma mécanistique). Chaque réaction a sa propre vitesse qui dépend de la concentration en réactifs et d'une constante de vitesse notée k [112]. On obtient alors un schéma cinétique de la forme :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i k_i \prod_j R_{ij}(t) \quad (1.3)$$

Avec k_i la constante de vitesse de la réaction chimique i , et $R_{i,j}(t)$ la concentration du $j^{\text{ème}}$ réactif de la réaction i au temps t .

Les constantes de vitesse sont dépendantes à la température (généralement plus importantes à haute température) selon la relation d'Arrhenius [113]:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.4)$$

Avec A un pré-facteur, E_a l'énergie d'activation de la réaction, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Déterminer la cinétique d'évolution d'un composé nécessite donc de connaître les constantes de vitesse et les concentrations des réactifs en présence à une température donnée. Dans le cas de la cellulose, la dégradation à température ambiante est lente du fait de sa stabilité chimique [114]. La vitesse de scissions de chaînes est donc généralement mesurée à partir d'études de vieillissement accéléré à des températures plus élevées (supérieures à 60 °C) [115], permettant d'accéder à des états de dégradation significatifs dans des temps raisonnables par rapport aux durées d'études.

1.4.1.4 Autres descripteurs de la dégradation

Outre l'évolution du DP de la cellulose, le vieillissement du papier se traduit par de nombreuses autres modifications physico-chimiques, conséquences de la dégradation de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine. D'autres grandeurs macroscopiques sont souvent étudiées pour tenir compte du vieillissement du papier, comme par exemple son jaunissement, sa fragilisation, ou encore des modifications chimiques de la cellulose [116], [117].

Ainsi, la couleur est souvent mesurée au cours du temps, montrant un assombrissement et un jaunissement du papier [40], [117]. C'est la conséquence de création de chromophores dans le papier, lesquels proviennent en partie de la dégradation de la lignine résiduelle et en partie de la décomposition de produits de dégradation de la cellulose [36], [37]. Il n'existe donc pas de lien causal direct entre le jaunissement et l'évolution du DP de la cellulose.

Parmi les descripteurs physico-chimiques de la dégradation, on peut citer l'acidité du papier, souvent mesurée comme un indicateur d'un état critique de conservation des papiers historiques. En effet, il s'agit d'une mesure indirecte des produits acides de dégradation de la cellulose [9], [40]. Toutefois, il dépend du pH initial du papier, qui est inconnu dans le cas de papiers anciens. Les auteurs mesurent également l'évolution de la carbonylation de la cellulose [96], effet de son oxydation, de sa cristallinité via la dégradation des zones amorphes, ou encore de sa teneur en eau, qui est impactée à la fois par sa cristallinité et par sa polarité [118].

Enfin, si les propriétés mécaniques sont souvent mesurées au cours du vieillissement, la relation entre diminution du DP de la cellulose et fragilisation mécanique n'a pas été clairement expliquée [30], [119], [120]. Ce point sera approfondi à la section suivante (voir 1.5.3).

1.4.2 Vieillissement hydrolytique

1.4.2.1 Approximation linéaire aux temps courts

De nombreux auteurs ont étudié la dégradation de la cellulose en suivant l'évolution du DP ou du nombre de scissions en fonction du temps [119]–[121]. En présence d'humidité et pour des températures inférieures à 100 °C, on considère dans un premier temps que les ruptures de chaînes sont uniquement dues à l'hydrolyse acide de la cellulose [13].

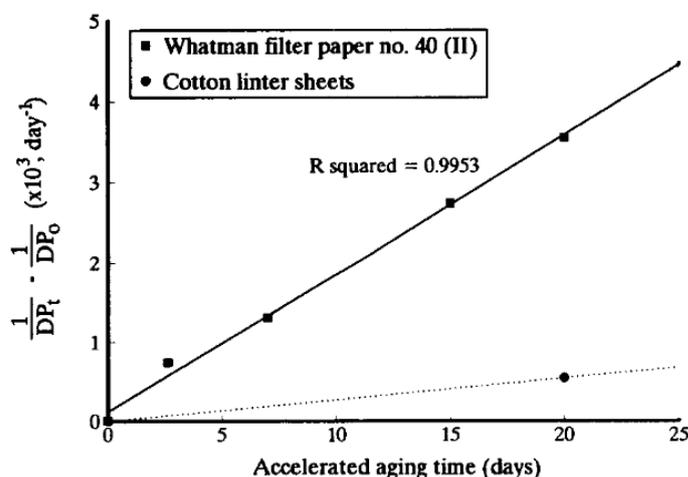


Figure 1.19. Nombre de scissions en fonction du temps de vieillissement accéléré en jours (*accelerated ageing time, days*) pour des papiers de fibres de coton acides (papier filtre Whatman n°40) et non traitées (linters) [30]

Aux temps courts, le nombre de scissions en fonction du temps est considéré linéaire (Figure 1.19). La pente de la droite correspond à la vitesse de dégradation, généralement notée k_{app} pour *constante de vitesse apparente*. Cela revient à considérer que les scissions sont formées par une unique réaction de constante cinétique k_{app} . Les concentrations en réactifs sont alors considérées comme constantes et prises en compte dans la valeur de k_{app} . Cette relation, formalisée par Ekenstam, s'exprime comme suit [122].

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i k_i \prod_j R_{i,j}(t) \Rightarrow \frac{dS}{dt} = k \prod_j R_{i,j}(0) = k_{app} \Rightarrow S(t) = k_{app}t \quad (1.5)$$

On peut retrouver de nombreuses valeurs de k_{app} dans la littérature (Tableau 1.3). Outre une dépendance attendue à la température (loi d'Arrhenius), une telle diversité de valeurs s'explique par différentes concentrations en réactifs pour la réaction d'hydrolyse tels que l'humidité et l'acidité, qui dépendent notamment des conditions d'exposition et du type de papier (procédés

de fabrication et présence d'additifs). L'impact de l'humidité et de l'acidité sur la vitesse de dégradation sera exploré par la suite (voir 1.4.2.3).

Tableau 1.3. Exemples de valeurs de k_{app} dans différentes études de la littérature, en fonction de la température, de l'humidité relative (HR) et du type de papier utilisé.

k_{app} ($\times 10^6 \text{ jour}^{-1}$)	Mesure de DP	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Condition d'exposition	Type de papier	Référence
240	DP_v	80	Air, 75 % HR	Sulfite blanchi	[121]
904	DP_v	90	Air, 58 % HR	Sulfite blanchi	[121]
145	DP_v	80	Air, 75 % HR	Coton	[117]
25	DP_n	80	Air, 50 % HR	Kraft blanchi	[56]
773	DP_v	90	Air, 75 % HR	Kraft	[123]

1.4.2.2 Limite aux niveaux élevés de dégradation

La linéarité de la relation d'Ekenstam décrite précédemment est valide, à l'exception des forts taux d'avancement de la réaction. On remarque dans tous les cas que la cinétique est fortement ralentie à partir d'une certaine dégradation, à partir de laquelle l'évolution du DP atteint une asymptote. Le nombre de scissions est donc également limité (**Figure 1.20**). Cette limite correspond au LODP (*Levelling-Off Degree of Polymerization*) [77] (voir 1.3.1.1). On reporte des valeurs de LODP autour de 100 – 200, suivant la méthode de mesure du DP [124], [125].

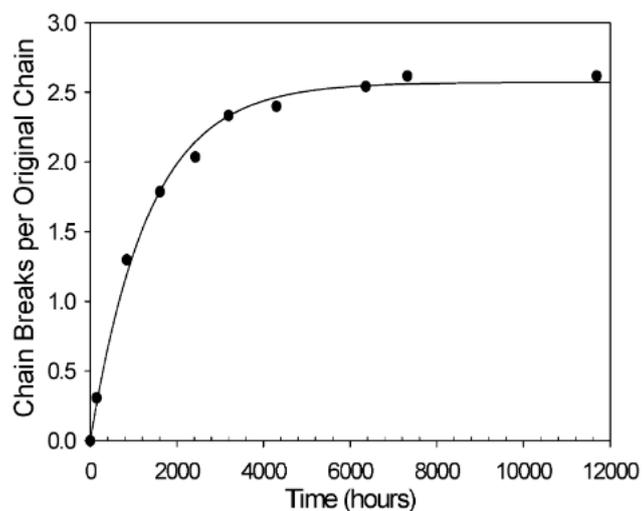


Figure 1.20. Atteinte du LODP lors de la dégradation hydrolytique en nombre de scissions par chaîne de cellulose (*chain breaks per original chain*) en fonction du temps en heures (*time, hours*) d'un papier de coton vieilli à 90 $^{\circ}\text{C}$ et 50 % d'humidité relative [13].

Si les auteurs s'accordent sur le fait que le ralentissement est dû à une limite d'accessibilité des sites dégradables, la raison de la diminution de cette accessibilité est encore discutée.

En effet, certains auteurs affirment que le LODP est atteint lorsqu'il ne reste plus que des cristallites, soit parce que toutes zones amorphes présentes à l'état initial ont été dégradées, soit parce que les chaînes rompues des zones amorphes subissent une recristallisation [78], [126]. L'accessibilité des sites dégradables diminue alors en raison d'une augmentation de la cristallinité de la cellulose [83], [127]. Les dégradations qui peuvent intervenir après l'atteinte du LODP correspondraient alors à la dégradation des cristallites, soit au niveau des surfaces accessibles, soit au niveau des chaînes en bout de cristallites [8], [124]. Cette hypothèse concorde avec les tailles de cristallite mesurées par hydrolyse totale en acide chlorhydrique concentré (voir 1.3.1.1). Une mesure des particules restantes donne une longueur de cristallite de 100 nm [75]. La taille de la maille cristalline de la cellulose est de 10 Å pour deux monomères de glucose dans la direction de la chaîne (**Figure 1.13**) [72]. On obtient alors une longueur de chaînes dans la cristallite de 200 monomères, soit environ le LODP.

Certains auteurs, au contraire, pensent qu'il reste encore de la cellulose amorphe après l'atteinte du LODP, mais que la cinétique est ralentie car cette cellulose est proche des zones cristallines, et les fragments de chaînes sont plus contraints et moins accessibles [105]. Pour Stephens, la cinétique avant l'atteinte du LODP correspond à la probabilité d'une seule coupure par chaîne et par zone amorphe [13] (**Figure 1.21, stage I**). Les faibles dégradations observées après le LODP seraient dues à l'hydrolyse des morceaux de chaînes amorphes rompues une fois (**Figure 1.21, stage II et III**).

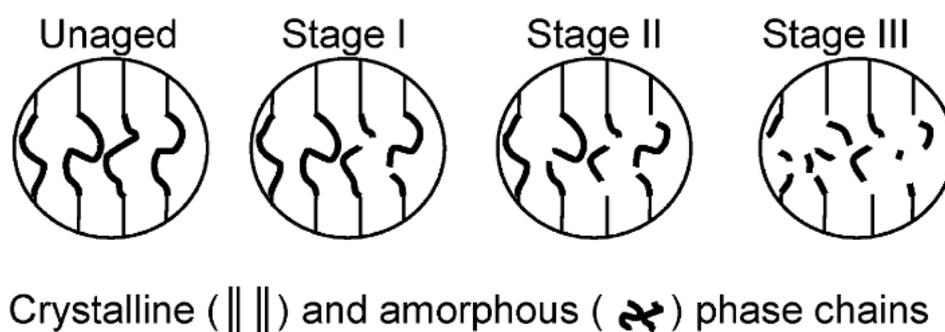


Figure 1.21. Hypothèse de diminution d'accessibilité de la cellulose amorphe avec les coupures de chaînes : représentation des chaînes cristallines et amorphes à l'état non vieilli (*unaged*) et vieillis (*stages I, II, III*) [13]

Enfin, on peut se poser la question de l'universalité du LODP. En effet, si les valeurs de LODP mesurées sont relativement similaires, certains auteurs avancent le fait que le LODP dépendrait du type de fibre, de procédé de fabrication, ou de conditions d'exposition [77]. Cela s'expliquerait par une taille de cristallite différente suivant la nature de la fibre [72], ou par une

augmentation de l'accessibilité lors de conditions humides qui favorisent le gonflement des zones amorphes [85], et éventuellement leur accessibilité.

Ce ralentissement aux niveaux de dégradation élevés peut également être pris en compte dans les modèles cinétiques. Plusieurs auteurs proposent d'introduire un facteur qui prend en compte la concentration initiale en liaisons glycosidiques accessibles à l'hydrolyse comme un réactif de la réaction d'hydrolyse, ce qui permet de développer une cinétique qui respecte le ralentissement et la limite de dégradation [18], [124], [128] :

$$S(t) = S_0 * (1 - e^{-kt}); S_0 = \frac{1}{LODP} - \frac{1}{DP_{n,0}} \quad (1.6)$$

1.4.2.3 Influence de l'humidité et de l'acidité

Le schéma réactionnel de l'hydrolyse de la cellulose fait intervenir une molécule d'eau et un ion hydronium (voir 1.2.2.1). Sa vitesse dépend donc *a priori* de la concentration en eau et en acides.

Des études cinétiques à différentes humidités relatives montrent effectivement que la dégradation est accélérée avec une augmentation d'humidité relative dans les conditions d'exposition du papier [121]. Toutefois, cette accélération n'est pas forcément linéaire en fonction de l'humidité relative (**Figure 1.22**). Deux autres phénomènes rentrent en compte. D'une part, la teneur en eau dans le papier n'est pas linéaire avec la variation d'humidité relative (voir 1.3.1.2) [83], [129]. Les isothermes peuvent être pris en compte pour calculer la valeur effective de la concentration d'eau réactive dans la réaction d'hydrolyse [9], [130]. D'autre part, l'eau intervient non seulement dans la réaction d'hydrolyse, mais aussi comme milieu de solubilisation des acides [16]. Ainsi, plus il y a d'eau, plus la catalyse acide est favorisée [131].

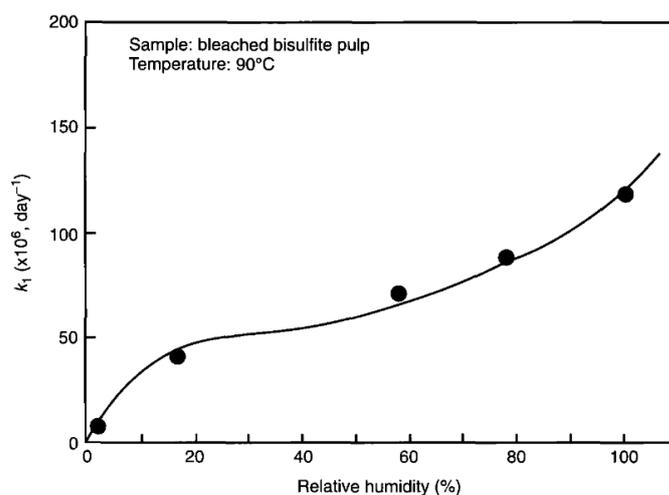


Figure 1.22. Influence de l'humidité relative (*relative humidity*, %) sur la vitesse de coupures de chaînes k_{app} pour un échantillon de pâte bisulfite blanchie à 90 °C [121].

L'acidité du papier peut provenir de plusieurs sources, lesquelles sont également étudiées dans la littérature. La dégradation de papiers ayant des pH différents à l'état initial souligne bien l'influence de l'acidité interne du papier [14], [30]. Des études à différents niveaux d'acidité dans l'atmosphère, via l'introduction de polluants montre également l'effet des acides externes [132], [133]. Enfin, des acides, créés au cours de la dégradation, peuvent rester piégés dans le papier et contribuer ainsi à l'accélération de la dégradation [134]. Des expériences avec du papier vieilli en pile révèlent que les feuilles de papier à l'intérieur de la pile sont plus dégradées que les feuilles supérieures de la pile, dont les acides formés ont été éliminés par volatilisation donc n'ont pas contribué à la dégradation de la cellulose [40], [135].

La concentration en eau $[\text{H}_2\text{O}]$ et en acides $[\text{H}^+]$ peut alors être prise en compte dans l'expression de la vitesse d'hydrolyse. Ainsi, Zou *et al.* proposent une formule prenant en compte cette influence dans le pré-facteur de la relation d'Arrhenius [121] :

$$k_{app} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} ; A = A_a + A_{a1}[\text{H}_2\text{O}] + A_{a2}[\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+] \quad (1.7)$$

Tétreault *et al.* proposent une formule qui prend de plus en compte les différentes sources d'acidité [9].

$$A = A_a[\text{H}_2\text{O}] * \left([\text{H}^+]_p + \sum_x A_{ax}[\text{H}^+]_x \right) \quad (1.8)$$

Avec $[\text{H}^+]_p$ l'acidité du papier (initiale et issue de la création d'acides au cours de la dégradation) et $[\text{H}^+]_x$ l'acidité du polluant x issu de l'atmosphère.

L'auto-accélération de la réaction d'hydrolyse peut donc être observée, les acides catalysant la réaction par laquelle ils sont produits. Une cinétique auto-accélérée présente une forme de courbe du nombre de scissions croissante à dérivée seconde positive, nommée *S-shape* [8], [136]. Cette forme de courbe est davantage visible pour des papiers peu acides à l'état initial, pour lesquels l'acidification progressive permet d'augmenter la vitesse de coupures, contrairement aux papiers acides pour lesquels la vitesse initiale de coupures est déjà importante (**Figure 1.23**).

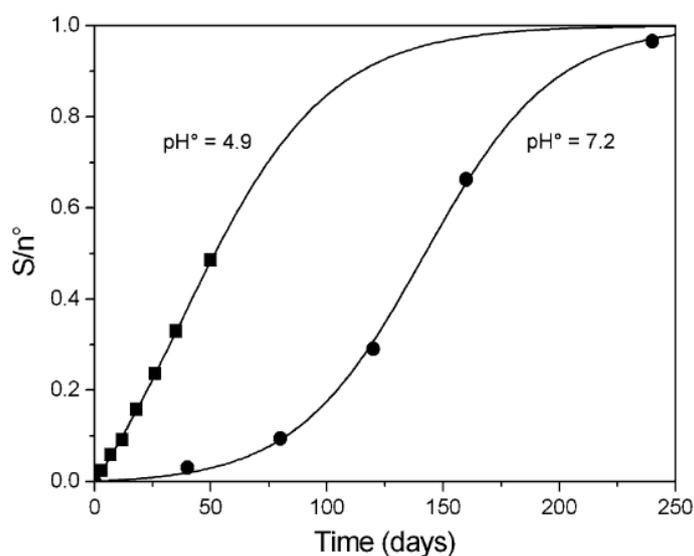


Figure 1.23. Evolution des coupures de chaînes (scissions par monomère de glucose) en fonction du temps de vieillissement en jours (*time, days*) à 80 °C et 75 % HR montrant une accélération due à l'autocatalyse acide dans le cas d'un papier de pH initial de 7,2, et pas d'accélération dans le cas d'un papier de pH 4,9 [109].

La cinétique de vieillissement hydrolytique du papier dépend à la fois de la concentration initiale en liaisons glycosidiques, de la concentration en eau (teneur en eau du papier qui dépend de l'humidité relative de l'atmosphère) et de l'acidité (procédés de fabrication, polluants, produits de dégradation). Elle est limitée par l'accessibilité des liaisons, i.e. l'atteinte du LODP.

1.4.3 Vieillissement oxydatif

Si le vieillissement de la cellulose par oxydation est étudié dans un contexte de traitement des fibres (blanchiment notamment [91], [92]) ou de vieillissement thermique alcalin à des températures supérieures à 150 °C et des pH supérieurs à 12 [126], [137], ces mécanismes de dégradation sont moins étudiés dans le cas de vieillissement en conditions de type archivage.

1.4.3.1 Dégradation de la cellulose pré-oxydée

Le papier peut présenter une pré-oxydation des groupements hydroxyles en carbonyles (aldéhydes, cétones) et acides carboxyliques, notamment en raison des procédés chimiques de blanchiment (*voir 1.3.2.2*). Cette pré-oxydation serait responsable d'une dégradation de la cellulose plus rapide que par hydrolyse, en favorisant la bêta-élimination [31], ou bien en modifiant la réactivité de la liaison glycosidique à l'hydrolyse acide (notamment théorie des *weak-link* [17]) [138]. On nommera par la suite ces liaisons glycosidiques activées par la pré-oxydation *liaisons pré-oxydées* par souci de simplification.

Pour estimer l'impact de cet effet, des auteurs ont choisi de modéliser une pré-oxydation contrôlée via un traitement chimique oxydant avant un vieillissement accéléré thermique : oxydation à l'hypochlorite de sodium NaClO [31], de l'hypochlorite HOCl [19], au périodate de sodium NaIO₄ [20], [138], voire des composés modèle de cellulose oxydée [32]. Ces modèles permettent de proposer des valeurs pour les constantes de vitesse des réactions de dégradation des liaisons pré-oxydés de l'ordre de $10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [32]. Toutefois, s'il existe des techniques pour mesurer le niveau de pré-oxydation du papier commercial après traitement de blanchiment [31], [139], peu d'études se sont attardées à mesurer son évolution au cours d'un vieillissement accéléré reproduisant des conditions d'archivage.

L'impact d'une pré-oxydation a été pris en compte dans certains modèles cinétiques de dégradation [109]. La vitesse de coupures de chaînes est alors modélisée par deux réactions, l'hydrolyse décrite plus haut et la bêta-élimination qui résulte de l'oxydation de la cellulose (voir 1.2.2.2), et donc deux constantes cinétiques k et k_{ox} :

$$S(t) = (S_0 - O x_0) * (1 - e^{-kt}) + O x_0 * (1 - e^{-k_{ox}t}) \quad (1.9)$$

Avec $O x_0$ la quantité de liaisons pré-oxydées.

Les données utilisées montrent alors que k_{ox} est plus important que k , c'est-à-dire que les liaisons présentant une pré-oxydation sont rompues plus rapidement [109]. Cela semble toutefois dépendre du type de traitement de pré-oxydation [26]. L'évolution du nombre de scissions présente alors un premier ralentissement en raison de l'épuisement des liaisons pré-oxydées (dérivée seconde négative) avant une reprise de la dégradation auto-accélérée par les acides, puis un second ralentissement en raison de l'atteinte du LODP (**Figure 1.24**). Ces modèles montrent bien les limites de l'approximation linéaire de l'évolution du nombre de scissions (équation d'Ekenstam).

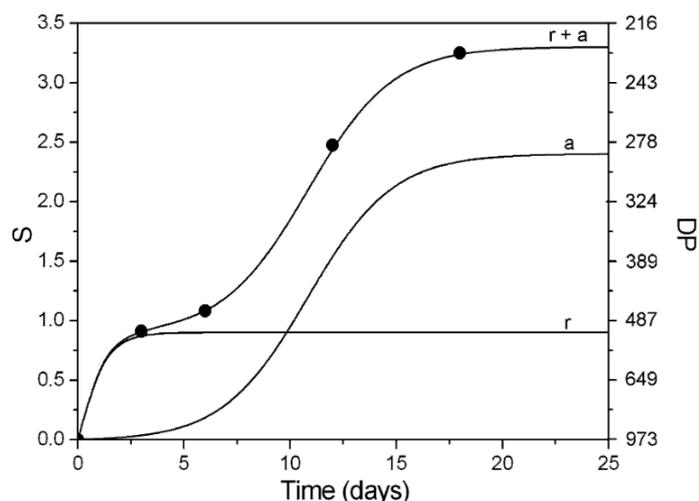


Figure 1.24. Evolution des coupures de chaînes S et du DP en fonction du temps en jours (*time, days*) prenant en compte une pré-oxydation initiale (r :dégradation par bêta-élimination, a : par hydrolyse acide) [109].

Ainsi, ce modèle prend uniquement en compte la concentration en liaisons glycosidiques non-oxydées pour l'hydrolyse classique et la concentration en liaisons pré-oxydés pour cette réaction plus rapide. Ce modèle est donc limité, dans le sens où il ne décrit pas le mécanisme de cette deuxième réaction. Notamment, s'il s'agit d'hydrolyse activée par les carbonyles, la cinétique devrait également dépendre de la concentration en eau et en humidité, ce qui ne serait pas le cas s'il s'agit de bêta-élimination, en considérant le milieu comme homogène. Toutefois, dans le cas de l'hydrolyse comme pour l'élimination, la présence d'eau intervient en favorisant la migration des réactifs.

1.4.3.2 Oxydation au cours du vieillissement

Si les paragraphes précédents se sont concentrés sur des coupures de liaisons glycosidiques activées par la présence de groupements pré-oxydés en raison des traitements de blanchiment du papier, l'effet de l'oxydation en cours de vieillissement en raison de l'oxygène de l'air a été d'autant moins étudié. Zou *et al.* ont notamment montré que la présence ou l'absence d'oxygène (vieillissement en air ou en azote, toutes conditions égales par ailleurs) n'a pas d'influence sur la vitesse de dégradation du papier filtre de coton à des températures autour de 90 °C [30], contrairement aux expositions entre 150 et 300 °C [140]. À l'inverse, Arney et Jacobs ont montré que le vieillissement du papier entre 60 et 120 °C était dû à la fois à un mécanisme indépendant de l'oxygène et à un mécanisme dépendant de l'oxygène, la vitesse de dégradation pouvant s'exprimer comme suit [141]:

$$k = k_a[\text{O}_2] + k_b \quad (1.10)$$

Ils trouvent des valeurs du même ordre de grandeur pour k_a et k_b , et une énergie d'activation un peu plus importante pour k_a , indiquant que plus la température est importante, plus l'oxygène a un impact sur la dégradation. Toutefois, ces résultats ont été établis sur la base de mesures de jaunissement et de propriétés mécaniques, et non de nombre de scissions.

Les mécanismes réactionnels d'oxydation ne peuvent toutefois pas toujours être simplifiés en une unique équation bilan. En effet, le schéma mécanistique complet d'oxydation des polymères fait notamment intervenir des mécanismes radicalaires en chaîne [142], et la vitesse de réaction d'oxydation n'est alors pas linéaire avec la concentration en oxygène [143]. Si ce schéma réactionnel a pu être utilisé pour caractériser l'oxydation de nombreux polymères comme le polyamide [144], il n'a à notre connaissance pas été appliqué à la cellulose dans le papier.

De plus, la formule proposée par Arney et Jacobs ne prend pas en compte une éventuelle synergie entre l'oxygène et l'humidité. Ainsi, si la dégradation observée en raison de l'oxydation des groupements proches des liaisons glycosidiques est due à une activation de l'hydrolyse acide, l'oxydation et l'hydrolyse auraient effectivement une action synergétique [16].

La pré-oxydation du papier induite par ses procédés de fabrication favoriserait la dégradation par bêta-élimination. Au cours du vieillissement, la présence d'oxygène exercerait également une influence sur la cinétique.

1.4.4 Influence de la température

1.4.4.1 Comportement Arrhénien

Le comportement Arrhénien d'une constante décrit sa variation avec la température, à savoir la validité de la loi d'Arrhenius (voir 1.4.1.3) : $k_{app} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$. Si cette loi s'applique bien aux constantes des réactions chimiques unitaires, elle a également été transposée à la vitesse de dégradation apparente de la cellulose considérée constante, k_{app} . Ainsi, de nombreux vieillissements accélérés à différentes températures sur différents types de papier ont montré que la dégradation de la cellulose suivait un comportement Arrhénien (**Figure 1.25**) [128], [130], [145], [146].

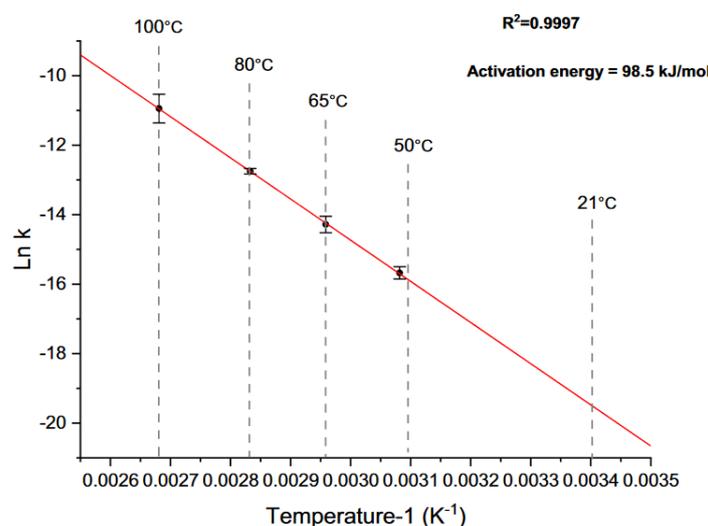


Figure 1.25. Exemple de comportement Arrhénien dans le cas de l'hydrolyse de papier filtre de coton [130].

L'énergie d'activation E_a généralement proposée dans le cas de l'hydrolyse de la cellulose du papier à basse température (inférieur à 100 °C) se situe autour de 100 – 130 kJ·mol⁻¹. Ces énergies d'activation dépendent toutefois fortement du type de papier utilisé ainsi que des conditions d'exposition (**Figure 1.26**) [131]. Ainsi, elle serait plus faible pour les papiers acides [145], de même que dans des conditions fortement acides [132].

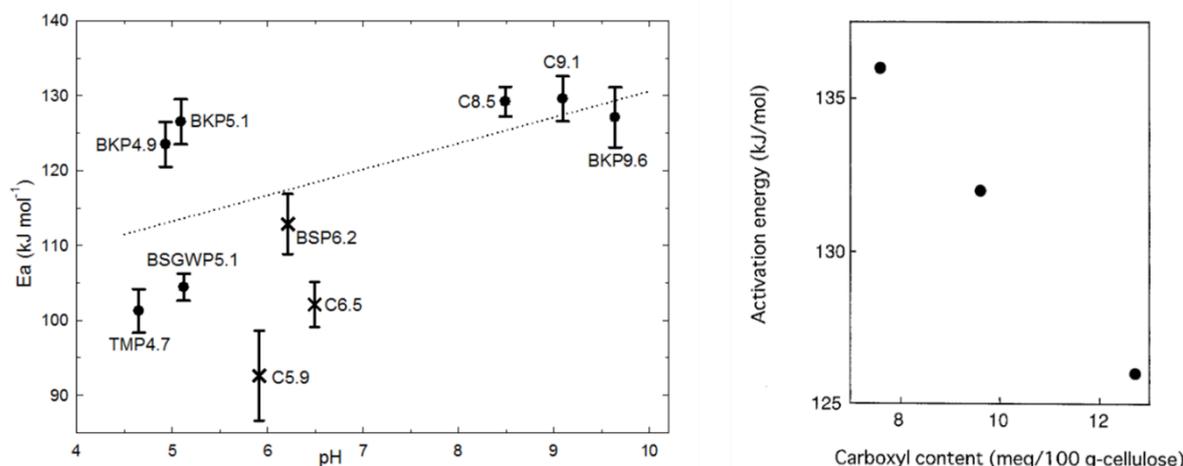


Figure 1.26. Dépendance de l'énergie d'activation E_a au pH initial du papier utilisé, pour une hydrolyse sous air à 50 % HR [145] (à gauche) et dépendance de l'énergie d'activation à la teneur initiale en carboxyle (*carboxyl content*) pour de la cellulose de coton hydrolysée en immersion dans l'acide phosphorique [147] (à droite).

Cette diversité d'énergies d'activation montre bien que la vitesse de coupures de chaînes de cellulose n'est pas parfaitement Arrhenienne. En effet, en raisonnant uniquement sur k_{app} , les variables telles que l'humidité relative, l'acidité ou le taux de pré-oxydation sont prises en compte dans la constante ainsi calculée, qui ne rend donc pas compte de la seule réaction d'hydrolyse [148]. De plus, à papier et condition identiques, l'énergie d'activation mesurée n'est pas la même si on prend en compte uniquement le début de la dégradation (temps d'exposition courts), ou des temps de vieillissement plus longs [130]. Cela indique notamment que des mécanismes autres que l'hydrolyse interviennent, et sont inclus dans les constantes ainsi calculées. Par exemple, des tentatives de découpler les énergies d'activation de l'hydrolyse et de la bêta-élimination de la cellulose oxydée montreraient qu'elles se situent toutes les deux autour de 110 – 120 kJ·mol⁻¹ [32], [141].

Enfin, l'utilisation de la relation d'Arrhenius a été étendue non seulement aux constantes d'évolution du nombre de scissions k_{app} mesuré à partir du DP de la cellulose, mais également à d'autres types de descriptifs du vieillissement, comme par exemple l'évolution de la couleur du papier ou de ses propriétés mécaniques [145]. Toutefois, il a été montré que les énergies d'activation calculées pourraient dépendre de la manière de mesurer la dégradation [128], [132].

1.4.4.2 Extrapolation à basse température

La relation d'Arrhenius peut être utilisée pour extrapoler la vitesse de dégradation du papier à température ambiante. Plusieurs auteurs ont ainsi proposé une estimation de la cinétique à température ambiante, et ainsi de la durée de vie du papier. Pour ce faire, l'atteinte du LODP ou d'une propriété limite peut être utilisée [14], [149]. Pour une énergie d'activation autour de 130 kJ·mol⁻¹, on trouve alors une durée de vie de plusieurs milliers d'années [148]. En utilisant

une formule de k_{app} qui dépend de l'humidité, on peut alors proposer une courbe isochrone de la durée de vie en fonction des conditions d'exposition du papier (**Figure 1.27**). Le critère de fin de vie est ici basé sur la diminution de 50 % des propriétés mécaniques [150].

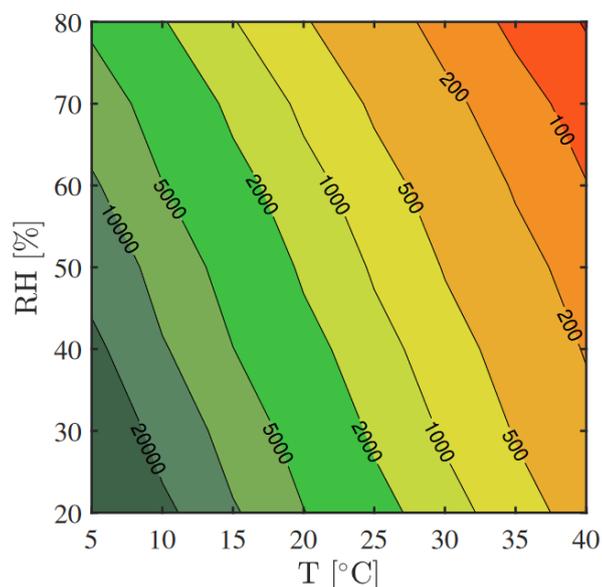


Figure 1.27. Cartographie de la durée de vie d'un papier en fonction de la température T et de l'humidité relative d'exposition RH [150].

Au vu de ces ordres de grandeur de durée de vie, il semble difficile expérimentalement de pouvoir comparer ces valeurs avec des vieillissements naturels. Une étude sur un papier alcalin en conditions ambiantes sur 52 ans montre une absence d'évolution des propriétés mécaniques [114], et donc une impossibilité à évaluer la vitesse de dégradation. Une autre étude réalisée pendant 22 ans sur un papier de pâte acide montre une bonne corrélation entre la vitesse de dégradation extrapolée à partir de vieillissements artificiels, et celle mesurée en conditions ambiantes [151]. Les vieillissements accélérés et la loi d'Arrhenius apparaissent alors comme de bons outils pour étudier la dégradation du papier.

Toutefois, comme cela a été mentionné ci-dessus, le comportement du papier n'est pas exactement Arrhénien, et cette relation reste donc uniquement valable dans la gamme de température testée, à savoir 50 à 100 °C. De nombreux auteurs mettent ainsi en garde sur l'utilisation de vieillissement accéléré à haute température pour l'extrapolation du comportement et de la durabilité à basse température [117], [152]. En effet, les énergies d'activation des différentes réactions entrant en compte dans la dégradation de la cellulose étant différentes, la contribution de l'une et de l'autre peut significativement dépendre de la température [153]. Sur des cinétiques lentes, les incertitudes sur les vitesses sont également découplées en termes de durée de vie [150]. Il faudrait ainsi une précision de $0,025 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour atteindre une précision d'1 % sur la durée de vie [148]. De plus, en conditions ambiantes,

d'autres mécanismes tels que des faibles variations de température ou d'humidité rentrent en compte. Si de telles variations sont inoffensives pour la cinétique d'hydrolyse [14], elles pourraient se coupler avec des effets de fatigue mécanique, et potentiellement accélérer la fin de vie du papier.

Si la relation d'Arrhenius peut être utilisée pour identifier l'énergie d'activation des réactions de dégradation du papier, elle doit être utilisée avec prudence dans le cas de la prédiction de la durée de vie. En particulier, les réactions chimiques et la dépendance aux conditions d'exposition et à l'état initial du papier doivent être identifiées.

1.5 Endommagement de la structure

La dégradation de la cellulose et des autres biopolymères contenus dans les fibres végétales a un impact sur la tenue mécanique du papier. Une description de ce dernier à l'échelle de la feuille est nécessaire pour comprendre l'évolution de son comportement mécanique vis-à-vis de la dégradation chimique afin, *in fine*, de prédire sa durée de vie.

1.5.1 Structure de la feuille de papier

1.5.1.1 *Mise en forme d'une feuille de papier*

La fabrication d'une feuille de papier commence par la mise en pâte de fibres végétales et leur traitement mécanique et chimique (délignification et blanchiment) (voir 1.3.2). Dans le cas d'un papier de coton, en revanche, les fibres sont déjà séparées et subissent uniquement un blanchiment, facultatif [1]. Un traitement mécanique de raffinage peut également être effectué pour tous les types de fibres. Il consiste à dégrader la paroi primaire des fibres par arrachage entre les disques du raffineur, notamment pour en faire ressortir les fibrilles (*fibrillation*). Cela a pour but de favoriser l'adhésion des fibres une fois dans le papier, notamment en augmentant la surface spécifique de la fibre, donc la force de liaison inter fibres, mais aussi en favorisant l'enchevêtrement des fibrilles [1], [100]. Le raffinage a également pour conséquence d'induire des défauts dans la fibre, tels que des ruptures à la surface ou dans la section des fibres, des modifications géométriques ou des précontraintes (**Figure 1.28**) [102].

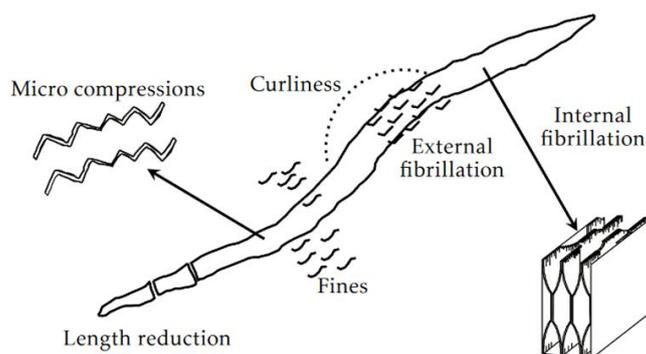


Figure 1.28. Schéma d'une fibre après raffinage : fibrillation de surface (*external fibrillation*) ou dans les couches de la paroi (*internal fibrillation*), courbure (*curliness*), ruptures de fibres entraînant une réduction de leur longueur (*length reduction*), ruptures des fibrilles en surface entraînant la production d'éléments fins (*fines*), compressions de section (*micro compressions*) [97].

Après la mise en suspension des fibres, la pâte est étalée et séchée sous forme de feuilles. Si elle était historiquement puisée dans des formes (sortes de tamis munis d'un treillis permettant de laisser s'écouler l'eau en retenant les fibres) et séchée au soleil [93], [154], elle est aujourd'hui étalée sur une toile tirée en continu par un système de rouleaux, permettant un séchage en chaîne [1], [155]. Ce séchage est facilité par l'écoulement de l'eau à travers la toile, par pressage de la pâte entre des rouleaux et par aspiration de l'eau par les rouleaux sous vide (**Figure 1.29**).

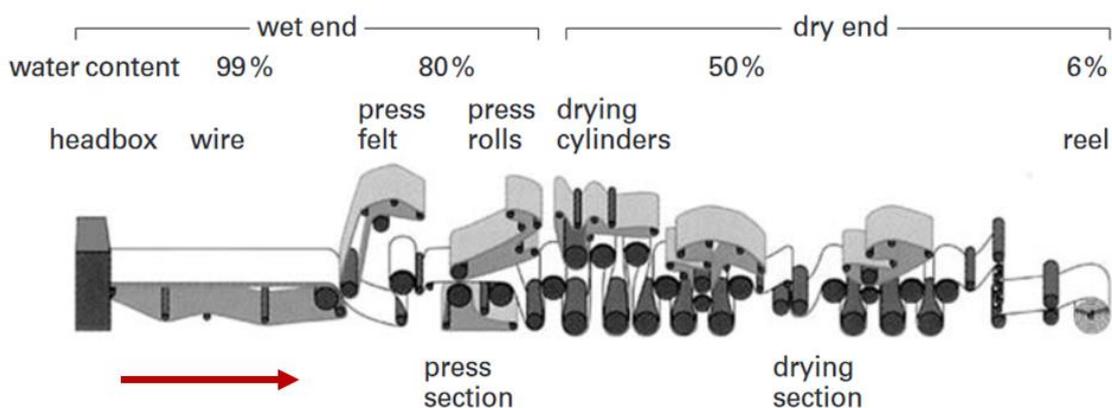


Figure 1.29. Schéma d'une machine à papier moderne : la flèche rouge indique le sens de marche. L'humidité relative de la pâte (*water content*) diminue entre le début (*wet end*, partie mouillée) et la fin (*dry end*, partie sèche). La pâte sort par la caisse de tête (*headbox*), passe la zone de formage et d'égouttage (*wires*) puis dans la presse (*press section*, composée de rouleaux de feutre, *press felt*, et de pressage, *press rolls*), et dans la sècherie (*drying section*, avec des cylindres de séchage chauffants et/ou soufflants, *drying cylinders*) [155].

1.5.1.2 Morphologie des fibres

Si les fibres végétales peuvent avoir des dimensions très variables à l'état natif, les procédés de mise en fabrication du papier, et notamment les traitements mécaniques, limitent généralement leur taille. Leur morphologie dépend toutefois de l'espèce végétale envisagée [156]. Les tailles

moyennes des fibres à l'état natif et après traitement mécanique dans le papier sont présentées dans le **Tableau 1.4**.

Tableau 1.4. Longueur et largeur des principales fibres végétales utilisées dans la fabrication du papier [156], [157].

Type de fibre	Longueur moyenne (μm)	Largeur moyenne (μm)
Résineux, état initial	3500	40
Feuillu, état initial	1000	20
Résineux, pâte kraft	2000	/
Résineux, papier	1800	40

Pour les papiers à base de bois, un mélange de fibres de résineux et de feuillus est généralement utilisé. On les appelle ainsi respectivement fibres de « charpente » ou « longues » et fibres de « remplissage » ou « courtes » [1]. Les fibres longues participent davantage à la tenue mécanique du papier [93].

On peut retrouver d'autres éléments végétaux dans le papier : des morceaux de fibres cassées lors du traitement mécanique, appelés éléments fins ou *finés* [100], [102], ainsi que des cellules annexes, utiles au fonctionnement biologique de l'arbre [156]. Si leur teneur peut atteindre jusqu'à 30 % dans certaines espèces de bois, ces cellules annexes sont souvent éliminées lors des procédés de fabrication et assimilées aux éléments fins, leur longueur ne dépassant pas 100 à 200 μm . Cependant, ces éléments modifient la densité apparente du réseau, et peuvent avoir un impact sur la tenue mécanique en augmentant l'enchevêtrement des fibrilles, notamment dans le cas de fines issues du raffinage des pâtes [158].

Les traitements mécaniques, et notamment le raffinage et l'écrasement du papier entre les rouleaux au moment du séchage, peuvent provoquer des défauts dans les fibres : fibrillation en surface, rupture des extrémités de fibres, pliures (*kinks*) et courbure (*curve*), torsions (*twists*) et écrasement de la section (**Figure 1.30**). Une description complète de la morphologie de la fibre doit prendre en compte ces paramètres [159]. On peut également noter que les fibres contiennent naturellement des variations dans l'épaisseur de leur paroi, et notamment des trous nommés perforations [156].

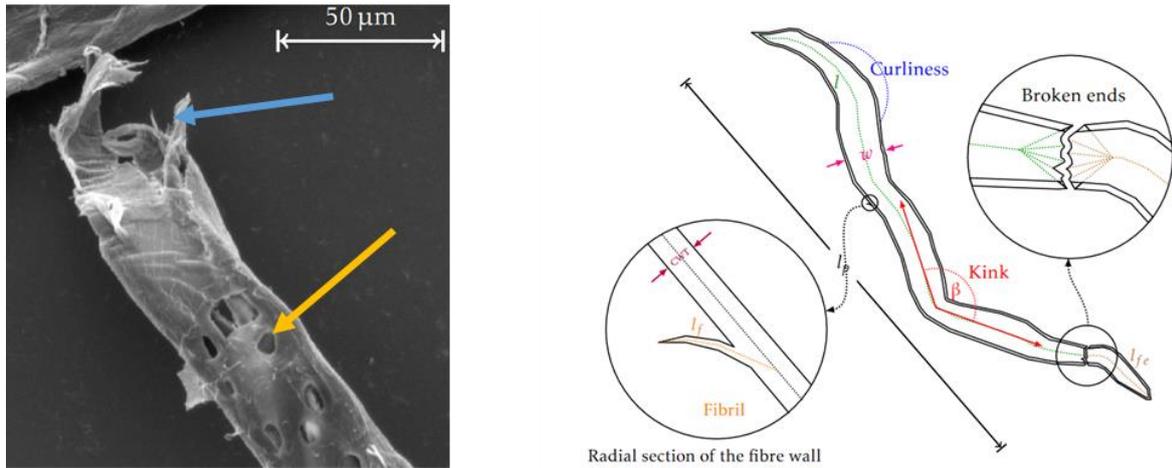


Figure 1.30. Gauche : Microscopie d'une fibre de résineux issue du papier présentant des perforations (flèche jaune) et une extrémité rompue (flèche bleue). Droite : schéma de la morphologie d'une fibre de papier : présence de fibrille (*fibril*), d'une courbure (*curliness*), d'un coude (*kink*) et d'une extrémité rompue (*broken end*) [102].

1.5.1.3 Morphologie du réseau de fibres

Le papier est un matériau fibreux aléatoire dense, dont la structure repose sur l'enchevêtrement et l'adhésion entre les fibres (**Figure 1.31**) [160], [161]. Si la morphologie des fibres dépend essentiellement de l'étape de mise en pâte, la morphologie du réseau repose sur des paramètres de la machine à papier. Ainsi, la pression des rouleaux ou la vitesse du tapis vont permettre de faire varier l'épaisseur et la densité de la feuille ainsi que l'orientation des fibres [4], [162], [163].



Figure 1.31. Tomographie d'un papier ayant une densité de fibres de 30 % [164].

En effet, le papier n'est pas un matériau isotrope. L'approvisionnement de la pâte sur la toile mobile confère aux fibres une orientation privilégiée, dans le sens de la toile, appelé sens machine (ou sens longitudinal). Cette anisotropie morphologique a un effet direct sur les propriétés mécaniques, comme nous le verrons par la suite [165], [166]. La répartition d'orientation est en moyenne de 20° [162].

L'épaisseur et le grammage du papier peuvent varier selon le type de papier et sont adaptés à son usage. Ainsi, le grammage du papier d'impression est d'environ $80 - 100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, contre $40 - 50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ pour le papier journal et jusqu'à $200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ pour les papiers à dessin. L'épaisseur est généralement comprise entre 100 et $200 \mu\text{m}$ [93]. Cependant, l'inégale répartition des fibres déposées sur le tapis peut causer une variation locale de densité et d'épaisseur du papier, source de défauts dans sa structure [167]. Le procédé de dépôt de fibres sur la machine à papier, par gravimétrie, est également responsable d'une anisotropie du papier dans l'épaisseur : la partie supérieure est généralement plus poreuse que le centre du papier [168]. A notre échelle, ce phénomène sera toutefois négligé.

Un des aspects essentiels du réseau fibreux est le nombre et la surface des liaisons entre les fibres. La RBA (*Relative Bonded Area*) est définie comme l'aire des fibres en contact sur l'aire totale des fibres [169]. Ce paramètre est toutefois complexe à mesurer. Il a pu être estimé sur des images de tomographies, via une segmentation des fibres et un algorithme d'identification des contacts interfibres [164], [170]. Cette étude a montré la diversité des formes de surface de contact (**Figure 1.32**). D'autres auteurs l'ont estimé théoriquement en fonction de la densité de fibres, à partir d'images de microscopie de sections de papier [171], ou encore de diffraction de la lumière [100], [172]. Les valeurs obtenues pour l'aire de contact entre les fibres se situent entre 20 et 50% de l'aire totale des fibres, suivant la densité du papier [171], [173]. De plus, la surface de contact effective entre deux fibres, autrement dit la surface pour laquelle les deux fibres sont suffisamment proches pour permettre des liaisons intermoléculaires, serait plus faible que la surface de contact estimée visuellement, notamment en raison de la rugosité des surfaces [174].

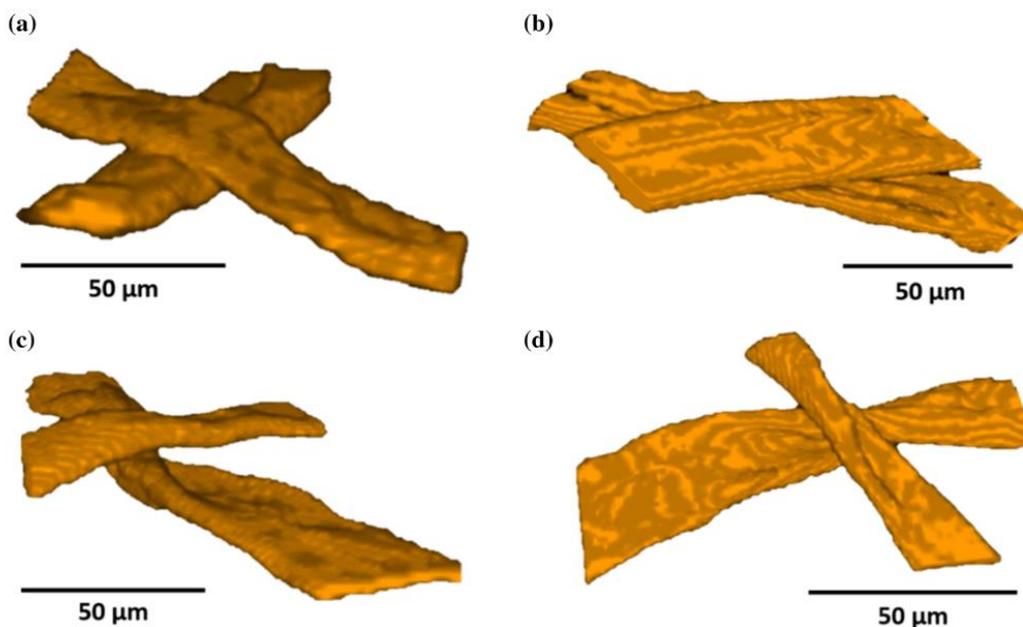


Figure 1.32. Exemples de contact entre deux fibres [164].

Les caractéristiques morphologiques du papier reposent sur des propriétés macroscopiques (densité, épaisseur, orientation des fibres) et des propriétés microscopiques (taille des fibres, forme des fibres). Certaines propriétés comme la fraction surfacique de liaison sont cependant difficiles à obtenir expérimentalement.

1.5.2 Comportement mécanique du papier

1.5.2.1 Echelle macroscopique

A l'échelle macroscopique (centimétrique), le papier se comporte comme un matériau homogène anisotrope [175], [176]. Les propriétés mécaniques du papier peuvent être obtenues par des essais classiques comme la traction uniaxiale.

Le papier présente un comportement élastoplastique, comme illustré sur la courbe contrainte-déformation usuellement obtenue (**Figure 1.33**). On observe un régime élastique caractérisé par un module d'Young de 1 à 5 GPa, puis une déformation inélastique jusqu'à rupture. En traction monotone classique sur une éprouvette rectangulaire suivant la norme TAPPI T 456 om-03, la contrainte à rupture se situe autour de 50 – 200 MPa pour une déformation de 1 – 5 % [165], [166]. Ces valeurs dépendent toutefois beaucoup du type de papier et des conditions de l'essai.

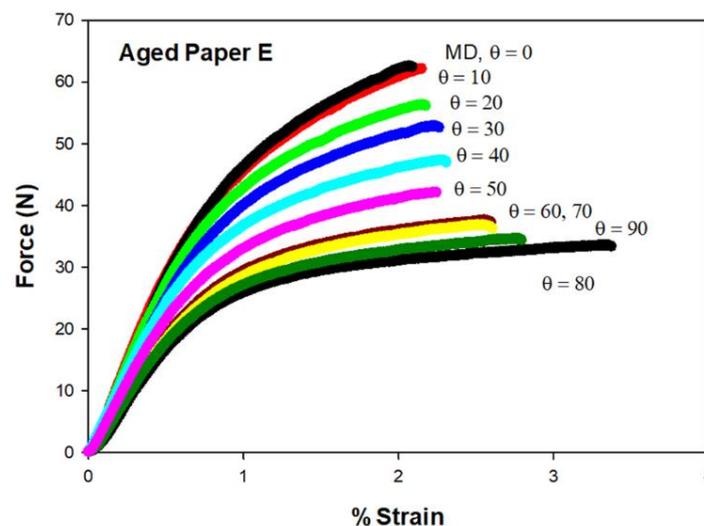


Figure 1.33. Courbe force – déformation (*strain*, %) d'un papier acide vieilli naturellement pendant 50 ans, anisotrope, en fonction de l'angle θ entre l'axe principal des fibres et l'axe de traction [166].

Ainsi, l'orientation des fibres joue un rôle dans le comportement en traction (**Figure 1.32**). Le module élastique en sens transverse est divisé par deux par rapport au sens des fibres, tandis que la déformation à rupture augmente [165], [166], [177]. De même, le coefficient de Poisson du papier dépend de l'orientation. S'il est théoriquement de $1/3$ pour un papier isotrope [178], il

est a priori supérieur à 1/3 dans le sens des fibres et inférieur dans le sens transverse [166]. Ces observations s'expliquent par l'existence d'un réseau de fibres liées les unes aux autres, qui autorise la mobilité et les réarrangements de fibres [179], [180].

D'autre part, le comportement du papier est également fonction de la vitesse de traction (**Figure 1.34**) [181]. Ce caractère viscoélastique se retrouve également dans la dépendance de son comportement à l'humidité [30], [182]. Cela s'explique par l'absorption d'eau par les surfaces des fibres, qui entraînerait une perte d'adhésion entre les fibres et favoriserait le glissement. On peut également noter que l'eau provoque le gonflement des fibres, ce qui peut mener à une augmentation des contraintes internes en absence de sollicitation extérieure [87], [183].

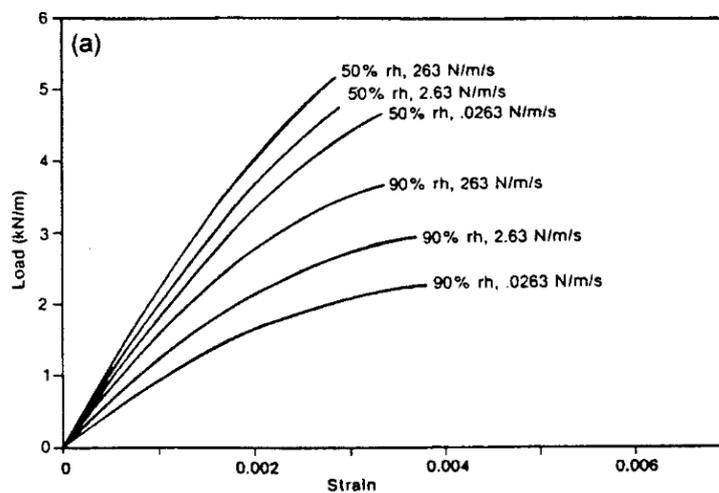


Figure 1.34. Courbe charge (*load*) – déformation (*strain*) d'un papier en traction contrôlé en force en fonction de la force appliquée et de l'humidité relative (*rh*) [181].

Enfin, l'essai de traction ne reproduit pas les contraintes liées à l'usage habituel du papier. D'autres tests développés pour le milieu papetier peuvent être employés, comme l'essai de déchirure ou de résistance au pliage [184]. Ces essais sollicitent le papier de manière localisée et mesurent l'ouverture de fissure en réponse à une force appliquée perpendiculaire à la feuille (déchirure) [157] ou bien la fatigue mécanique en réponse à une force en traction couplée à un déplacement perpendiculaire (nombre de double-plis avant rupture) [117], [185] (**Figure 1.35**). Si ces essais sont encore utilisés de nos jours [59], [186], les sollicitations appliquées sont donc complexes à interpréter, d'autant plus que la réponse mécanique est localisée sur un matériau lui-même hétérogène, impliquant une faible précision des résultats [184].

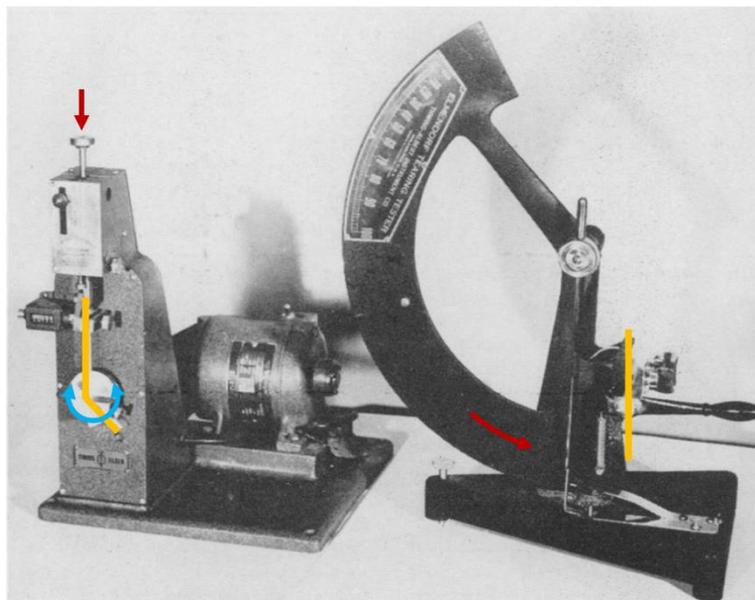


Figure 1.35. Machine de résistance au pliage (à gauche) et à la déchirure (à droite) (d'après [184]). En jaune la section d'une bande de papier, en rouge la force appliquée, et en bleu le déplacement appliqué.

Le comportement macroscopique du papier dépend donc à la fois des conditions de l'essai mécanique et de sa morphologie, à savoir sa structure fibreuse. Ainsi, ce comportement complexe repose sur le comportement local des fibres et des liaisons interfibres, aussi appelés liaisons fibre-à-fibre. La question se pose de comprendre leur rôle spécifique dans la rupture du papier.

1.5.2.2 Comportement des fibres

La résistance spécifique des fibres peut être mesurée par une traction sur fibre unique [187]–[189] (**Figure 1.36**). Au vu de la faible longueur des fibres, un montage particulier est nécessaire : micromachine de traction [190], [191], ou montage préalable de la fibre sur un support adapté [187], [188]. On peut ainsi obtenir le comportement des fibres qui semblent essentiellement fragiles dans le cas de fibres natives, avec un module élastique autour de 30 GPa et une contrainte à rupture de quelques centaines de MPa. Ces expériences de traction sur fibre unique montrent que les ruptures ont principalement lieu dans les zones avec des défauts (*kinks* et *twists*) [187].

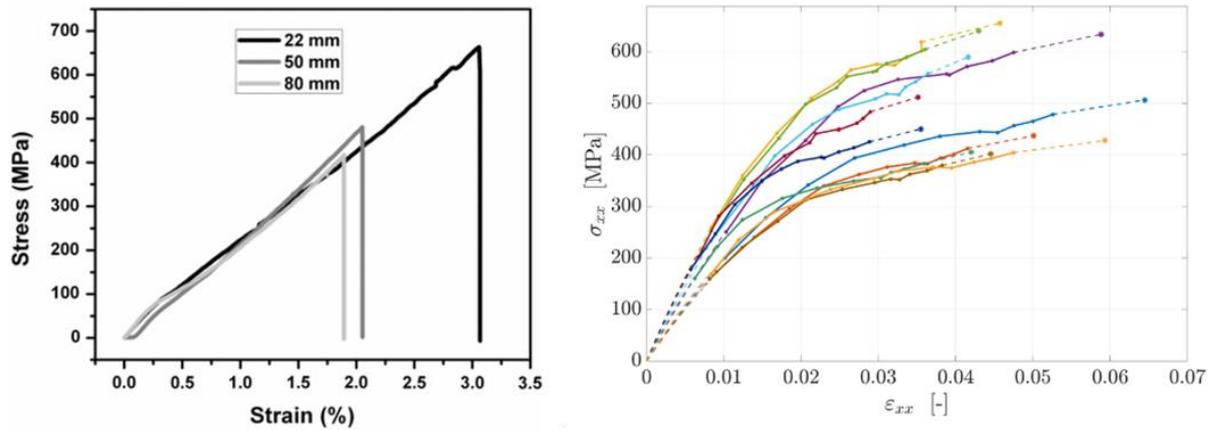


Figure 1.36. Courbes contrainte (*stress*, σ) – déformation (*strain*, ϵ) obtenues pour des fibres de ramie de différentes longueur (à gauche) [187] et des fibres de coton issues d'un papier filtre (à droite) [188].

Toutefois, cette méthode présente certains désavantages. D'une part, la section des fibres doit être mesurée précisément, or, contrairement aux fibres synthétiques, elle n'est pas constante sur toute la fibre [187]. Les fibres végétales étant flexibles et courbées, leur déformation inclue de plus une part de dépliage [188]. D'autre part, ces essais ont été réalisées sur des fibres longues de quelques millimètres. À l'inverse, la plupart des papiers commerciaux présentent une large gamme de types et longueurs de fibres, souvent inférieures au millimètre [1], dont il serait donc fastidieux de mesurer précisément leur comportement. Enfin, ces essais ne reproduisent pas la contrainte appliquée *in situ* à une fibre : dans un papier en traction, la fibre est généralement soumise à de la traction et de la flexion en raison de l'enchevêtrement [179], [192]. Il s'agirait alors de relier le comportement mécanique des fibres mesurées individuellement à celui du papier.

Une autre méthode pour obtenir des informations sur le comportement des fibres consiste alors à réaliser une traction des fibres *in situ*. L'essai de traction à mors jointif (*zero-span tensile test*) sollicite le papier en traction sans espace entre les mors. Ainsi, l'essai ne solliciterait que les fibres qui traversent la section testée [157], [182], [193], [194]. À cet égard, Page a proposé une équation semi-empirique pour corréliser les propriétés mécaniques du papier en traction à mors disjoints et en traction à mors jointifs à sa microstructure [169] :

$$\frac{1}{L_T} = \frac{9}{8L_Z} + \frac{12A\rho g}{bPL(RBA)} \quad (1.11)$$

avec L_T et L_Z respectivement la longueur à rupture en traction à mors disjoints et en traction à mors jointifs, à savoir la longueur de papier nécessaire pour que le poids exerce une force équivalente à la contrainte à rupture, A l'aire de la section des fibres, ρ la masse volumique, g l'accélération gravitationnelle, b la force de liaison surfacique, P le périmètre de la section des fibres, L la longueur moyenne des fibres et RBA la surface de fibre en contact.

Cette formule a pu être validée dans plusieurs cas en variant la longueur des fibres ou la force de liaison, et permet d'estimer ainsi les paramètres de longueur de fibres, fraction surfacique de liaison et force de cisaillement de la liaison de manière couplée [30], [169], [173]. Toutefois, les conditions réelles de l'essai de traction à mors jointifs montrent du glissement et une potentielle contribution des liaisons interfibrilles [193]. L'espace inter-mors n'est jamais parfaitement nul (un espace inter-mors positif est d'ailleurs nécessaire à estimer le module élastique des fibres [195]), ce qui implique une contribution des liaisons interfibrilles dans le résultat de contrainte en mors jointifs. Une étude plus spécifique du comportement de la liaison est nécessaire pour évaluer le comportement des fibres et des liaisons de manière indépendante.

1.5.2.3 Comportement des liaisons interfibrilles

Les liaisons interfibrilles sont responsables de la tenue mécanique du réseau. Elles agissent comme des liaisons déformables, caractérisées par une adhérence et une friction [196], [197]. Lors de l'essai de traction du papier, elles sont soumises à de la traction et du cisaillement [179]. Dans le papier, cette force de liaison est définie par l'aire totale de contact (RBA) (voir 1.5.1.3) et la force surfacique de liaison b .

Cette force de la liaison interfibrilles a pu être évaluée expérimentalement lors de différents essais : extraction d'une fibre unique d'une feuille de papier, ou mise en contact de deux fibres et suivi de leur cisaillement ou désadhésion [161], [198]. Les forces de liaison mesurées sont de l'ordre de 300 – 1000 μN . Toutefois, à l'instar des essais sur fibre unique, ces tests ne reproduisent pas forcément les contraintes de cisaillement existantes dans le papier soumis en traction.

Cette force peut également être estimée théoriquement à partir de l'étude des forces des liaisons attractives en présence : liaisons hydrogène, liaisons faibles de type Van der Waals, forces de Coulomb, forces capillaires dues à la présence d'eau absorbée, enchevêtrement des fibrilles, donnant une énergie surfacique de l'ordre de 0,1 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ [174]. Sa résistance au cisaillement a également été estimée sur un modèle numérique de papier et comparaison avec des essais mécaniques macroscopiques [164].

Des méthodes *in situ* peuvent également être employées pour évaluer les liaisons interfibrilles. L'essai de traction à mors jointifs sur papier mouillé (norme TAPPI T 273 wd-01) permet par exemple de favoriser le glissement des fibres et des fibrilles [182]. Une autre approche consiste à fabriquer du papier en faisant varier le nombre de liaisons par fibre ou la force des liaisons interfibrilles et d'en mesurer l'impact macroscopique : modification du raffinage, de la densité, de la taille des fibres ou l'ajout d'agents déliant [161], [173]. Ces méthodes permettent de valider le rôle des liaisons interfibrilles dans la résistance du papier.

Toutefois, toutes ces méthodes micromécaniques et numériques nécessitent une bonne connaissance de la microstructure du papier : estimation du nombre et de la surface de liaisons notamment. Si le lien entre résistance des fibres et résistance des liaisons interfibres a été étudié sur du papier neuf, son évolution sur du papier vieilli est encore nécessaire.

Dans l'ensemble, la compréhension du comportement mécanique du papier nécessite de prendre en compte un grand nombre de paramètres : morphologie des fibres et du réseau, lien entre la micromécanique des fibres et des liaisons et le comportement macroscopique du papier.

1.5.3 Evolution des propriétés mécaniques

1.5.3.1 *Caractérisation de la fragilisation*

Le vieillissement du papier entraîne une modification de son comportement mécanique. Les papiers dégradés chimiquement sont en effet décrits comme cassants ou friables [184].

La fragilisation du papier a principalement été évaluée par des essais macroscopiques. Les essais mécaniques en traction à mors disjoints et à mors jointifs, de résistance au pliage, ou à l'humidité décrits ci-dessus ont permis d'estimer les conséquences de dégradations chimiques, à savoir :

- la diminution significative de la résistance au pliage à la fois dans le papier vieilli artificiellement et naturellement [114], [123] ;
- la diminution de la plasticité, avec une diminution de la résistance à la rupture [110], [117], [119], [120], [146], [199] (**Figure 1.37**) ;
- la conservation de l'élasticité du papier, le module d'Young restant en effet constant au cours de la dégradation [165], [166] ;
- la diminution de la contrainte à rupture à mors jointifs [30], [40]. Sur la base de l'équation de Page, Zou conclut que la fragilisation du papier acide de coton est dû à une diminution de la résistance des fibres [30].

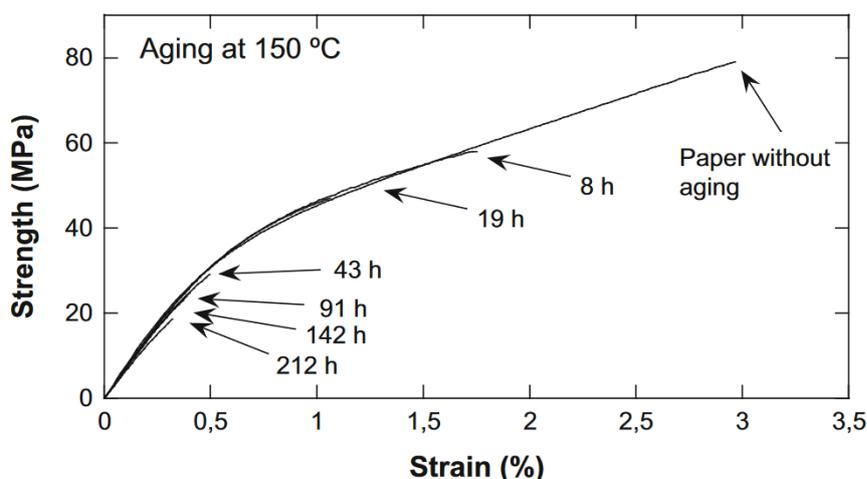


Figure 1.37. Courbes contrainte (*strenght*) – déformation (*strain*) d'un papier Kraft exposé à 150 °C en fonction du temps d'exposition en heures [110].

1.5.3.2 Evolution de la tenue mécanique avec les coupures de chaînes

Le lien entre l'évolution des propriétés mécaniques et la dégradation chimique du papier a été examiné sous le biais des ruptures de chaînes de cellulose. Pour des faibles niveaux de dégradation d'un papier acide, Bégin et Kaminska ont trouvé une relation linéaire entre le nombre de scissions et la diminution de contrainte à la rupture en traction à mors jointifs [115].

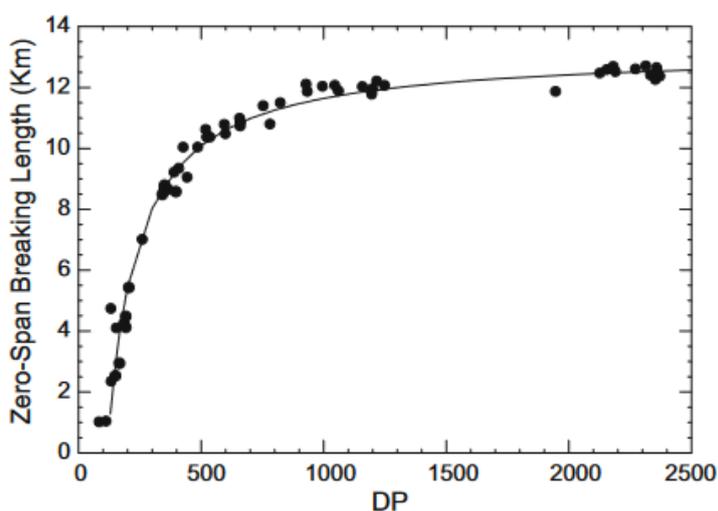


Figure 1.38. Evolution de la longueur de rupture en traction à mors jointifs (*zero-span breaking length, km*) en fonction du degré de polymérisation (DP_n) pour du papier de fibres de coton [9].

Pour les niveaux de dégradations plus importants, toutefois, des études montrent l'existence d'un degré de polymérisation critique, en-dessous duquel les propriétés mécaniques évoluent d'autant plus vite (Figure 1.38). Cette limite se situe autour d'un DP_n de 400 à 800 suivant le type d'essai et de papier [9], [30], [121]. Toutefois, les auteurs n'avancent pas d'hypothèse quant

aux modifications structurales intervenant au niveau du DP critique qui expliqueraient ce changement de comportement mécanique [200].

1.5.3.3 *Autres facteurs favorisant la fragilisation*

Le comportement mécanique du papier dépend de sa teneur en eau (voir 1.5.2.1) [181]. Or, si la teneur en eau varie avec l'humidité relative, la dégradation chimique du papier entraîne également une diminution de la teneur en eau, notamment due à la dégradation des zones de cellulose amorphe et la modification de la polarité par oxydation (voir 1.4.2.3). L'eau absorbée dans le papier permettant le gonflement et la lubrification des fibres [182], [183], on pourrait envisager une modification des contraintes internes, des surfaces de contact, de la force de liaisons interfibres [174] entraînant alors du glissement entre les fibres et donc leur réarrangement. Cet aspect n'a à notre connaissance pas été étudié spécifiquement.

La tenue mécanique du papier dépend également du taux d'hémicelluloses et de lignine. A l'instar de la cellulose, les hémicelluloses, qui lient les fibrilles de cellulose entre elles, ont la capacité d'adsorber de l'eau, ce qui rendrait la fibre plus flexible. A l'inverse, la structure ramifiée de la lignine confère la rigidité au réseau [123], [201], [202]. Les hémicelluloses et la lignine se dégradant plus facilement que la cellulose (voir 1.2.3 et 1.2.4) [48], [58], le comportement du papier pourrait être modifié au cours de la dégradation chimique en raison de l'évolution du taux d'hémicelluloses et de lignine [182]. Il en va de même avec certains additifs qui favorisent la teneur mécanique du papier [4], et que nous allons évoquer par la suite.

La dégradation chimique de la cellulose entraîne une fragilisation du papier, qui serait essentiellement due à la fragilisation des fibres. Le lien structurel entre le vieillissement du papier et la fragilisation n'a toutefois pas été établi.

1.6 Rôle de la formulation sur la dégradation

Si les précédents chapitres ont mis l'accent sur la dégradation de la cellulose en tant que principal constituant des fibres végétales, la composition du papier est plus complexe. En effet, de nombreux additifs peuvent être ajoutés pour adapter le papier selon son usage. Cela peut modifier son comportement chimique et mécanique, et impacter sa dégradation.

1.6.1 Additifs du papier

L'ajout d'additifs dans le papier dépend fortement de l'objectif d'usage. Des agents de collage sont ajoutés pour réduire la mouillabilité du papier, des charges et colorants pour sa couleur et

sa texture, des agents de renfort mécanique ou de la réserve alcaline pour sa durabilité. Le **Tableau 1.5** décrit la composition de plusieurs papiers courants, le rôle et la nature précise des différents additifs sont décrits ci-dessous. Les additifs sont ajoutés dans la pâte (ou dans la *masse*) avant la mise en forme, ou bien en surface des feuilles de papier.

Tableau 1.5. Composition de différents papiers d'usage courant [1], [172].

Type de papier	Pâte	Additifs dans la masse	Additifs en surface
Impression-écriture	Kraft, blanchie	Charges minérales	Collage, couchage
Journal	Mécanique, recyclée	Charges minérales	Collage
Absorbant - buvard	Sulfite, blanchie	Non	Non

1.6.1.1 Tenue mécanique

Comme traité ci-dessus (voir 1.5.1.3), les procédés de mise en forme des fibres peuvent avoir un impact sur la tenue mécanique et la texture du papier : la longueur des fibres, le raffinage, la quantité d'éléments fins augmentent la résistance mécanique [100], [158], la pression et la température des rouleaux diminuent la rugosité, la porosité et la teneur en eau [1], [93]. Un séchage sur une toile particulière permet aussi des propriétés microstructurelles ayant un impact sur l'usage, tel que le filigrane (usage visuel) ou la mise en forme particulière de certains papiers comme la papier crêpé (usage mécanique) [163].

Toutefois, des additifs peuvent être ajoutés dans la pâte pour améliorer les propriétés mécaniques du papier. L'amidon est souvent utilisé comme agent de renforcement mécanique du papier humide ou sec, soit sous forme d'amidon natif, soit modifié par un agent de cationisation [4], [63]. Ajouté sous forme de grains dans la pâte à l'état humide, l'amidon se solubilise, ce qui permet son déploiement sur toute la surface de la feuille dans le cas d'un couchage, et jusqu'entre les fibres dans le cas d'un traitement dans la masse. Sa structure chimique proche de la cellulose permet de créer des liaisons hydrogène interfibres (**Figure 1.39**). L'amidon peut également être ajouté en surface de la feuille à l'état humide, permettant alors de combler les pores surfaciques, modifiant ainsi la rugosité du papier [203].

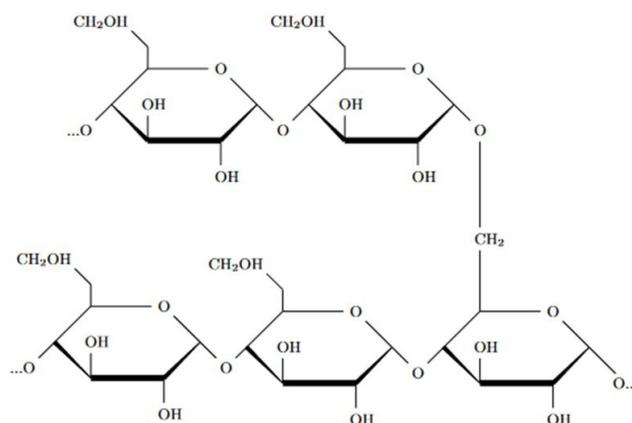


Figure 1.39. Structure chimique de l'amylopectine, composé principal de l'amidon [204].

Des charges alcalines se retrouvent aussi dans la composition du papier, comme le talc, le kaolin, l'oxyde de titane, le carbonate de calcium ou le gypse, parfois mélangées à l'amidon [4], [205]. Leur taille est micrométrique à nanométrique (**Figure 1.40**). Ces additifs peuvent être introduits dans des taux variables, jusqu'à environ 30 % de la masse du papier, limite au-delà de laquelle la tenue mécanique du réseau de fibres n'est plus assurée [4]. Outre la réduction des coûts de production [1], [204], elles peuvent apporter blancheur, opacité, texture, hydrophobie. En revanche, cela a pour conséquence une diminution de la densité de fibres, donc de la surface des liaisons interfibrilles et ainsi de la résistance mécanique. Certaines charges alcalines confèrent néanmoins au papier une meilleure résistance à l'acidification, et donc à la dégradation. Ce point sera traité plus en détail ci-dessous (voir 1.6.2) [206].

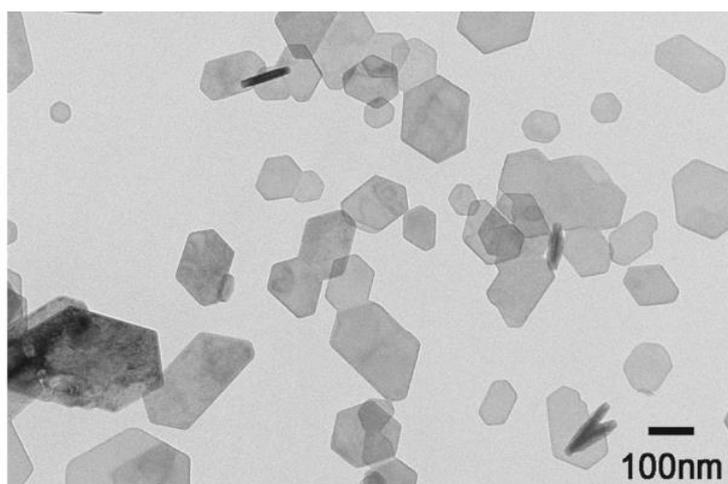


Figure 1.40. Nanoparticules de Ca(OH)₂ dans l'éthanol (microscope électronique à transmission) [207].

1.6.1.2 *Blancheur et opacité*

La blancheur est une composante importante des papiers d'impression. Le bois, et notamment la lignine, étant coloré, la pâte après délignification reste écrue, des traitements de blanchiment sont donc nécessaires (voir 1.3.2.2). Toutefois, pour éviter des traitements trop sévères qui dégraderaient la cellulose et pour parfaire le blanchiment, des additifs peuvent être ajoutés. Les charges citées précédemment, comme l'oxyde de titane, sont utilisées à cette fin [205]. Les azurants optiques sont des colorants absorbants dans l'ultra-violet et réémettant dans le visible (longueurs d'ondes du bleu), qui rendent une apparence très blanche en compensant la couleur jaune naturelle du papier. Pour ce faire, on utilise des composés organiques conjugués, qui sont donc très réactifs à l'oxydation [4]. De ce fait, ils peuvent jouer un rôle anti-oxydant, ou à l'inverse favoriser l'initiation de l'oxydation de la cellulose et favoriser sa dégradation (voir 1.2.2.2).

L'opacité et la douceur du papier sont, quant à elles, obtenues par couchage, c'est-à-dire par ajout de charges en surface de manière à réduire la rugosité due à l'agencement des fibres. Il peut s'agir de charges minérales comme le talc, le gypse ou les kaolins, ou bien de grains d'amidon, comme évoqué ci-dessus [205].

Pour le papier coloré, d'autres colorants sont souvent utilisés, qui possèdent les mêmes propriétés que les azurants optiques, et donc les mêmes désavantages. La couleur du papier peut évoluer rapidement dans le temps, et les produits de dégradation des colorants peuvent alors influencer le vieillissement de la cellulose [208]. Les colorants et pigments peuvent aussi être apportés en surface via l'encrage du papier [209], [210].

1.6.1.3 *Hydrophobie et mouillabilité*

Les papiers d'impression se doivent d'être hydrofuges en milieu aqueux, notamment pour éviter la diffusion d'encre liquide. Le traitement de collage, surfacique ou volumique, a pour but de modifier la tension superficielle du papier, et donc l'absorption d'eau par capillarité. Ainsi, l'angle de contact entre l'eau et la cellulose est de 30°, tandis qu'il est de 53° avec la colophane (encollage résinique historique du papier), qui réduit donc nettement sa mouillabilité [63].

Si le collage était historiquement réalisé à la gélatine, de la colophane additionnée d'alun [154] ou des polymères de type ASA (*Alkenyl Succinic Anhydrides*) et AKD (*Alkyl Ketene Dimers*) [4] sont aujourd'hui utilisés. Ces deux derniers sont ajoutés directement dans la pâte et réagissent par estérification avec la cellulose, permettant de les lier au papier via des liaisons covalentes fortes (**Figure 1.41**). Leur structure, avec une chaîne carbonée hydrophobe d'une longueur généralement de 16 ou 18 atomes de carbone, permet de diminuer l'hydrophilie du papier. Ces composés présentent plusieurs avantages. D'une part, contrairement aux encollages

anciens, ils sont neutres et résistants aux dégradations microbiologiques. D'autre part, la structure ramifiée de ces composés permet une augmentation de la résistance mécanique [10], [211].

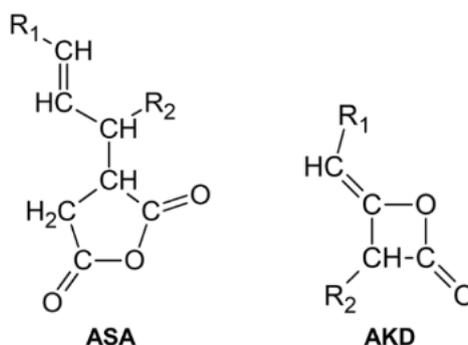


Figure 1.41. Formule des ASA (*Alkenyl Succinic Anhydrides*) et AKD (*Alkyl Ketene Dimers*), les chaînes R1 et R2 sont de taille variable [10].

Ces additifs sont également résistants à des températures autour de 200 °C, ce qui permet leur passage dans des imprimantes sans dégradation. Le cas de l'impression du papier et sa résistance à l'encre sera traité au *Chapitre 6*.

Ainsi, pour conclure quant à la composition des différents papiers usuels présentés **Tableau 1.5**, on peut noter que l'encollage présent dans les papiers d'impression favorise l'adhésion de l'encre en surface et évite sa pénétration et sa diffusion dans les fibres, tandis que la papier absorbant ou papier filtre n'est pas encollé pour favoriser la pénétration de l'eau.

1.6.2 Traitements de conservation

1.6.2.1 *Principe des traitements de désacidification et de renforcement*

Des additifs peuvent être ajoutés dans le papier au cours de sa vie. C'est le cas des traitements de conservation, préventifs ou curatifs, dont le but est d'augmenter la durabilité des documents et livres historiques. Il s'agit à la fois de ralentir la dégradation et de corriger les effets de temps [212]. Le principal facteur de fin de vie d'un papier est sa fragilisation, des traitements de renforcement mécaniques sont alors envisagés [184]. La principale menace de dégradation de ces papiers est leur acidité. Cette cause peut être éliminée par traitement de désacidification [206], [213].

Il existe différents traitements de désacidification, tant par les procédés que les produits utilisés. Ils se composent généralement d'un lavage à l'eau pour éliminer les acides solubles formés dans le papier au cours du temps, et d'un ajout de composés basiques, souvent une charge minérale (calcique ou magnésienne), dont l'excès après réaction avec les acides du papier est nommé

réserve alcaline. Le lavage à l'eau présente également l'avantage de pouvoir éliminer certains chromophores responsables du jaunissement du papier [114]. Toutefois, l'impact de ces traitements sur l'oxydation du papier, s'il semble inoffensif, n'est pas clairement établi [31], [141]. L'eau présente également un risque, notamment sur la tenue mécanique des papiers déjà fragilisés, en favorisant le relâchement des contraintes internes [214]. Ainsi, des traitements non-aqueux ont également été développés, permettant de réduire ces risques et favorisant le déploiement de la réserve alcaline dans la masse grâce à l'utilisation de solvants mouillant mieux le papier [215].

L'ajout de composés alcalins sert à neutraliser les acides restants non éliminés par le lavage. L'excès de charge alcaline constitue alors la réserve alcaline, qui permet de neutraliser les acides qui pourraient être formés *a posteriori* [213]. Elle permet ainsi de réduire l'hydrolyse de la cellulose catalysée par les acides, et ralentit donc sa dégradation [216]. Les composés couramment utilisés sont le carbonate de calcium et le bicarbonate de magnésium, ajoutés sous forme de particules [206], [213].

Les traitements de renforcement mécanique, quant à eux, consistent généralement à ajouter des polymères ou résines dans le réseau de fibre, qui peuvent adhérer au papier physiquement, ou se lier chimiquement à la cellulose [217], mais sont moins répandus. Des traitements couplés combinant réserve alcaline et renforcement mécanique avec des produits d'encollage [218], ou des polymères aminoalkylalcoxysilanes [186], [219], présentent le double avantage de renforcer et désacidifier en une unique opération.

1.6.2.2 Réactivité de la réserve alcaline

La réserve alcaline se présente sous forme de particules solides micro- ou nanométriques, et est généralement composée de carbonate de calcium CaCO_3 ou de carbonate de magnésium MgCO_3 . Leur réactivité consiste à neutraliser les acides formés pendant la dégradation de la cellulose. Des mécanismes ont pu être proposés (**Figure 1.42**). Le mécanisme exact est toutefois toujours discuté ; en particulier, le carbonate de calcium sous forme CaCO_3 ne serait pas suffisamment soluble pour être réactif en conditions ambiantes [213].

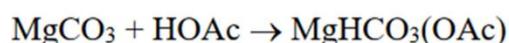


Figure 1.42. Exemples de réaction de neutralisation entre le carbonate de magnésium MgCO_3 et l'acide acétique HOAc [206].

L'efficacité de la réserve alcaline déposée dans le papier par des traitements de désacidification a été étudiée dans le cas de documents historiques et de papiers modèles acides [185]. Le carbonate de calcium serait plus efficace que celui de magnésium, et il y aurait un lien entre la quantité de carbonate de calcium ajouté et la diminution du vitesse d'hydrolyse de la cellulose [96]. La réserve alcaline pourrait également avoir un effet retardant de l'oxydation, en complexant les cations métalliques éventuellement présents dans le papier [220]. Ces traitements seraient encore plus efficaces sur des papiers moins dégradés [213].

Cependant, si le pH de certains papiers semble rester stable après désacidification, d'autres présentent une accumulation continue d'acides lors du vieillissement post traitement. Par exemple, Horst a montré une diminution du pH de 10 à 7 pendant 50 ans de vieillissement naturel d'un papier désacidifié, alors que la quantité de réserve alcaline ajoutée n'était pas épuisée [114]. La réaction entre acides et réserve alcaline ne serait donc pas totale. De plus, plusieurs études soulèvent la question de la solubilisation et diffusion de la réserve alcaline, qui serait plus réactive à humidité relative élevée [213], [221]. En effet, elle est ajoutée sous forme de particules solides distribuées de manière hétérogène en surface du papier (**Figure 1.43**). Cela pourrait expliquer une cinétique de neutralisation relativement lente.

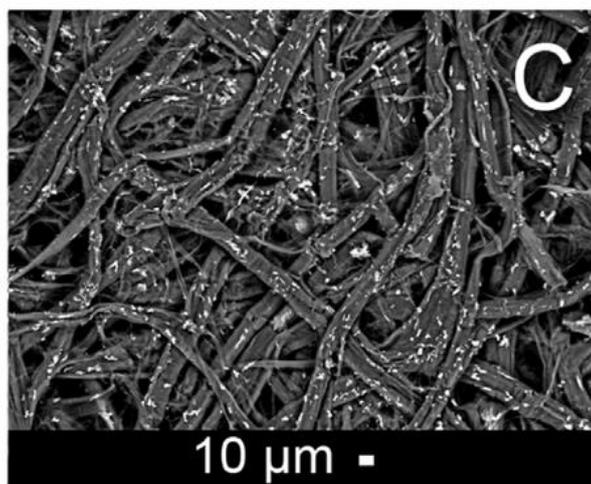


Figure 1.43. Répartition de la réserve alcaline en surface du papier (nanoparticules d'hydroxyde de calcium) [218].

La réserve alcaline neutralise les acides formés lors de la dégradation de la cellulose. Toutefois, cette réaction est hétérogène et limitée par la solubilisation et la distribution des particules.

1.6.3 Le papier permanent

1.6.3.1 *Norme de permanence*

Le papier permanent a été développé en réponse à la dégradation rapide des papiers d'impression produits aux cours des XIXe et XXe siècles [1], [222]. L'objectif est d'utiliser une composition de papier qui favorise sa durabilité, notamment en évitant les facteurs d'acidité et de fragilité mécanique, en introduisant une réserve alcaline dès la fabrication du papier, sans attendre un besoin de désacidification [213]. Mise en place en 1994, la norme internationale ISO 9706 définit des critères pour répondre à un tel besoin [223]:

1. Le pH du papier doit être compris entre 7,5 et 10.
2. Une réserve alcaline doit être introduite, dans une proportion de $0,4 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de papier, soit environ 2 % en masse dans le cas du carbonate de calcium.
3. La teneur en substances oxydables, essentiellement la lignine et les azurants optiques, est limitée par un indice Kappa ¹ inférieur à 5.
4. La résistance du papier au déchirement est supérieure à 350 mN.

L'état de l'art proposé ci-dessus au sujet du vieillissement du papier nous permet d'interpréter ces critères :

1. La vitesse d'hydrolyse du papier est fonction de son acidité (voir 1.4.2.3) [9]. Ainsi, un papier basique devrait permettre de ralentir l'hydrolyse, et donc la dégradation. D'autre part, il a été montré que les pH trop élevés promeuvent d'autres réactions de dégradation : l'oxydation de la cellulose est facilitée au-dessus de pH 10 (voir 1.2.2.2) [11], et les recombinaisons radicalaires se produisent à $\text{pH} > 12$ (voir 1.2.2.3) [45]. Ainsi, un pH compris entre 7 et 10 paraît optimal pour éviter au maximum ces réactions.
2. La réserve alcaline est utilisée dans le cas des traitements de désacidification des papiers anciens afin de garantir un pH basique (voir 1.6.2.1)[213], et s'avère efficace dans la plupart des cas pour ralentir la dégradation [216]. Il semble alors cohérent que la réserve alcaline puisse être utilisée de même pour du papier neuf.
3. La lignine, les azurants optiques ou autres colorants aromatiques s'oxydent facilement (voir 1.2.4 et 1.6.1.2) [208]. Or, l'oxydation de ces composés peut provoquer par des réaction radicalaires en chaîne l'oxydation de la cellulose, qui favorise sa dégradation par bêta-élimination (voir 1.2.2.2) [21], [23]. Limiter la quantité de matières oxydables permet donc de limiter le vieillissement oxydatif.

¹ L'indice Kappa mesure la quantité de matière oxydable dans le papier. La méthode de détermination de cet indice, par dosage indirect, s'appuie sur la norme TAPPI T 236 om-99, qui indique qu'un indice Kappa de 5 équivaut environ à 0,65 % de lignine.

4. La résistance mécanique permet également de retarder le processus de fragilisation. En effet, la principale menace à la longévité du papier est sa fragilisation qui est dépendante de la dégradation de la cellulose (voir 1.5.3.2) [224]. Une résistance mécanique initiale importante traduit, toutes choses égales par ailleurs, un DP initial de la cellulose élevé, donc peu de pré-dégradation liée aux procédés de fabrication et l'atteinte plus lente du DP critique.

Les papiers et cartons respectant cette norme ISO 9706 sont dit permanents, et sont reconnaissables par le logo ci-dessous (**Figure 1.44**). De nombreux papiers d'impression commerciaux actuels répondent à la norme de permanence.

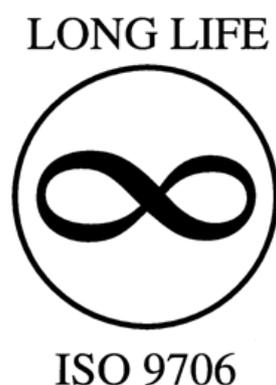


Figure 1.44. Logo indiquant la conformité aux critères de permanence de la norme ISO 9706.

Toutefois, la norme ISO 9706 n'est pas la seule norme de permanence pour le papier. D'autres normes proposent des valeurs de critères de pH et de lignine différentes. Ainsi, la norme ANSI/NISO Z39.48-1992 stipule que le pH doit être supérieur à 7,0 et non 7,5. De même, il y est indiqué que l'indice Kappa de doit pas dépasser 7, et non 5 [225]. Si ces différences semblent anodines, elles soulignent la question de la mesure de l'impact réel du pH et de la lignine sur la durabilité du papier permanent. Le critère mécanique diffère également entre ces deux normes.

1.6.3.2 Usage du papier permanent

Le papier permanent a été pensé pour l'archivage et la conservation. Il sert à la fois en tant que support d'information comme papier d'impression pour des documents à conserver à long terme et à la fois comme matériau à destination du stockage. Dans ce deuxième cas, il s'agit généralement de pochettes ou boîtes d'archives réalisées en papier permanent, dans lesquelles sont stockés des matériaux historiques. C'est notamment le cas pour le stockage de matériaux sensibles aux acides volatiles (comme par exemple les livres anciens), pour lesquels il est nécessaire d'utiliser des matériaux ne produisant pas d'acides au cours du stockage, contrairement au bois ou aux supports en papier acide [1]. Dans ces deux cas, le stockage du

papier permanent est généralement contrôlé dans une enceinte climatisée à une température stable autour de 20 °C, une humidité relative fixée à 50 %, et ventilée (NF EN 15757, ISO 11 799 [226], [227]).

Dans les faits, l'usage du papier permanent prend du temps à se généraliser. Parmi les raisons de ce lent essor, on peut citer le manque d'information des consommateurs, le manque de législations quant à l'utilisation de papier permanent pour les documents officiels, et un système qui favorise les critères d'achat des imprimeurs (esthétique, résistance mécanique et à l'impression, coût du papier) plutôt que ceux des archivistes et bibliothécaires, à savoir la durabilité [222], [228], [229].

1.6.3.3 *Verrous scientifiques quant au vieillissement du papier permanent*

Il existe, à notre connaissance, peu de publications sur la durabilité des papiers permanents commerciaux [211], [230]. En revanche, des papiers pouvant répondre à certains des critères de permanence ont été étudiés, et permettent de soulever les principales problématiques concernant la durabilité du papier permanent.

C'est le cas par exemple des papiers basiques possédant une réserve alcaline. Il a notamment été montré qu'un pH supérieur à 7,5 et une réserve alcaline supérieure à 2 % permet bien de réduire l'hydrolyse par rapport à un papier sans réserve alcaline [230]. Toutefois, certaines zones d'ombre persistent quant aux réactions chimiques qui ont lieu, et à la relation entre quantité de réserve alcaline et réduction de l'hydrolyse [213].

De même, le rôle de la lignine est discuté. Si un taux de lignine faible évite un jaunissement trop important du papier, son effet sur la vitesse de dégradation de la cellulose n'a pas été démontré. Comme évoqué ci-dessus, limiter les matières oxydables pourrait éviter les réactions radicalaires d'oxydation de la cellulose. A l'inverse, la lignine pourrait aussi jouer un rôle antioxydant et ainsi favoriser la durabilité du papier [59], [116], [123], [185], [225].

Enfin, bien que la réserve alcaline réduise l'hydrolyse et que la lignine puisse influencer l'oxydation, comprendre l'impact de ces composants sur la dégradation de la cellulose nécessite de quantifier l'impact de ces deux réactions. Si l'oxydation est peu mentionnée lors du vieillissement de papiers acides ou désacidifiés [31], elle semblerait toutefois avoir lieu dans le cas de papiers alcalins [109], et potentiellement d'autant plus que l'hydrolyse est réduite. L'importance relative de l'oxydation n'a pas été mesurée dans le cas du vieillissement du papier permanent.

La norme ISO 9706 repose finalement sur des définitions approximatives de la notion de permanence et de papier permanent, qui y sont décrits respectivement comme la « *Capacité de rester chimiquement et physiquement stable durant de longues périodes* » et comme un « *Papier*

qui, au cours d'un stockage de longue durée dans des bibliothèques, des dépôts d'archives et d'autres environnements protégés ne subira que peu ou pas de changement dans celles de ses caractéristiques qui ont une incidence sur son utilisation. »[223]. Il nous semble alors nécessaire de préciser la gamme de changements admis pour le papier permanent, ainsi que la durée effective de telles longues périodes.

1.7 Conclusions

Cette étude bibliographique a permis de dresser un tableau des connaissances sur le comportement du papier d'un point de vue à la fois chimique et mécanique, et qui a été appliqué au cas du papier permanent. Elle a également mis en lumière certains aspects incompris, non consensuels ou peu étudiés, et qui seront pour certains le sujet de cette présente étude.

Premièrement, si la composition chimique initiale du papier permanent semble établie, la réactivité de ses composants n'a pas été étudiée dans les détails. En particulier, des zones d'ombre persistent quant à la réactivité de la réserve alcaline face à l'hydrolyse, le rôle de la pré-oxydation et de l'oxydation en cours de vieillissement, ainsi que le rôle de la lignine résiduelle. Nous nous attarderons donc tout d'abord sur l'étude de la dégradation du papier en fonction des conditions d'exposition et sur l'identification des mécanismes chimiques associés impliquant le rôle de l'humidité et de l'oxygène de l'air, afin d'établir un modèle de dégradation le plus inclusif possible.

Dans un deuxième temps, cette étude portera sur l'établissement d'un critère de fin de vie du papier basé sur des propriétés mécaniques. En effet, la fragilisation semble être la principale menace à sa longévité, réduisant en effet la durée de vie utile du papier. Pour ce faire, on tentera de caractériser le lien entre la dégradation chimique et l'évolution de la structure et du comportement du papier, de manière à identifier un critère physique pertinent.

Le modèle réactionnel de la dégradation, assorti d'une valeur de critère de fin de vie, permettra de réfléchir à un modèle cinétique de la dégradation, comprenant à la fois l'influence des composants du papier et des conditions d'exposition, l'influence de l'humidité relative et de la pression partielle d'oxygène permettant notamment de mesurer l'impact de l'hydrolyse et de l'oxydation dans le cas du papier permanent pour l'archivage. Cela permettra de donner une estimation de la durée de vie du papier, en évitant les larges incertitudes inhérentes à l'utilisation de constantes cinétiques apparentes et de modèles simplifiés.

Enfin, la préservation des documents n'implique pas seulement le support, le papier permanent, mais également l'information, à savoir, dans notre cas, l'encre d'impression. Le cas du vieillissement de l'encre et de l'éventuel couplage avec le papier sera ainsi traité dans un chapitre consacré.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Choix des matériaux

2.1.1 Etude du papier

Le choix des papiers de l'étude se fonde tout d'abord sur un inventaire des papiers analysés dans la littérature. Si certains de ces papiers ont été cités au chapitre précédent, en voici une revue plus concise.

D'une part, un certain nombre d'études utilisent des papiers qu'on qualifie ici de modèles. Il s'agit soit de papiers spécialement conçus dans le cadre de la recherche, soit de papiers dont la composition est parfaitement connue. Cela permet de sélectionner des paramètres (taille des fibres, raffinage, pH, quantité de réserve alcaline) afin d'identifier précisément leur rôle dans le comportement physico-chimique ou la relation structure propriété du papier [123], [168], [173]. La composition de ces papiers est généralement simple, avec un minimum d'additifs.

Les papiers commerciaux sont également étudiés, généralement à des fins de caractérisation des propriétés d'usage [103], [116], [125]. Leur composition exacte est souvent protégée par le fabricant, et les études ne s'attardent pas à leur caractérisation.

Enfin, un certain nombre de recherches s'attache à l'étude des papiers historiques. Si leur composition peut parfois être caractérisée, leur historique (conditions de conservation, événement particulier comme une restauration) n'est généralement pas connu. Pour cette raison, les traitements effectués sur papiers historiques sont souvent reproduits sur des papiers modèles vieilliss artificiellement, pour valider les résultats en contrôlant les paramètres [31], [96], [214].

Notre problématique s'attache à la caractérisation de la durée de vie du papier permanent, propriété d'usage à définir sur des papiers utilisables, donc commerciaux. Afin de contrôler au mieux les paramètres, on s'emploiera également à valider nos résultats avec un papier modèle.

2.1.2 Sélection des papiers de l'étude

Cette étude s'intéressant à la durabilité des papiers pour l'archivage à l'Andra, le choix s'est porté sur un papier actuellement utilisé à l'Andra, à savoir le papier Canson[®] Barrière. A titre de comparaison, deux autres papiers ont été sélectionnés.

Le papier Whatman[®] n°40 a été choisi comme papier modèle largement étudié dans la littérature. Il s'agit d'un papier filtre à base de coton, de qualité *ashless*, signifiant qu'il a été lavé à l'acide afin de retirer tous les minéraux naturellement présents dans les fibres. Ainsi, il est uniquement composé de cellulose. De plus, son acidité le rend particulièrement sensible à l'hydrolyse, sa dégradation rapide permettant ainsi de valider plus aisément la méthodologie mise en place.

Un autre papier permanent a été sélectionné, qui contient un taux de réserve alcaline nettement supérieur au papier Canson[®]. Il s'agit du papier Klug[®] Conservation, commercialisé spécifiquement à des fins d'archivage et d'emballage d'objets de conservation.

Les papiers Canson[®], Whatman[®] et Klug[®] sont respectivement notés C, W et K par la suite.

2.1.3 Critère de permanence

Une première analyse de ces trois papiers est menée afin de vérifier les critères de permanence suivant la norme ISO 9706 [223], à savoir une caractérisation du pH, de la quantité de réserve alcaline, de la teneur en matière oxydable via l'indice Kappa, et de la résistance mécanique (**Tableau 2.1**). La norme préconise un essai mécanique de déchirure, qui n'a pas été testé ici, mais les résultats de résistance en traction uniaxiale permettent une comparaison entre les papiers. Au vu des résultats, les papiers C et K répondent bien à la norme de permanence.

Tableau 2.1. Principales caractéristiques des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K), incertitude sur la technique de mesure utilisée, et critère selon la norme de permanence ISO 9706.

Papier	C	W	K	Incertitude	Norme
pH	9,3	7,0	9,8	0,2	$\geq 7,5$
Réserve alcaline (% eq. CaCO ₃)	3	0	17	0,5	≥ 2
Indice Kappa	2	/	5	0,6	≤ 5
Résistance longitudinale (N)	70	28	63	3	*
Résistance transverse (N)	36	14	29	3	*

* Le critère de résistance de la norme correspond à un essai de déchirure et non de traction.

2.1.4 Caractérisation préliminaire

Outre le pH, la réserve alcaline et l'indice Kappa, la composition de ces papiers a été examinée afin d'obtenir des informations sur leurs caractéristiques physico-chimiques.

2.1.4.1 Procédé de fabrication : analyse des fibres

Le type de procédé de fabrication du papier, à savoir mise en pâte mécanique, cuisson kraft ou bisulfite, peut être identifié par réaction entre le papier et un indicateur coloré comme le réactif Graff C, couplé à une observation microscopique [231].

Les fibres des papiers C et K colorées au Graff C apparaissent bleu (**Figure 2.1**), ce qui correspond à une pâte kraft blanchie, procédé alcalin et qui pourrait conférer à la cellulose une pré-oxydation importante. Ces papiers présentent un mélange de fibres courtes, issues de feuillus, et de fibres longues, de résineux. Le taux de fibres longues est d'environ 50 % dans le papier C contre 25 % dans le papier K. L'état des fibres des deux papiers traduit un raffinage mécanique, qui a pour effet de créer des fibrilles en surface des fibres par arrachage de la paroi externe. L'enchevêtrement des fibrilles et l'augmentation de la surface de contact interfibres favorise ainsi la tenue mécanique du réseau. L'identification des espèces végétales des fibres de C et K n'a pas pu être établie de façon certaine.

Le papier W présente quant à lui une coloration orangée, correspondant à une absence de traitement chimique de délignification. En effet, il se compose de fibres de coton, qui sont naturellement détachées les unes des autres et ne nécessitent pas de traitement de défibrage. Il est toutefois probablement blanchi au vu de sa couleur.



Figure 2.1. Observation au microscope optique de fibres des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K) colorés au réactif Graff C.

2.1.4.2 Additifs : charges minérales, encollage

Si la réserve alcaline a été mesurée pour vérifier le critère de permanence, la quantité totale de matières non-organiques peut être évaluée par pyrolyse du papier. On mesure ainsi par analyse thermogravimétrique (ATG, voir 2.3.1.9) la masse des matières restantes après pyrolyse au-dessus de 400 °C : 12,3 % pour le papier C, 2,3 % pour le papier W, et 18,2 % pour le papier K. Pour le papier W, ne contenant *a priori* pas d'additifs, cette masse pourrait correspondre aux produits non volatils de la pyrolyse de la cellulose, estimés à 2 à 3 % dans le cas de la cellulose pure [232]. On supposera donc que le papier W ne comporte pas de charges minérales. Dans le cas du papier K, la teneur en réserve alcaline étant du même ordre de grandeur la masse restant après ATG, on peut en déduire que ses charges minérales sont exclusivement de la réserve alcaline. En revanche, le papier C posséderait alors entre 5 et 10 % de charges minérales non alcalines.

La nature des charges alcalines est alors analysée par EDS sous microscope électronique à balayage (**Figure 2.2**). On identifie différentes natures et tailles de grains dans le papier C. L'analyse chimique révèle la présence de calcium dans des grains de petite taille (quelques microns), que l'on assimile à du carbonate de calcium (CaCO_3), et donc à la réserve alcaline. Les grains de plus grande taille, en forme de plaquettes, sont composés de magnésium et de silicium, qu'on identifie à du talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{-OH}_2$). Certaines particules présentent également de l'aluminium ; elles ne sont pas identifiées formellement mais pourrait traduire la présence de composés kaoliniques.

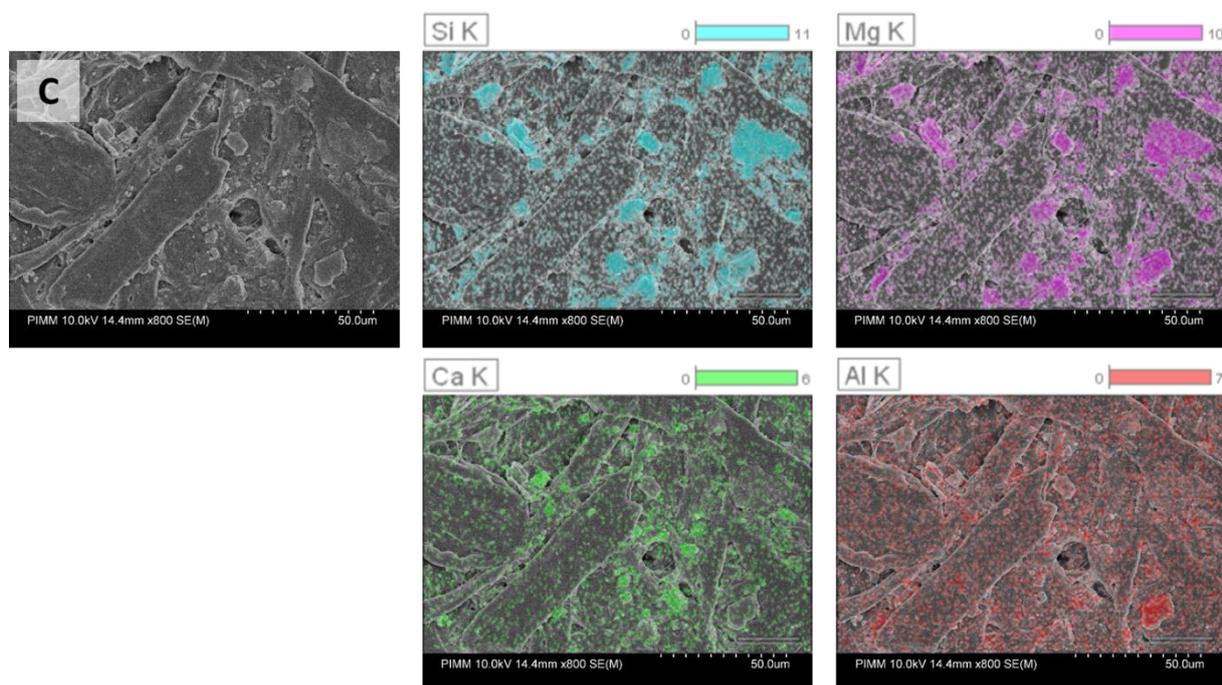


Figure 2.2. Cartographies chimiques (MEB + EDS) du papier Canson (C) : silicium (en bleu), magnésium (en rose), calcium (en vert) et aluminium (en rouge).

L'analyse EDS du papier K présente uniquement des particules de petite taille composées de calcium, et une absence de silicium, magnésium ou aluminium, en cohérence avec le fait qu'il n'est composé d'aucune autre charge que sa réserve alcaline, identifiée également à du CaCO_3 . Enfin, le papier W ne présente aucun élément chimique en quantité significative, attestant bien l'absence de charges minérales et de réserve alcaline dans ce papier.

Ces observations sont confirmées par les mesures en spectroscopie infra-rouge (**Figure 2.3**). Les papiers C et K présentent bien une bande autour de 875 cm^{-1} correspondant au CaCO_3 . Ces mesures permettent également d'identifier l'encollage des papiers C et K, traitement de surface ou dans la masse conférant au papier son hydrophobicité (voir 1.6.1.3). Un traitement de désencollage (voir 2.3.1.1) permet de récupérer ce composé, qui présente la même signature qu'un papier de référence encollé avec des AKD (alkyl-cétène-dimères) avec des bandes

caractéristiques à 2915 et 2848 cm^{-1} qui correspondent au groupements méthyl et méthylène de la molécule [233]. Le papier W ne présente pas d'encollage, en adéquation avec son usage comme papier filtre. Son hydrophilie est par ailleurs visible **Figure 2.4**.

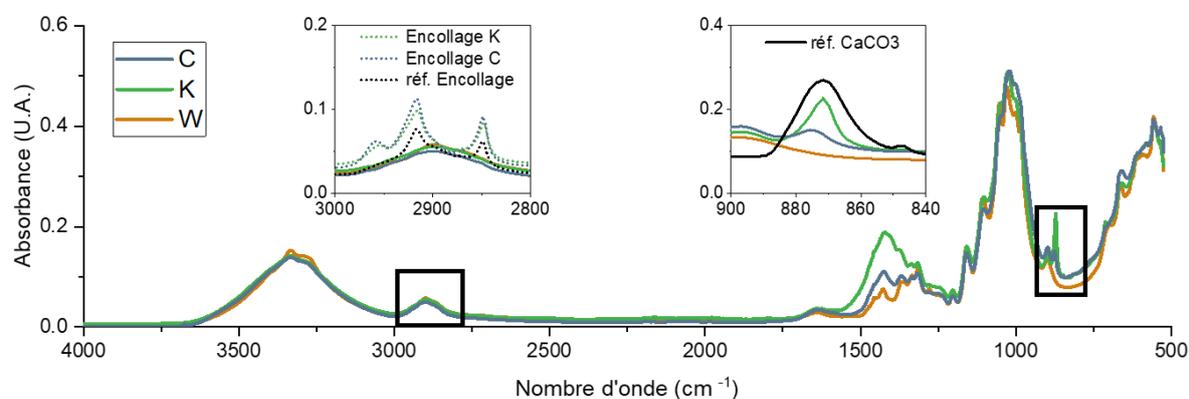


Figure 2.3. Spectres obtenus par spectrophotométrie IRTF des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K) ainsi que des références d'un papier encollé avec des AKD et de carbonate de calcium.

La présence d'amidon a été mise en évidence dans les papiers C et K, et pas dans le papier W, par un test au Lugol (voir 2.3.1.7). Ce réactif prend une coloration violacée au contact d'amidon, et orangée dans le cas contraire (**Figure 2.4**). Cet additif est utilisé notamment pour la blancheur, la texture, et les propriétés mécaniques du papier (voir 1.6.1).



Figure 2.4. Test au Lugol permettant de révéler la présence d'amidon dans les papiers Canson (C) et Klug (K) et l'absence d'amidon dans le papier Whatman (W).

Le choix des papiers de l'étude permet donc d'obtenir un papier simple pouvant servir de modèle de dégradation (le papier Whatman® W) et deux papiers permanents de nature très similaire, différant uniquement sur la quantité de réserve alcaline (le papier Canson® C, utilisé comme référence de papier permanent, et le papier Klug® K, utilisé à titre de comparaison sur l'influence de la réserve alcaline). Leur composition est résumée ci-dessous (**Tableau 2.2**).

Tableau 2.2. Résumé de la composition des papiers de l'étude.

	C (Canson®)	W (Whatman®)	K (Klug®)
Fibres	Bois (<i>Feuillus + résineux</i>)	Coton	Bois (<i>Feuillus + résineux</i>)
Procédé de fabrication	Pâte Kraft blanchie	Pâte non délignifiée	Pâte Kraft blanchie
Charges minérales	12 %	2 %	18 %
<i>dont réserve alcaline</i>	3 %	0 %	17 %
Collage	oui	non	oui
Présence d'amidon	oui	non	oui

2.2 Vieillissements accélérés

2.2.1 Méthodes de vieillissement artificiel

Afin d'obtenir rapidement des états de dégradation avancés du papier, un vieillissement artificiel est nécessaire. Différentes méthodes, évoquées au chapitre précédent, ont pu être proposées pour reproduire la dégradation. Elles sont résumées ici.

La plupart des méthodes utilisent une élévation de la température dans le but d'accélérer les réactions chimiques responsables du vieillissement tel que formulé par Arrhenius [113]. Ceci est uniquement valable dans certaines gammes de température, au-delà desquelles d'autres réactions peuvent prépondérer, qui pourraient être considérées comme négligeables à température ambiante. Ainsi, l'hydrolyse de la cellulose est généralement étudiée entre 50 et 100 °C [121], [234]. A partir de 150 °C, d'autres mécanismes peuvent être significatifs [140], [199]. La pyrolyse du papier survient autour de 300 °C [235]–[237].

L'étude de l'hydrolyse acide nécessite un bon contrôle de la quantité d'eau. Si les vieillissements accélérés sont souvent réalisés à 50 % HR, certains auteurs proposent d'ajuster l'humidité à la température d'exposition, pour maintenir une quantité d'eau telle qu'à température ambiante, la teneur en eau à l'équilibre (EMC, *equilibrium moisture content*) dépendant de la température. Ainsi, cela reviendrait à une exposition à 72 % HR pour une température de 90 °C [115].

L'acidité du papier peut également être contrôlée. Des acides volatils sont en effet produits dans le papier au cours du vieillissement. Le papier peut être vieilli en récipient fermé ou en enceinte en pile pour concentrer les acides et maximiser ainsi leur impact, ou bien en enceinte ventilée pour les éliminer [40], [135], [238]. De la même manière, l'impact d'acides exogènes, tels que les polluants [133], est étudié en maximisant le contact entre l'environnement et la feuille.

Il existe de nombreux autres types de vieillissements artificiels, davantage liés à des propriétés d'usage telles que l'exposition à la lumière ou à la radioactivité [41], l'immersion dans un bain d'huile pour une utilisation en transformateur électrique [120], ou la résistance au recyclage [102]. Ces propriétés ne seront pas étudiées ici.

2.2.2 Choix des conditions d'exposition

Les conditions d'exposition de cette étude ont été sélectionnées afin de reproduire les différentes dégradations chimiques pouvant se produire en vieillissement naturel en conditions d'archivage (locaux contrôlés à 21 °C et 50 % HR, ventilés), et donc en absence de lumière et de manipulation. La ventilation est également limitée par un stockage du papier en boîtes d'archive. L'influence de bioéléments, comme les moisissures, n'a pas été considérée ici. Le choix des conditions d'exposition est expliqué ci-dessous, et résumé au **Tableau 2.3**.

La température a été fixée à 90 °C selon la norme TAPPI 573 pm-03 [239]. Cette valeur est suffisamment élevée pour accélérer le vieillissement, tout en restant en-dessous de la température de transition vitreuse de la cellulose (autour de 205 °C [71]) et de la température d'évaporation de l'eau. Cela garantit un comportement de la cellulose et de l'eau dans le papier aussi proche que possible d'un vieillissement naturel. Pour l'extrapolation à basse température, des expositions à 70 et 80 °C ont également été réalisées.

L'humidité relative est fixée à 50 % (conditions notées H pour *humide*). Contrairement à certaines études [115], l'humidité n'a pas été adaptée en fonction de la température de manière à maintenir la teneur en eau dans le papier équivalente à celle à 23 °C. En effet, cela n'a pas été jugé pertinent en raison de l'utilisation de différents papiers, qui présentent une variation de la teneur en eau avec la température différente, et de l'évolution de la teneur en eau au cours du vieillissement. Afin de prendre en compte l'impact de l'humidité, des expositions ont également été réalisées à 0 et 90 % HR (notées respectivement S pour *sec* et M pour *mouillé*).

La quantité d'oxygène est celle de l'air, soit une pression partielle $P_{O_2} = 0,2$ bar (conditions notées O pour *oxygène*). Pour étudier son impact, on réalise aussi des expositions sous diazote, à $P_{O_2} = 0$ bar (notées N pour l'*azote* N_2), et en dioxygène à des pressions entre 1 et 16 bars (notées AC pour *autoclave*).

Enfin, la ventilation du papier lors de l'exposition permet de limiter l'impact des acides volatils produits, facteur essentiel de la dégradation du papier. Pour maximiser cet impact, le papier a été vieilli en tube fermé. Cela reproduit l'effet du confinement des acides volatils lorsque le papier est stocké en pile dans des boîtes d'archives [115]. A titre de comparaison, une exposition des papiers à l'air ventilé a également été réalisée (notée L pour *libre*).

Tableau 2.3. Résumé des conditions d'exposition et de leur désignation par un digramme.

Désignation	Conditionnement	Atmosphère	Humidité relative (%)	Température (°C)
OH	Tube	Air (O)	50 (H)	90/80/70/50
OM	Tube	Air (O)	90 (M)	90/80/70
OS	Tube	Air (O)	0 (S)	90
NH	Tube	Diazote (N)	50 (H)	90
NS	Tube	Diazote (N)	0 (M)	90
LH	Enceinte (L)	Air	50 (H)	90
AC	Autoclave (AC)	Dioxygène /Diazote	0	90/80/70

2.2.3 Conditionnement et vieillissement

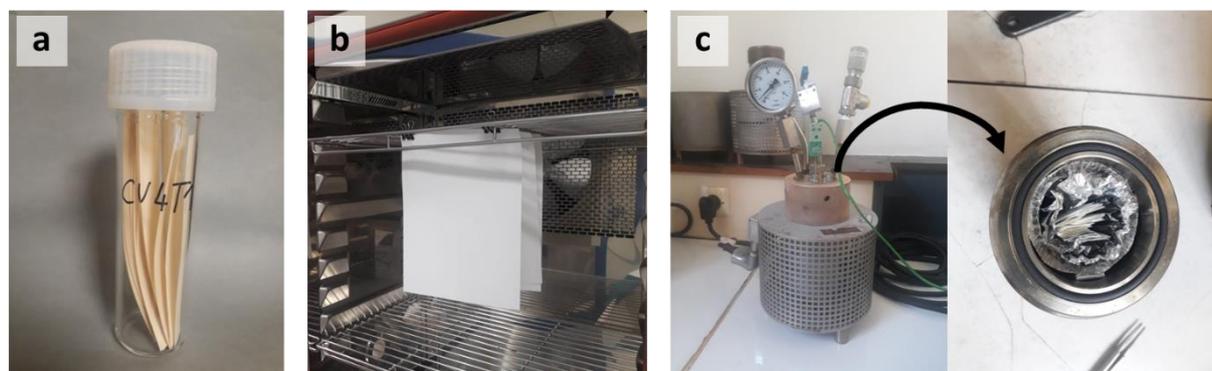


Figure 2.5. Conditionnement et vieillissement des papiers en tube (a), en air ventilé en enceinte (LH) (b) et en autoclave (AC) (c).

2.2.3.1 Conditionnement en tube

Les feuilles de papier ont préalablement été découpées en bandes de $(1,5 \times 12)$ cm afin de faciliter les essais mécaniques réalisés *a posteriori*. Des tubes en verre Wheaton[®] de 15 cL ont été remplis de 4,0 g de papier sec, afin de se conformer au taux de remplissage établi par la norme TAPPI T573 pm-03 [239] (**Figure 2.5, a**). Les pesées ayant été réalisées à 50 % HR, la teneur en eau du papier doit être prise en compte dans la masse prélevée : 4,0 g de papier sec correspondent à 4,28 g pour le papier C, 4,22 g pour le papier W et 4,25 g pour le papier K. Des hygroboutons (Plug&Track[®], max. 80 °C, précision de 0.1 °C et 0.5 % HR, 1 mesure par heure) sont utilisés pour vérifier les conditions d'exposition.

Le conditionnement est réalisé en tube ouvert suivant les conditions souhaitées :

- Pour les expositions en Air à 50 % HR (OH) : 48 h en chambre climatique CTS[®] à 23 °C et 50 % HR (selon la norme TAPPI T 402 sp-03 [240]) ;

- Pour les expositions en Air à 80 % HR (OM) : 48 h en enceinte Weiss[®] à 30 °C et 90 % HR. L'humidité obtenue dans les tubes après fermeture est mesurée à 85 % HR² ;
- Pour les expositions en Air à 0 % HR (OS) : en 2 h en étuve Memmert[®] à 105 °C pour OS. L'humidité est mesurée autour de 5 % HR ;
- Pour les expositions en Azote à 50 % et 0 % HR (NH et NS) : 48 h en boîte-à-gant Jacomex[®] à 23 °C, ventilation à 80 % permettant d'atteindre 0,2 ppm d'O₂, et respectivement 48 % et 5 % HR.

Les tubes sont fermés *in situ* avec bouchon en polypropylène (Duran Groups[®], max. 140 °C) dans lequel est inséré un septum en PTFE puis un film tricouché (IN SITU Museum & Archive Services[®], PET, aluminium and polyéthylène).

Les tubes sont ensuite vieillis comme suit :

- Enceinte climatique Weiss[®] WK3 à 90 °C, 50 % HR pour OH, NH et OM ;
- Etuve Air Performance[®] AP60 à 90 °C pour OS et NS ; et pour les expositions à d'autres températures.

Deux tubes sont préparés pour chaque papier, condition et durée d'exposition. Une fois la durée atteinte, les tubes sont ouverts, et le papier vieilli est conservé en chambre climatique à 23 °C et 50 % HR.

2.2.3.2 Conditionnement en air ventilé (LH)

Dans le cas des expositions en air ventilé (LH), les feuilles de papier sont directement suspendues via des pinces à dessins dans une climatique Weiss[®] WK3 à 90 °C et 50 % HR (**Figure 2.5, b**).

2.2.3.3 Conditionnement en autoclave (AC)

Les expositions en pression d'oxygène sont réalisées en autoclaves (TOP Industrie) de 30 cL, équipés de thermocouples et de soupapes à 20 bar (**Figure 2.5, c**). Pour reproduire le même taux de remplissage qu'en tube, on introduit environ 8 g de bandes de papier. Du papier aluminium est également inséré de manière à éviter le contact entre le papier et la surface de l'autoclave. Après fermeture, du dioxygène ou du diazote est mis à circuler pendant 30 secondes, puis l'autoclave est rempli jusqu'à la pression souhaitée. En raison de possibles fuites, la pression

² Contrairement au cas d'un conditionnement en enceinte climatique (ou en boîte-à-gant), un conditionnement en étuve nécessite l'ouverture de l'étuve pour fermer les tubes, ce qui induit une variation d'humidité relative. C'est pourquoi l'humidité résultante après fermeture des tubes a été mesurée dans ce cas.

est vérifiée deux fois par semaine et ajustée le cas échéant. L'humidité atteint environ 5 % HR à température ambiante.

Pour des raisons matérielles, les papiers C, K et W ont été vieillis ensemble dans un même autoclave. Le papier C a également été vieilli indépendamment. Des prélèvements de papier sont réalisés toutes les 2 semaines, les autoclaves sont alors ouverts puis refermés à l'identique.

2.2.4 Validation de la méthode de conditionnement en tube

La méthode de conditionnement en tube a été contrôlée afin d'évaluer d'éventuelles fuites. Deux tubes contrôles ont été préparés en Air à 50 % HR avec du papier W et vieillis en étuve pour maximiser la différence d'humidité à travers le tube. Pour permettre un suivi de l'humidité relative, l'exposition est réalisée à 70 °C, limite d'utilisation des hygroboutons. (**Figure 2.6**).

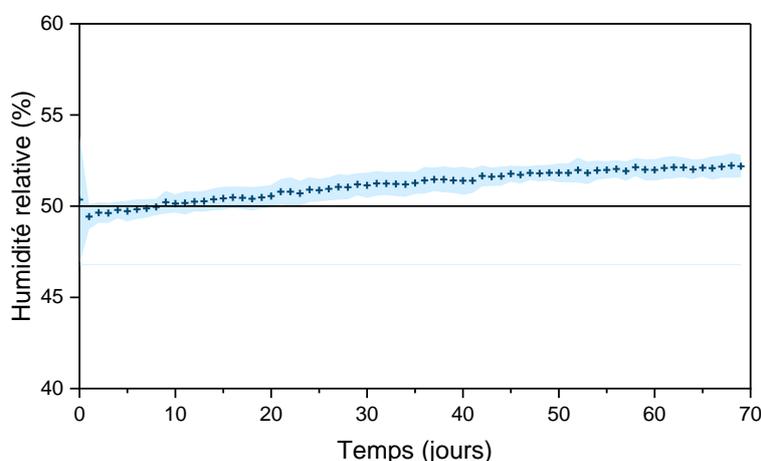


Figure 2.6. Evolution de l'humidité relative dans les tubes contrôles de papier Whatman (W) conditionnés à 50 % HR et 23 °C et exposés en étuve à 70 °C.

On observe une légère augmentation jusqu'à 52 % HR. Etant donnée l'évolution non significative de la teneur en eau à l'équilibre du papier entre 50 et 52 % HR (voir 3.3.1), on pourra considérer l'humidité relative constante au cours du vieillissement. Toutefois, cela ne garantit pas l'absence de fuite. Le papier relargue en effet de l'eau au cours de sa dégradation. Un bilan de quantité d'eau sur le tube est nécessaire.

Trois phénomènes ont été pris en compte pour expliquer l'apparition d'humidité n_{RH} . Premièrement, l'hydrolyse libère une quantité n_{EMC} d'eau désorbée des zones amorphes lors de leur dégradation (voir 1.3.1.1). D'autre part, cette réaction consomme n_S d'eau de manière stœchiométrique (voir 1.2.2.1). Enfin, on envisage l'existence d'un flux d'humidité vers l'extérieur des tubes, noté n_{fuite} . Le bilan total sur la quantité d'eau est estimé comme suit :

- $n_{RH} = P_{sat}V/RT (RH_f - RH_0) = 31,2 \text{ kPa} * 15 \text{ cL/R} * 343 \text{ K} (0,52\% - 0,49\%)$
 $n_{RH} = 0,05 \pm 0,01 \text{ mmol}$

- $n_{EMC} = (EMC_f - EMC_0) * m_{papier} / M_{eau} = (4,22\% - 4,17\%) * 4,22 \text{ g} / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $n_{EMC} = 0,4 \pm 0,2 \text{ mmol}$
- $n_S = (1/DP_f - 1/DP_0) * m_{cell} / M_{glu} = (1/310 - 1/360) * 4,0 \text{ g} / 162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $n_S = 0,01 \text{ mmol}$
- $n_{fuite} = n_{EMC} - n_{RH} - n_S = 0,3 \pm 0,2 \text{ mmol}$

Avec P_{sat} la pression de vapeur d'eau saturante à 70 °C, V le volume du tube, R la constante des gaz parfaits, T la température, RH_i l'humidité relative mesurée dans le tube à l'état i , EMC_i la teneur en eau à l'équilibre du papier à l'état i , DP_i le degré de polymérisation moyen en nombre de la cellulose à l'état i , 0 et f respectivement l'état initial et final (après exposition à 70 °C pendant 10 semaines), m_{papier} la masse de papier dans le tube, M_{eau} la masse molaire de l'eau, m_{cell} la masse de cellulose dans le tube et M_{glu} la masse molaire du glucose.

Ainsi, un maximum de 0,5 mmol d'eau a pu fuir du tube en 70 jours. Cette fuite est négligeable par rapport à la quantité d'eau totale dans le tube.

2.3 Techniques d'analyse

2.3.1 Analyses physico-chimiques

Tous les réactifs utilisés pour les techniques suivantes sont de qualité analytique. L'eau ultrapure utilisée est obtenue via un système de purification Millipore Direct-Q[®] 3.

2.3.1.1 *Traitement de désencollage*

Un traitement de désencollage a été utilisé pour vérifier la nature de l'encollage (papier C et K). Des bandes de papier sont mises à tremper pendant 30 minutes dans du bicarbonate de sodium (NaHCO_3) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis rincées à l'eau dans des bains successifs jusqu'à atteinte d'un pH neutre. Le papier est mis à sécher, puis à nouveau rincé dans un bain d'hexane pendant 1 h.

2.3.1.2 *Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)*

Le degré de polymérisation a été mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (*SEC*). Les échantillons sont préparés selon la méthode proposée par Dupont [241], et le papier K est préalablement désencollé suivant le protocole présenté ci-dessus. Des échantillons d'environ 10,4 mg de papier sont découpés et mis à tremper dans de l'eau ultrapure pendant une nuit, puis broyés. On procède à un échange de solvant d'abord dans le méthanol pendant environ deux heures, puis dans le DMAc (N,N-diméthylacétamide) pendant une nuit. Les fibres de papier sont ensuite dissoutes dans une solution de DMAc à 8 % massiques de LiCl pendant une

à deux semaines à 6 °C. Les solutions obtenues deviennent visqueuses. Elles sont diluées 16 fois dans du DMAc jusqu'à la concentration approximative de $0,625 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de fibres et 0,5 % de LiCl. Avant analyse, les solutions sont filtrées sur une membrane de PTFE (polytétrafluoroéthylène) de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$.

La configuration de chromatographie d'exclusion stérique utilisée est la suivante : pompe HPLC isocratique (515, Waters®), échantillonneur automatique (UltiMate 3000, Dionex™), pré-colonne et 4 colonnes PLGel miniMIX A (Agilent®, $20 \text{ }\mu\text{m}$, $4,6 \times 250 \text{ mm}$, phase stationnaire de polystyrène divinylbenzène, gamme de séparation linéaire entre 500 et $10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, maintenues à 60 °C dans un four pour colonnes thermostaté), détecteur MALS (Wyatt Technologies® Dawn EOS, à 60 °C) et réfractomètre différentiel (Waters® 2414, à 55 °C). Le débit est fixé à $0,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le volume injecté est de $100 \text{ }\mu\text{L}$. L'injection est contrôlée via le logiciel Chromeleon™ (Dionex™).

Les chromatogrammes sont analysés avec le logiciel Astra® (Astra® 5.3.4.14, Wyatt Technologies®). Les chromatogrammes bimodaux ont été analysés en séparant manuellement les deux pics au niveau de leur minimum local, comme proposé par Dupont [56]. Chaque échantillon est injecté et analysé trois fois. Les résultats présentés par la suite sont une moyenne des trois analyses. Les résultats très dispersés sont attribués à un bouchage des colonnes, et seul le résultat de la première injection est conservé dans ce cas.

2.3.1.3 Mesure de pH

La mesure du pH du papier s'appuie sur la norme TAPPI 509 om-02 [242]. Les masses des échantillons ont toutefois été modifiées en raison de la faible quantité de papier disponible, et les volumes de réactifs ont été adaptés proportionnellement. 100 mg de papier en morceaux de $3 \times 3 \text{ mm}$ est mis sous agitation magnétique et sous une couverture d'azote dans 7 mL d'eau ultrapure pendant 1 h. Avant la mesure, l'échantillon est à nouveau dégazé sous azote pendant 1 à 2 minutes. 3 mesures sont réalisées, et la moyenne des 3 mesures est retenue.

2.3.1.4 Mesure de réserve alcaline

La mesure de la réserve alcaline dans le papier permanent s'appuie sur la norme TAPPI 553 om-00 [243], aussi adaptée à la disponibilité des échantillons. 100 mg de papier en morceaux de $3 \times 3 \text{ mm}$ est mis à chauffer jusqu'à ébullition dans 10 mL d'eau ultrapure. Après refroidissement, 2 mL d'acide chloridrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont ajoutés. La solution est titrée à la soude à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un suivi colorimétrique au rouge de méthyl (N° CAS 493-52-7).

Pour les papiers très alcalins, on a préféré ajouter 6 mL d'acide chloridrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et de la soude à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a été utilisée pour augmenter la précision sur le titrage de faibles

différences de réserve alcaline. Afin de vérifier les mesures, des blancs sont effectués pour chaque série de mesures, et un suivi pH-métrique est réalisé pour valider le changement de couleur.

Les résultats sont par la suite exprimés en équivalent carbonate de calcium :

$$RA \% = 5 \times \frac{(V_0 - V_{eq}) \cdot V_{HCl} \cdot C_{HCl}}{V_0 \cdot m_{sec}} \quad (2.1)$$

Avec V_{HCl} , V_0 et V_{eq} respectivement les volumes ajoutés de HCl dans la solution, de NaOH à l'équivalence pour la mesure du blanc, et de NaOH à l'équivalent pour la mesure d'échantillon, C_{HCl} la concentration en HCl et m_{sec} la masse sèche de l'échantillon de papier.

2.3.1.5 Mesure d'indice Kappa

L'indice Kappa a été mesuré selon la norme TAPPI T 236 om-99 [244]. Des échantillons de 1,0 à 1,3 g de papier sont mis à agiter dans l'eau ultrapure puis broyés. La suspension de fibres est complétée à 39 mL d'eau et équilibrée à 25 °C. On ajoute 5 mL de permanganate de potassium à 0,02 mol·L⁻¹, et 5 mL d'acide sulfurique à 2 mol·L⁻¹. La réaction est maintenue sous agitation manuelle pendant 10 minutes, puis arrêtée avec un excès d'iodure de potassium (1 mL à 1 mol·L⁻¹). L'iodure de potassium restant est titré (dosage inverse) par du thiosulfate à 0,1 mol·L⁻¹. Une mesure à blanc en absence de papier est également réalisée.

L'indice Kappa est calculé suivant la formule :

$$K = f \times \frac{(V_0 - V_{eq}) \cdot C_{TS}}{C_{PP} \cdot m_{sec}} \quad (2.2)$$

Avec V_0 et V_{eq} respectivement les volumes de thiosulfate à l'équivalence pour la mesure du blanc et la mesure d'échantillon, C_{TS} et C_{PP} les concentration en thiosulfate et en permanganate de potassium, m_{sec} la masse sèche de l'échantillon de papier, et f un facteur correctif de l'avancée de la réaction.

2.3.1.6 Hémicelluloses et lignine

Pour l'analyse des hémicelluloses et de la lignine, le papier est d'abord hydrolysé. Des échantillons d'environ 350 mg de papier broyé sont dissous dans 3 mL d'acide sulfurique à 72 % à pendant 1 h à 30 °C. 84 mL d'eau distillée sont ajoutés, et les échantillons sont laissés 1 h à 120 °C en autoclave (CertoClav[®] MultiControl). Les échantillons sont ensuite filtrés.

Le taux de lignine insoluble est mesuré par gravimétrie du filtrat après dissolution de l'échantillon et séchage en étuve pendant 2 h à 105 °C, selon la norme TAPPI T222 om-02 [245].

Le taux de lignine soluble est mesuré par spectroscopie UV à 205 nm sur un appareil Shimadzu[®] UV-1800. Un blanc d'acide sulfurique à 3 % est utilisé, et les échantillons sont

dilués d'un facteur compris entre 2 et 10 pour se placer dans le domaine de linéarité de la courbe de calibration du taux de lignine en fonction de l'absorbance.

Le taux d'hémicelluloses est identifié par analyse de sucres après hydrolyse du papier. La mesure est réalisée par chromatographie ionique HPAEC-PAD dans un éluant de potasse à 2 mmol·L⁻¹. Le montage est le suivant : système DionexTM ICS 5000, colonne CarboPacTM PA10 (250 × 4 mm), détecteur à ampérométrie pulsée. La température est fixée à 25 °C, le débit à 1 mL·min⁻¹. Le système est contrôlé par le logiciel ChromeleonTM (DionexTM).

Des dilutions des échantillons par 10, 50 et 100 sont analysées et quantifiées par dosage direct avec du fructose. La calibration est réalisée sur 5 dilutions d'une solution mère contenant de l'arabinose, du galactose, du glucose, du xylose et du mannose. Deux échantillons sont réalisés pour chaque point de mesure.

Les teneurs massiques dans les différents sucres sont alors calculées comme suit :

- Glucomannanes (dont galactoglucomannanes) : somme des masses du mannose, du galactose et d'une part de glucose (à raison de 4,15 monomères de glucose pour un monomère de mannose)
- Cellulose : différence entre le glucose total et le glucose compris dans les glucomannanes
- Hémicelluloses : différence entre la masse totale des sucres et celle de la cellulose
- Xylanes : différence entre la masse totale des hémicelluloses et des glucomannanes

2.3.1.7 Test au lugol

Une solution de lugol est préparée, à savoir une solution d'eau distillée contenant 1 % massique de diode et 2 % d'iodure de potassium. Une goutte de cette solution est déposée et étalée sur une bande de papier, et la couleur est relevée au bout d'une minute de contact. Une coloration violacée indique la présence d'amidon et une coloration orangée indique son absence.

2.3.1.8 Teneur en eau à l'équilibre

La quantité d'eau dans le papier a été obtenue par analyse DVS (mesure de sorption dynamique de vapeur). Pour des raisons pratiques, deux instruments Surface Measurement Systems[®] DVS ont été utilisés : DVS Advantage et DVS-1000. Des papiers de contrôle non vieillis ont été testés sur chaque modèle pour valider leur équivalence. Des isothermes à 30 °C sur une plage de 0 à 90 % HR avec des paliers de 500 minutes ont été réalisés sur les échantillons (5 à 10 mg).

Pour l'étude de la variation de la teneur en eau en fonction de la température, un instrument Hiden Isochema[®] IGAsorp-CT a été utilisé. Les mesures ont été réalisées après séchage à 50 °C

et 0 % HR pendant 600 minutes, à humidité relative constante (5, 50 ou 85 %) pour des paliers en température entre 50 et 80 °C (limite de l'instrument) de 300 minutes.

2.3.1.9 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées sur un appareil TA Instrument® TGA Q500 piloté via le logiciel QSeries™. Le gaz utilisé est le diazote, à un flux de 50 mL·min⁻¹. La masse restante dans les papiers après pyrolyse des matières organiques est mesurée après une montée en température à une vitesse de 10 °C par minute entre 23 et 400 °C, puis un isotherme à 400 °C pendant 60 minutes. Cela permet d'obtenir une masse finale stable.

2.3.1.10 Diffraction aux rayons X

Des mesures en SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) et WAXS (*Wide Angle X-ray Scattering*) ont été réalisées sur l'instrument Xenocs® Nano-inXider (au *Chapitre 3*). L'analyse est moyennée sur toutes les directions par rotation de l'échantillon, le papier n'étant pas isotrope. Des mesures ont également été réalisées en WAXS sur un instrument Xenocs® Genix, anisotropie du papier étant alors compensée par la superposition de trois couches de papier orientées suivant des directions opposées (au *Chapitre 5*).

2.3.1.11 Spectroscopie infra-rouge

Les papiers et les encres ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à l'aide d'un spectromètre Nicolet® 6700. Un balayage en fréquence a été réalisé entre 4000 et 500 cm⁻¹ sur 64 cycles (résolution de 4 cm⁻¹).

2.3.1.12 Colorimétrie

La coloration du papier a été mesurée dans l'espace colorimétrique L*a*b* CIE 1976 à l'aide d'un spectrophotomètre (Konica Minolta® CM-26d) équipé d'une sphère d'intégration et couplé au logiciel SpectraMagic NX, en utilisant une ouverture de 8 mm de diamètre, composante spéculaire incluse (SCI, angle de 10°, illuminant D65). Les résultats sont présentés dans l'espace de couleur CIELAB 76. La coordonnée L* (clarté) correspond à une valeur du noir au blanc, a* du vert au rouge et b* du bleu au jaune. Six bandes de papier de chaque tube de vieillissement ont été utilisées pour un total de 10 mesures.

2.3.2 Analyses mécaniques

Les essais mécaniques ont été réalisés en chambre climatique contrôlée à 23 °C et 50 % HR, après un conditionnement du papier pendant au moins 48 heures au préalable. Les différents types d'essais réalisés sont schématisés **Figure 2.7**.

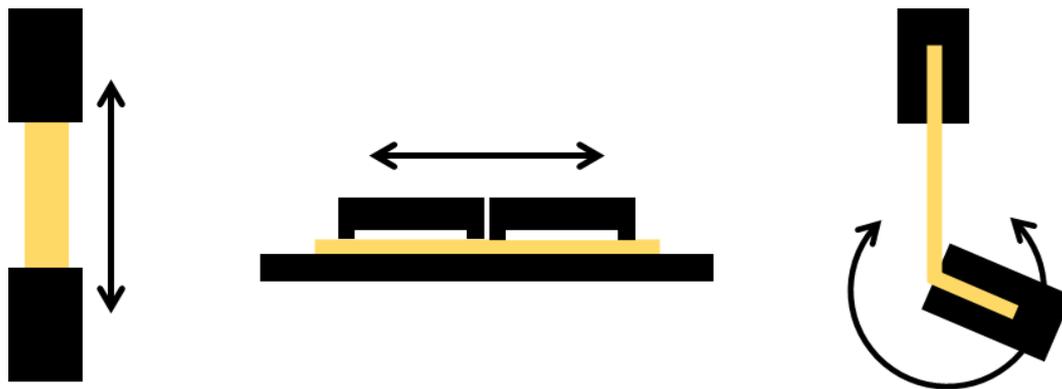


Figure 2.7. Schéma des essais mécaniques : de droite à gauche, traction à mors disjoints, traction à mors jointifs, résistance au pliage.

2.3.2.1 Traction à mors disjoints

Les essais de traction sont adaptés de la norme TAPPI 494 om-01 [246]. Un dynamomètre DY20 Adamel Lhomargy couplé au logiciel MTS Systems® TestWorks a été utilisé avec les paramètres suivants : géométrie rectangulaire de 15 mm de large, distance entre mors de 5 cm, vitesse de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Une vitesse plus faible que celle préconisée par la norme a été choisie afin d'augmenter la résolution de l'enregistrement des données de force et de déplacement.

Trois bandes de papier ont été testées par tube de vieillissement, soit 6 mesures par condition pour le papier C, et 2 bandes par tube pour le papier W, dans les deux directions principales de la feuille. Davantage de mesures ont été réalisées sur le papier C, car on s'attend à une plus grande variabilité des résultats du fait que les feuilles utilisées sont issues de différentes ramettes de papier. Les ruptures près des mors n'ont pas été prises en compte.

D'autres machines et paramètres géométriques ont été utilisés dans des cas spécifiques, pour des raisons pratiques. Une machine Instron® 4301 a été utilisée pour valider les paramètres de tractions choisis en faisant varier la vitesse (entre $0,5$ et $1,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) et la géométrie de l'éprouvette (rectangulaire d'une largeur variant entre 1 et 15 mm, entaillée, à section réduite *dogbone*). Les résultats sont détaillés en *Annexe D*. D'autre part, une machine Instron® 5881 a été utilisée pour des essais de traction en fatigue, à une vitesse de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, une déformation de 1 % sur 100 cycles, pour des éprouvettes à géométrie rectangulaire de 15 mm de large (voir 4.4.3). Dans ces deux cas, les mors utilisés fonctionnent à l'air comprimé, réglé sur 5 bars.

2.3.2.2 Traction à mors jointifs

L'essai de traction à mors jointifs repose sur la norme TAPPI 231 cm-96 [247]. Une machine Pulmac® Z-Span™ spécifique à ce type d'essai a été utilisée, avec une pression de serrage des mors à 414 kPa (soit 60 psi), soit la pression maximale atteignable via l'installation. Bien que

les essais réalisés entre 40 et 60 psi n'ont pas permis d'atteindre une asymptote sur la mesure, il a été démontré dans un cadre similaire qu'une telle pression est suffisante pour éviter le glissement [248].

Les résultats présentés par la suite sont moyennés sur 20 essais par condition pour le papier C et 10 pour le papier W dans la direction longitudinale, et 10 essais dans le sens transverse.

2.3.2.3 Résistance au pliage

La norme TAPPI 511 om-02 [249] a été utilisée pour les essais de résistance au pliage. Les tests sont opérés sur une plieuse mécanique Tinius Olsen® à une vitesse de 200 plis par minute et sur un angle de 270°. Contrairement à la norme, la contrainte initiale appliquée équivaut à 500 g en raison de la faible résistance des papiers dégradés. 20 bandes ont été testées pour les résultats du papier C, et 10 pour le papier W.

2.3.3 Analyses morphologiques

2.3.3.1 Microscopie optique

Les surfaces de rupture des bandes de papier ont été observées via une loupe binoculaire Zeiss® SteREO Discovery V.20 avec un objectif $\times 2$, couplée au logiciel Archimed®. La longueur moyenne des fibres extraites est mesurée par traitement des images sur le logiciel ImageJ® sur une moyenne de 3 images par bande, et 18 images par condition pour le papier C, et 12 images pour le papier W.

2.3.3.2 Microscopie électronique

Les surfaces et les sections de papier ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi® 4800. Les échantillons sont préalablement métallisés pour favoriser leur conductivité électrique par un dépôt d'or (2 minutes à 1,2 kV et 5 mA).

Les observations sont réalisées à une accélération de 5 à 10 kV et 10 mA, et la détection se fait au moyen de deux détecteurs aux électrons secondaires (SE) en position haute et basse (rasante). Une analyse chimique élémentaire est également réalisée sur certains échantillons via un détecteur EDS (spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie).

2.3.3.3 Analyse de la morphologie des fibres (MorFi)

La microstructure des fibres a été obtenue avec un appareil MorFi™ LB-01 (Techpap, Toulouse, France) à Pagora, Grenoble INP, France. Les échantillons ont été préparés comme suit : 2 g de papier sont placés dans de l'eau à 65 °C pendant quelques heures, puis défibrés dans un pulpeur

(5 minutes à 50 Hz, renouvelées au besoin). Le volume d'eau est ajusté à une concentration en fibres de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Des échantillons de 300 mg sont analysés dans l'appareil MorFiTM : une pompe permet la circulation de la suspension de fibres devant une caméra ultrarapide. Les clichés obtenus sont ensuite analysés avec les réglages suivants : détection des éléments comme fibres pour une longueur entre 0,1 et 10 mm et un diamètre entre 5 et 75 μm ; arrêt de l'analyse après 50 000 fibres ; résolution de la prise d'images de 4 μm par pixel. 3 répétitions sont réalisées par échantillon, avec un critère de répétabilité (écart-type inférieur à 20 μm sur la longueur et à 0,2 μm sur le diamètre).

2.3.3.4 Tomographie

Les tomographies microcomputées aux rayons X (μCT) ont été obtenues sur la ligne Anatomix (énergie du faisceau 16 keV) à l'installation Synchrotron Soleil (France). Plusieurs morceaux de papier de 1,5 mm ont été superposés avec du ruban adhésif double face pour un volume total analysé de 1,3 mm de hauteur et de 1,3 mm de diamètre, avec une taille de voxel de $0,63 \mu\text{m}^3$. Un filtre Paganin [250] et un filtre Susan [251] sont utilisés pour traiter les images tomographiques, qui sont ensuite analysées à l'aide du logiciel ImageJ[®].

3 Dégradation chimique

3.1 Introduction

Si de nombreux mécanismes de dégradation du papier sont connus, l'étude bibliographique préalable à ce travail de thèse a pointé certaines zones d'ombre, notamment sur la dégradation du papier permanent. Le but de ce chapitre est d'identifier les mécanismes chimiques qui entrent en jeu dans sa dégradation, depuis leurs causes jusqu'à leurs conséquences. Les résultats suivants ont fait l'objet d'une publication [252].

3.1.1 Rappels bibliographiques et principales problématiques

Le premier chapitre consacré à la bibliographie a permis de dresser un bilan sur les connaissances en termes de dégradation du papier. Les principaux éléments sont les suivants :

- Le principal mécanisme de dégradation du papier en conditions d'archivage est l'hydrolyse catalysée par les acides. Cette réaction est accélérée en présence d'humidité et d'acidité, et est notamment prédominante dans le cas de papiers acides. Elle a pour conséquence des ruptures aléatoires des chaînes de cellulose dans les zones amorphes, conduisant à une augmentation de sa cristallinité relative.
- La dégradation de la cellulose conduit à des composés acides, qui peuvent catalyser la dégradation (autocatalyse) ; l'ajout d'une réserve alcaline, dans le cas d'un traitement de désacidification ou en préventif dans les papiers alcalins, conduit généralement à une diminution de l'acidification, et donc un ralentissement de la dégradation.
- Dans certains cas, il est possible d'observer une oxydation du papier qui conduit également à des ruptures de chaîne de cellulose par beta-élimination. Il s'agit toutefois d'expériences de photo-oxydation, de réactions via des oxydants tels que l'hypochlorite de sodium ou d'expositions à haute température, qui ne s'appliquent donc pas à des conditions d'archivage.

Certaines questions restent toutefois en suspens :

- Dans le cas du papier permanent, lequel contient une réserve alcaline, il serait intéressant d'évaluer à quel point l'hydrolyse catalysée par les acides est ralentie, et si ce ralentissement permet d'observer d'autres mécanismes de dégradation tels que de l'oxydation.

- Si l'oxydation du papier est visible après des traitements chimiques, l'oxydation en conditions d'archivage n'a pas été étudiée. Il conviendrait d'étudier l'existence de ce mécanisme et sa dépendance à la concentration d'oxygène dans les conditions d'exposition du papier.
- Si la réserve alcaline a prouvé son efficacité dans certains cas, celle-ci reste très dépendante au papier étudié. Il semble nécessaire d'étudier plus en détail son rôle, les causes et les conséquences des réactions qui l'impliquent.
- Enfin, la coloration du papier, à savoir un jaunissement au cours du temps, a été observé et semble dû à l'apparition de composés chromophores issus de la dégradation de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine. Quelle est la cinétique de ces mécanismes secondaires, et quelle en est la cause ?

3.1.2 Méthodologie de l'étude de la dégradation chimique

Pour répondre à ces questions, nous étudierons la dégradation de plusieurs papiers sous différentes conditions de vieillissement artificiel, afin d'accélérer les mécanismes de dégradation. Le choix des papiers et des conditions est explicité au *Chapitre 2* (voir 2.1.2 et 2.2.2) et résumé ci-dessous (**Figure 3.1**).

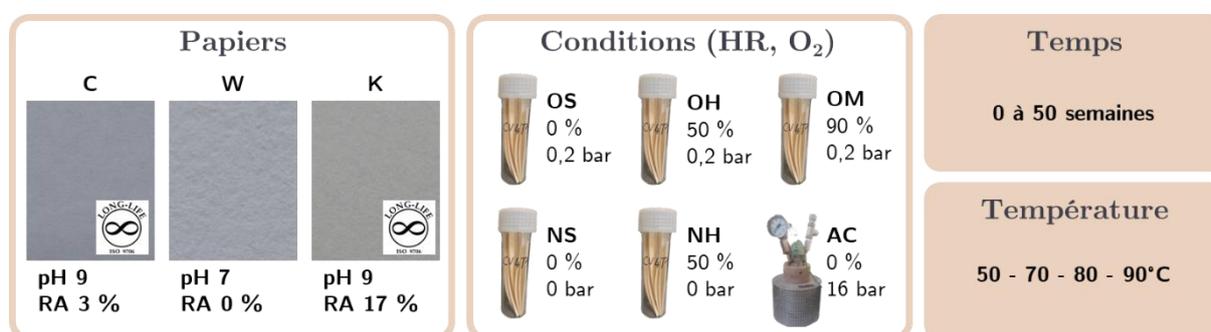


Figure 3.1. Schéma de la méthodologie utilisée pour l'étude de la dégradation chimique des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K) sous différentes conditions d'exposition en autoclave (AC) ou en tube, en air (O) ou azote (N) et à différentes humidités relatives (HR) : sèche (S, 0 %), humide (H, 50 %) ou mouillée (M, 90 %).

Le principal papier sélectionné pour cette étude est le papier permanent Canson[®] Barrière, noté C. Il s'agit d'un papier à base de fibres de bois issu de différentes essences de feuillus (fibres courtes, 50 % massiques) et de résineux (fibres longues, 50 % massique). Il contient donc, outre la cellulose, des hémicelluloses à hauteur de 30 % environ, et moins de 5 % de lignine. Il contient également des additifs, le principal étant du carbonate de calcium à hauteur de quelques pourcents, constituant sa réserve alcaline. Le vieillissement du papier sera comparé à celui du papier Whatman n°40, noté W, qui est un papier acide de coton utilisé pour la filtration, et qui ne contient donc ni hémicelluloses, ni lignine, ni réserve alcaline, ni minéraux

résiduels. On sera également amené à s'intéresser au vieillissement d'un papier fortement alcalin, commercialisé par Klug® Conservation et noté K, de composition similaire à C mais avec 15 à 20 % de réserve alcaline constituée de carbonate de calcium. Il convient également de rappeler que ces papiers peuvent différer les uns des autres en raison des procédés de fabrication, qui leur confèrent une cristallinité et un degré d'oxydation initial dans des taux variables.

Les conditions de vieillissement artificiel sont choisies de manière à accélérer la dégradation de la cellulose et à découpler les effets des différentes réactions chimiques en balayant un large spectre de conditions d'exposition. On se place notamment à différentes humidités relatives (HR) (0, 50 et 90 %), et pressions d'oxygène (0, 0,2 et 16 bars).

Dans ce chapitre, le vieillissement du papier sera assimilé à la dégradation de la cellulose, évalué principalement par l'évolution de son degré de polymérisation (DP), étant donné qu'il s'agit du composé principal du papier. Nous nous intéresserons aussi à l'évolution des autres composés et propriétés chimiques du papier (acidité, réserve alcaline, degré d'oxydation) et des produits de dégradation comme cause ou conséquence de la dégradation de la cellulose.

3.1.3 Objectif et plan

L'objectif de ce chapitre est donc de mettre en lumière les mécanismes de dégradation chimique en jeu dans le vieillissement du papier permanent. Pour ce faire, nous nous intéresserons dans un premier temps à la dégradation de la cellulose en fonction des conditions d'exposition en vieillissement artificiel, en comparant le papier permanent à un papier acide. Puis nous étudierons plus en détail les causes et conséquences du mécanisme d'hydrolyse acide, et enfin de l'oxydation.

3.2 Dégradation de la cellulose

3.2.1 Distribution des masses molaires

3.2.1.1 *Masses molaires à l'état non vieilli*

La distribution en masse molaire de la cellulose présente dans les papier C et W a été mesurée par chromatographie d'exclusion stérique et est présentée **Figure 3.2**. On remarque une distribution bimodale dans le cas du papier C et monomodale pour le papier W. Le pic du papier W, attribué à la cellulose, est centré autour de $M_w = 110\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit $DP_w = 700$, et $DP_n = 360$. Le deuxième pic du papier C correspond à la présence d'hémicelluloses, que l'on trouve dans les fibres de bois et non de coton. On identifie les hémicelluloses au pic de plus

faible masse molaire, ces polymères étant généralement de plus petite taille que la cellulose [38]. Pour le papier C, le pic de cellulose est donc centré autour de $M_w = 890\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $DP_w = 5500$, $DP_n = 1870$, et le pic des hémicelluloses autour de $M_w = 50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit DP_w autour de 300 en approximant le comportement d'éluion des hémicelluloses à celui de la cellulose, et en considérant que la masse molaire de ces monomères est celle du glucose. La cellulose du papier C a donc un DP_n environ 5 fois plus élevé que le papier W, et 6 fois plus élevé que les hémicelluloses du papier C.

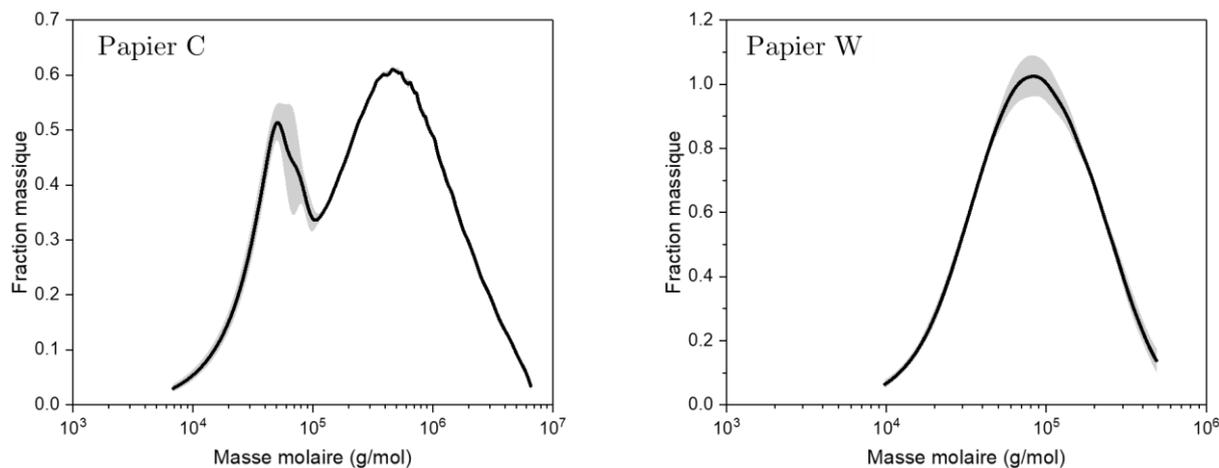


Figure 3.2. Distribution des masses molaires des polysaccharides des papiers Canson (C) et Whatman (W) à l'état initial (en gris, écart calculé sur trois mesures d'un même échantillon).

La figure montre également l'écart relatif sur trois mesures d'un échantillon. Pour le papier C, cet écart est plus important au niveau du pic de faibles masses molaires. Cela pourrait être dû à la méthode de traitement des chromatogrammes, qui consiste à identifier et séparer manuellement les deux pics [56]. Une faible erreur dans l'identification du minimum local entre les deux pics peut se répercuter sur le calcul de la masse molaire des hémicelluloses. Leur éluion pourrait également être moins reproductible, en raison de leur structure ramifiée. Le pic de cellulose ne semble pas être modifié, la méthode de traitement ne devrait donc pas avoir d'impact sur le calcul du degré de polymérisation de la cellulose par la suite. Dans le cas du papier W, les différences sont essentiellement au niveau de la valeur du maximum du pic sans modification de son abscisse, soit la fraction massique de chaînes à cette masse molaire M_p . Cela pourrait être dû à une variation de la quantité de polymères analysés entre deux passages d'échantillon, potentiellement en raison de la sédimentation de l'échantillon, ou bien d'un biais de mesure ³ (faible modification du flux de solvant par exemple). Si la mesure du M_p moyen ne

³ L'incertitude sur la mesure a été évaluée à 2 %. Cela correspond au rapport signal sur bruit calculé à la fois pour la détection de réfractométrie différentielle (dRI) et pour la diffusion de la lumière (LS) en SEC.

s'en trouve pas affectée, ces écarts peuvent avoir un impact sur le DP_n , en modifiant artificiellement la quantité relative de molécules de forte masse molaire. La distribution des masses molaires étant plus large pour le papier C, cela pourrait induire par la suite une erreur de mesure du DP plus importante pour le papier C que pour le papier W.

3.2.1.2 Evolution des masses molaires au cours du vieillissement

Les distributions de masses molaires évoluent avec le vieillissement, comme présenté en **Figure 3.3** dans le cas d'expositions sous air à 50 % HR et 90 °C (condition OH). On observe premièrement un décalage des courbes, et notamment du pic de la cellulose, vers les plus faibles masses molaires, donc une diminution de la longueur des chaînes qui s'explique par des ruptures de chaînes de cellulose, ou scissions de chaînes.

Dans le cas du papier W (**Figure 3.3 ,droite**), plus simple, la dispersité reste centrée autour de 2, ce qui est cohérent avec une distribution aléatoire des ruptures de chaînes [11], [56]. A partir de 4 semaines d'exposition, on observe un épaulement aux faibles masses molaires. Parfois reporté dans la littérature [13], il est assimilé à une accumulation d'oligomères de cellulose issus de ruptures consécutives sur une chaîne de cellulose. La masse molaire de ces oligomères serait ici de $M_w = 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit un DP_w de 18. Il est toutefois possible que des oligomères de plus petite taille soient formés, mais ne soient pas détectés par cette méthode chromatographique.

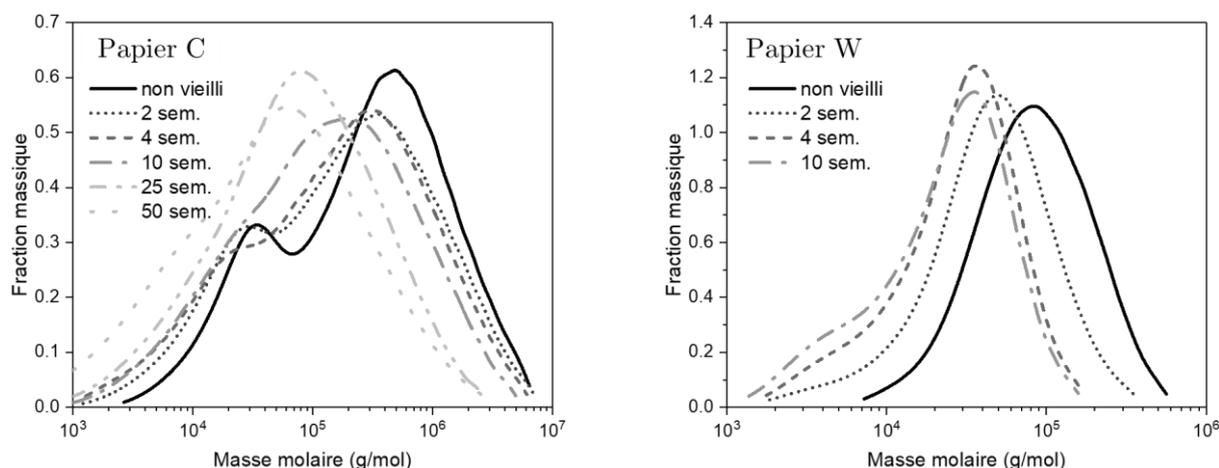


Figure 3.3. Evolution de la distribution de masses molaires pour le papier Canson C (à gauche) et le papier Whatman W (à droite) en fonction du temps d'exposition en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C).

Dans le cas du papier C (**Figure 3.3 ,gauche**), l'intensité du pic de la cellulose diminue et il se décale vers les faibles masses molaires. Le pic des hémicelluloses se décale également, mais il augmente d'abord en intensité puis il disparaît progressivement dans la distribution, jusqu'à devenir un épaulement dans le pic de cellulose visible pour les expositions les plus longues. La distribution s'élargit, et la dispersité \mathbb{D} du pic de cellulose augmente ainsi de 2,9 à 3,6 sur les

10 premières semaines, puis diminue de nouveau plus progressivement. Le décalage du pic des hémicelluloses et sa disparition semblent montrer qu'elles se dégradent à une vitesse similaire à celle de la cellulose. Il n'est toutefois pas possible de conclure quant à la teneur en hémicelluloses pour les états de dégradation les plus avancés : soit le pic des hémicelluloses n'est pas détectable en raison du pic de cellulose qui le recouvre, soit parce que les hémicelluloses sont totalement dégradées et solubilisées dans l'eau. Des mesures de taux d'hémicelluloses dans le papier sont donc réalisées afin de conclure.

Les tendances reportées ici sont similaires dans le cas des vieillissements dans les autres conditions d'exposition, qu'elles favorisent l'hydrolyse ou l'oxydation de la cellulose (voir *Annexe A*).

3.2.1.3 Hémicelluloses et lignine

Afin de valider l'hypothèse de la disparition du pic lié aux hémicelluloses, des mesures de taux d'hémicelluloses ont été réalisées au cours du vieillissement. Cette technique consiste à hydrolyser entièrement le papier, et notamment les chaînes d'hémicelluloses, et mesurer la teneur en chacun des monomères (arabinose, galactose, glucose, xylose et mannose) présents par chromatographie ionique (voir 2.3.1.6). On peut alors en déduire la quantité des différents polysaccharides (cellulose, glucomannanes, xylanes), mais pas leur degré de polymérisation. La quantité de lignine est évaluée par gravimétrie des résidus non hydrolysés (lignine insoluble) et par spectrométrie UV (lignine soluble, absorbant dans l'UV).

Le **Tableau 3.1** montre que la répartition de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine évolue peu au cours de la dégradation : la quantité d'hémicelluloses diminue légèrement, elles se dégradent donc un peu plus rapidement que la cellulose, et à l'inverse la lignine semble se dégrader plus lentement.

Ces résultats sont en cohérence avec la littérature [48]. En effet, les hémicelluloses ayant une structure chimique similaire à la cellulose, leur réactivité est proche. Les hémicelluloses étant amorphes et situées en surface des fibrilles de cellulose, elles sont toutefois plus accessibles que la cellulose. La réactivité dépend également du type de sucres présents. Ainsi, les cycles à 5 atomes sont plus réactifs que les cycles à 6, les xylanes devraient donc être préférentiellement dégradés. Le **Tableau 3.1** corrobore cette hypothèse.

Il convient de noter que, comme cette technique mesure la concentration en monomères et non la masse molaire des polysaccharides, le degré de polymérisation des hémicelluloses pourrait diminuer bien plus rapidement que celui de la cellulose, mais les monomères ou oligomères d'hémicelluloses résultants seraient conservés dans le papier, et donc mesurés. Ainsi, les

résultats du **Tableau 3.1** restent cohérents avec la disparition du pic des hémicelluloses observée **Figure 3.3** : les hémicelluloses se dégradent en oligomères, qui ne sont pas détectés par chromatographie d'exclusion stérique mais restent mesurables en analyse de sucres.

Enfin, si l'augmentation relative de la lignine laisse à penser qu'elle se dégrade plus lentement que la cellulose, la méthode de détection spectrométrique de la lignine soluble pourrait également biaiser ce résultat. En effet, une augmentation de son degré d'oxydation au cours de la dégradation pourrait entraîner une modification de son spectre d'absorption, et donc une un décalage de l'absorbance à concentration constante en lignine. Cela peut également expliquer la valeur élevée du taux de lignine soluble mesuré.

Tableau 3.1. Evolution de la répartition des composés des fibres de bois du papier Canson (C) au cours du vieillissement en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C). L'erreur sur la mesure est en moyenne de 0,6 %.

Temps (semaines)	0	10	25	50
Cellulose (%)	80,4	80,9	81,8	81,8
Hémicellulose (%)	14,5	13,7	13,2	12,2
<i>dont Glucomannanes</i>	2,7	2,9	2,9	2,6
<i>dont Xylanes</i>	11,8	10,9	10,4	9,6
Lignine (%)	5,1	5,3	5,0	6,0
<i>dont soluble</i>	4,8	4,9	4,4	5,2
<i>dont insoluble</i>	0,3	0,5	0,6	0,9

Au cours du vieillissement, le degré de polymérisation de la cellulose diminue et la dispersité de la distribution tend vers 2, indiquant des mécanismes de coupures de chaînes aléatoires. Dans le cas du papier C à base de bois, les hémicelluloses se dégradent également, et ce plus rapidement que la cellulose. Dans le cas du papier W à base de fibres de coton (linters) et de masse molaire initiale plus faible, la dégradation conduit à l'accumulation de chaînes de cellulose de petite taille.

3.2.2 Evolution du degré de polymérisation de la cellulose

3.2.2.1 *Evolution du DP dans les différentes conditions d'exposition*

La **Figure 3.4** présente la dégradation de la cellulose sous trois différentes conditions d'exposition : en azote humide (NH), promouvant l'hydrolyse, en air sec (OS) promouvant l'oxydation, et en air humide (OH), reproduisant le stockage en conditions d'archivage. Ces

trois conditions d'exposition entraînent une diminution du degré de polymérisation pour les deux papiers, l'hydrolyse et l'oxydation semblent donc bien avoir lieu pour les deux papiers. Ces mécanismes seront étudiés en détails dans la suite de ce chapitre. Le choix a été fait d'utiliser le DP_n plutôt que le DP_w . En effet, si la diminution du DP_w est plus importante, cette grandeur est plutôt adaptée à l'étude des propriétés pour lesquelles les grandes chaînes contribuent davantage. Dans le cas du vieillissement, nous nous intéressons à la cinétique de ruptures de chaînes, quelle que soit leur taille, basée sur DP_n .

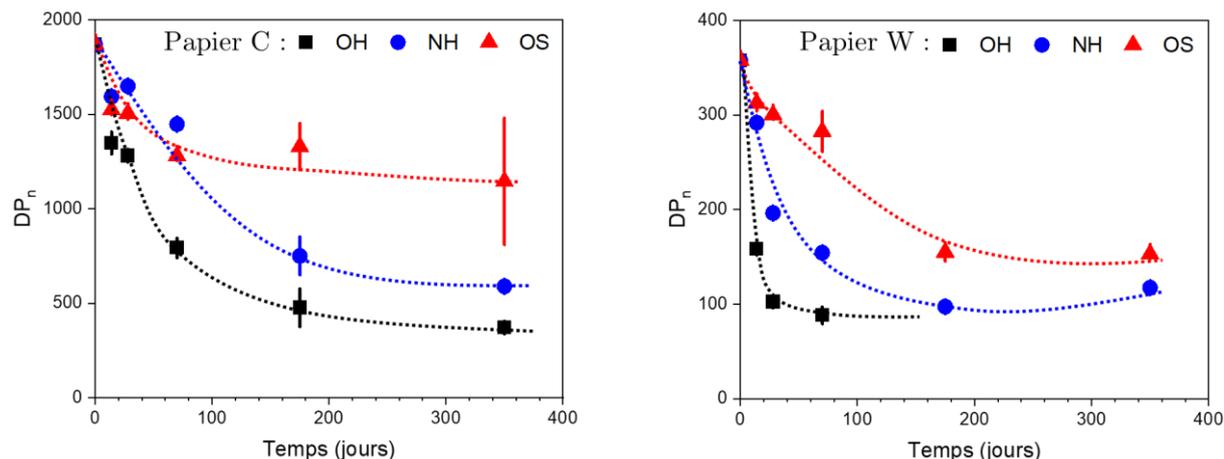


Figure 3.4. Evolution du degré de polymérisation en nombre de la cellulose en fonction du temps pour le papier Canson C (à gauche) et le papier Whatman W (à droite) sous différentes conditions d'exposition : OH (Air, 50 % HR, 90 °C), NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) et OS (Air, 0 % HR, 90 °C). Guide de lecture en pointillés.

La forme des courbes montre une forte diminution du DP_n aux premiers temps du vieillissement, puis un ralentissement de la diminution jusqu'à atteinte d'une asymptote. La valeur de cette asymptote sera discutée ci-dessous (voir 3.2.2.3). On observe également, dans certains cas, une légère augmentation du DP_n aux fortes dégradations, comme pour le papier W à 50 semaines. Il pourrait s'agir de réticulation, ou *cross-linking*, supposée possible par estérification entre les acides et les alcools de la chaîne de cellulose. Toutefois, ce phénomène ne semble être prouvé que lors de dégradation à forte température (à partir de 170 °C) [16], [49]. Cela pourrait également être une erreur ou biais de mesure, en raison par exemple de la faible sensibilité du détecteur pour les faibles masses molaires, ou d'une mauvaise dilution de la cellulose très dégradée. Dans les paragraphes suivants, seule la dégradation initiale sera discutée.

3.2.2.2 Vitesse de scissions aux faibles dégradations

Le nombre de ruptures (ou scissions, coupures) de chaînes de cellulose, noté S , peut être calculé ⁴ afin de suivre la cinétique de dégradation [18], [122]:

$$S(t) = \frac{1}{DP_n(t)} - \frac{1}{DP_{n,0}} \quad (3.1)$$

On remarque, en première approximation, que l'évolution du nombre de scissions est linéaire, notamment pour les plus faibles niveaux de dégradation (**Figure 3.5**). On peut alors estimer la vitesse de coupures de chaînes, qu'on notera k_{app} , tel que $S(t) = k_{app} \times t$ (**Tableau 3.2**).

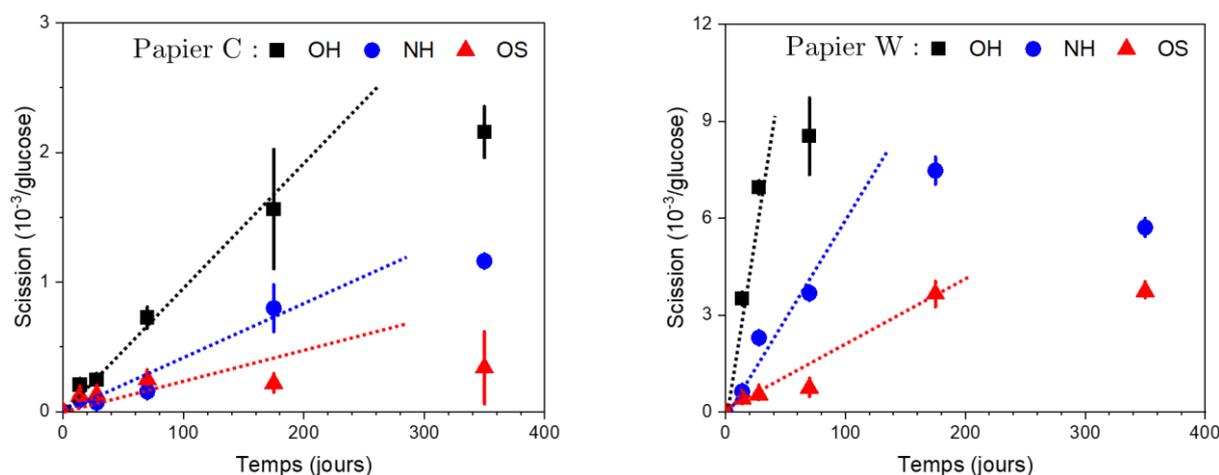


Figure 3.5. Evolution du nombre de scissions de chaînes de cellulose, rapporté à une unité glucose, en fonction du temps pour les papiers Canson C (à gauche) et Whatman W (à droite) sous différentes conditions d'exposition : OH (Air, 50 % HR, 90 °C), NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) et OS (Air, 0 % HR, 90 °C). Guide de lecture en pointillés.

Dans un premier temps, on peut voir que k_{app} est généralement plus faible lorsqu'il est calculé sur les 10 premières semaines d'exposition que sur les 4 premières semaines, ce qui indique que la vitesse de coupures n'est pas linéaire mais bien ralentie au cours de la dégradation. Il semble donc plus pertinent de comparer les vitesses de coupures initiales, à 4 semaines d'exposition.

Le papier C se dégrade plus lentement que le papier W, et ce quelles que soient les conditions d'exposition. Plus précisément, il existe un rapport de 25 dans le cas d'une exposition en air humide (OH), et un rapport de 22 pour la condition d'azote humide (NH), mais ce rapport est seulement de 3 dans la condition d'air sec (OS). Ainsi, l'hydrolyse et l'oxydation sont ralenties pour le papier C par rapport au papier W, mais l'hydrolyse l'est davantage. L'oxydation contribuerait alors plus à la dégradation dans le cas du papier C.

⁴ L'écart-type sur les valeurs de S est alors calculé à partir de l'écart-type sur les valeurs de DP_n , ce qui explique des incertitudes en S importantes (fonction inverse). Pour cette raison, le DP_n sera utilisé par la suite en raison de sa plus grande précision pour les comparaisons entre état de la cellulose et grandeurs chimiques, et le S sera utilisé pour les discussions concernant la cinétique de dégradation.

Tableau 3.2. Vitesse de scissions (k_{app}) suivant le papier et les conditions d'exposition, mesuré entre 0 et 4 semaines et entre 0 et 10 semaines d'exposition.

Papier et condition			k_{app} (4 semaines)	r^2	k_{app} (10 semaines)	r^2
			($\times 10^6$ jour $^{-1}$)		($\times 10^6$ jour $^{-1}$)	
C	Air, 50 % HR, 90 °C	(OH)	10	0,95	10	0,99
	Azote, 50 % HR, 90 °C	(NH)	3,4	0,81	2,4	0,90
	Air, 0 % HR, 90 °C	(OS)	5,4	0,92	3,8	0,94
W	Air, 50 % HR, 90 °C	(OH)	250	1,00	140	0,90
	Azote, 50 % HR, 90 °C	(NH)	75	0,96	56	0,97
	Air, 0 % HR, 90 °C	(OS)	15	0,97	12	0,90

De plus, on observe une forme de synergie entre l'effet de l'humidité et celui de l'oxygène, la vitesse de coupures en condition OH étant nettement supérieure à la somme des vitesses associées aux conditions NH et OS. Cette synergie peut s'expliquer par une réactivité plus importante de la liaison glycosidique lorsqu'elle est conjuguée à des formes oxydées du glucose, comme reportée dans des cas de papiers exposés à des températures supérieures à 120 °C [15], [16]. Elle n'a toutefois pas été observée dans les conditions de cette étude. Par exemple, dans le cas d'un papier de coton acide exposé à 90 °C, un conditionnement sous azote ou air à 40 % HR entraînerait la même dégradation [30]. Dans le cas des papiers C et W, la plus faible acidité, et donc le ralentissement de l'hydrolyse, pourrait être suffisante pour faire apparaître ce phénomène.

3.2.2.3 Limite du DP_n aux fortes dégradations

La diminution du degré de polymérisation semble être limitée à une valeur autour de $DP_n = 100$ dans le cas du papier W, exposé en condition OH (**Figure 3.4**). Une telle limite, est en effet mentionnée dans la littérature sous le terme de LODP (*Levelling-Off Degree of Polymerisation*) [77]. Les valeurs de LODP reportées se situent autour de 150 à 200, suivant la méthode de mesure du DP et la nature des fibres cellulosiques [75], [124]. Comme détaillé précédemment (voir 1.4.2.2), le LODP est défini comme la limite en-dessous de laquelle l'hydrolyse de la cellulose est fortement limitée. Toutefois, si certains auteurs prétendent qu'au LODP, la cellulose est entièrement cristalline, et que l'hydrolyse se poursuit uniquement en surface des cristallites [77], d'autres proposent que les chaînes des zones amorphes sont seulement moins accessibles car ayant déjà subi au moins une coupure [13], [126], voire subissent une recristallisation après scission [78]. La dégradation pourrait alors continuer à une vitesse réduite.

Dans le cas du papier W, il est difficile de conclure quant à une dégradation à vitesse réduite après l'atteinte du LODP. En effet, en raison du faible nombre de points de mesure, il n'est pas

possible de dire si le LODP est atteint dès 4 semaines d'exposition en condition OH, et si le DP continue de diminuer jusqu'à 10 semaines, ou s'il est atteint plus tardivement et stagne jusqu'à 10 semaines. L'hypothèse d'un LODP dès 4 semaines semble toutefois plus probable, car indiquerait une valeur de LODP légèrement supérieure à 100, 100 étant une valeur relativement faible de LODP comparativement à la littérature. La cristallinité sera évaluée à la section suivante afin de tenter d'élucider ce point.

Le LODP ne semble pas atteint pour le papier C dans aucune des expositions testées. Dans le cas du papier W, le DP_n atteint une valeur proche de 100 en 25 semaines en condition d'exposition NH. Si le DP_n semble limité à une valeur proche de 150 dans le cas de la condition OS, il ne semble pas probable qu'il s'agisse du LODP. En effet, comme discuté précédemment, le point de mesure à 50 semaines d'exposition semble erroné, des recombinaisons de chaînes n'ayant *a priori* pas lieu à la température de l'étude. De plus, s'il est admis que le LODP dépende du type de fibre, une dépendance aux conditions d'exposition n'a à notre connaissance jamais été reporté.

Le degré de polymérisation de la cellulose semble diminuer linéairement pour les faibles niveaux de dégradation, puis est ralenti jusqu'à l'atteinte du LODP, degré de polymérisation limite en raison de la semi-cristallinité de la cellulose. La dégradation du papier permanent est plus lente que celle du papier acide, et davantage ralentie dans des conditions favorisant l'hydrolyse. Une dégradation est visible dans des conditions favorisant l'oxydation pour les deux papiers.

3.2.3 Conséquences de la diminution du degré de polymérisation

3.2.3.1 *Cristallinité*

La cristallinité du papier W a été mesurée par diffraction aux rayons X à l'état initial et après 10 semaines d'exposition en condition OH, état correspondant à l'atteinte du LODP (**Figure 3.6**). Ces mesures montrent 4 pics de diffraction qui correspondent aux 4 principaux plans cristallins de la cellulose dans la forme cristalline I [76], [253]. La largeur de ces pics est fonction des dimensions géométriques des cristallites, et la ligne de base dépend de la quantité de phase amorphe dans le matériau. En première approche, on peut donc constater qu'après vieillissement, la largeur des pics n'évolue pas, donc les cristallites ne semblent pas changer de taille ⁵, mais la hauteur des pics par rapport à la ligne de base augmente. Cela signifie que la

⁵ La taille des cristallites peut être évaluée à partir de la largeur ℓ_p des pics de diffraction via la formule de Scherrer : $\ell_p = 0,89\lambda/\beta\cos(\vartheta)$ avec λ la longueur d'onde incidente, β la largeur du pic et ϑ l'angle de

crystallinité augmente, sans modification des cristallites, donc que les zones amorphes diminuent. Ce constat est cohérent avec une dégradation de la cellulose par ruptures de chaînes dans les zones amorphes, comme proposé précédemment.

Le taux de cristallinité peut être mesuré à partir de ce diffractogramme. Plusieurs approches existent. Segal a proposé une formule prenant en compte le rapport entre l'intensité du pic principal I_{200} (correspondant au plan de symétrie 200 en indices de Miller) et l'intensité de la ligne de base I_{BK} (mesurée à $2\theta = 18^\circ$) comme suit : $CrI = 100 * (I_{200} - I_{BK}) / I_{200}$ [67]. L'indice de cristallinité ainsi calculé est de 83 % à l'état initial, et de 86 % à l'atteinte du LODP pour le papier W. On peut également modéliser la forme du diffractogramme à l'aide d'une ligne de base et de fonctions gaussiennes pour prendre en compte les pics. Le rapport des aires sous la ligne de base et sous les courbes des pics donne une mesure du taux de cristallinité. On obtient alors une cristallinité initiale de 57 % et une cristallinité finale de 63 %. Si les deux méthodes donnent des résultats différents, les tendances observées sont similaires, à savoir une augmentation de la cristallinité au cours de la dégradation. Une comparaison avec la cristallinité généralement admise pour la cellulose dans un papier de coton, qui se situe autour de 70 % [62], [67], ne permet pas de conclure quant à la méthode la plus juste. On retiendra toutefois pour la suite les valeurs mesurées via le CrI , car il s'agit de la méthode de calcul généralement utilisée dans la littérature.

La cristallinité augmente donc faiblement avec le vieillissement, d'environ 4 %. De plus, le papier W exposé 10 semaines en condition OH, s'il a bien atteint le LODP, ne présente pas une cristallinité totale. Cela semblerait supposer que l'atteinte du LODP ne correspond pas à une consommation totale des zones amorphes, mais plutôt à une limite d'accessibilité des chaînes en zone amorphe, par exemple sur une zone de quelques unités glucose autour des cristallites. Une recristallisation des bouts de chaînes rompues est possible, bien qu'elle ne soit pas prouvée : l'augmentation relative de la cristallinité peut également être due à de la perte de masse dans les zones amorphes.

déviations. Pour le pic de diffraction à $22,8^\circ$, on calcule une distance de 80 Å. Cette distance est la taille caractéristique du plan de diffraction 200. Toutefois, comme les chaînes de celluloses sont orientées dans le sens de la cristallite, cette distance correspond à sa largeur. Le plan de diffraction 040 permettrait d'obtenir la longueur, mais il n'est pas accessible ici, son pic de diffraction se situant à $2\theta = 35^\circ$ [73].

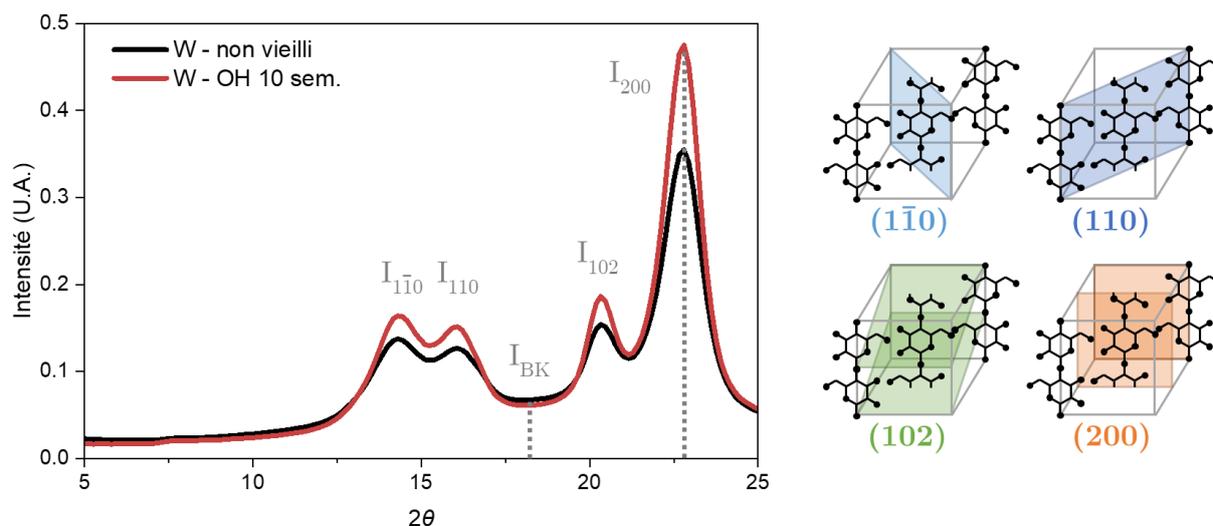


Figure 3.6. Diffractogramme aux rayons X du papier Whatman W à l'état initial et après 10 semaines d'exposition en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C). Schéma des plans de diffraction selon les indices de Miller d'après [85].

La cristallinité peut également être mesurée par spectrométrie infra-rouge (voir méthode : 2.3.1.11 et spectres : 2.1.4.2). Plusieurs méthodes de calcul ont été proposées, et on propose d'utiliser les indices suivants issus de la littérature [254] : $I_{C1} = A_{1428}/A_{2900}$ et $I_{C2} = A_{1428}/A_{900}$ avec A_i l'absorbance à la longueur d'onde i . Ces bandes d'absorption correspondent à la flexion de la liaison $-CH_2$ (1428 cm^{-1}), à l'élongation de la liaison $-CH$ (2900 cm^{-1}), et à l'élongation de la liaison $C-O$ (900 cm^{-1}) [253]. Lorsque la cristallinité augmente, l'indice I_{C1} est censé décroître, et l'indice I_{C2} augmenter.

On remarque que l'indice I_{C1} décroît bien pour les deux papiers, signifiant que la cristallinité augmente en fonction du nombre de scissions (Figure 3.7). En revanche, si l'indice I_{C2} augmente bien pour le papier W, le contraire est observé pour le papier C. Cela s'explique par la présence d'une bande d'absorption caractéristique du carbonate de calcium (vibration de flexion de $-CO_3^{2-}$) autour de 896 cm^{-1} [255]. Cette bande fausse donc la mesure de A_{900} sur le spectre du papier C, contenant une réserve alcaline à base de carbonate de calcium.

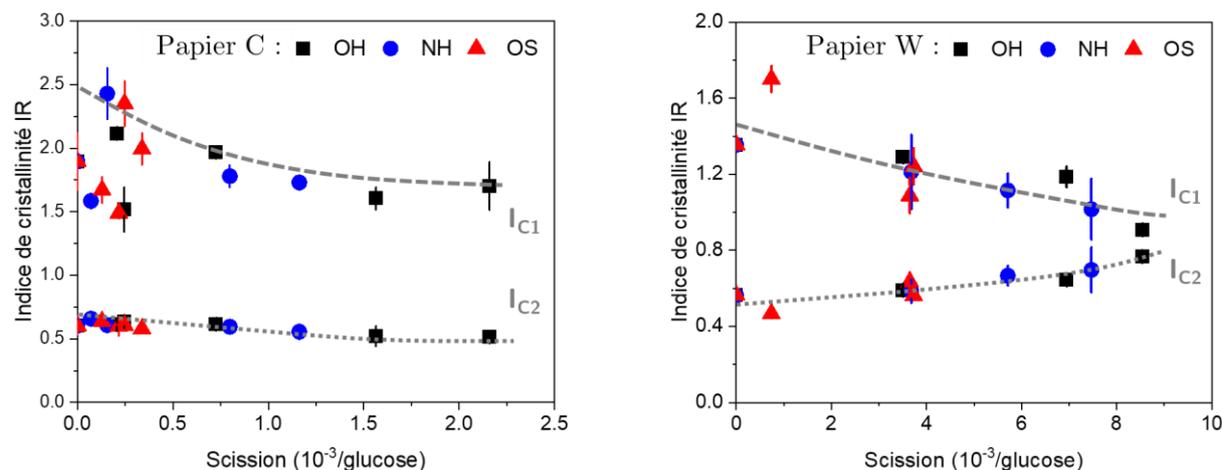


Figure 3.7. Evolution des indices de cristallinité mesurés par FTIR ($I_{C1} = A_{1428}/A_{2900}$ et $I_{C2} = A_{1428}/A_{900}$) en fonction du nombre de scissions pour les papiers Canson C (à gauche) et Whatman W (à droite) suivant les conditions d'exposition : OH (Air, 50 % HR, 90 °C), NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) et OS (Air, 0 % HR, 90 °C).

Les indices de cristallinité I_{C1} et I_{C2} évoluent avec le nombre de scissions, indépendamment des conditions d'exposition. L'augmentation de la cristallinité semble bien dépendre uniquement des coupures de chaînes, et non des mécanismes conduisant à ces coupures. Cette observation appuie l'hypothèse selon laquelle la cristallinité augmente uniquement relativement à une perte de masse des zones amorphes. En effet, un mécanisme de recristallisation dépendrait probablement des conditions d'exposition (présence d'eau, groupements oxydés), ce qui n'est pas le cas ici.

La cristallinité de la cellulose augmente avec la dégradation, indépendamment des conditions d'exposition et sans atteindre 100%. L'atteinte du LODP correspond à une limite d'accessibilité des courtes chaînes de cellulose dans les zones amorphes. La taille réelle des cristallites est donc plus faible que le LODP.

3.2.3.2 Teneur en eau

La teneur en eau à l'équilibre (EMC) dans les papiers, mesurée par la prise de masse après absorption isotherme entre 0 et 50 % d'humidité relative à 30 °C (taux de siccité), diminue avec le vieillissement indépendamment des conditions d'exposition, à raison d'une pente de 5×10^{-3} % pour le papier W et 5×10^{-4} % pour le papier C (Figure 3.8). Cela s'explique par la réduction des zones amorphes lors de la dégradation de la cellulose, zones poreuses dans lesquelles l'eau peut particulièrement s'adsorber [83], [256]. Il s'agit d'un indice indirect de l'augmentation de cristallinité avec les ruptures de chaînes de cellulose. D'autre part, la teneur en eau dépend également de la polarité du matériau. Ici, la cellulose oxydée est moins polaire que la cellulose native, les liaisons carbonyles étant moins polaires que les liaisons hydroxyyles.

La diminution de la teneur en eau s'explique alors à la fois par un changement de polarité et de cristallinité.

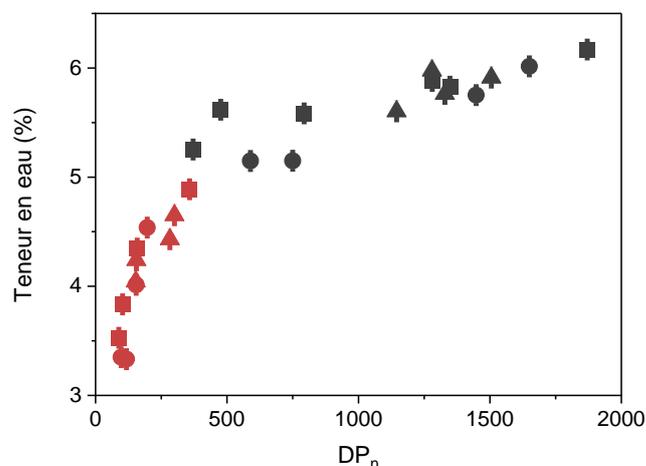


Figure 3.8. Teneur en eau dans les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) exposé dans les différentes conditions de l'étude, mesurée à l'équilibre après absorption de vapeur à jusqu'à 50 % HR en isotherme à 30 °C : ■ pour OH (Air, 50 % HR, 90 °C), ● pour NH (Azote, 50 % HR, 90 °C), ▲ pour OS (Air, 0 % HR, 90 °C).

Cette diminution est plus importante pour le papier W que pour le papier C. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour l'expliquer : différence de microstructure ou sensibilité plus ou moins importante à l'oxydation. En effet, le papier C est plus dense et contient des additifs, ce qui pourrait faciliter l'absorption d'eau capillaire entre les fibres. D'autre part, la présence d'hémicelluloses et de lignine dans les fibres de bois pourrait modifier la polarité du papier C. Pour discuter ces hypothèses, la cinétique d'absorption d'eau ainsi que la capacité d'absorption d'eau à l'équilibre dans les papiers C et W ont été comparées (Figure 3.9).

D'une part, la vitesse de diffusion d'eau montre que l'équilibre est atteint en moins de 40 minutes à 30 °C quel que soit le papier et son état de vieillissement (Figure 3.9, gauche). Cela permet dans un premier temps de valider les mesures de teneur en eau à l'équilibre mesurée après un palier d'humidité de 500 minutes. Cela montre également que lors de la dégradation, la teneur en eau reste en équilibre. L'atteinte de l'équilibre est plus lente dans le cas du papier W, qui est également deux fois plus épais. Pour approfondir, on peut quantifier la diffusion de l'eau dans le papier en considérant un comportement Fickien (voir Annexe B). On obtient un coefficient de diffusion $D = 1,1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le papier C et $D = 3,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le papier W. Ce coefficient augmente entre l'état initial et vieilli (+ 20 % pour le papier C en 50 semaines et + 5 % pour le papier W en 4 semaines). Cette augmentation peut s'expliquer par une augmentation de la porosité en raison de la dégradation de zones de cellulose amorphe, et par une diminution de la polarité.

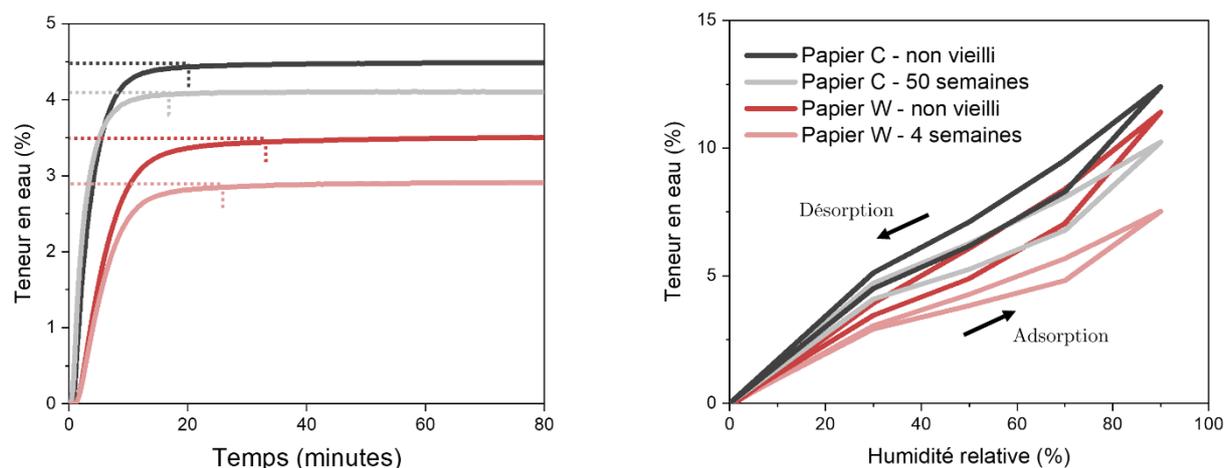


Figure 3.9. Gauche : Cinétique d'absorption d'eau lors d'un pallier entre 0 et 30 % d'humidité relative à 30 °C, pour les papiers Canson (C) et Whatman (W) non vieillis et exposés en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C). Les pointillés indiquent les temps d'atteinte de l'équilibre. Droite : isotherme de sorption d'eau en fonction de l'humidité relative, à 30 °C.

D'autre part, les isothermes de sorption d'eau en fonction de l'humidité relative donnent des indices sur le mode d'absorption de l'eau. En effet, pour des faibles pressions de vapeur d'eau, l'eau s'adsorbe d'abord à la surface de la cellulose et des hémicelluloses, essentiellement dans les zones amorphes, et dans une moindre mesure à la surface des cristallites [257]. Dans un deuxième temps, l'eau s'absorbe dans les micro-capillaires, puis dans les pores les plus grands [84]. En revanche, à la désorption, ce ne sont pas les mêmes phénomènes qui contrôlent la teneur en eau, ce qui entraîne un hystérésis. En effet, l'absorption est contrôlée par les forces de liaisons H entre molécules de cellulose, et la désorption par les liaisons H entre une molécule de cellulose et une molécule d'eau, ainsi que par des forces de Laplace au niveau des capillaires [129], [256]. A l'état non vieilli, les isothermes des papiers C et W se différencient essentiellement sur la partie de la courbe aux faibles humidités relatives, probablement en raison d'une différence de cristallinité initiale et de la présence d'hémicelluloses. Après vieillissement, la pente d'absorption diminue dans toutes les parties de la courbe isotherme. Cela semble montrer que le vieillissement n'implique pas seulement une dégradation des zones amorphes (phénomène aux faibles humidités relatives) mais aussi un changement de polarité (absorption d'eau quel que soit le type de porosité, dans toutes les zones de la courbe).

La dégradation de la cellulose amorphe s'accompagne d'une augmentation de la cristallinité, et d'une diminution de la teneur en eau, qui est notamment adsorbée dans ces zones. La modification de la teneur en eau dépend des papiers, mais aussi d'un changement dans leur polarité.

3.3 Hydrolyse

La réaction d'hydrolyse catalysée par les acides a été présentée dans le chapitre consacré à l'étude bibliographique (voir 1.2.2.1). Le mécanisme retenu pour cette réaction fait état d'une rupture aléatoire le long de la chaîne de cellulose amorphe, qui consomme une molécule d'eau et est catalysée par un proton. Nous allons donc nous concentrer sur l'influence de la quantité d'eau et d'acides sur la dégradation des papiers, afin d'identifier ce phénomène d'hydrolyse dans le cas du papier permanent.

3.3.1 Influence de la quantité d'eau

Des vieillissements accélérés sont réalisés dans l'air à 90 °C à différentes humidités relatives (0, 50 et 90 %, conditions nommées respectivement OS, OH et OM) (**Figure 3.10**). On remarque que la vitesse de coupures augmente d'autant plus que l'humidité est importante (**Tableau 3.3**). Ce phénomène est particulièrement notable pour le papier C. Étonnement, dans le cas du papier W, la vitesse de coupures évolue peu entre une exposition à 50 % HR et à 90 % HR, contrairement à ce qui est reporté dans la littérature dans le cas de papier acide de bois [121]. On peut émettre l'hypothèse que les vieillissements en tube à 90 % HR ont subi des fuites d'humidité, et se rapprochent d'une humidité à 50 % HR. On peut également envisager qu'à la température d'exposition, la teneur en eau effective dans le papier W évolue peu entre 50 et 90 % HR. Pour approfondir cette discussion, nous allons nous concentrer sur l'extrapolation de la teneur en eau effective dans le papier dans ces différentes conditions d'exposition.

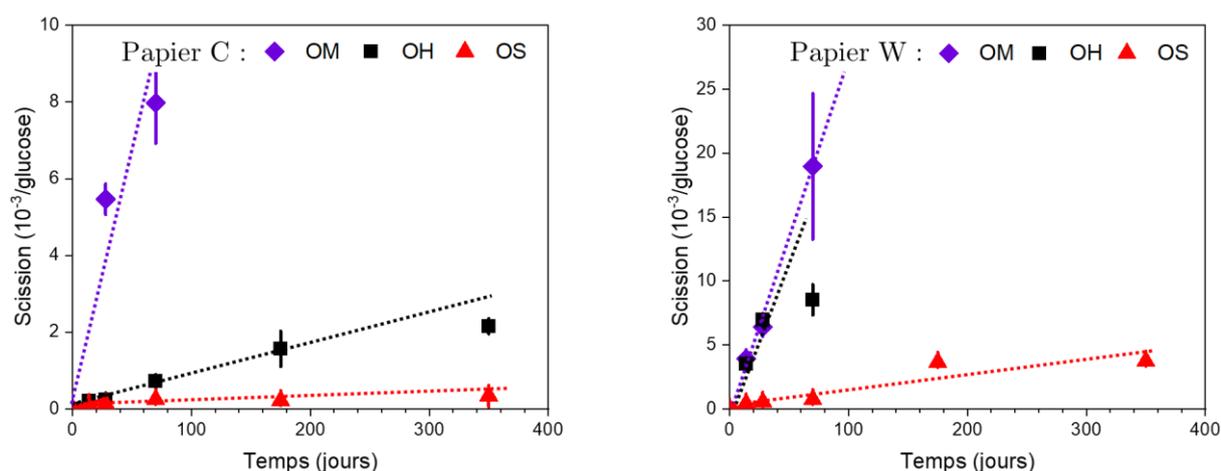


Figure 3.10. Evolution du nombre de scissions de chaînes de cellulose, rapporté à une unité glucose, en fonction de l'humidité relative pour le papier Canson C (à gauche) et le papier Whatman W (à droite) en conditions OM (Air, 90 % HR, 90 °C), OH (Air, 50 % HR, 90 °C) et OS (Air, 0 % HR, 90 °C).

Tableau 3.3. Vitesse de scissions (k_{app}) pour les papiers Canson (C) et Whatman (W) suivant les conditions d'exposition, mesuré entre 0 et 4 semaines et entre 0 et 10 semaines d'exposition.

Papier et condition		k_{app} (4 semaines) ($\times 10^6 \text{ jour}^{-1}$)	r^2	k_{app} (10 semaines) ($\times 10^6 \text{ jour}^{-1}$)	r^2
C	Air, 90 % HR, 90 °C (OM)	200	*	130	0,95
	Air, 50 % HR, 90 °C (OH)	10	0,95	10	0,99
	Air, 0 % HR, 90 °C (OS)	5,4	0,92	3,8	0,90
W	Air, 90 % HR, 90 °C (OM)	240	0,99	270	1,00
	Air, 50 % HR, 90 °C (OH)	250	1,00	140	0,90
	Air, 0 % HR, 90 °C (OS)	21	0,97	12	0,90

* Cette valeur n'a pas pu être déterminée par manque de données.

La teneur en eau dans le papier dépend de l'humidité relative et de la température. La **Figure 3.11 (gauche)** montre les isothermes de sorption du papier C non vieilli à différentes températures. La teneur en eau augmente avec l'humidité relative de manière non linéaire. Pour extrapoler la teneur en eau à 90 °C, il n'est alors pas possible ici d'utiliser la loi de Henry: $\omega_\infty = k_H * HR(\%)$ avec ω_∞ la teneur en eau à l'équilibre, et k_H une constante qui dépend de la température suivant la loi d'Arrhenius. Ce comportement non Arrhénien est dû au fait que l'absorption d'eau dépend de plusieurs phénomènes physiques.

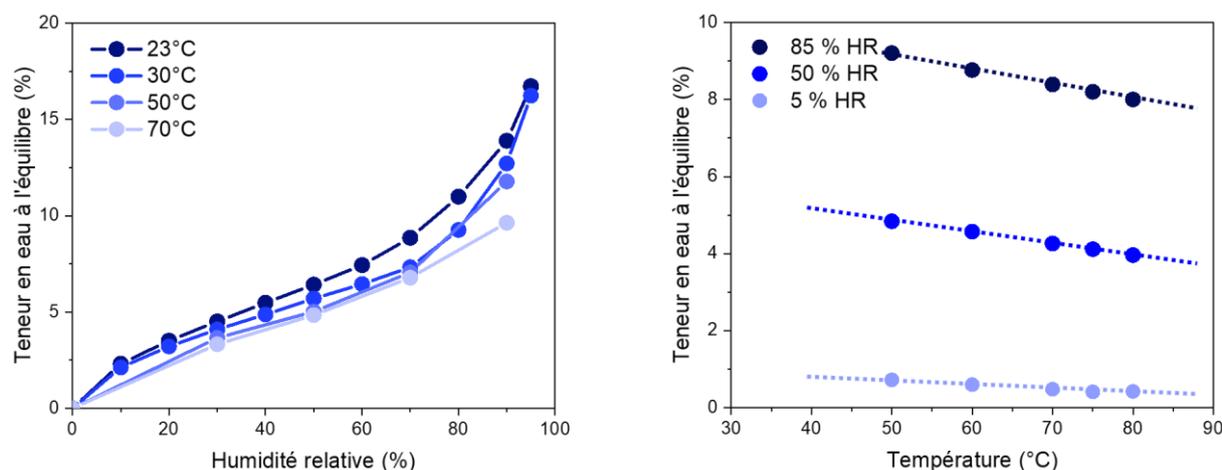


Figure 3.11. Isotherme d'absorption d'eau dans le papier Canson C pour différentes températures (à gauche), teneur en eau du papier C en fonction de la température pour différentes humidités relatives (à droite).

Pour extrapoler la teneur en eau dans les papiers lors des vieillissements, on mesure donc l'évolution de la teneur en eau en fonction de la température jusqu'à 80 °C (limite de l'appareil, voir 2.3.1.8) (**Figure 3.11, droite**). Cette évolution est bien linéaire ce qui permet d'extrapoler la teneur en eau à 90 °C aux humidités relatives effectives dans les tubes de vieillissement de

calculer par régression linéaire (**Tableau 3.4**). Les données du papier W et les paramètres utilisés pour le calcul sont en *Annexe C*.

Tableau 3.4. Extrapolation de la teneur en eau (EMC) effective des papiers Canson (C) et Whatman (W) à 90 °C en fonction de l'humidité relative (HR) de conditionnement des tubes (Air, 90 °C).

Papier et condition		HR objectif (%)	HR effectif à 23 °C (%)	EMC à 23 °C, HR effectif (%)	EMC à 90 °C, HR effectif (%)
C	OM	90	85	12,2	7,6
	OH	50	50	6,2	3,7
	OS	0	5	1,1	0,3
W	OM	90	85	10,7	6,4
	OH	50	50	5,4	2,9
	OS	0	5	1,0	0,3

Ces calculs de teneur en eau sont une première approche, l'évolution de la pression et de la pression partielle de vapeur d'eau dans les tubes lors de la montée en température ayant été négligée. Dans les faits, ces valeurs sont probablement sous-évaluées (voir *Annexe C*). Les conditionnements à différentes humidités relatives permettent toutefois bien d'atteindre différentes teneurs en eau dans les papiers.

La **Figure 3.12** examine la relation entre la vitesse de coupure de chaîne (k_{app}) de la cellulose et la teneur en eau dans les papiers effective aux conditions d'exposition. On utilise les k_{app} tels que mesurés à 4 semaines d'exposition afin de pouvoir négliger la variation de teneur en eau au cours de la dégradation. Contrairement à l'étude réalisée par Zou dans le cas d'un papier acide de bois [121], on ne remarque pas de corrélation directe entre k_{app} à 90 °C et la teneur en eau, et ce malgré le fait que la teneur en eau effective à 90 °C ait été utilisée. Il est possible que, dans notre cas, d'autres réactions entrent en compte dans la dégradation, qui ne permettent pas de considérer l'hydrolyse via une unique constante de vitesse k_{app} . En effet, les pH des papiers C et W sont plus élevés que celui du papier étudié par Zou, autour de 5, ce qui pourrait réduire la vitesse d'hydrolyse et rendre les réactions d'élimination non négligeables. Ce point sera abordé dans les paragraphes suivants. D'autre part, à teneur en eau équivalente, la vitesse de coupures du papier C est plus faible que celle du papier W. Cela s'explique par leur différence de pH, qui se traduit par une catalyse acide de l'hydrolyse plus importante dans le cas du papier W plus acide.

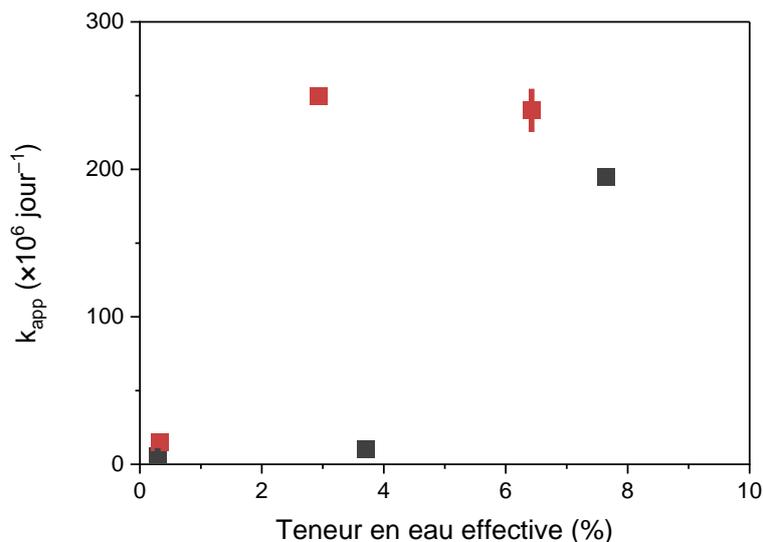


Figure 3.12. Vitesse de coupures de chaînes (k_{app} ($\times 10^6 \text{ jour}^{-1}$) calculés après 4 semaines d'exposition) en fonction de la teneur en eau effective pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) pour une exposition en Air à 90 °C.

La dégradation des papiers C et W est d'autant plus importante que l'humidité relative dans les conditions d'exposition est élevée. Toutefois, il n'existe pas de relation directe entre la teneur en eau contenue dans les papiers et la vitesse de coupures de chaînes (k_{app}) de la cellulose. D'autres paramètres, au travers notamment d'autres réactions, devront sans doute être pris en compte pour expliquer ces observations.

3.3.2 Influence de l'acidité

La catalyse acide de l'hydrolyse se traduit par une augmentation de la vitesse de coupures de chaînes de la cellulose en fonction de l'acidité du papier. Si l'influence de l'acidité est notamment visible via les vitesses de coupures calculées pour les papiers C et W (**Figure 3.12**), elle est complexe à évaluer, car des acides sont formés au fur et à mesure du vieillissement. En effet, les produits de dégradation peuvent subir des réactions secondaires, formant différents types de molécules acides [39], [117]. On peut mesurer cette acidification au cours de la dégradation (**Figure 3.13**). On remarque que l'acidification ne dépend pas des conditions d'exposition, les réactions secondaires conduisant à la production d'acides ne dépendent donc pas de la quantité d'eau. On voit également que l'acidification est bien ralentie dans le cas du papier C, qui possède une réserve alcaline.

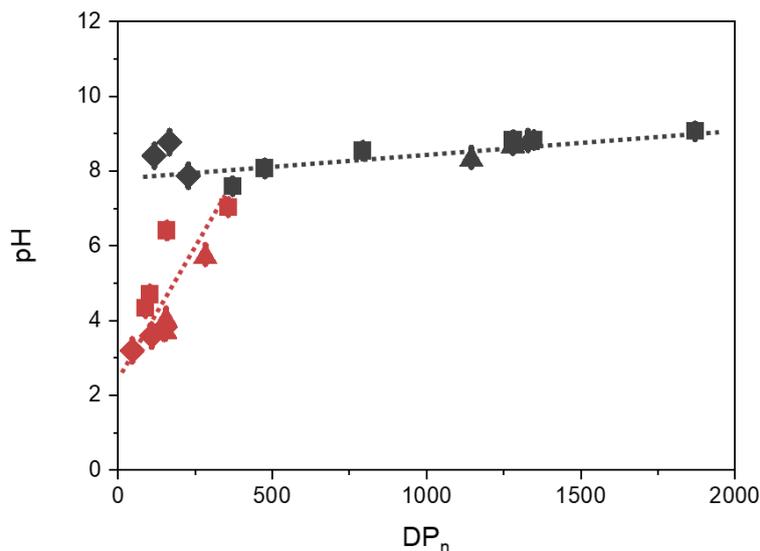


Figure 3.13. Acidification des papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) au cours du vieillissement mesuré par le DP_n de la cellulose, suivant les conditions d'exposition : ■ pour OH (Air, 50 % HR, 90 °C), ▲ pour OS (Air, 0 % HR, 90 °C), ◆ pour OM (Air, 90 % HR, 90 °C).

On propose d'évaluer la quantité d'acides formés par scission de chaîne. Dans le cas du papier W, on peut estimer la production de scissions par gramme de papier en 4 semaines en condition OH à $4,3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ et la production d'acides à $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ⁶. Cela correspond à 0,03 protons par coupure de chaîne. Ce nombre, inférieur à 1, semble cohérent vis-à-vis du fait que toutes les coupures de chaînes ne conduisent pas à la formation d'une espèce acide. A titre de comparaison, Tétreault *et al.* observent une acidification similaire au papier W pour des papiers de coton acides [9]. Il s'agit de plus d'une mesure de pH, qui ne tient pas compte de la variété d'espèces acides potentielles, ni de leur acidité propre (pKa).

Dans le cas du papier C, les acides sont progressivement consommés par une réserve alcaline. Ce point sera traité à la prochaine section, toutefois il est également possible de calculer la quantité d'acides résultants. De la même manière, en condition OH et en 50 semaines d'exposition, on obtient $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($2,2 \times 10^{-3} / 162$) de ruptures de chaînes et $1,7 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($(10^{-7,6} - 10^{-9,1}) / 14$) d'acides résultants, soit une production de 0,00001 protons par coupure de chaînes. L'ajout d'une réserve alcaline permet une réduction de l'acidification par 300.

⁶ On mesure le nombre de scissions de chaînes par gramme de papier comme suit : $7,0 \times 10^{-3}$ scissions par glucose en 4 semaines d'exposition, divisé par $162 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit la masse molaire d'un monomère de glucose, en considérant alors que le papier est uniquement composé de glucose ($7,0 \times 10^{-3} / 162 = 4,3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$); et la production d'acide à partir de la variation du pH mesuré (entre 7,0 à l'état initial et 4,7 à 4 semaines) divisé par la concentration de papier lors de la mesure, soit 100 mg pour 7 mL d'eau (voir 2.3.1.3) ($(10^{-4,7} - 10^{-7,0}) / (0,1 / 0,007) = 1,4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Les acides produits au cours du vieillissement sont volatils et ont la capacité à diffuser hors du papier vieilli. En environnement ouvert, la volatilisation permet au papier de réguler l'apport en acides et il se dégrade alors plus lentement qu'en environnement clos [40]. Les vieillissements en tube ont été réalisés dans le but de confiner les acides proches du papier pour maximiser leur interaction, et donc leur impact. A titre de comparaison, des vieillissements ont été réalisés en enceinte climatique hors tube (vieillissement dits « libres »). Les papiers ainsi vieillis se dégradent en effet moins vite que les papiers vieillis en tube, en raison de la volatilité des acides produits [40], [135]. Cela est observable pour le papier W, mais aussi pour le papier C (**Figure 3.14**). Ainsi, les acides formés ont une influence sur sa dégradation. La réserve alcaline ne semble pas suffisante pour empêcher la catalyse acide.

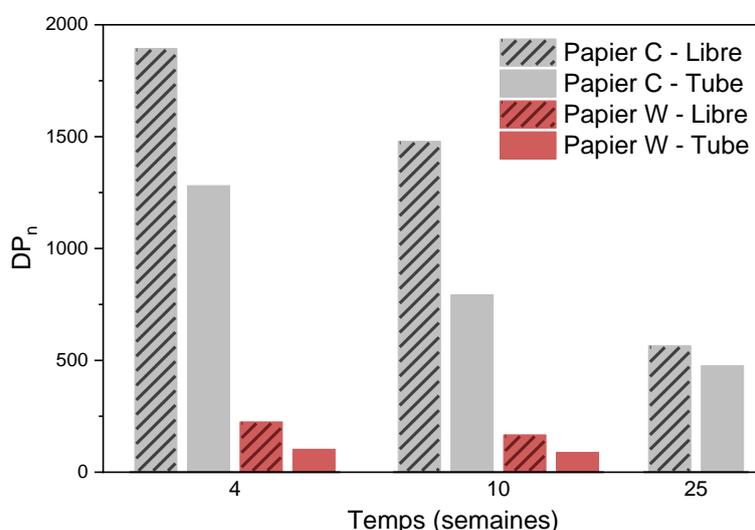


Figure 3.14. Vieillissement en enceinte hors tube (libre) vs vieillissement en tube pour les papiers Canson (C) et Whatman (W) en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C).

Dans le cas du papier permanent, l'ajout d'une réserve alcaline doit permettre de ralentir l'hydrolyse. Si l'acidification du papier C est plus lente que celle du papier W, la réserve alcaline ne permet pas d'éviter totalement l'acidification, ni la catalyse acide de l'hydrolyse.

3.3.3 Influence de la réserve alcaline

L'acidification du papier en raison du vieillissement est limitée par l'ajout d'une réserve alcaline. La réserve alcaline doit réagir avec les acides pour les neutraliser et doit être introduite en quantité suffisante pour permettre de tamponner le pH du papier. Toutefois, on a pu voir précédemment que le papier permanent C s'acidifie avec le vieillissement. En condition d'exposition d'air humide OH, on peut observer que cette acidification s'accompagne d'une diminution de la quantité de réserve alcaline (**Figure 3.15**). Cette dernière est donc bien consommée au cours de l'acidification, et on peut en conclure qu'elle réagit avec les acides.

La réaction entre acides et réserve alcaline dans le papier C n'est pas totale, ou bien sa cinétique est plus lente que la réaction de formation des acides. En effet, une réaction de neutralisation rapide et totale aurait conduit à une diminution de la quantité de réserve alcaline sans modification du pH jusqu'à épuisement de la réserve alcaline, à partir duquel on aurait pu observer l'acidification. Une étude similaire réalisée sur le papier permanent K, lequel contient une quantité initiale de réserve alcaline plus importante, montre que la réserve alcaline est consommée sans modification du pH ⁷. En effet, l'acidité reste constante autour de pH = 9, tandis que la réserve alcaline diminue de 10 % environ. Dans ce cas, la concentration plus importante de réserve alcaline permet de déplacer l'équilibre de la réaction de neutralisation et d'accélérer sa cinétique. Tous les acides produits sont consommés.

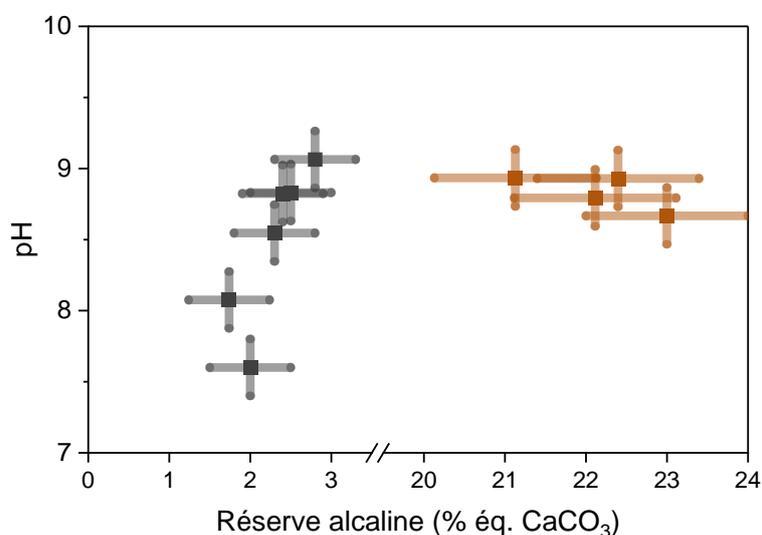


Figure 3.15. Acidification en fonction de la consommation de réserve alcaline, pour les papiers Canson C (en gris) et Klug K (en orange) exposés en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C).

La faible réactivité de la neutralisation s'explique par son caractère hétérogène. En effet, la réserve alcaline se trouve sous forme de particules solides et les acides volatils sont dissous dans l'eau contenue dans le papier. Ainsi, la réserve alcaline est réactive sous forme dissoute, et sa concentration en solution est proportionnelle à la surface spécifique des particules et leur distribution dans l'espace, observable par microscopie et microtomographie (Figure 3.16). D'une part, on remarque que la taille et la forme des particules est bien similaire entre les deux papiers. La surface spécifique est donc proportionnelle au nombre de grains, et donc à la masse

⁷ Il convient de noter ici que la teneur en réserve alcaline plus élevée dans le cas du papier K n'implique pas une valeur de pH plus élevée. Cela peut s'expliquer par la faible solubilisation de la réserve alcaline dans l'eau (la mesure de pH est réalisée par immersion de papier dans une eau ultrapure), et sa solubilisation plus élevée en présence d'acides, qui favorisent une réaction de neutralisation avec la réserve alcaline (la mesure de RA est réalisée dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique).

des charges alcalines. Ainsi, la quantité de réserve alcaline plus importante dans le papier K (17 % contre 3 % pour le papier C) se traduit par une distribution plus dense des grains. Cette densité est plus importante pour le papier K à la fois en surface (**Figure 3.16, haut, droite**), comme observé par microscopie électronique, et dans le volume (**Figure 3.16, bas, droite**) en microtomographie aux rayons X, les charges alcalines y apparaissant en points clairs. Pour le papier C (**Figure 3.16, gauche**), on observe de rare particules en surface et quelques-unes dans le volume ⁸. Ainsi, la surface spécifique totale des particules est plus importante pour le papier K, ce qui permet une réactivité plus importante de sa réserve alcaline.

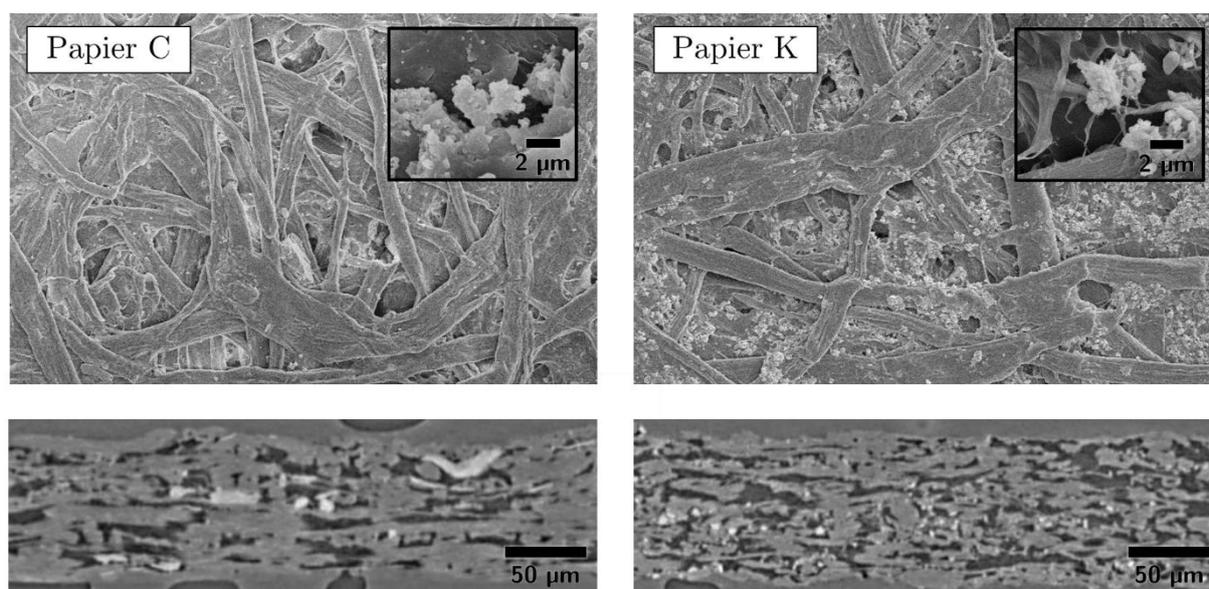


Figure 3.16. Observations microscopiques des papiers Canson (C) et Klug (K) en surface (MEB, en haut) et dans le volume (tomographie, en bas). Les grains clairs correspondent aux charges minérales, dont la réserve alcaline. Les encadrés noirs sont des vues détaillées des particules alcalines (MEB).

Si on observe plus en détail la consommation de réserve alcaline en fonction des conditions d'exposition, et notamment de l'humidité relative dans les tubes de vieillissements, on remarque que la réactivité serait légèrement plus faible en conditions sèches qu'en conditions humides (**Figure 3.17**). Cela peut s'expliquer par le fait que l'eau agit comme un milieu de solubilisation à la fois des acides et de la réserve alcaline, et donc favorise la réaction de neutralisation. Cette observation reste toutefois soumise à réserve au vu de la forte incertitude sur la mesure de réserve alcaline ⁹.

⁸ Pour le papier C, les larges tâches claires observables dans l'image de microtomographie (**Figure 3.16, bas, gauche**) correspondent à d'autres types de charges tels que les kaolins, présents sous forme de plaquettes (voir 2.1.4.2).

⁹ La mesure de réserve alcaline, tout comme la mesure de pH, consiste à doser des protons dans une solution aqueuse contenant le papier (voir 2.3.1.3 et 2.3.1.4). Dans le cas du pH, la mesure est réalisée à l'aide d'un pH-mètre. Dans le cas de la réserve alcaline, il s'agit d'un titrage indirect : une forte

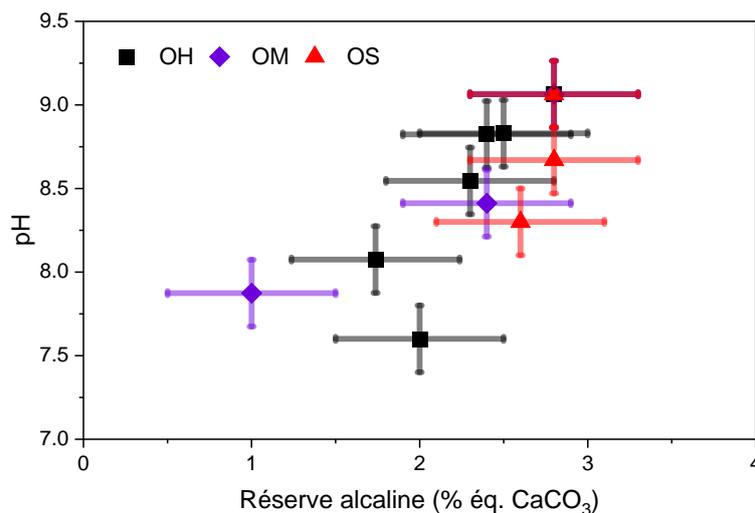


Figure 3.17. Acidification et consommation de réserve alcaline en fonction des conditions d'exposition du papier Canson C : OH (Air, 50 % HR, 90 °C), OM (Air, 90 % HR, 90 °C) et OS (Air, 0 % HR, 90 °C).

On peut également estimer la stœchiométrie de la réaction de neutralisation, en calculant la quantité d'acides formés et consommés, comparés à la consommation de réserve alcaline. La quantité d'acides résultants, calculée plus haut, a été estimée à $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ en 50 semaines d'exposition en condition OH. En se basant sur le taux de formation d'acides calculé dans le cas du papier W, la quantité d'acides formés est de $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. La quantité d'acides consommés par la réaction de neutralisation est donc de $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($= 5,1 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$). La quantité de carbonate de calcium consommé est quant à elle de $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Il faudrait donc 30 molécules de carbonate de calcium pour neutraliser un proton formé. Ce résultat semble excessif, quand la littérature propose une stœchiométrie de 1 [206]. Il est possible que certaines molécules de carbonate de calcium soient consommées par des acides extérieurs, potentiellement issus de polluants de l'atmosphère. De même, il semble probable que toute la réserve alcaline dissoute ne réagisse pas avec des acides. Cette estimation en ordre de grandeur peut alors servir d'outil pour dimensionner la quantité de réserve alcaline à ajouter pour protéger un papier.

La réserve alcaline est consommée au cours de la dégradation du papier, permettant bien de neutraliser les acides formés. Cette réaction est toutefois lente, car hétérogène, et ne permet donc pas d'éviter l'acidification du papier C. La neutralisation dépend de la répartition des particules de réserve alcaline dans le papier et de leur dissolution dans le milieu.

concentration d'acides est ajouté pour favoriser la consommation de la réserve alcaline, et on dose les acides restants. Dans les deux cas, donc, la réserve alcaline et les acides du papier sont solubilisés dans l'eau, et peuvent réagir. Cette réaction est lente, et dépend du temps, de la température, du pH de l'eau utilisée. Ces facteurs, même s'ils sont contrôlés au maximum, expliquent l'incertitude élevée.

3.4 Oxydation

3.4.1 Vieillissements sous azote

Nous avons pu traiter la problématique liée à l'hydrolyse du papier permanent. Nous allons maintenant aborder la problématique de l'oxydation, qui, comme nous avons pu l'observer ci-dessus, semble avoir un impact à la fois sur le papier permanent C et sur le papier acide W.

L'air, comparé à l'azote, a un effet sur la dégradation qui dépend également des conditions d'humidité (**Figure 3.18**). On voit en effet qu'à une humidité relative de 50 %, l'oxygène (OH) a un impact négatif et augmente la dégradation pour les deux papiers. Cet effet synergique a déjà été reporté plus haut. En revanche, à 0 % HR, la présence d'oxygène (OS) semble retarder la dégradation le papier C. En effet, la dégradation sous azote sec (NS) est plus importante que sous air sec (OS) pour le papier C. Dans le cas du papier W, l'effet de l'oxygène en conditions sèches est négligeable. Il est également intéressant de constater que la dégradation sous azote sec n'est pas nulle. Ces trois phénomènes, à savoir la dégradation sous azote sec, l'effet synergique de l'oxygène et de l'humidité et l'effet retardant de l'oxygène en conditions sèches vont être discutés ci-dessous.

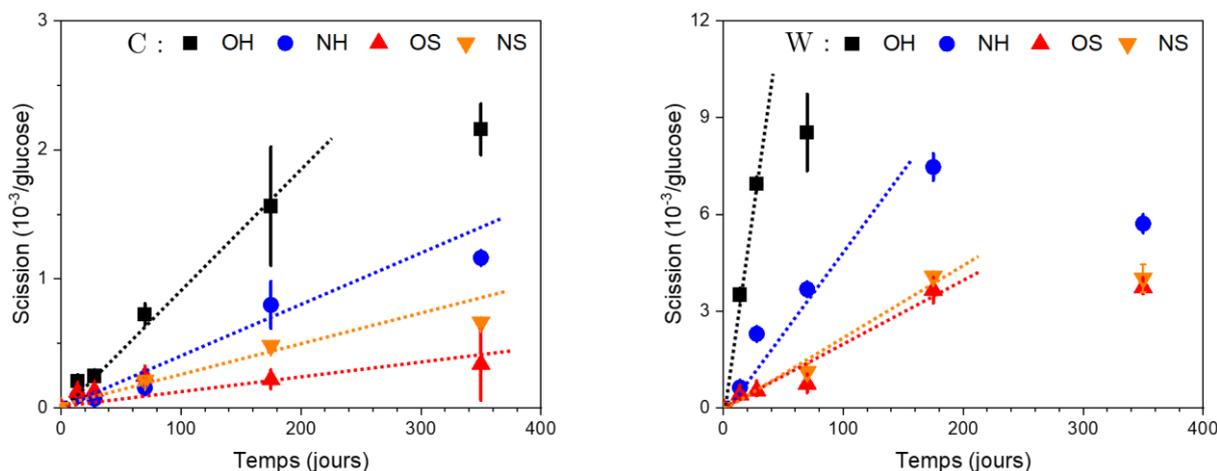


Figure 3.18. Evolution du nombre de scissions de chaînes de cellulose, rapporté à une unité glucose, en fonction de la quantité de dioxygène et à différentes humidités relatives pour les papiers Canson C (à gauche) et Whatman W (à droite) exposés en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C), NH (Azote, 50 % HR, 90 °C), OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et NS (Azote, 0 % HR, 90 °C).

3.4.1.1 Impact de l'eau résiduelle en condition d'azote sec (NS)

La dégradation des deux papiers en absence d'oxygène et d'humidité sont étonnantes dans le sens où rien ne semble promouvoir le vieillissement. De l'eau résiduelle dans les papiers pourraient l'expliquer. Grâce aux calculs de teneur en eau effective dans les papiers (voir 3.3.1), il est possible d'estimer l'eau résiduelle en condition NS. Le conditionnement sous azote sec a

été réalisé en boîte-à-gant, indiquant une humidité relative de 2 %, soit moins que l'humidité relative résiduelle en condition OS mesurée autour de 5 % et la teneur en eau autour de 0,3 % pour les deux papiers (**Tableau 3.4**). Toutefois, il convient de rappeler que le conditionnement en air sec OS est précédé d'un passage en étuve à 105 °C pendant 2 h, pour s'assurer du séchage complet du papier. Ainsi, à 5 % HR en condition OS, la teneur en eau à l'équilibre du papier est atteinte par absorption d'eau. Dans le cas des condition d'azote humide NS, en revanche, le papier a directement été placé en boîte-à-gant, et donc la teneur en eau à l'équilibre est atteinte par désorption. En raison de l'hystérésis entre absorption et désorption (**Figure 3.11**), la teneur en eau résiduelle en condition NS pourrait être supérieure à celle en condition OS, malgré une humidité relative plus faible.

Afin de vérifier l'impact du mode de séchage du papier (en absorption ou en désorption), des tubes ont également été conditionnés via un passage en étuve à 105 °C pendant 2 heures avant conditionnement. Cet essai a été mené pour les conditions d'exposition OH et NS, pendant 10 semaines de vieillissement (**Tableau 3.5**). En comparant les papiers vieillis en termes de degré de polymérisation, de teneur en eau et de coloration via la coordonnée b^* ¹⁰ et au vu de la précision des données, on a une plutôt bonne superposition des résultats avec ou sans séchage en étuve. Dans le cas de la condition OH, cette observation confirme l'hypothèse selon laquelle la teneur en eau est bien atteinte par absorption, que le papier soit conditionné avec ou sans passage en étuve. En condition NS, soit la teneur en eau résiduelle est bien similaire en absorption et en désorption, l'hystérésis étant plus faible à 5 % HR qu'à 50 % HR, soit elle ne joue pas de rôle dans la dégradation. Quoiqu'il en soit, cette hypothèse d'eau résiduelle n'est donc pas suffisante pour expliquer la dégradation plus importante en condition NS qu'en condition OS.

Tableau 3.5. Impact du mode de conditionnement (séchage pendant 2 h à 105 °C préalable au conditionnement, exposition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) ou NS (Azote, 0 % HR, 90 °C) pendant 10 semaines) des échantillons sur la dégradation chimique en termes de DP_n , de teneur en eau (EMC) et de jaunissement (b^*) du papier Canson C.

Conditionnement	DP_n	EMC à 30 °C et 50 % HR	b^*
Initial	1870 ± 20	6,2 ± 0,3	2,1 ± 0,6
OH	790 ± 50	5,6 ± 0,3	18,9 ± 0,3
OH + Séchage	780 ± 80	5,6 ± 0,3	19,4 ± 0,3
NS	1340 ± 10	5,6 ± 0,3	11,4 ± 1,1
NS + Séchage	1610 ± 620	5,7 ± 0,3	10,4 ± 0,9

¹⁰ Cette donnée a été utilisée pour sa forte sensibilité et sa reproductibilité importante, sa signification physique sera abordée plus bas.

3.4.1.2 Impact de l'oxydation

Une deuxième hypothèse pour expliquer la dégradation observable en azote sec (NS) serait l'existence de sites oxydés le long de la chaîne de cellulose, par substitution des hydroxyyles en carbonyles ou carboxyles. De tels sites peuvent être soumis à une élimination lors d'une augmentation de température (béta-élimination pour le papier C, basique, et/ou élimination radicalaire pour le papier W), ce qui a pour conséquence des ruptures de chaînes. Ce phénomène a été observé notamment dans le cas de papiers chimiquement pré-oxydés, puis soumis à un traitement de désacidification [31]. Le mécanisme de béta-élimination ne nécessite pas d'apport d'oxygène, et pourrait donc bien avoir lieu sous azote. Le papier C ayant subi des traitements de délignification et de blanchiment lors de sa fabrication, lesquels peuvent nécessiter des conditions fortement oxydantes [1], il est probable qu'il contienne des sites oxydés à l'état initial. Cette hypothèse n'a malheureusement pas pu être vérifiée en spectrométrie FTIR, leur concentration étant probablement plus faible que la limite de détection de la technique (de l'ordre de 10^{-2} mol·L⁻¹). Toutefois, c'est également cohérent avec le fait que la dégradation en condition NS est plus importante dans le papier C que dans le papier W. En effet, le papier W n'ayant pas nécessité de traitement de délignification et ayant subi un blanchiment moins important que le papier C, il devrait contenir moins de sites oxydés à l'état initial. De plus, le papier W étant acide, il n'est pas soumis à la béta-élimination.

L'effet synergique a déjà été abordé (voir 3.2.2.2) et interprété comme une augmentation de la réactivité des liaisons glycosidiques proche des sites oxydés face à l'hydrolyse. Au vu de l'éclairage précédant, les sites oxydés sont sujets à l'élimination. Dans le cas de conditions d'exposition humides, qui favorisent l'hydrolyse, ces deux réactions sont donc en compétition. Une étude plus spécifique sur les constantes de vitesse spécifiques de l'hydrolyse et de la béta-élimination dans ces conditions est nécessaire pour conclure et sera traitée dans le *Chapitre 5*. Toutefois, cet effet synergique ne peut être expliqué uniquement par de la pré-oxydation due aux procédés de fabrication, et nécessite de l'oxydation continue au cours de la dégradation. L'oxydation de la cellulose a donc bien lieu, et est observable pour les deux papiers de l'étude.

Nous pouvons aussi proposer des hypothèses pour tenir compte de l'effet retardant de l'oxygène en conditions sèches dans le papier C. Par exemple, on peut envisager l'existence de réactions d'oxydation avec les produits de dégradation qui empêcheraient la formation d'acides, ou augmenterait leur volatilité, ou bien des réactions avec les composés acides formés qui limiteraient leur acidité. Dans ces trois cas, l'oxygène contribuerait à limiter l'acidification du papier et donc à réduire l'hydrolyse. Cet effet est toutefois moins significatif pour le papier W, peut-être en raison de son acidité déjà suffisamment importante pour que l'effet d'une réduction de l'acidification par oxydation ne soit pas observable.

La comparaison entre vieillissement sous air et sous azote a mis en lumière l'effet de l'oxygène dans la dégradation de la cellulose. D'une part, l'oxydation des substituants hydroxyle du glucose peut entraîner des éliminations sur la chaîne, ou favoriser la réactivité de l'hydrolyse. Cette oxydation préexiste en raison des procédés de fabrication du papier, et a également lieu lors du vieillissement artificiel sous air. D'autre part, l'oxygène semble avoir un effet anti-dégradant en conditions sèches.

3.4.2 Influence de la pression partielle de dioxygène

3.4.2.1 Evolution du degré de polymérisation

Afin d'étudier les mécanismes de dégradation dus à l'oxygène, des vieillissements ont été réalisés en autoclave, sous différentes pressions partielles de dioxygène. Dans un premier temps, des expositions sont effectuées sous 16 bars de dioxygène (**Figure 3.19**). Cette pression partielle a été choisie car il s'agit de la pression maximale autorisée dans les autoclaves. On remarque que sous 16 bars de dioxygène (condition d'exposition AC), la dégradation est plus rapide que dans l'air, et ce d'autant plus pour le papier C que pour le papier W (**Tableau 3.6**).

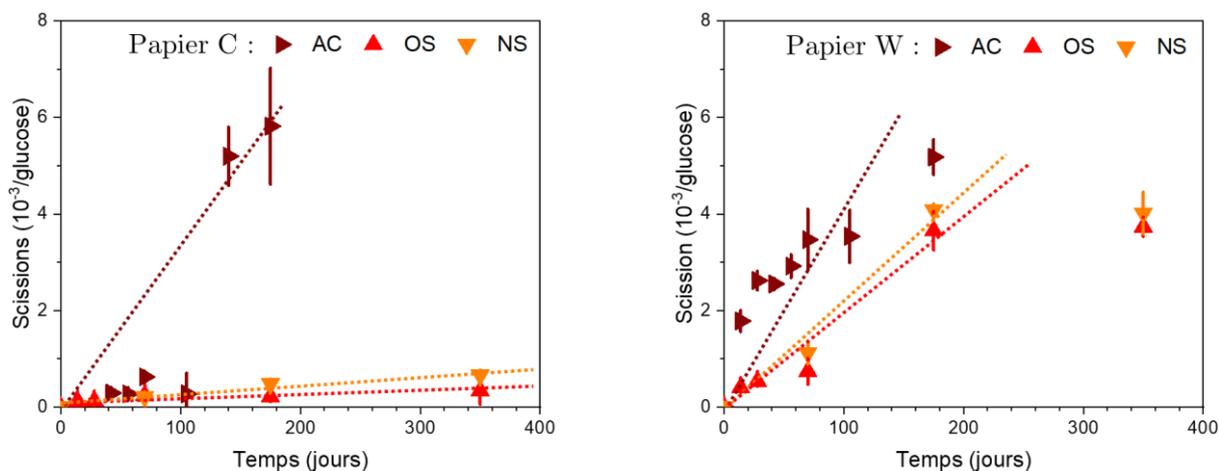


Figure 3.19. Evolution du nombre de scissions de chaînes de cellulose, rapporté à une unité glucose, en fonction de la quantité de dioxygène pour le papier Canson C (à gauche) et le papier Whatman W (à droite) exposés en conditions AC (Autoclave, 16 bar O₂, 90 °C), OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et NS (Azote, 0 % HR, 90 °C).

Il convient de noter que les expositions en autoclave (AC) présentent des différences de conditionnement par rapport aux expositions en tube (OS, NS). Si le taux de remplissage de papier est équivalent, les tubes restent fermés pendant toute la durée de l'étude alors que les autoclaves sont ouverts à chaque prélèvement. Cela peut entraîner plusieurs conséquences : variation de l'humidité relative et de la température lors de l'ouverture et de la fermeture des autoclaves, modification de la concentration en acides (diffusion des acides volatils formés hors

de l'autoclave, diffusion des polluants extérieurs vers l'autoclave). Si les variations d'humidité et de température sont de courte durée (quelques minutes), cela peut toutefois conduire à une légère augmentation de la teneur en eau dans le papier à plus long terme. La volatilisation des acides formés diminue l'acidité, et devrait donc ralentir la dégradation. A l'inverse, les variations de teneur en eau et les polluants ont tendance à l'augmenter [14]. D'autre part, il existe des fuites depuis l'autoclave. On peut en effet observer une diminution de la pression d'environ 1 bar par jour, bien que la pression soit ajustée tous les 4 jours par ajout de dioxygène. Ces fuites ont lieu de l'intérieur vers l'extérieur, et ne peuvent avoir pour conséquence qu'une diminution de la concentration en oxygène et en acides volatils, donc une diminution de la dégradation. L'impact réel du conditionnement est donc complexe à prévoir, et les vieillissements en tube et en autoclaves sont difficiles à comparer. Ces incertitudes expérimentales peuvent expliquer la faible linéarité du nombre de scissions (r^2 faibles). Dans l'ensemble, la mesure de la dégradation sous 16 bars de dioxygène serait plutôt sous-estimée.

D'autre part, l'évolution du nombre de scissions lors du vieillissement en autoclave semble présenter une période d'incubation dans le cas du papier C, la dégradation étant très faible sur les 100 premiers jours d'exposition (effet non linéaire, quantifié par les faibles valeurs de r^2). Cet effet retardant de l'oxydation n'est pas observable dans le cas du papier W. Le papier C contient en effet de la lignine, laquelle n'est pas présente dans les fibres de coton du papier W. La quantité de lignine n'a pas d'effet négatif sur la dégradation et pourrait même avoir un effet positif [59], en jouant alors le rôle d'antioxydant. La fin de la période d'incubation correspondrait alors à l'atteinte d'une limite de dégradation de la lignine par oxydation.

Tableau 3.6. Vitesse de scissions (k_{app}) pour les papiers Canson (C) et Whatman (W) mesuré entre 0 et 4 semaines et entre 0 et 10 semaines d'exposition en conditions AC (autoclave, 16 bars O₂, 90 °C), 10-AC (autoclave, 10 bars O₂, 90 °C), 3N-AC (autoclave, 3 bars N₂, 90 °C), OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et NS (Azote, 0 % HR, 90 °C).

Papier et condition		k_{app} ($\times 10^6$ jour ⁻¹) (10 semaines)	r^2	k_{app} ($\times 10^6$ jour ⁻¹) (25 semaines)	r^2
C	Autoclave, 16 bar O ₂ (AC)	7,3	0,94	26	0,78
	Autoclave, 10 bar O ₂ (10-AC)	6,9 **	*	*	*
	Air, 0 % HR (OS)	2,4	0,90	1,7	0,72
	Azote, 0 % HR (NS)	3,0	*	2,8	1,00
	Autoclave, 3 bar N ₂ (3N-AC)	1,1	*	*	*
W	Autoclave, 16 bar O ₂ (AC)	57	0,94	36	0,89
	Air, 0 % HR (OS)	12	0,90	20	0,97
	Azote, 0 % HR (NS)	16	*	22	0,99

* Non calculé par manque de données. ** Calculé entre 0 et 4 semaines d'exposition.

Ainsi, quelques vieillissements en autoclave à d'autres pressions partielles ont également été réalisés, notamment à 10 bars de dioxygène (10-AC) et à 3 bars de diazote (3N-AC) afin de comparer l'impact de la présence d'oxygène dans des conditions similaires (**Tableau 3.6**). Il semblerait bien que le conditionnement en autoclave plutôt qu'en tube donne une sous-estimation de la dégradation sous azote sec.

On remarque que la vitesse de coupures augmente bien avec la pression partielle d'oxygène (**Figure 3.20**). Au vu du faible nombre de données et des incertitudes, il n'est pas possible de conclure quant à une relation linéaire. Toutefois, en considérant des réactions d'oxydation radicalaires, on pourrait s'attendre à ce que l'augmentation de la vitesse de coupures atteigne un plateau à partir d'une pression d'oxygène limite [143]. Néanmoins, l'impact de l'oxygène est du même ordre de grandeur pour les deux papiers. Les réactions chimiques responsables seraient donc identiques entre ces deux papiers.

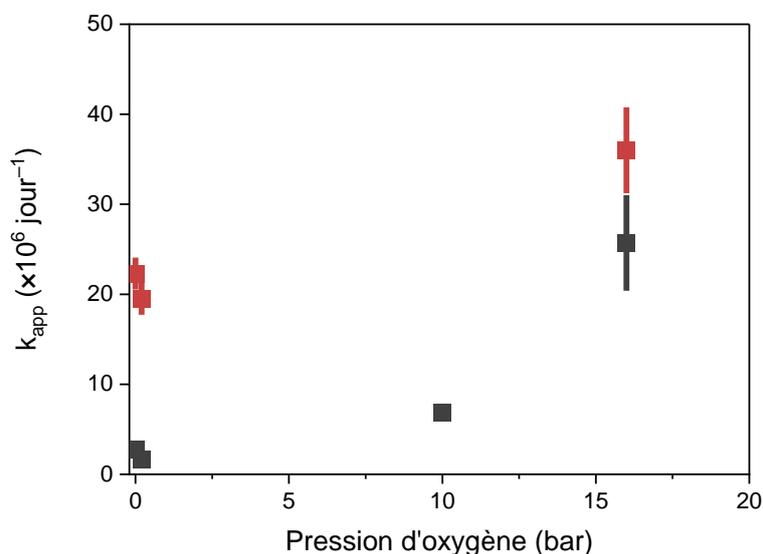


Figure 3.20. Vitesse de ruptures de cellulose (k_{app} ($\times 10^6 \text{ jour}^{-1}$), calculés après 25 semaines d'exposition et 2 semaines d'exposition pour le point à 10 bars) pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) en fonction de la pression en dioxygène (0 % HR, 90 °C).

En conditions sèches, la dégradation est d'autant plus importante que la pression partielle de dioxygène est importante. Cette relation semble toutefois dépendre du papier et n'est pas linéaire avec la pression d'oxygène. L'effet de l'oxydation est donc complexe et pourrait faire intervenir à la fois l'élimination et l'hydrolyse acide accélérée par la présence de groupements oxydés.

3.4.2.2 Mesure de l'oxydation

L'influence de la pression partielle d'oxygène sur les coupures de chaînes de cellulose est un indice de son oxydation. Si la présence de sites oxydés à l'état initial des papiers n'est pas visible en spectrométrie IRTF, on peut observer l'augmentation de l'absorbance autour de $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ au cours du vieillissement par rapport aux expositions sous air et sous azote (**Figure 3.21**). On voit notamment un épaulement vers 1720 cm^{-1} pour le papier C exposé en autoclave à 16 bars d'oxygène, lequel augmente avec le temps d'exposition (**Figure 3.22**). Cet effet est également observable dans une moindre mesure dans le cas du papier W. Cette bande correspond à l'élongation de la double-liaison C=O des carbonyles et carboxyles. Il n'est pas possible de quantifier ici l'oxydation, notamment en raison de l'hétérogénéité de densité du papier, qui peut amener à fausser les mesures d'absorbance.

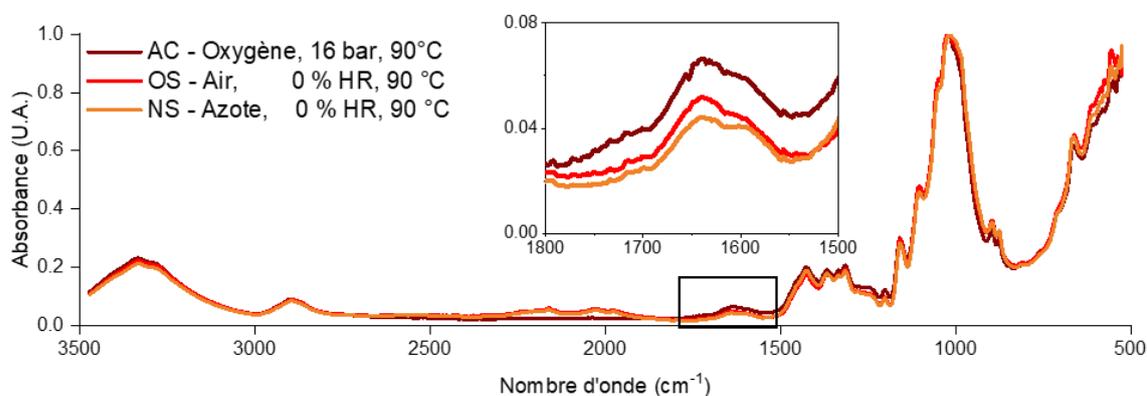


Figure 3.21. Spectrométrie IRTF du papier Canson C exposé 25 semaines à différentes pressions partielles d'oxygène.

Toutefois, ce phénomène pourrait correspondre à la fois à de l'oxydation le long de la chaîne de cellulose, en substitution d'un groupement hydroxyle du glucose, ou bien sur des produits de dégradation. En effet, cette bande à 1720 cm^{-1} pourrait rendre compte de l'accumulation d'acides carboxyliques formés au cours de la dégradation. On mesure effectivement une acidification du papier lors des vieillissements en autoclave, le pH passant de 8,9 à 8,3 en 25 semaines à 16 bars de dioxygène dans le cas du papier C et de 7,0 à 4,2 pour le papier W. D'autre part, l'absence d'une bande bien définie à 1720 cm^{-1} ne signifie pas forcément que le papier s'oxyde peu. Il est possible que le papier s'oxyde fortement, mais si les sites oxydés sont aussitôt dégradés, ils ne s'accumulent pas dans le papier et ne peuvent alors pas être détectés. La méthode de colorimétrie, plus précise, va être utilisée par la suite.

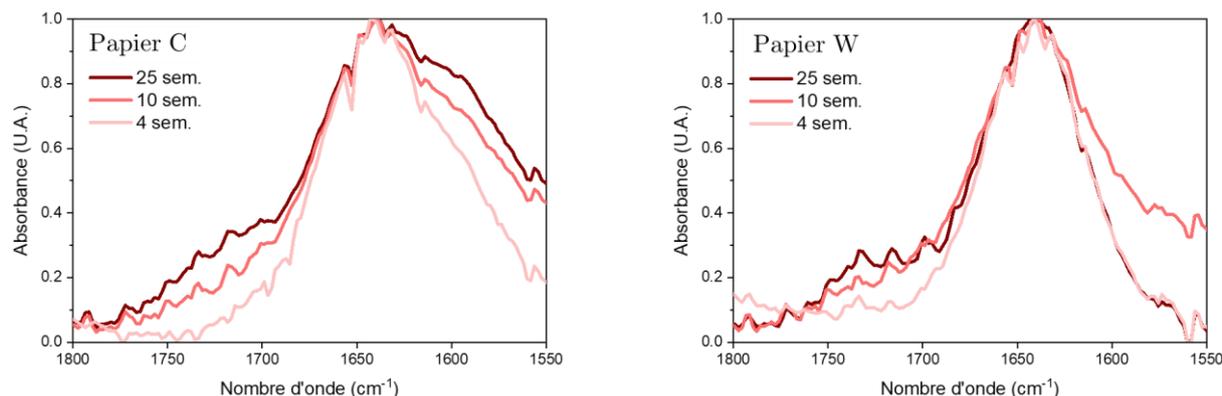


Figure 3.22. Spectrométrie IRTF du papier Canson C (à gauche) et du papier Whatman W (à droite) en fonction du temps d'exposition en autoclave (AC : 16 bars O₂, 90 °C).

On peut observer en IRTF une oxydation du papier sous forme d'une bande à 1720 cm⁻¹, associée aux carbonyles et aux carboxyles lors d'expositions à haute pression d'oxygène. Il pourrait s'agir d'oxydation de la cellulose sans rupture de chaînes, ou bien d'acides carboxyliques issus des scissions par hydrolyse ou élimination.

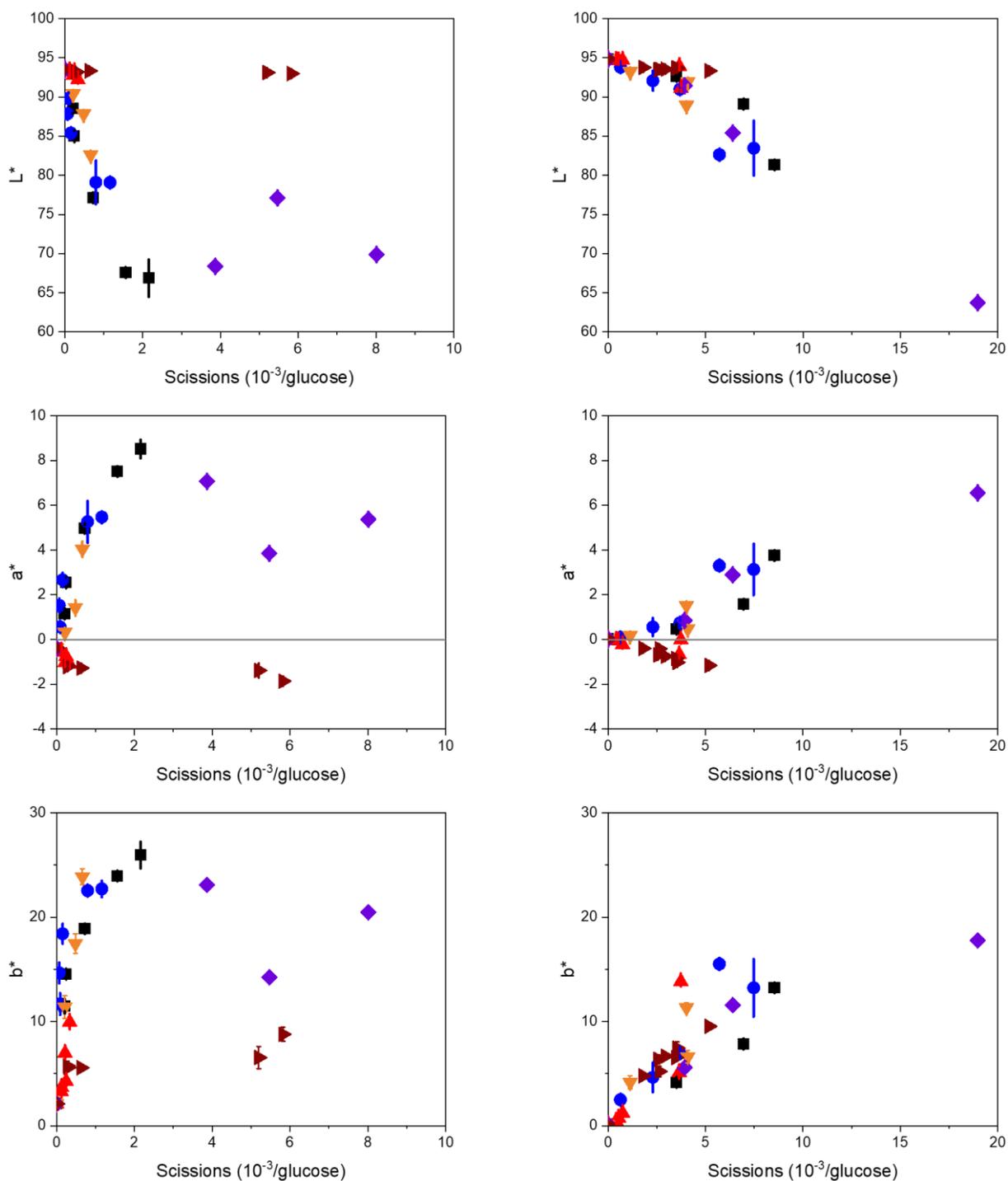
3.4.3 Formation de composés chromophores

3.4.3.1 Coloration des papiers

La coloration du papier avec le vieillissement, et notamment son jaunissement, est un paramètre souvent utilisé pour le suivi de sa dégradation [36], [37]. La couleur des papiers C et W est donc mesurée par les coordonnées L*a*b* dans l'espace colorimétrique CIELAB (**Figure 3.23**). On remarque une tendance générale à l'assombrissement (diminution de L*) et au jaunissement du papier (augmentation de b*). Cet effet ne dépend pas significativement des conditions de vieillissement pour le papier W. Dans le cas du papier C, les conditions OM (Air, 90 % HR, 90 °C) et AC (Autoclave, 16 bar O₂, 90 °C) semblent produire un comportement qui s'écarte de la tendance. Il pourrait s'agir d'artefacts dus à des incertitudes de mesure du nombre de scissions. Le jaunissement est une indication de la production de composés chromophores, issus de la dégradation de la lignine, des hémicelluloses, ou de réactions secondaires de la décomposition de la cellulose [14], [258]. Il est ici plus marqué pour le papier C, ce qui peut s'expliquer par la présence de lignine résiduelle, contrairement au papier W.

En ce qui concerne le coefficient a*, qui mesure la couleur sur une échelle du vert au rouge, on remarque une tendance vers le rouge (augmentation de a*) pour la plupart des conditions de vieillissement, mais une tendance vers le vert (diminution de a*) dans le cas des vieillissements en air sec (OS) et en autoclave (AC). Cette observation semble contradictoire avec la littérature, Horst observant un verdissement de papiers désacidifiés et vieillis sous air humide [114]. Cela

implique ici que des produits chromophores différents peuvent apparaître ou être consommés différemment en fonction des conditions d'exposition.



Plus précisément, on peut identifier la coloration du papier en fonction des coordonnées a^* et b^* (**Figure 3.24, gauche**). La variation de a^* et de b^* est proportionnelle pour chaque condition d'exposition. Si on suppose que chaque composé chromophore a une signature de couleur b^*/a^* propre, cela signifierait que chaque condition d'exposition s'accompagne de la formation et de l'accumulation d'un type de composé chromophore. Plus précisément, il est probable que plusieurs composés chromophores différents soient produits au cours de la dégradation. Ce groupe de chromophores possède alors un rapport b^*/a^* qui dépend de la concentration en chacun des chromophores du groupe. La **Figure 3.24 (droite)** montre que le rapport b^*/a^* est positif et similaire pour les expositions en conditions humides ; et il est négatif et évolue avec la pression partielle de dioxygène pour les conditions d'exposition sèches. La concentration relative des différents chromophores formés pourrait évoluer en fonction de la quantité d'oxygène. Ainsi, certains chromophores seraient formés indépendamment de la quantité d'oxygène et d'autres dépendraient de l'oxydation, que celle-ci promeuve leur formation ou leur dégradation.

On peut toutefois noter que le rapport b^*/a^* est négatif dans la condition d'air sec (OS) et positif pour les conditions d'air humide, d'azote humide et d'azote sec. Dans ces trois conditions, l'oxydation ne prédomine donc pas la formation de chromophores, contrairement à la condition d'air sec.

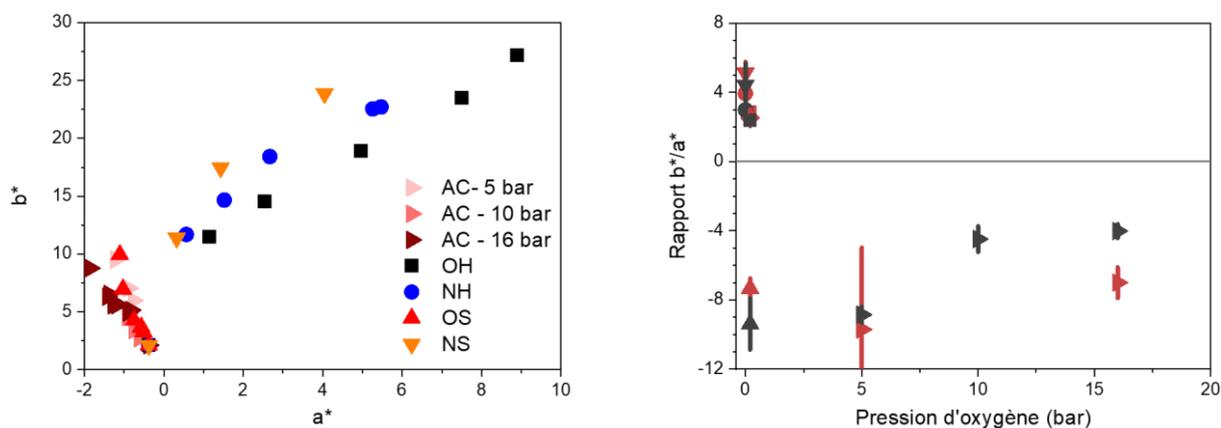


Figure 3.24. Gauche : Corrélation entre les coordonnées a^* et b^* dans le cas du papier Canson C en fonction des conditions d'exposition : AC (Autoclave, pression partielle d' O_2 variable, 90 °C), OH (Air, 50 % HR, 90 °C), NH (Azote, 50 % HR, 90 °C), OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et NS (Azote, 0 % HR, 90 °C). Droite : Evolution de la pente b^*/a^* en fonction de la pression partielle de dioxygène (à droite) pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) exposé sous différentes conditions : ► pour AC, ■ pour OH, ● pour NH, ▲ pour OS et ▼ pour NS.

La colorimétrie est une technique précise et fiable pour le suivi de la dégradation, toutefois elle ne dépend pas directement des coupures de cellulose mais de la formation d'espèces chromophores et donc aussi des conditions d'exposition. La production de chromophores, lors de réactions secondaires, est principalement due à des réactions non oxydatives, mis à part lors d'exposition sous oxygène en absence d'humidité.

3.4.3.2 Hétérogénéité de la coloration

Il est intéressant de constater que la coloration du papier est hétérogène sous certaines conditions d'exposition, laissant apparaître des tâches plus foncées (**Figure 3.25**). C'est particulièrement le cas pour le papier C, bien que le papier W puisse également présenter quelques tâches, généralement moins foncées et plus diffuses. Les tâches semblent apparaître davantage pour les papiers les plus dégradés, et notamment après un vieillissement en conditions humides. En comparant la forme de ces tâches pour le papier C exposé en conditions OM (Air, 90 % HR, 90 °C) et OH (Air, 50 % HR, 90 °C), on observe qu'elles sont plus diffuses quand l'humidité est plus importante. Ce phénomène s'explique probablement par une meilleure diffusion des composés chromophores lorsque la teneur en eau est élevée. Les tâches seraient donc dues à une dégradation excessive en certains points du papier, formant des chromophores qui diffusent en une tâche foncée.

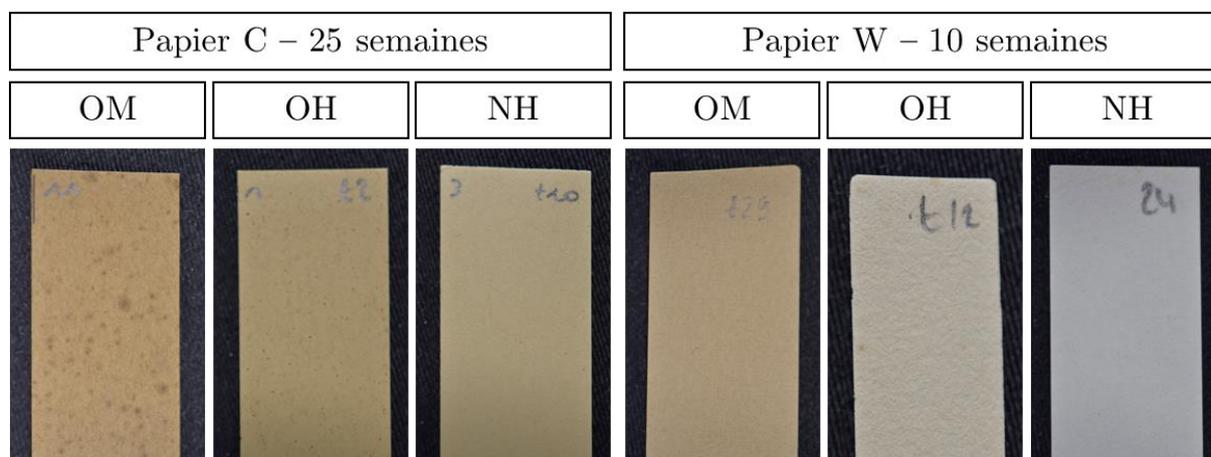


Figure 3.25. Photographie de bandes de papier Canson (C) et Whatman (W) exposé respectivement 25 et 10 semaines en conditions OM (Air, 90 % HR, 90 °C), OH (Air, 50 % HR, 90 °C) et NH (Azote, 50 % HR, 90 °C).

En regardant plus en détails ces tâches, elles présentent une zone plus claire au centre dans les cas les plus marqués (**Figure 3.26**). Sous microscope électronique à balayage, ce point clair contraste l'image, ce qui indique des modifications de topologie ou de densité électronique importante. Les fibres situées autour de ces tâches semblent rompues ou particulièrement

dégradées et le centre laisse apparaître un excès de charges alcalines. Il est probable que cette tâche soit due à une dégradation excessive des fibres, laissant place à une perte de densité de cellulose et une augmentation relative des charges, électroniquement plus denses que la cellulose. La raison de cette dégradation ponctuelle peut faire l'objet de diverses hypothèses. Elle pourrait être due à l'existence d'impuretés réparties sur le papier, comme par exemple des cations métalliques issus de nanoparticules incorporées lors des procédés de fabrication qui pourraient catalyser la dégradation via des réactions de Fenton [28]. Des analyses EDS ne permettent toutefois pas de mettre en évidence la présence de fer ni de cuivre, en raison d'un manque de résolution de la méthode (1,5 μm). Une variation locale de la densité du papier pourrait également agir comme un pore dans lequel l'eau pourrait être piégée, d'autant plus que la teneur en eau moyenne dans le papier est élevée, et qui favoriserait une hydrolyse localisée. Au vu du plus faible nombre de tâches du papier W malgré sa forte dégradation, il semblerait donc que le procédé de fabrication du papier C engendre davantage d'impuretés, ou bien que sa plus forte densité favorise la capillarité et le piégeage d'eau.

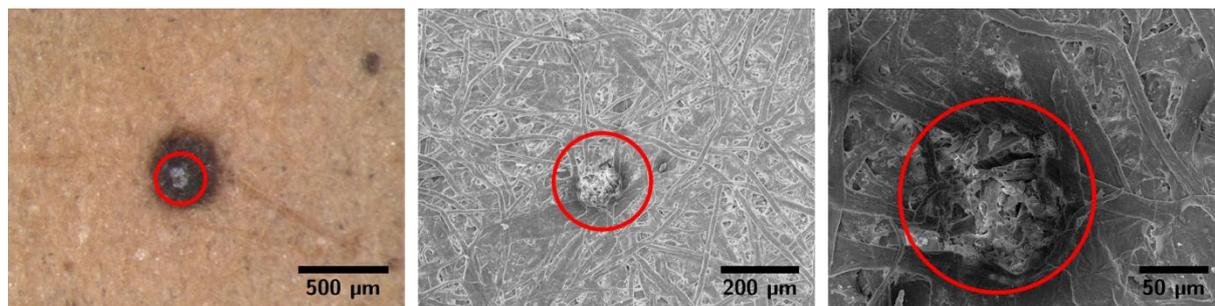


Figure 3.26. Tâches sur le papier Canson C exposé en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) observées à la loupe binoculaire (à gauche) et au microscope électronique (milieu et droite). Ces trois tâches ont été observées sur des feuilles différentes.

Quelle qu'en soit la cause, ces défauts impliquent que la dégradation des fibres de cellulose est hétérogène à l'échelle macroscopique. Cette hétérogénéité représente une trop faible part du papier ¹¹ pour être détectée par les méthodes classiques de suivi de la dégradation, comme la chromatographie ou les mesures de propriétés physico-chimiques, qui sont évaluées globalement. Dans le prochain chapitre, nous aborderons des méthodes de suivi mécanistiques et morphologiques, qui pourront apporter des éléments concernant l'homogénéité de la dégradation à l'échelle de la fibre de cellulose.

¹¹ Une mesure réalisée via ImageJ® sur une image de papier C exposé 25 semaines en condition OH indique que les tâches représentent 0,2 % de la surface du papier. De plus, la **Figure 3.26** montre que seule une partie de la tâche présente une zone fortement dégradée (15 % ici). Cette forte dégradation concernerait alors seulement 0,03 % du papier.

3.5 Conclusions

En conclusion, nous avons pu étudier la dégradation du papier permanent C comparé à celle du papier acide de coton W, et ce sous différentes conditions d'exposition favorisant l'hydrolyse ou l'oxydation. Les différentes techniques d'analyse physico-chimiques ont indiqué que ces deux papiers se comportent de la même manière, montrant les mêmes causes et mêmes conséquences de la dégradation. Les mécanismes réactionnels sont donc similaires.

La dégradation du papier permanent est bien ralentie par rapport au papier acide, et ce davantage dans des conditions humides. Ceci est dû à l'ajout d'une réserve alcaline, qui diminue l'acidification du papier avec le vieillissement, réduisant ainsi la catalyse de l'hydrolyse. Cette réaction de neutralisation s'avère toutefois partielle en raison de son caractère hétérogène.

L'effet de l'oxygène sur la dégradation de la cellulose est bien visible pour les deux papiers étudiés, et l'est davantage dans le cas du papier C. Ce réactif agit dans la formation de sites oxydés le long de la chaîne de cellulose, lesquels subissent alors de ruptures, soit par bêta-élimination dans le cas d'un papier de $\text{pH} > 8$ (papier C), soit par élimination radicalaire, soit par une augmentation de la réactivité de la liaison glycosidique à l'hydrolyse en présence de site oxydés. Cette deuxième réaction se traduit ainsi par un effet synergique de l'eau et de l'oxygène dans la dégradation de la cellulose. Il est important de noter que des sites oxydés peuvent être présents à l'état initial, en raison des procédés de fabrication des papiers.

L'oxygène joue également un rôle dans les réactions secondaires, notamment dans la formation de composés chromophores qui participent au jaunissement du papier. Il est possible que, sous certaines conditions, son effet retarde la dégradation, via la réduction de la catalyse de l'hydrolyse.

Si les mécanismes chimiques de la dégradation de la cellulose ont pu être étudiés sous différentes conditions d'exposition, la détermination du caractère hétérogène de la réaction et la détection de l'oxydation de la cellulose sous des faibles pressions d'oxygène n'ont pas été élucidés en raison de techniques macroscopiques ou trop peu sensibles. Le prochain chapitre s'attachera à étudier la dégradation du papier d'un point de vue mécanique, afin de localiser la dégradation du papier au niveau des fibres, ou des contacts entre les fibres, son homogénéité et sa dépendance aux conditions d'exposition.

4 Aspects mécaniques de la dégradation

4.1 Introduction

Le vieillissement du papier est ici abordé sous l'angle de la modification de son comportement mécanique, et plus particulièrement sa fragilisation. Le but est de découpler l'effet de la dégradation chimique sur les fibres et sur les liaisons interfibrilles. Ce travail a été rédigé en un article actuellement en cours de publication.

4.1.1 Objectifs du chapitre

Nous avons montré au cours du précédent chapitre que le papier est soumis à l'hydrolyse, engendrant ainsi des coupures de chaînes de cellulose localisées dans les zones amorphes des fibrilles (échelle nanométrique). Néanmoins, les analyses chimiques utilisées permettent uniquement d'obtenir les propriétés physico-chimiques globales, moyennées dans l'ensemble de l'échantillon de papier, ne permettant alors pas de localiser la dégradation à l'échelle micrométrique. Ces coupures de chaînes sont-elles homogènes le long de la fibre, ou bien localisées, par exemple au niveau des fibrilles surfaciques ou des défauts morphologiques ?

Nous avons également pu mettre en évidence la sensibilité de la cellulose à l'oxydation, toutefois, les analyses physico-chimiques n'ont pas permis de déterminer la quantité de substitutions des groupements hydroxyles du glucose. Or, ces modifications pourraient impliquer une diminution de la force de liaison entre les fibrilles et les fibres (moins de liaisons hydrogène par exemple). L'oxydation a-t-elle une influence sur les propriétés mécaniques ?

Enfin, l'étude de la fragilisation du papier au cours du vieillissement peut s'avérer utile à la détermination de sa durée de vie, en fournissant un critère de fin concret et utilitaire. De plus, une compréhension plus précise de ces mécanismes d'endommagement pourrait apporter un regard neuf sur les propriétés géométriques et procédés de fabrication essentiels à la stabilité mécanique d'un papier.

4.1.2 Rappels bibliographiques

L'étude bibliographique préalable à ce travail a pu mettre en évidence les points suivants :

- Le comportement mécanique du papier dépend de sa microstructure, notamment la taille et l'orientation des fibres, mais aussi le raffinage et les additifs qui peuvent

renforcer la liaison entre les fibres. La morphologie du papier est complexe à analyser *in situ*, en raison de la forte densité de fibres. [157], [158], [169], [170], [173], [259]

- Le vieillissement du papier entraîne une fragilisation du réseau de fibres, qui semble toucher davantage les fibres que les liaisons interfibres. Leur contribution respective dans la tenue mécanique n'a toutefois pas été reportée. [30], [115], [117], [165]

Ces constats font ressortir des problématiques à traiter pour une meilleure compréhension :

- Les études de la fragilisation du papier ont essentiellement porté sur des vieillissements hydrolytiques [30]. L'impact de l'oxydation et plus globalement l'influence des conditions d'exposition, doivent être analysés.
- Ces travaux se concentrent soit sur la mécanique du papier à l'échelle macroscopique, soit sur le comportement particulier des fibres ou des liaisons *ex situ* [188], [198]. Traiter l'échelle microscopique au sein d'un échantillon de papier semble nécessaire à la compréhension des mécanismes de dégradation.

4.1.3 Stratégie et méthodes

Ce chapitre va s'attarder à préciser les mécanismes d'endommagement du papier en lien avec sa dégradation chimique étudiée précédemment, ainsi qu'à déterminer un critère de fin de vie intrinsèque au papier le plus universel possible.

Pour ce faire, nous décrirons en détail le comportement mécanique des papiers étudiés, puis nous analyserons l'évolution des propriétés mécaniques et des paramètres morphologiques en fonction du vieillissement dans différentes conditions d'exposition. Nous tenterons de découpler la contribution des fibres et des liaisons interfibres, et d'identifier leurs dégradations propres, au moyen de différents essais mécaniques (**Figure 4.1**).

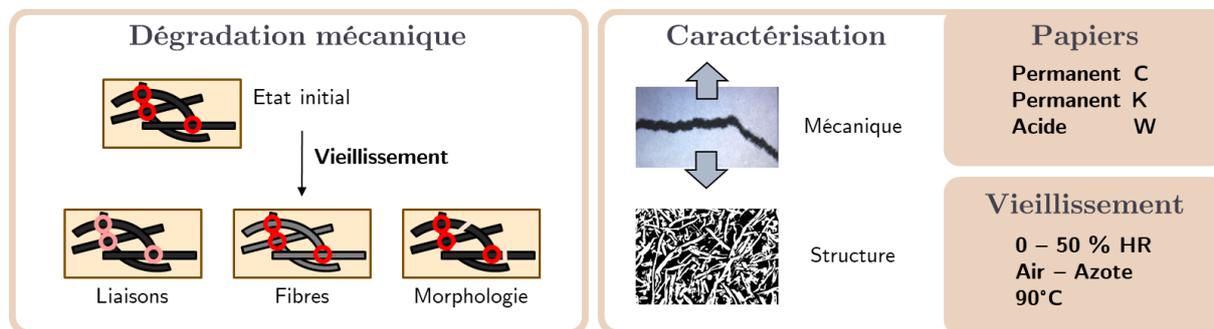


Figure 4.1. Schéma de la méthodologie d'étude de la fragilisation des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K) au cours du vieillissement sous différentes conditions d'exposition.

Les papiers analysés dans cette partie sont les papiers Canson[®] Barrière (C), Whatman[®] n°40 (W) et Klug[®] Conservation (K) décrit dans le *Chapitre 2* (voir 2.1.2). Les papiers C et K sont

des papiers permanents, qui doivent entre autres répondre à un critère de résistance à la déchirure. Le papier W, quant à lui, est un papier filtre à base de fibres de coton. Il n'a pas d'objectif de propriétés mécaniques spécifiques, et est moins stable mécaniquement et chimiquement. Ces trois papiers permettraient donc de tester l'impact de la morphologie du papier, grâce à des microstructures différentes entre les papiers C et W, et de valider ces observations sur des papiers de microstructures proches, entre les papiers C et K.

4.2 Propriétés macroscopiques initiales

Si le comportement du papier en traction est connu, les valeurs des propriétés mécaniques associées peuvent beaucoup varier d'un papier à l'autre, en raison du type de fibres utilisées et des procédés de fabrication. Une caractérisation préalable des papiers de l'étude est donc nécessaire, afin de quantifier les similitudes et d'interpréter les modifications induites par le vieillissement que nous aborderons dans un deuxième temps.

4.2.1 Propriétés structurelles des papiers de l'étude

La microstructure jouant un rôle essentiel dans les propriétés mécaniques des papiers, celle-ci est tout d'abord évaluée pour les trois papiers C, K et W (**Tableau 4.1**). La longueur moyenne des fibres dans les papiers est mesurée via par MorFi (voir 2.3.3.3) ; les traitements de raffinage et la présence d'additifs sont évalués par observations microscopiques (**Figure 4.2**).

Tableau 4.1. Principales caractéristiques géométriques et microstructurelles des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K).

Papier	C	K	W
Épaisseur (μm)	100 ± 3	115 ± 1	210 ± 5
Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	800 ± 40	780 ± 40	450 ± 20
Longueur des fibres (μm)	508 ± 5	496 ± 6	445 ± 5
Fibrillation en surface	oui	oui	oui
Additifs	oui	oui	non

Les papiers C et K présentent des propriétés similaires, en termes de densité et de longueur de fibres. On remarque sur ces deux papiers la présence de fibrilles en surface (**Figure 4.2**), qui indiquent un procédé de raffinage lors de la fabrication, à savoir un traitement mécanique des fibres afin d'augmenter la fibrillation, et donc l'enchevêtrement des fibrilles et l'adhésion des fibres. La présence d'additifs peut également augmenter la résistance mécanique. Dans le cas du papier C, ces additifs sont essentiellement des charges à hauteur de 15 % (dont 3 % de particules de carbonate de calcium, et des particules de kaolins), un encollage AKD (alkyl-

cétène-dimères) ainsi que de l'amidon (voir 2.1.4.2). Si les charges jouent en défaveur de la résistance mécanique en diminuant la densité de fibres, l'encollage et l'amidon peuvent renforcer le réseau de fibres [4]. Le papier K possède autant de charges (17 % de carbonate de calcium), et est également encollé et amidonné. L'effet des additifs n'est donc pas évident à anticiper, on considèrera par la suite que les effets positifs et négatifs se compensent, et que le rôle des additifs peut être négligé dans cette étude.

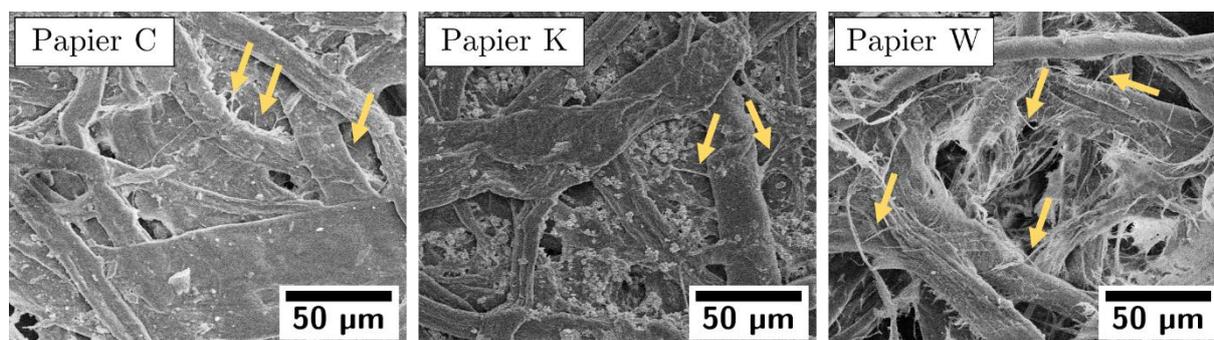


Figure 4.2. Observations microscopiques (MEB) des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K). Les flèches indiquent les microfibrilles participant aux liaisons interfibres.

Le papier W, en revanche, présente un certain nombre de différences avec les deux précédents, parmi lesquelles une faible masse volumique, des fibres plus courtes et davantage de fibrillation. Ces deux dernières observations indiquent un traitement mécanique important, menant à des ruptures de fibres et une forte fibrillation, qui s'explique par son usage pour la filtration (le raffinage permettant de diminuer les porosités et d'augmenter la résistance mécanique à l'état humide [4]). Ce choix de papiers permet donc bien d'obtenir des morphologies différentes entre les papiers C et W, et similaires entre C et K, ce qui s'avèrera intéressant pour l'étude de la relation entre structure et propriétés mécaniques.

4.2.2 Comportement du papier

Les courbes contrainte-déformation de ces différents papiers et pâtes sont présentées sur la **Figure 4.3**, pour des essais de traction (voir 2.3.2.1, norme TAPPI T494 om-01). De ces courbes sont calculées les propriétés mécaniques comme expliqué sur le schéma : module élastique E et contrainte à rupture C_R , et respectivement normalisés par la densité du papier, déformation à rupture D_R et indice de fragilité IF . Ce dernier paramètre correspond à la part d'aire sous la courbe équivalente à de l'élasticité, soit l'énergie élastique sur l'énergie totale de déformation de l'échantillon [30]. Plus ce paramètre est proche de 1, plus le papier a un comportement fragile.

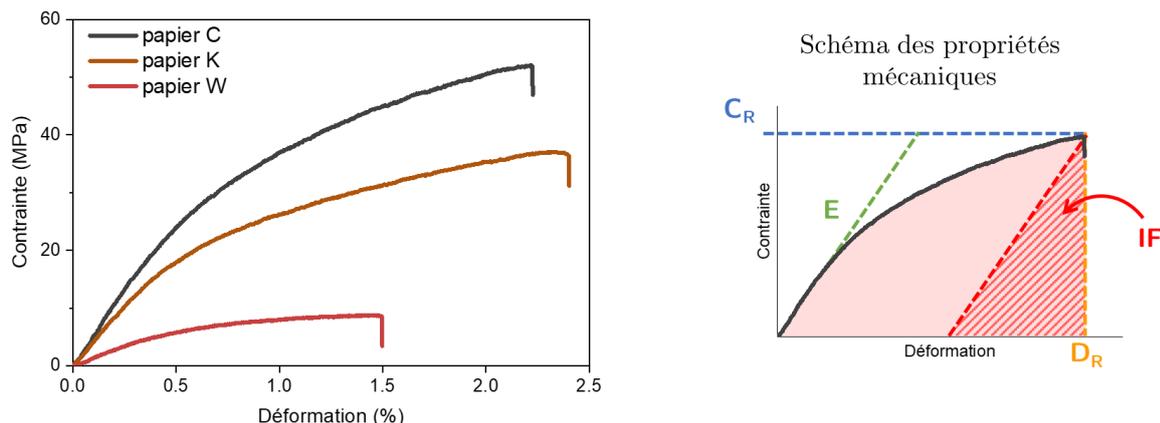


Figure 4.3. Courbe de contrainte-déformation des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K) (direction longitudinale des fibres). Schéma explicatif des principales propriétés mécaniques calculées : le module élastique E , l'indice de fragilité IF , la contrainte à rupture C_R et la déformation à rupture D_R .

Ces courbes montrent bien le comportement élastoplastique du papier qu'on retrouve dans la littérature [146]. Plus précisément, son comportement est visco-élastoplastique. La plasticité observée dépend du temps et de l'humidité relative [30], et s'explique par la rupture de liaisons faibles entre les fibres et leur glissement les unes par rapport aux autres [181]. Ce cas ne s'applique pas ici, l'humidité étant contrôlée pendant les essais de traction, et la dépendance à la vitesse non observable sur des faibles variations autour de la vitesse utilisée (voir *Annexe D*).

Les propriétés mécaniques des papiers C et K sont similaires, eut égard aux incertitudes ¹² (**Tableau 4.2**). Le module et la contrainte normalisés sont légèrement plus élevés dans le cas du papier C, tout comme sa densité et sa longueur de fibres par rapport au papier K. Le papier W diffère mécaniquement des papiers C et K. Il est 3 fois moins élastique, et a une contrainte et une déformation à rupture plus faibles. Ceci est bien en accord avec ses propriétés d'usage, ne nécessitant pas une grande résistance mécanique en conditions sèches. Cela montre le lien entre morphologie du réseau de fibres et comportement mécanique : les papiers de morphologie similaire ont des comportements mécaniques similaires, et inversement.

¹² Les incertitudes calculées sont d'environ 10 % de la valeur mesurée, et s'expliquent par les techniques utilisées et l'homogénéité des échantillons de papier. De plus, les essais de traction ayant été réalisés sans jauge de déformation, la déformation mesurée correspond au déplacement des mors et non du papier. Des mesures de déformation par corrélation d'images, présentées par la suite, ont toutefois montré que la déformation est homogène, ce qui valide la mesure du module élastique. D'autre part, il existe une variation de densité le long d'un échantillon de papier, qui peut justifier les écarts-types observés.

Tableau 4.2. Principales propriétés mécaniques des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K) en traction (direction longitudinale des fibres).

Papier	C	K	W
Module élastique E (GPa)	$4,7 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,0$
E normalisé E_n (GPa)	$5,9 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$
Indice de fragilité IF (%)	$33,8 \pm 3,4$	$30,1 \pm 1,9$	$42,1 \pm 3,6$
Contrainte C_R (MPa)	$46,8 \pm 1,5$	$36,2 \pm 0,7$	$8,8 \pm 0,2$
Contrainte normalisée (MPa)	$58,5 \pm 1,9$	$46,4 \pm 0,9$	$19,4 \pm 0,3$
Déformation D_R (%)	$2,2 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$

On peut expliquer cette fragilité par la plus faible densité du papier W. Toutefois, le module normalisé par la masse volumique E_n est également deux fois plus faible pour le papier W que pour les papiers C et K. Le module élastique s'explique par la densité de fibres [164], mais également par le taux de raffinage, l'enchevêtrement des fibres, et la présence d'additifs, qui ont un impact sur la force de liaison interfibres et sur la surface de contact [260]. Si le papier W semble plus raffiné que les papiers C et K (**Figure 4.2**), il ne contient pas d'additifs et sa plus faible densité diminue également du fait de l'enchevêtrement de ses fibres. La densité, le raffinage et les additifs apparaissent donc comme des paramètres essentiels de la tenue mécanique.

La sélection des papiers C et W, de morphologie différente, permet de mettre en évidence le lien entre microstructure et propriétés mécaniques : le module élastique et la plasticité sont d'autant plus importants que les papiers sont denses et les fibres longues. Le degré de raffinage et la présence d'additifs participent également à la tenue mécanique.

4.2.3 Influence de l'orientation des fibres

4.2.3.1 *Comportement en fonction de la direction de traction*

Le papier est un matériau anisotrope dans les trois directions de l'espace. Outre sa planéité, ses fibres sont orientées suivant une direction principale, qui suit l'axe de la machine de fabrication du papier, et appelé généralement sens machine dans le cadre papetier (voir 1.5.1.1). Cette direction est ici notée *longitudinale*, afin de conserver une description matériau et non procédé. La direction perpendiculaire, nommée sens travers en papèterie, est ici notée sens *transversal*. L'orientation des fibres par rapport à l'axe de traction a alors un impact sur les propriétés mécaniques mesurées en traction (**Figure 4.4**).

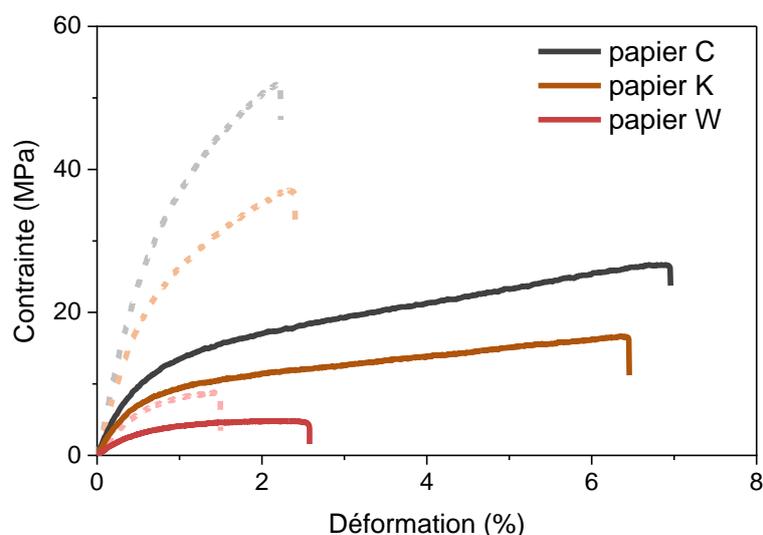


Figure 4.4. Courbe contrainte-déformation des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K) en traction dans le sens transversal. En pointillés, les courbes dans le sens longitudinal présentées à la Figure 4.3.

Dans le sens transversal aux fibres, conformément à la littérature [165], [166], [178], les papiers testés présentent un module élastique, un indice de fragilité, et une contrainte à rupture plus faibles que dans le sens longitudinal (**Tableau 4.3**). Ils sont donc plus déformables dans le sens transversal que dans le sens longitudinal. En effet, la traction du papier dans la direction des fibres les sollicite davantage en traction, tandis que dans le sens transversal, on sollicite surtout les liaisons interfibrilles en cisaillement. Ce deuxième cas permet alors le réarrangement des fibres [179], qui s'orientent dans la direction de la traction, conférant à l'échantillon une plus grande déformation inélastique (**Figure 4.5**).

Tableau 4.3. Propriétés mécaniques des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K) en traction dans la direction transversale.

Papier	C	K	W
Module (GPa)	$2,3 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$
Indice de fragilité (%)	$10,7 \pm 0,8$	$17,4 \pm 6,5$	$25,6 \pm 4,4$
Contrainte (MPa)	$23,9 \pm 1,3$	$19,2 \pm 0,7$	$4,7 \pm 0,3$
Déformation (%)	$6,4 \pm 0,7$	$6,4 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$

Ainsi, modifier la direction de traction par rapport à l'orientation des fibres est un moyen de solliciter davantage les fibres ou les liaisons interfibrilles [162]. La comparaison entre traction longitudinale et transversale sera utilisée par la suite pour évaluer l'évolution de leur résistance mécanique propre au cours du temps.

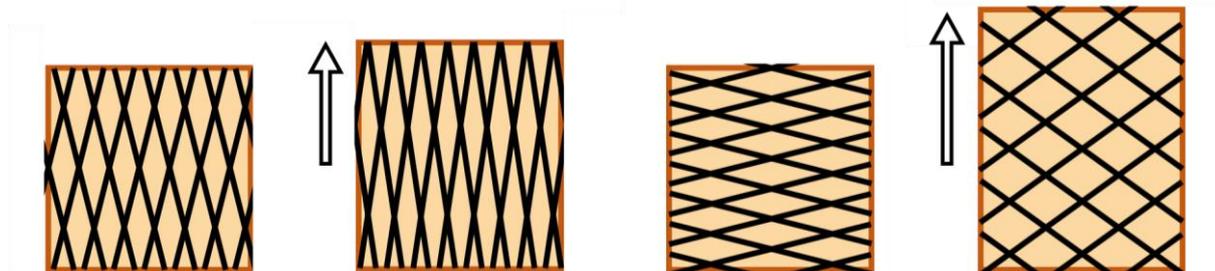


Figure 4.5. Schéma de la traction du réseau de fibre dans le sens longitudinal (à gauche) et dans le sens transversal (à droite).

4.2.3.2 Mesure de l'orientation des fibres

Pour aller plus loin dans l'étude de la dépendance des propriétés mécaniques à la direction de sollicitation, la distribution d'orientation des fibres dans le papier a été mesurée. Pour ce faire, les images de microtomographie aux rayons X (voir 2.3.3.4) ont été traitées comme suit (Figure 4.6) : une zone est sélectionnée de manière à éviter le centre et le bord de l'image, qui concentrent des défauts dus à la technique, la taille de cette zone ayant été optimisée pour garantir une bonne représentativité ; la pile d'images correspondante est débruitée par l'algorithme Susan [251] ; un seuillage est appliqué pour ne conserver que les zones correspondant à des fibres.

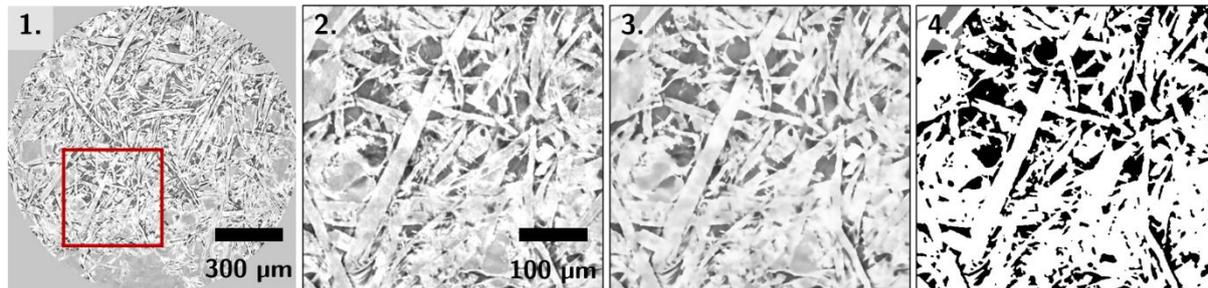


Figure 4.6. Traitement des images de microtomographie aux rayons X du papier Whatman W : sélection d'un volume représentatif (1-2), débruitage (3), binarisation (4). Chaque encadré est en réalité constitué d'une pile d'images représentant le volume de la tomographie.

La mesure d'orientation est réalisée sur les images ainsi traitées (Figure 4.7). L'algorithme consiste à compter le nombre de changement de valeur du voxel (noir/blanc) dans chaque direction, avec une résolution angulaire de 1° . Un nombre élevé correspond à une direction perpendiculaire aux fibres. Cette distribution est modélisée par une gaussienne, dont on reporte la largeur à mi-hauteur pour tenir compte de la distribution d'orientation dans le papier.

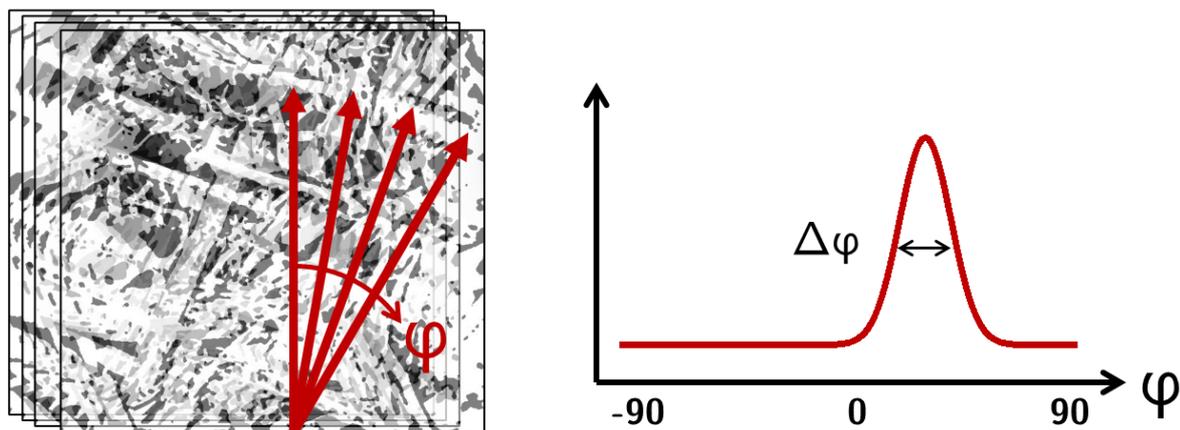


Figure 4.7. Schéma de la mesure de distribution d'orientation ($\Delta\varphi$) des fibres dans le volume d'images tomographiques.

Les distributions d'orientation sont comparées avec l'anisotropie des papiers, calculée comme le rapport des propriétés mécaniques dans le sens longitudinal et dans le sens transversal (Tableau 4.4). Plus le rapport est proche de 1, plus le papier est isotrope. Il apparaît donc que l'anisotropie est bien liée à la distribution d'orientation. En effet, une distribution d'orientation plus large correspond à des fibres moins orientées, et des propriétés mécaniques moins influencées par la direction de traction. La relation entre microstructure et propriétés est à nouveau démontrée dans le cas de l'orientation des fibres du papier.

Tableau 4.4. Distributions d'orientation et rapport entre les propriétés mécaniques mesurées dans le sens longitudinal par rapport au sens transverse pour les papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K).

Papiers	C	K	W
Distribution d'orientation $\Delta\varphi$ (°)	15 ± 4	19 ± 6	21 ± 6
Rapport des modules élastiques	2,0	1,9	1,8
Rapport de la déformation à rupture	0,3	0,4	0,7

L'étude de l'anisotropie du papier peut servir à décorrélérer le comportement des fibres et des liaisons interfibres, celles-ci n'étant pas sollicitées de la même manière suivant la direction de traction. La distribution de l'orientation des fibres est bien responsable de cette anisotropie.

4.2.4 Mesure de la déformation locale

Ces précédents paragraphes ont montré l'importance de l'orientation des fibres, et l'existence de réarrangements inélastiques au cours de la traction. Pour valider cette hypothèse, un suivi plus local de la déformation est réalisé par la technique de corrélation d'images.

4.2.4.1 Technique de corrélation d'images

Cette technique consiste à suivre le déplacement d'un échantillon au cours d'un essai mécanique en prenant des images de sa surface à intervalles de temps réguliers. Ces images sont alors traitées afin de calculer les déformations locales de l'échantillon. Pour des raisons pratiques, la traction a été ici réalisée sur un appareil Instron[®] 4301, couplé à une cellule de force de 10 N, et des mors à air comprimé à une pression de 5 bars. La vitesse de déplacement est de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les éprouvettes ont été entaillées suivant la géométrie présentée en **Figure 4.8**, afin de localiser la rupture dans le champ de vue. Les images ont été capturées toutes les 500 ms à l'aide d'une caméra ultra-rapide Allied Vision Technologies[®] Manta G-419 NIR munie d'un zoom.

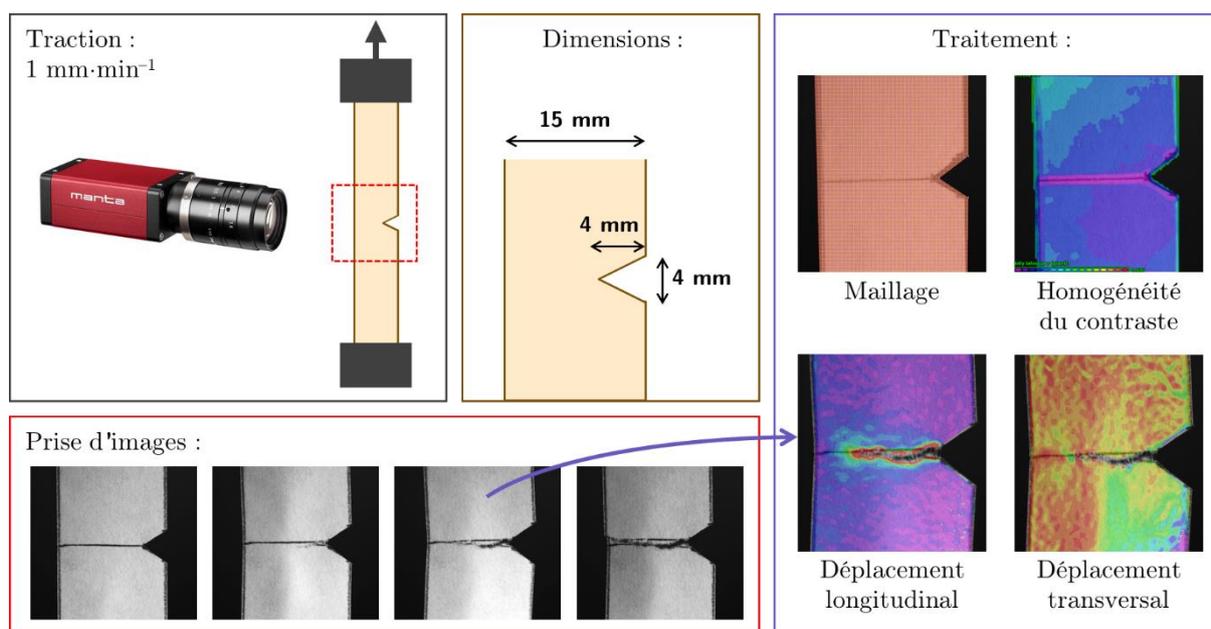


Figure 4.8. Schéma de la technique de corrélation d'images sur une éprouvette entaillée.

L'enregistrement des images et de l'essai mécanique est réalisé via le logiciel Correlated solutions[®] VIC-SNAP 9, et la corrélation via le logiciel Correlated solutions[®] VIC-2D 6. Si un mouchetis (ensemble de tâches destiné à créer un contraste pour repérer les déplacements de l'échantillon) est d'ordinaire réalisé à la surface de l'échantillon, la rugosité du papier est suffisante pour créer des motifs repérables d'une image à l'autre. La résolution spatiale de

l'analyse d'image est de 0,4 mm, ce qui permet d'obtenir une précision de motifs suffisante et homogène dans le papier. Le traitement des images permet de remonter au déplacement de chaque motif de la maille, et donc aux déformations locales de la surface de la feuille.

4.2.4.2 Localisation de la déformation et réarrangements

Le déplacement dans la direction de traction (notée ici x) semble bien homogène dans l'ensemble de l'échantillon jusqu'à l'apparition de la fissure, de même que le déplacement transverse (selon y) est faible ¹³, permettant d'estimer le coefficient de Poisson du papier C dans la direction des fibres à $\nu = 0,40$ (voir *Annexe E*). Toutefois, on s'intéresse particulièrement à la déformation en cisaillement (dans la direction xy) de la surface des éprouvettes soumises en traction (**Figure 4.9**) [180]. Cette déformation en cisaillement ϵ_{xy} est plus importante pour une traction dans la direction transversale aux fibres. Cela indique que les fibres se déplacent d'autant plus en cisaillement, donc que le réarrangement des fibres parallèlement à la direction de traction est plus importante pour une traction perpendiculaire à la direction des fibres [179]. Ces résultats permettent de valider que la déformation inélastique est liée au réarrangement des fibres pour les éprouvettes transversales.

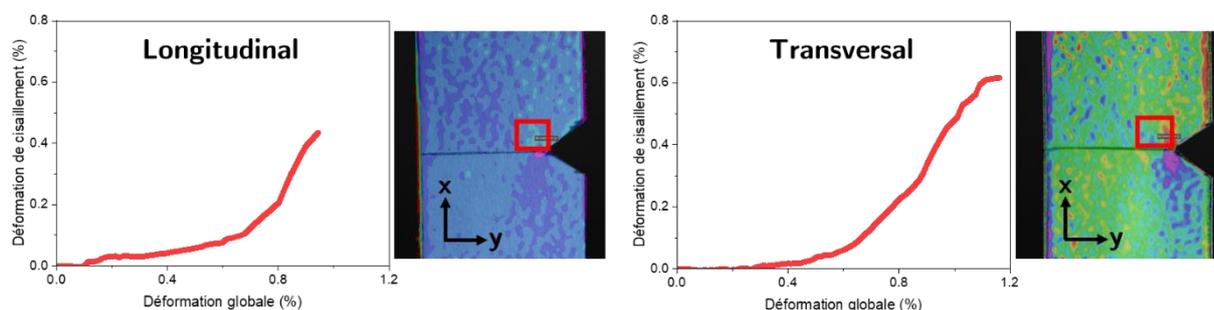


Figure 4.9. Déformation en cisaillement ϵ_{xy} de la zone entourée en rouge en surface d'éprouvettes entaillées et soumises en traction dans le sens longitudinal (à gauche) et transversal (à droite) pour le papier Canson au cours de l'essai en fonction de la déformation globale longitudinale ϵ_{xx} de l'éprouvette.

La déformation de cisaillement dans les échantillons est plus importante lors de traction dans la direction transversale aux fibres, en raison du réarrangement des fibres, expliquant la déformation inélastique du papier en traction.

¹³ A noter que les images de déformation présentées à la **Figure 4.8** sont à titre d'exemple, et en particulier l'échelle de couleur est différente entre la déformation longitudinale et transversale, ne reflétant donc pas la supériorité de l'un sur l'autre.

4.2.5 Traction à mors jointifs

Si l'orientation des fibres permet de moduler la répartition de la contrainte appliquée sur les fibres et sur les liaisons interfibres, diminuer la longueur inter-mors en traction peut également permettre de s'affranchir de l'influence des liaisons [193]. Ainsi, si la longueur efficace de l'éprouvette est plus faible que la distance inter-liaisons, la contrainte n'est plus répartie sur le réseau mais uniquement sur les fibres (**Figure 4.10**). Cette technique, appelée traction à mors jointifs (*zero-span tensile test*), consiste à serrer l'éprouvette dans des mors à air comprimé juxtaposés, et mesurer la pression nécessaire pour rompre le papier (voir 2.3.2.2, norme TAPPI T 23 cm-96).

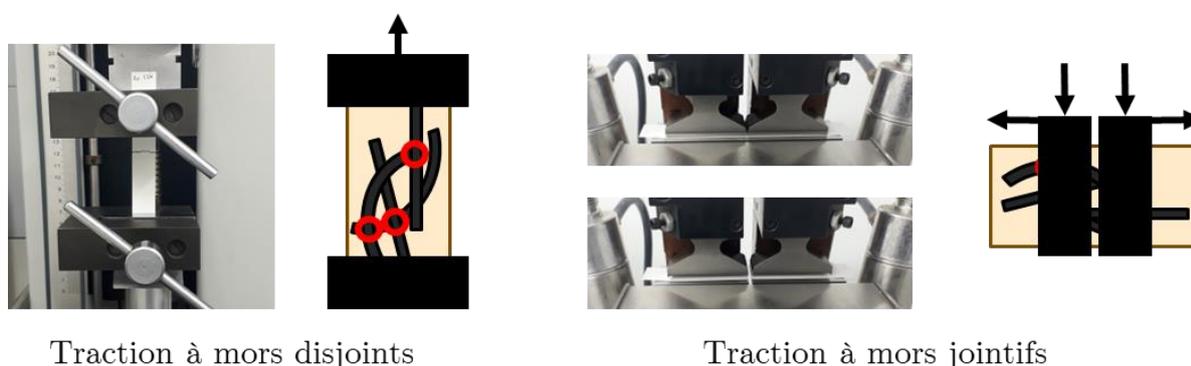


Figure 4.10. Schéma de la traction à mors jointifs.

La contrainte à rupture en traction à mors jointifs est systématiquement plus élevée que dans le cas de la traction classique (**Tableau 4.5**), ce qui est en accord avec les données de la littérature [182]. Les différences observées entre ces deux méthodes de traction peuvent s'expliquer par plusieurs phénomènes. D'une part, dans le cas de la traction classique, le réseau de fibres et de liaisons permet une redistribution de la contrainte dans l'ensemble du papier. Cela peut conduire à des concentrations locales de contrainte sur certaines fibres ou liaisons. Si, de plus, ces fibres ou liaisons sont moins résistantes que la moyenne, cela mène à leur rupture, et une propagation de fissure. En d'autres termes, lorsque la contrainte est répartie sur toute la longueur de l'éprouvette, c'est la section la plus faible qui rompt. A l'inverse, quand la contrainte est localisée sur une section aléatoire, elle rompt à la contrainte moyenne, qui est donc plus élevée que celle de la section la plus faible. D'autre part, les réarrangements dans le cas de la traction pourraient conduire à une contraction de volume, donc une section effective à rupture plus faible, et une contrainte à rupture plus élevée. Le coefficient de Poisson du papier étant de 0,40 pour le papier C dans le sens longitudinal (voir *Annexe E*), cela corrigerait la contrainte nominale reportée (**Tableau 4.5**) par une contrainte effective de 59,0 MPa (soit $C_R/(1 - \nu D_R) = 58,5/(1 - 0,40 \times 0,022)$), ce qui reste loin de la contrainte en mors jointifs. Ce deuxième phénomène n'est donc pas suffisant pour expliquer les différences.

Tableau 4.5. Contrainte à rupture normalisée par la densité du papier en traction à mors disjoints et en traction à mors jointifs, dans les deux directions principales des fibres pour les papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K).

Contrainte à rupture normalisée (MPa)	Papier C	Papier K	Papier W
Disjoints – longitudinal	58,5 ± 1,9	46,5 ± 0,9	19,4 ± 0,3
Jointifs – longitudinal	72,3 ± 4,0	78,5 ± 2,8	67,8 ± 3,0
Disjoints – transversal	29,9 ± 1,6	24,7 ± 0,8	10,4 ± 0,7
Jointifs – transversal	56,7 ± 3,8	54,1 ± 2,5	36,3 ± 2,3

L'ordre des papiers en fonction de leur résistance n'est pas conservé selon la méthode de sollicitation. La traction à mors jointifs testant a priori uniquement la résistance des fibres [169], on en déduit notamment que les fibres du papier K sont plus résistantes que celles du papier C. Des essais de traction sur fibres uniques utilisées dans la composition du papier C montreraient effectivement qu'elles sont moins résistantes que la moyenne (voir *Annexe F*). Or, comme en traction à mors disjoints le papier C est plus résistant, ses liaisons interfibrilles sont donc plus fortes que le papier K. Ces légères différences entre le papier C et K pourraient s'expliquer par une différence de densité, la plus grande densité du papier C lui conférant davantage de liaisons interfibrilles, ou d'épaisseur, en impliquant notamment une distribution inhomogène de contrainte dans l'épaisseur du papier [193]. La présence d'additifs de nature différente entre les papiers C et K pourrait également avoir un effet prédominant dans la résistance à mors disjoints.

On observe également une différence due à la direction de traction à mors jointifs. Par conservation de la matière, la densité de fibres est identique sur une section perpendiculaire et parallèle. Toutefois, les fibres sont elles-mêmes anisotropes. Les fibrilles, et par conséquent les cristallites, les zones amorphes, et donc les chaînes de cellulose, sont orientées quasiment dans l'axe de la fibre. Une traction du papier dans la direction longitudinale sollicite davantage les chaînes de cellulose, tandis qu'une traction transversale sollicite les liaisons hydrogène entre les fibrilles. Dans le premier cas, la rupture du papier intervient à l'échelle microscopique par rupture de liaisons covalentes ou extraction des chaînes hors des cristallites¹⁴. Dans le second

¹⁴ En considérant une chaîne de cellulose traversant une zone amorphe et une zone cristalline, solliciter cette chaîne revient ou bien à la rompre, ou bien à l'extraire de la zone cristalline par glissement. Dans le cas d'une rupture, on casse une liaison covalente (probablement une liaison C–O) qui possède une force de liaison autour de 350 kJ·mol⁻¹. D'autre part, pour extraire la fibre de la zone cristalline, il faut rompre des liaisons hydrogène, d'une force de liaison autour de 10 kJ·mol⁻¹. Si la chaîne de cellulose traverse toute la zone amorphe, à savoir une longueur de 100 à 150 monomères environ, cela revient à rompre au moins le même nombre de liaisons hydrogène. Ainsi, une rupture de liaison covalente semble plus probable.

cas, on rompt des liaisons hydrogène, plus faibles que des liaisons covalentes, expliquant ainsi la valeur plus faible de la résistance à la traction à mors jointifs dans le sens transversal.

Les techniques de traction à mors jointifs et à mors disjoints sont complémentaires pour la compréhension des mécanismes d'endommagement, en permettant un découplage entre l'effet des fibres et des liaisons interfibrés.

4.3 Comportement du papier vieilli

Les propriétés mécaniques du papier au cours de son vieillissement sont évaluées en fonction de la dégradation chimique de la cellulose, assimilée ici au degré de polymérisation en nombre (DP_n). En effet, cette variable décrit l'état de dégradation de la cellulose, contrairement au nombre de scissions S qui décrit l'évolution de cet état à partir de la fin de la fabrication du papier. Dans cette partie, le papier K ne sera pas présenté car il n'a pas été possible d'obtenir une mesure de son DP_n au cours du vieillissement.

4.3.1 Propriétés élastiques

Dans un premier temps, on présente les courbes contrainte-déformation des papiers en fonction du temps d'exposition en condition type archivage (OH : Air, 50 % RH, 90 °C). Les autres conditions d'exposition seront abordées en 4.3.4. On remarque une fragilisation du papier (Figure 4.11). Le papier rompt de plus en plus tôt, sans modification de la forme générale de la courbe.

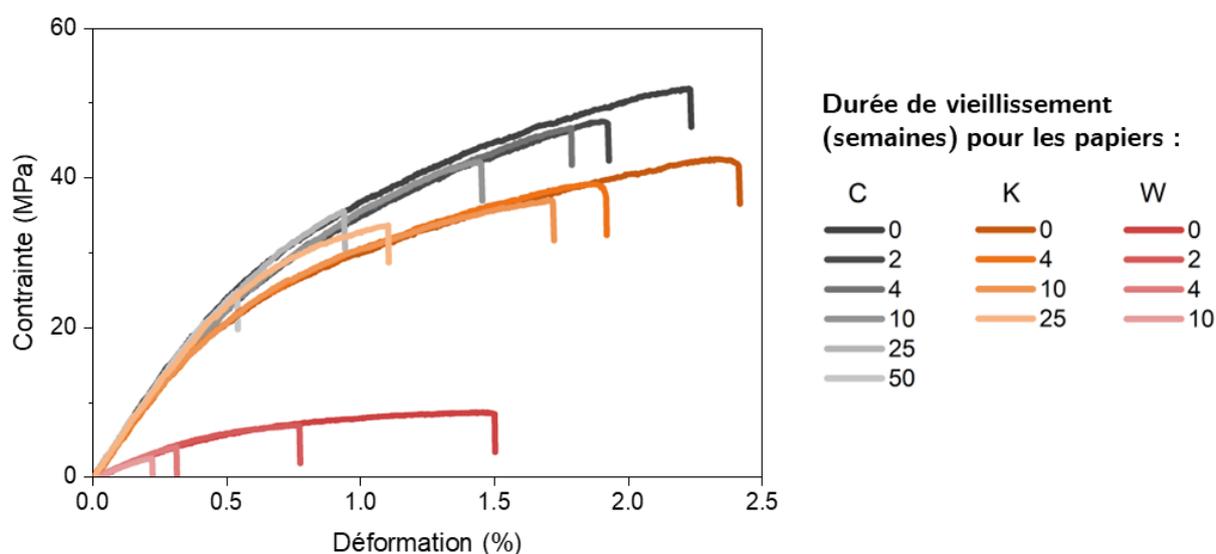


Figure 4.11. Evolution des courbes contrainte-déformation des papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K) avec la durée d'exposition en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C), en traction dans le sens longitudinal.

On peut quantifier la fragilisation du papier à l'aide de l'indice de fragilité (**Figure 4.12**). La tendance est similaire pour les papiers C et W, malgré une différence en fonction de la direction de traction. Si le papier W atteint 90 % de fragilité pour les états les plus dégradés pour les deux directions, le papier C n'atteint que 30 % dans la direction transverse contre près de 80 % dans la direction longitudinale. Plus globalement, les déformations inélastiques dues au réarrangement des fibres restent autorisées dans la direction transverse mis à part pour les états de dégradation les plus avancés du papier W.

La constance du module élastique avec la dégradation (**Figure 4.12, droite**) est attestée dans la littérature dans le cas des papiers de cellulose [30], [165], contrairement à d'autres matériaux polymères qui rigidifient avec le temps. Dans ces cas, la rigidification s'explique par l'introduction de points de réticulation dans le réseau, notamment dus à l'oxydation, ou par l'augmentation de la cristallinité. Par comparaison, la constance du module élastique dans le cas du papier pourrait se traduire par l'absence de modification au niveau de liaisons interfibrilles (agissant comme des points de réticulation à l'échelle de l'éprouvette) et s'explique également par la faible augmentation de cristallinité.

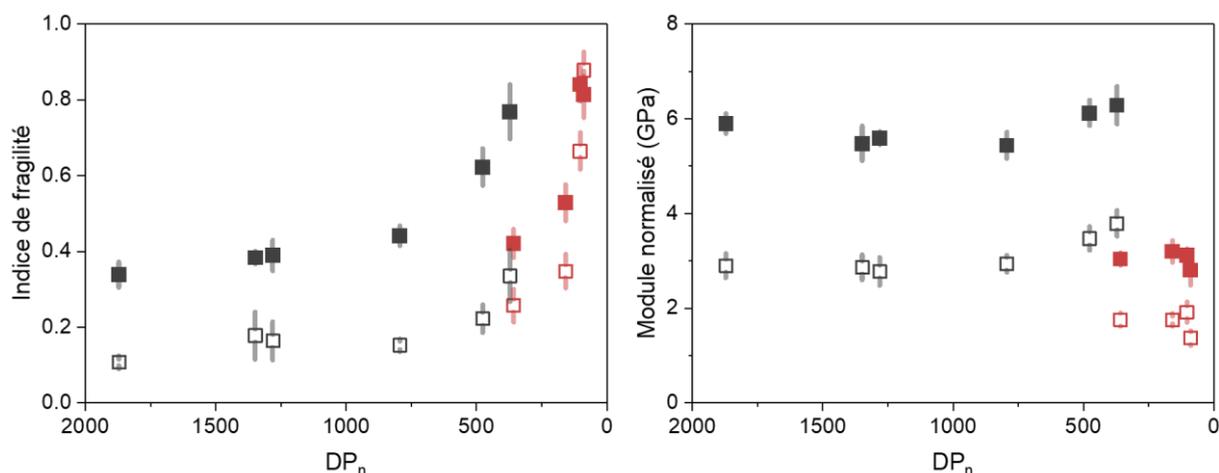


Figure 4.12. Evolution du module élastique normalisé par la densité du papier et de l'indice de fragilité en fonction de la dégradation chimique exprimée en DP_n en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) dans le sens longitudinal (symboles pleins) et transversal (symboles vides).

On peut également s'attarder sur l'évolution de l'anisotropie au cours du vieillissement. Comme le module élastique est constant, on propose d'utiliser l'indice de fragilité dans la direction longitudinale par rapport à la direction transverse. Plus ce rapport est proche de 1, plus le matériau a un comportement isotrope. Cet indice de l'anisotropie diminue ici au cours du vieillissement (**Figure 4.13**). Comme la dégradation chimique n'a pas d'effet sur l'orientation des fibres, on peut en déduire que c'est l'impact des fibres qui diminue. Ainsi, les fibres fragiliseraient davantage que les liaisons interfibrilles.

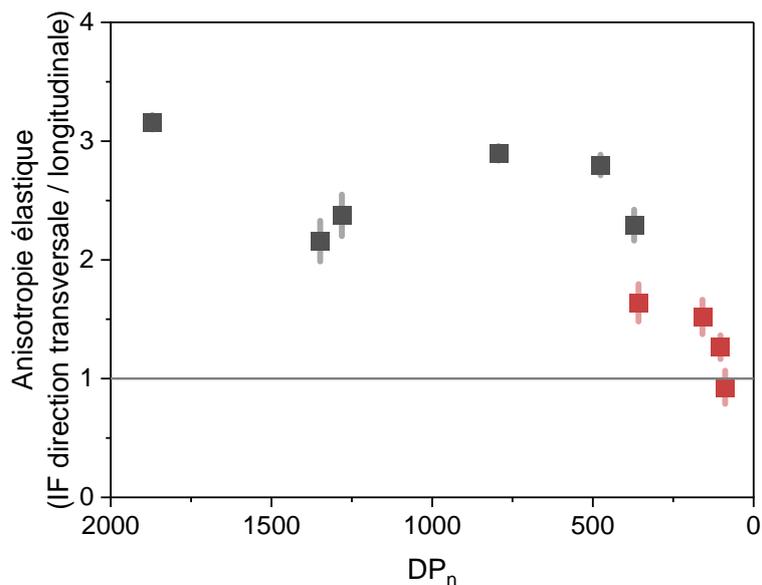


Figure 4.13. Evolution de l'anisotropie en fonction du DP_n en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C), calculée comme le rapport de l'indice de fragilité entre la direction longitudinale et la direction transverse pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge).

La dégradation de la cellulose impacte les propriétés mécaniques du papier et conduit à sa fragilisation. Elle se produit à module élastique constant. Elle serait davantage due à une fragilisation des fibres sans modification des liaisons interfibrilles.

4.3.2 Propriétés inélastiques

4.3.2.1 Evolution des propriétés à rupture en fonction du vieillissement

La fragilisation à module constant entraîne une diminution de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture avec la dégradation de la cellulose (**Figure 4.14**). Si la dégradation est linéaire dans le cas de la déformation à rupture pour chaque condition et direction, la diminution de la contrainte s'accroît à partir d'un degré de polymérisation de 500. Cette accélération est moins visible dans le cas du papier W, dont le DP_n initial est déjà situé en-dessous de 500.

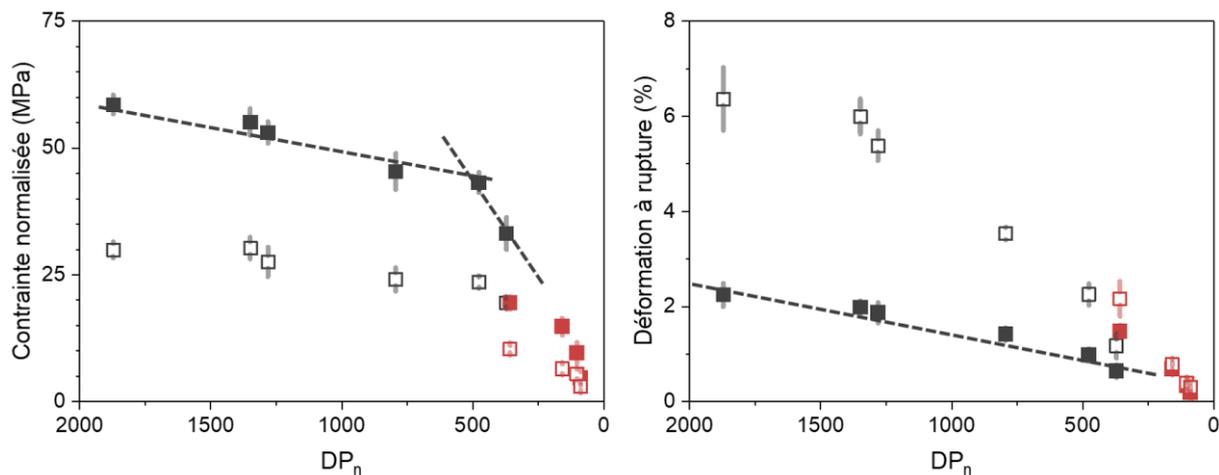


Figure 4.14. Evolution de la résistance mécanique normalisée par la densité du papier et de la déformation à rupture avec la dégradation chimique exprimée en DP_n en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) dans le sens longitudinal (symboles pleins) et transversal (symboles vides).

Dans le cas de la traction à mors jointifs, on observe également une diminution de la contrainte avec le vieillissement (Figure 4.15), qui s'accélère pour un DP_n inférieur à 500 dans le cas du le papier C. Cette technique de traction s'exerçant essentiellement sur les fibres, cela signifie qu'une diminution de la résistance des fibres a lieu au cours du vieillissement. De plus, l'existence d'un DP critique, de même que sa valeur, est similaire en traction à mors jointifs ou disjoints. Ce phénomène est donc intrinsèque aux fibres. Il est également intéressant de noter que la contrainte à mors disjoints atteint une valeur nulle dans le cas du papier W : la résistance du papier est alors essentiellement due à l'enchevêtrement des fibres et leur frottement.

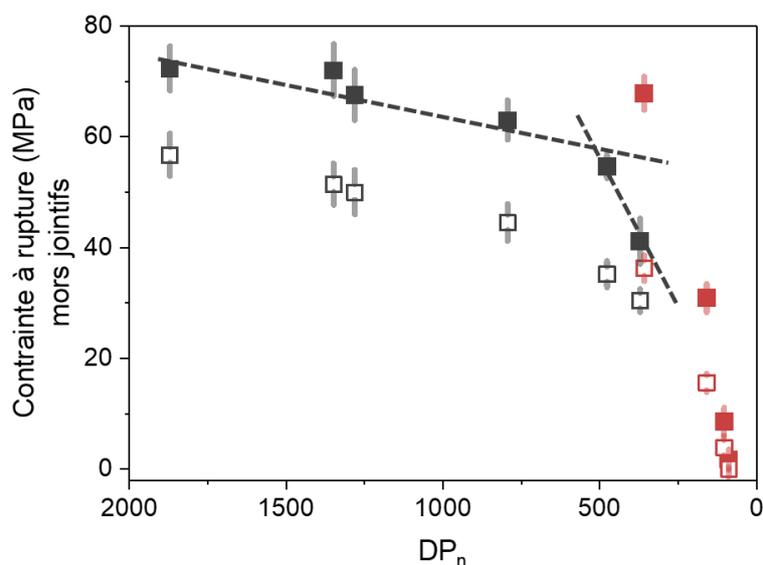


Figure 4.15. Evolution de la contrainte à rupture normalisée en traction à mors jointifs, en fonction du DP_n en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) dans le sens longitudinal (symboles pleins) et transversal (symboles vides).

L'existence d'un DP critique a été reportée dans la littérature, notamment dans le cas de traction à mors jointifs [9], [30]. Suivant les études, il se situe autour de 500 à 1000, ce qui est cohérent avec la valeur obtenue ici. Un seuil de masse molaire peut en effet être observé dans le cas de polymères semi-cristallins classiques, en raison de la taille de zone amorphe nécessaire à une déformation plastique [111]. Cette explication n'est pas applicable dans le cas du papier, pour lequel les déformations inélastiques sont dues à la mobilité des fibres. La taille de la zone amorphe est d'environ 40 monomères de glucose, en considérant des cristallites constituées de 100 monomères [261] et une cristallinité de 70 %. Le DP critique de 500 correspond donc à 3 à 5 unités d'une section amorphe et cristalline (**Figure 4.16**). Les zones amorphes ne sont donc en moyenne pas toutes dégradées. Dans le cas du papier, le DP critique correspondrait plutôt à une dégradation limite, au-delà de laquelle la redistribution de contrainte le long des fibres n'est plus suffisamment efficace pour éviter la rupture du papier.

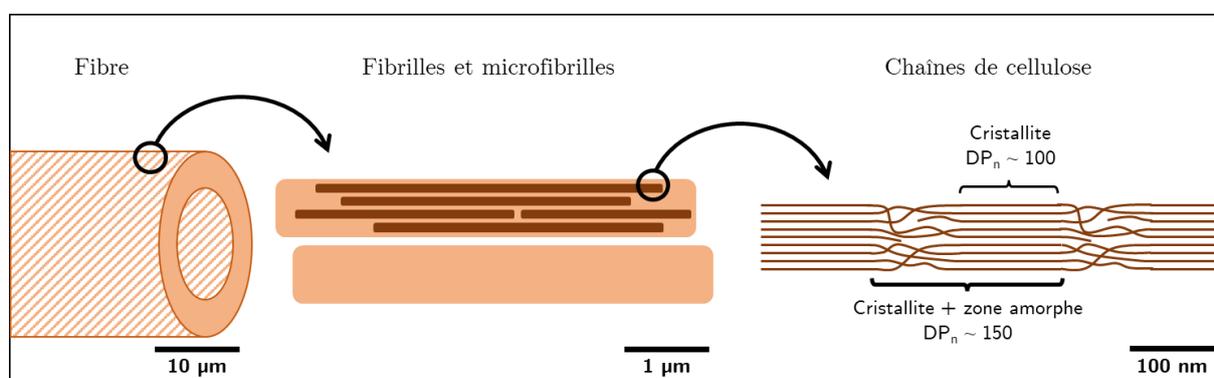


Figure 4.16. Représentation schématique de la microstructure d'une fibre de papier à l'échelle de la paroi de la fibre, des microfibrilles et des fibrilles à l'échelle macromoléculaire (d'après [261]).

La fragilisation du papier s'accélère en-dessous d'un DP critique situé autour de 500 monomères de glucose. Ce phénomène est cohérent avec une fragilisation des fibres et non avec une perte des liaisons interfibrilles.

4.3.2.2 Equation de Page

La traction à mors jointifs sollicitant majoritairement les fibres et la traction à mors disjoints le réseau de fibres, la comparaison entre ces deux techniques permet de découpler l'effet des fibres et des liaisons interfibrilles. Pour ce faire, Page a proposé une équation semi-empirique (voir 1.5.2.2) [169] :

$$\frac{1}{L_T} = \frac{9}{8L_Z} + \frac{12A\rho g}{bPL(rba)} \quad (4.1)$$

avec L_T et L_Z respectivement les longueurs à rupture en traction à mors disjoints et jointifs ¹⁵ (en km), g l'accélération gravitationnelle, b la force de liaison surfacique (en $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$), L la longueur moyenne des fibres (en m) et a la surface de fibres liées (en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). bLa représente donc la force de liaison totale dans le papier, et intervient comme la contribution des forces de liaisons à la résistance du papier.

La relation entre $1/L_T$ et $1/L_Z$ a été étudiée dans le cas des papiers de l'étude (**Figure 4.17**). Si cette relation n'est pas linéaire pour les fortes valeurs de $1/L_Z$, correspondant aux états de dégradation importants, la relation de Page est valide pour les plus faibles dégradations (**Figure 4.17, encadré gris**), et ce dans les deux directions des fibres. Les données qui ne suivent pas la linéarité correspondent au papier W exposé pendant 4 et 10 semaines en condition OH, attribués à l'atteinte du LODP, lequel est défini comme le DP à partir duquel les zones amorphes ont été très largement dégradées et la cellulose n'est plus accessible à la dégradation (voir 3.2.2.3) [77]. Dans ce cas, il semblerait que la tenue mécanique du papier, qui est alors fortement friable, ne repose plus sur la résistance des liaisons ou des fibres, mais probablement sur le frottement et de l'enchevêtrement.

La linéarité, observée pour tous les échantillons hormis ceux ayant atteint le LODP, indique que la quantité bLa de la relation de Page est constante au cours de la dégradation, notamment que la longueur, la force de liaison et la quantité de liaisons interfibres est bien conservée (ou bien que leur évolution se compense). L'évolution de la longueur des fibres fera plus précisément l'objet des paragraphes suivants (voir 4.4.3). Cette relation entre $1/L_T$ et $1/L_Z$ suppose donc que les liaisons interfibres n'évolueraient pas au cours du temps. On peut particulièrement remarquer que la linéarité est conservée pour tous les points dans le cas du papier C (entre 0 et 50 semaines d'exposition en condition OH), et donc notamment pour les états de dégradations correspondant à l'atteinte du DP critique (25 et 50 semaines d'exposition en condition OH, soit les deux points de $1/L_Z$ le plus élevé). Cela indique que la criticité ne correspond pas physiquement à une modification au niveau des liaisons interfibres.

¹⁵ La longueur à rupture L_R est calculée comme la longueur nécessaire pour que le poids du papier exerce la contrainte à rupture équivalente sur la section supérieure du papier, à savoir : $F_R = C_R S = F_g = mg$ avec F_R la force de rupture, F_g le poids, S la section du papier et m sa masse ; d'où : $L_R = C_R/\rho g$. Cette longueur est donc calculée à partir des contraintes à rupture à mors jointifs et disjoints.

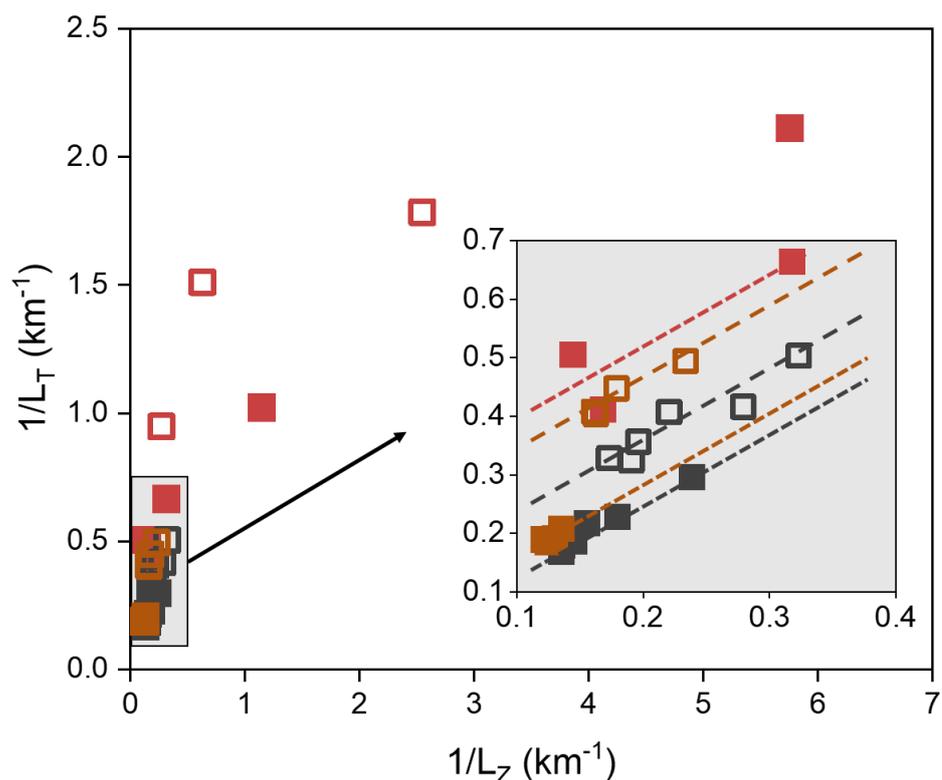


Figure 4.17. Représentation graphique de l'équation de Page, avec L_T la longueur à rupture en traction à mors disjoints et L_Z la longueur à rupture en traction à mors jointifs pour les condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) pour les papiers Canson C (en gris), Whatman W (en rouge) et Klug K (en orange) dans le sens longitudinal (symboles pleins) et transversal (symboles vides). Zoom de la zone encadrée en gris.

On peut alors estimer les paramètres de l'équation de Page (**Tableau 4.6**). Dans un premier temps, le facteur de proportionnalité a entre $1/L_T$ et $1/L_Z$ est proche de celui proposé par Page, à savoir $9/8$, soit 1,125 pour les trois papiers présentés. La valeur proposée par Page fait l'hypothèse d'un coefficient de Poisson du papier égal à $1/3$, cas d'un papier isotrope, sans direction privilégiée des fibres [178]. Dans le cas du papier C dans la direction longitudinale des fibres, cette valeur a toutefois été mesurée expérimentalement à 0,40, ce qui reviendrait à $a = 1,19$ ($= 1/(1 - \nu^2)$), ce qui est proche de la valeur de $a = 1,18$ reportée.

D'autre part, on peut obtenir et comparer le paramètre bLa entre les papiers. Dans le sens longitudinal, la valeur est similaire pour les papiers C et K et plus faible dans le cas du papier W. Au vu de sa microstructure, sa fibrillation pourrait pourtant indiquer une meilleure adhésion entre les fibres, via le paramètre b . Toutefois, sa densité étant deux fois plus faible et ses fibres plus courtes, la surface totale de contact entre fibres serait également plus faible et les paramètres L et a également. Cela pourrait bien expliquer une plus faible valeur de bLa .

Tableau 4.6. Paramètres de l'équation de Page appliquée aux papiers Canson (C), Klug (K) et Whatman (W) vieillis en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) : $1/L_T = a * 1/L_Z + 12g/bL\alpha$. Pour le papier W, les points correspondant à 4 et 10 semaines d'exposition, soit après atteinte du LODP, n'ont pas été inclus.

Papier	Direction	a	r ²	bL α (m ² .s ⁻²)
C	Longitudinale	1,18	0,97	$6,8 \times 10^6$
	Transversale	1,11	0,91	$8,8 \times 10^5$
K	Longitudinale	1,36	0,72	$6,3 \times 10^6$
	Transversale	1,21	0,94	$5,4 \times 10^5$
W	Longitudinale	1,20	0,77	$4,3 \times 10^5$
	Transversale	1,57	*	$2,2 \times 10^5$

*Cette valeur n'a pas été calculée par manque de données.

Enfin, la valeur de bLa diffère suivant la direction de traction, malgré le fait que les paramètres b , L et a ne dépendent *a priori* pas de l'orientation de la contrainte. L'équation de Page ne s'étant toutefois pas intéressée à l'orientation des fibres, on peut proposer l'ajout d'un préfacteur pour tenir compte de l'anisotropie. On peut par ailleurs noter que le rapport de la valeur de bLa entre la direction longitudinale et transversale est ici encore plus faible pour le papier C, avec un ratio de 0,13 contre 0,5 pour le papier W, ce qui reste cohérent avec sa distribution d'orientation plus faible (voir 4.2.3.2).

On peut alors calculer le paramètre b , par exemple dans le cas du papier C, à partir de L (Tableau 4.1) et d'une estimation de α . Page définit α de la manière suivante : $\alpha = rbaP/A\rho$ avec P et A respectivement le périmètre et l'aire moyens des fibres, rba la densité surfacique de liaisons interfibres (*relative bonded area*) et ρ la densité des fibres, égale à $1,55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [62]. On peut calculer P et A à partir d'un rayon de $20 \text{ }\mu\text{m}$ (voir 4.4.2) et en supposant une circularité des fibres de 1. En faisant l'hypothèse que $rba = 0,9$ [169], [171], on obtient (en USI) :

$$b = \frac{bL\alpha A\rho}{rbaLP} = \frac{6,8 \times 10^6 * 1,26 \times 10^{-9} * 1,55 \times 10^3}{0,9 * 508 \times 10^{-6} * 126 \times 10^{-6}} = 2,3 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$$

A titre de comparaison, les valeurs calculées à partir de données de la littérature proposent des forces surfaciques de liaisons autour de $1 \text{ à } 20 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$. La valeur élevée de b calculée pour le papier C pourrait s'expliquer notamment par une sous-évaluation du périmètre de la fibre par rapport à son aire, la circularité des fibres ayant été négligée.

La comparaison entre les tractions à mors jointifs et disjoints permet de valider la constance de la force de liaison interfibres au cours du vieillissement. Cette force est liée à la microstructure du papier, et notamment à sa densité.

4.3.3 Comportement en fatigue

Un autre essai mécanique couramment utilisé dans le domaine papetier est l'essai de pliage, qui tente de reproduire l'action de manipuler un livre ou une feuille pliée. Il s'agit d'un essai de fatigue en flexion localisée sur une section de papier (**Figure 4.18**) (voir 2.3.2.3, norme TAPPI T 511 om-02). On constate que le nombre de double-plis avant rupture diminue avec le vieillissement et montre également l'existence d'un DP critique. Ce DP critique, autour de 750, est similaire à celui obtenu lors des sollicitations de traction monotone, et ce malgré le fait que les sollicitations mécaniques appliquées soient très différentes. En effet, cette technique contraint essentiellement une section de papier, donc sollicite davantage les fibres que les liaisons. Enfin, la sollicitation en fatigue implique un endommagement du matériau au cours de l'essai, qui peut expliquer l'atteinte du DP critique dès 750 et non 500.

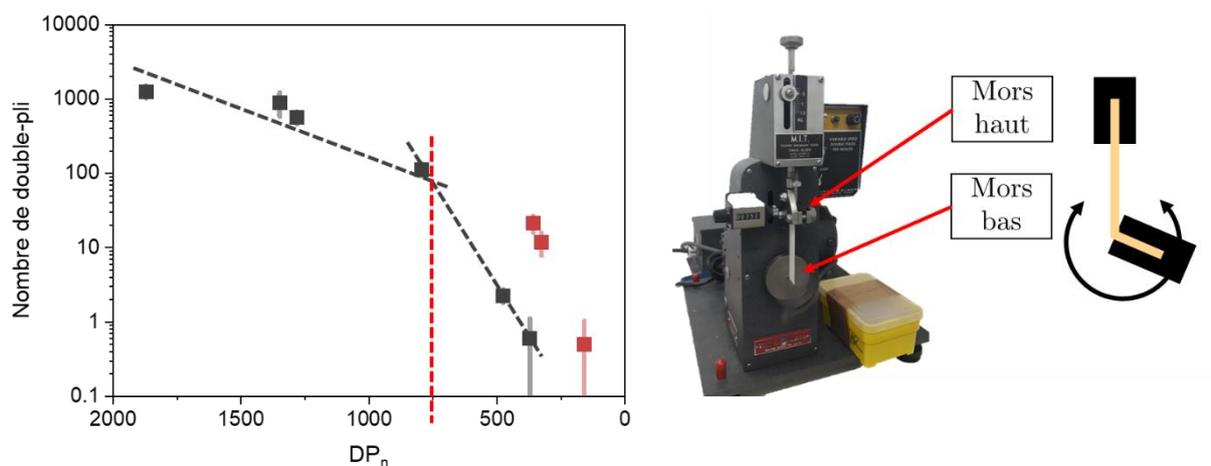


Figure 4.18. Evolution du nombre de double-plis lors de l'essai de résistance au pliage, en fonction de la dégradation chimique exprimée en DP_n , en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge). Schéma de la technique. Limite du DP_c en rouge.

4.3.4 Influence des conditions de vieillissement

Les résultats précédents, pour la condition d'exposition en air humide (OH, Air, 50 % HR, 90 °C) sont comparés à l'évolution des propriétés mécaniques sous d'autres conditions d'humidité et d'atmosphère favorisant alternativement l'hydrolyse ou l'oxydation de la cellulose (**Figure 4.19**) : conditions NH (Azote, 50 % HR, 90 °C), OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et NS (Azote, 0 % HR, 90 °C). Les données suivent la même tendance que les résultats présentés ci-dessus,

montrant l'absence d'influence des conditions d'exposition sur la fragilisation mécanique, quel que soit l'essai mécanique (traction et flexion, macroscopique et localisé, dans les deux directions des fibres). Ces données permettent également de préciser la valeur du DP critique, qui apparaît ici à 750.

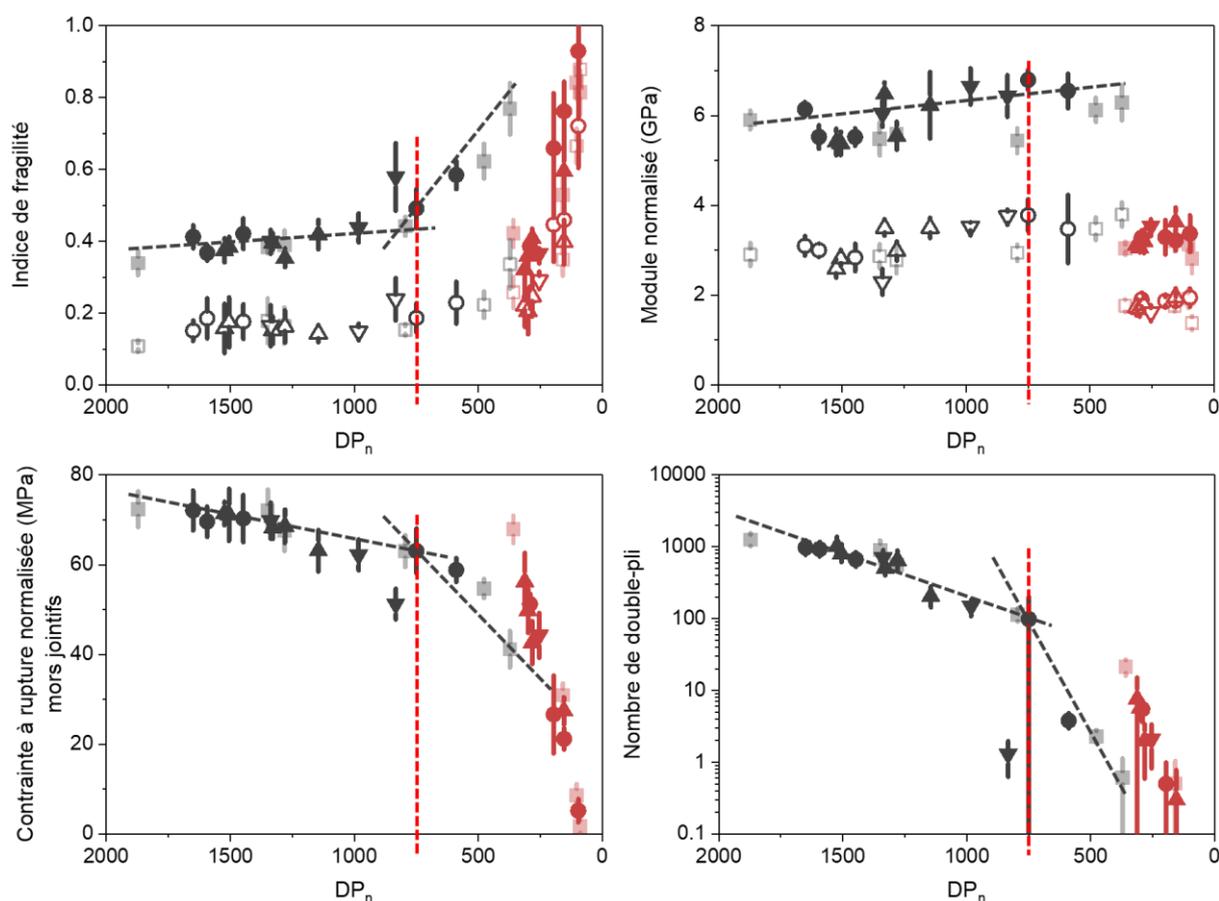


Figure 4.19. Evolution des propriétés mécaniques en traction à mors disjoints (indice de fragilité, module élastique normalisé), en traction à mors jointif et en résistance au pliage dans le sens longitudinal (symboles pleins) et transversal (symboles vides) en fonction de la dégradation chimique pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) exposés sous différentes conditions : ■ pour OH (Air, 50 % HR, 90 °C), ● pour NH (Azote, 50 % HR, 90 °C), ▲ pour OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et ▼ pour NS (Azote, 0 % HR, 90 °C). La condition OH, déjà présentée ci-dessus, sont grisées. Limite du DP_c en rouge.

Ainsi, la fragilisation du papier dépend uniquement de la dégradation chimique de la cellulose. On constate notamment que l'oxydation de la cellulose ne modifie pas la force de liaison interfibres. La substitution de liaisons hydroxyles par des liaisons carbonyles ou carboxyles en surface des fibres aurait pourtant pour effet de diminuer le nombre de liaisons hydrogène, considérées comme partiellement responsable des liaisons interfibres. Ce résultat permet de renforcer l'idée que les liaisons hydrogènes ne sont pas essentielles à la force de liaison et/ou que la concentration en cellulose oxydée n'est pas suffisante pour induire un effet sur les

propriétés mécaniques, comme observé lors des analyses chimiques du vieillissement du papier (voir 3.4.2.2).

La fragilisation est indépendante de l'humidité relative et de la présence d'oxygène lors du vieillissement. Seule la dégradation de la cellulose en termes de DP a un impact sur le comportement mécanique du papier. Le nombre plus important de données permet de définir le DP_c à 750 plutôt que 500.

4.3.5 Critère de fin de vie

L'évolution des propriétés mécaniques avec le vieillissement décrite ci-dessus permet de définir un critère de fin de vie pour le papier. Ce critère de fin de vie servira à la détermination de la durée de vie du papier C : sa fin de vie correspondant à l'atteinte du critère. Avant l'atteinte du critère, le papier doit être garanti utilisable. Un critère fondé sur un paramètre mécanique semble cohérent au vu du fait que la fragilisation est le principal obstacle à l'utilisation du papier à long terme (Figure 4.20).

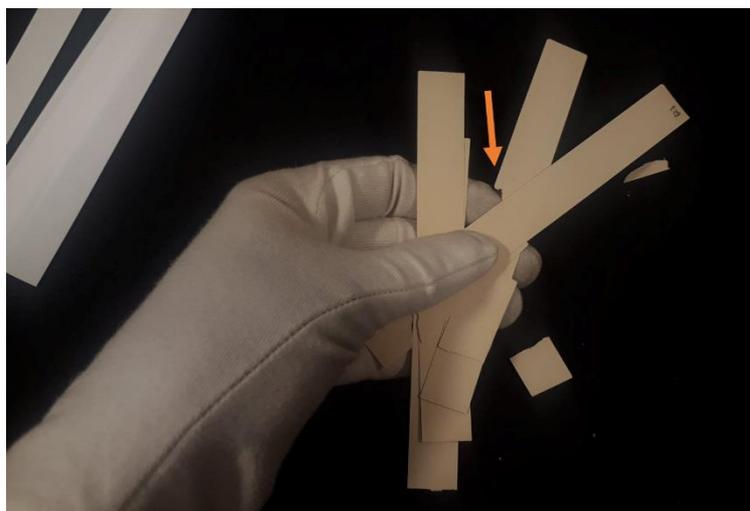


Figure 4.20. Fragilisation du papier engendrant une perte de tenue mécanique (la flèche orange indique un morceau de papier rompu par sa manipulation).

Si le critère de fin de vie est généralement défini par rapport aux propriétés initiales dans la littérature (par exemple, une contrainte à rupture atteignant 20 % de sa valeur initiale) [150], cette approche ne semble pas pertinente ici. En effet, les résultats précédents ont montré que les propriétés initiales dépendent du papier. Au contraire, la valeur du DP critique semblerait universelle. Ainsi, on propose de définir la valeur de la propriété mécanique à l'atteinte du DP critique comme critère de fin de vie. Les résultats précédents ont montré que cette valeur se

situaient entre 500 et 750, nous la fixerons donc à 750 par souci de précaution. De plus, cette valeur correspond à une rupture de pente de l'évolution des propriétés mécaniques, ce qui signifie qu'avant ce critère de fin de vie, les propriétés mécaniques évoluent de manière linéaire avec le DP , permettant de définir une relation entre mécanique et état de la cellulose.

Les valeurs des propriétés mécaniques correspondant au critère de fin de vie sont présentées au **Tableau 4.7**. Le choix de la meilleure propriété repose alors sur la précision de la mesure, l'écart par rapport à la valeur initiale et la facilité d'utilisation de la technique. Concernant ce dernier point, si les techniques de traction à mors jointifs et de fatigue en pliage sont plus rapides par éprouvette, elles nécessitent toutefois davantage de répétitions et les machines sont spécifiques au papier, donc généralement moins accessibles. D'autre part, nous préconiserions l'utilisation de l'indice de fragilité, qui propose ici un bon compromis entre précision de la mesure et écart important avec la valeur initiale, et ainsi une détection de la fin de vie plus précise.

Tableau 4.7. Comparaison des techniques utilisées vis-à-vis du choix de la fin de vie. La fin de vie est calculée comme la valeur de la propriété regardée à $DP_c = 750$ par rapport à la valeur initiale dans le cas du papier Canson C.

Technique	Propriété mécanique	Critère de fin de vie	Précision de la mesure ¹⁶	Ecart à la valeur initiale
Traction	Contrainte à rupture	35 MPa	3 %	- 25 %
Traction	Déformation à rupture	1,4 %	11 %	- 35 %
Traction	Indice de fragilité	50 %	10 %	+ 50 %
Mors jointifs	Contrainte à rupture	50 MPa	4 %	- 15 %
Pliage	Nombre de double-pli	100	18 %	- 90 %

Toutefois, ces valeurs de propriétés mécaniques dépendent du papier utilisé. Afin de déterminer la durée de vie de n'importe quel papier permanent, le DP critique semble être un paramètre plus universel. Il est alors nécessaire de simuler l'évolution du DP du papier jusqu'à l'atteinte de ce DP critique, ce qui sera traité au prochain chapitre.

Un critère de fin de vie mécanique est pertinent, car la fragilisation est la principale menace de fin de vie du papier. Nous proposons d'utiliser le point d'inflexion de l'évolution des propriétés mécaniques, à savoir le DP critique à 750, qui serait indépendant du type de papier.

¹⁶ La précision a été mesurée à l'état initial sur le papier C pour un même nombre de répétitions, et prend ainsi en compte les incertitudes liées à la technique de mesure et à la variabilité du papier C.

4.4 Evolution de la microstructure du papier

Si les propriétés mécaniques macroscopiques ont pu être étudiées en fonction du vieillissement chimique, les phénomènes microscopiques conduisant à cette fragilisation n'ont pas été identifiés. Une étude morphologique du papier au cours du vieillissement est alors nécessaire.

4.4.1 Evolution du faciès de rupture

4.4.1.1 *Observation du faciès de rupture*

Dans le but de découpler l'impact de la résistance des fibres de celui de la résistance des liaisons interfibres, on observe les phénomènes de rupture au faciès des éprouvettes (**Figure 4.21**). A l'état non vieilli, les faciès de rupture en traction à mors disjoints et en fatigue en pliage montrent un gradient de densité de fibres. Celles-ci sont extraites de la zone, indiquant que les liaisons interfibres sont rompues et les fibres désenchevêtrées. Aux états vieillis, cette zone de gradient de densité de fibres est plus étroite : les fibres sont moins extraites. Dans le cas de la traction à mors jointifs, cet effet est également observable, mais l'état non vieilli présente déjà une faible longueur d'extraction des fibres. En effet, cet essai sollicite uniquement les fibres, et non les liaisons ou le désenchevêtrèrent des fibres.

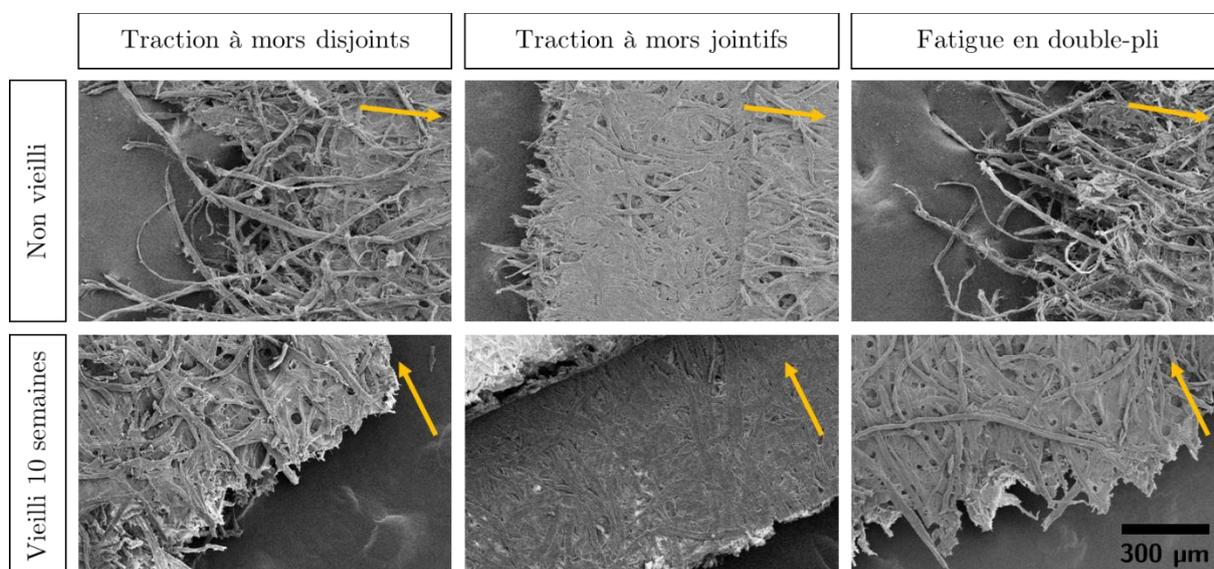


Figure 4.21. Faciès de rupture d'une bande de papier Whatman W suivant différentes sollicitations mécaniques dans la direction longitudinale des fibres, pour un papier à l'état initial et à l'état exposé 10 semaines en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C)¹⁷. La flèche indique l'orientation de la contrainte.

¹⁷ On peut noter que le mors en traction à mors jointifs comprime localement le papier. A l'état vieilli, cette marque semble plus profonde, indiquant une compression plus importante. La résistance à la compression évolue donc également avec le temps.

A l'échelle de la fibre, différents modes de rupture sont observables en surface du papier soumis en contrainte (**Figure 4.22**). La fissure au niveau de la liaison interfibres (**Figure 4.22, A**) présente la rupture des fibrilles et semble s'être propagée en mode K_{II} au vu de l'orientation des fibrilles et de la contrainte (**Figure 4.23**). La fissuration de fibre (**Figure 4.22, B**) s'est quant à elle propagée perpendiculairement à la fibre et de manière nette sur la moitié de la section, puis par délaminage dans la longueur de la fibre, ce qui pourrait correspondre à un mode d'ouverture de fissure K_I puis K_{II} (**Figure 4.23**). Ces deux phénomènes d'endommagement du papier ont lieu loin du faciès de rupture et n'ont donc pas mené à la rupture complète du papier.

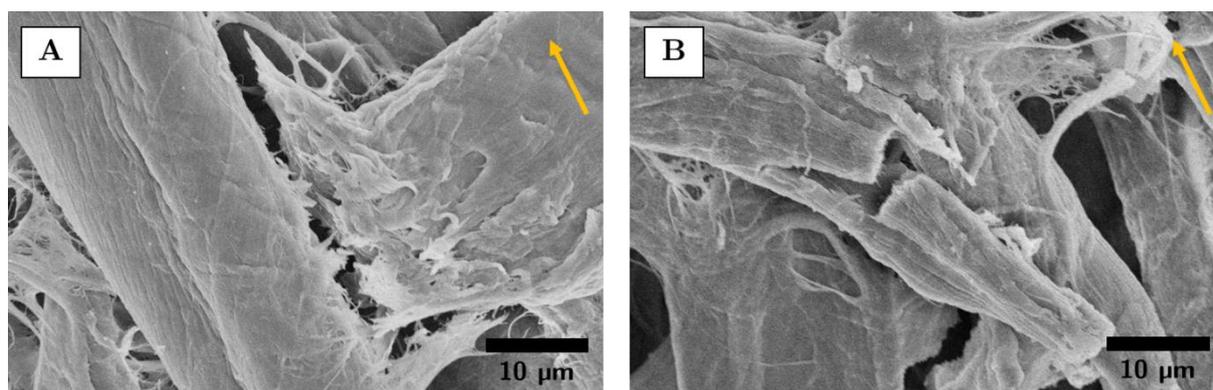


Figure 4.22. Phénomènes de rupture des fibrilles sur une liaison interfibres (A, papier Whatman exposé 10 semaines en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) et soumis à un essai de pliage) et de rupture et délaminage au sein d'une fibre (B, papier Whatman exposé 10 semaines en condition OH et soumis à un essai de traction à mors disjoints dans le sens transverse aux fibres). La flèche indique l'orientation de la sollicitation mécanique.

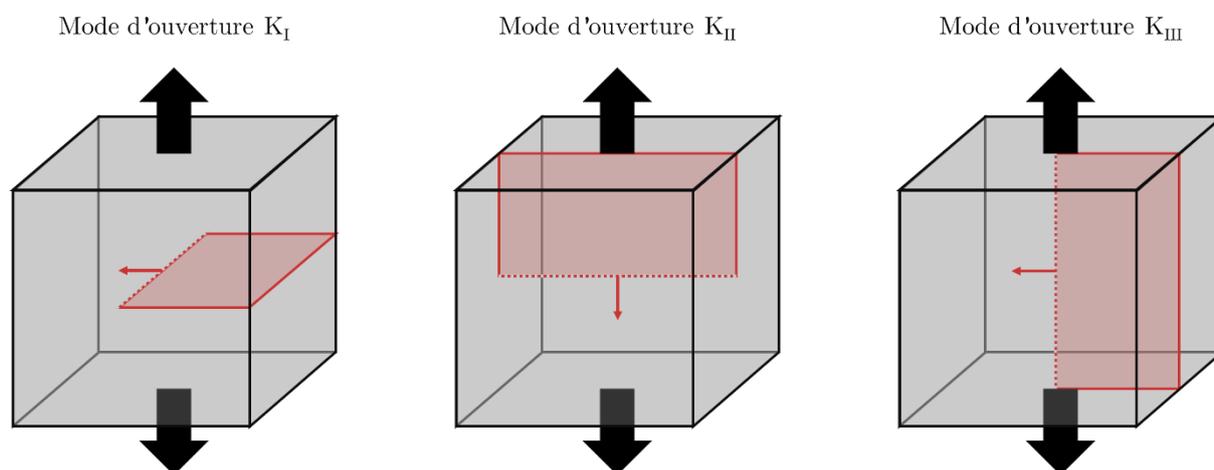


Figure 4.23. Schéma des trois différents modes d'ouverture de fissure : mode K_I de traction, mode K_{II} de glissement et mode K_{III} de cisaillement.

4.4.1.2 Evolution de la longueur d'extraction de fibres en traction

Si les observations microscopiques précédentes montrent les phénomènes susceptibles de se produire lors de la sollicitation du papier, elles ne sauraient constituer une analyse quantitative.

Ainsi, une mesure de la longueur des fibres extraites au faciès de rupture en traction à mors disjoints a été réalisée par analyse d'image de loupe binoculaire (voir 2.3.3.1). Cette longueur diminue avec le vieillissement, plus fortement pour le papier W que pour le papier C et indépendamment des conditions d'exposition ou de l'orientation des fibres (**Figure 4.24**).

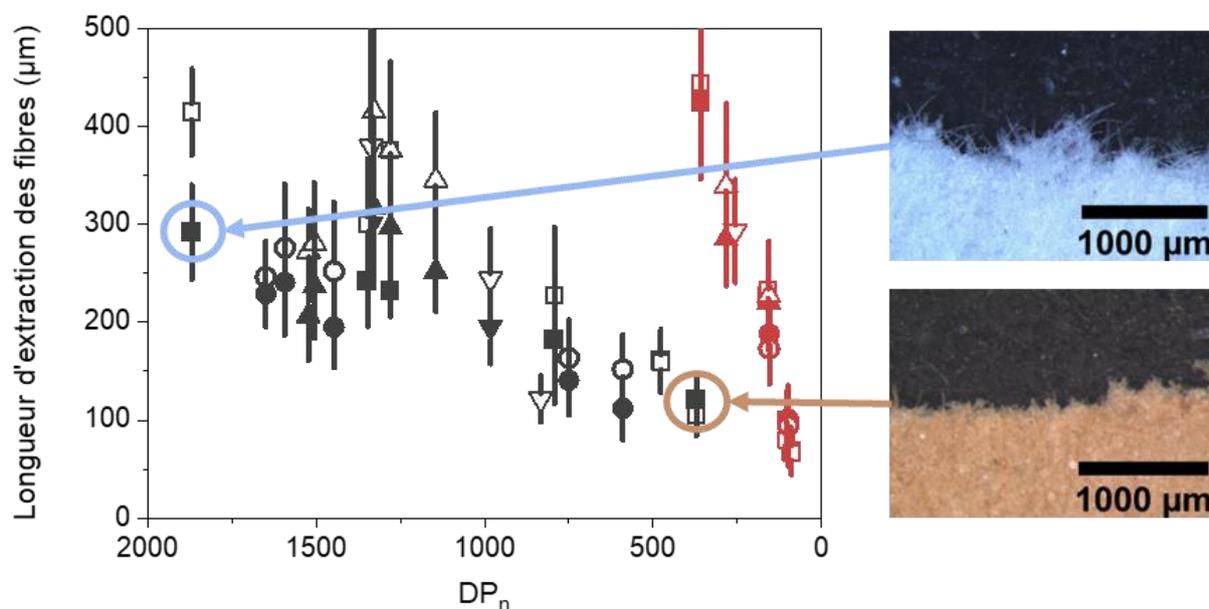


Figure 4.24. Longueur moyenne des fibres extraites au faciès de rupture en traction à mors disjoints dans le sens longitudinal (symboles pleins) et transversal (symboles vides) en fonction de la dégradation chimique pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) exposés sous différentes conditions: ■ pour OH (Air, 50 % HR, 90 °C), ● pour NH (Azote, 50 % HR, 90 °C), ▲ pour OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et ▼ pour NS (Azote, 0 % HR, 90 °C). Observation des faciès de rupture à la loupe binoculaire pour le papier C non vieilli (en haut à droite) et exposé 50 semaines en condition OH (en bas à droite) et soumis à un essai de traction à mors disjoints dans la direction longitudinale aux fibres.

Pour interpréter l'évolution de la longueur d'extraction des fibres, on doit prendre en compte les phénomènes qui mènent à cette extraction. Dans le cas où les liaisons interfibres sont dégradées (**Figure 4.25, cas A**), la fibre entière est susceptible d'être extraite du papier par désenchevêtrement et glissement. Au niveau du faciès de rupture, elle est en moyenne extraite sur une distance de $L/2$, L étant la longueur de la fibre, car seule une partie de la fibre est extraite, l'autre restant dans le papier. À l'inverse, si la fibre est plus fragile que la liaison (**Figure 4.25, cas B**), la fibre casse entre deux liaisons interfibres. La longueur d'extraction maximale est alors la distance entre deux liaisons (L_b) et est en moyenne égale à la moitié de la distance inter-liaisons, soit $L_b/2$. Enfin, si la longueur des fibres évolue, via des ruptures de fibres par exemple (**Figure 4.25, cas C**), la longueur des fibres sera en moyenne égale à $L_b/2$. Ce dernier cas correspondrait à une fragilisation inhomogène des fibres, contrairement au cas B qui représente une fragilisation homogène. Plusieurs de ces phénomènes peuvent intervenir à la fois lors de la fragilisation du papier.

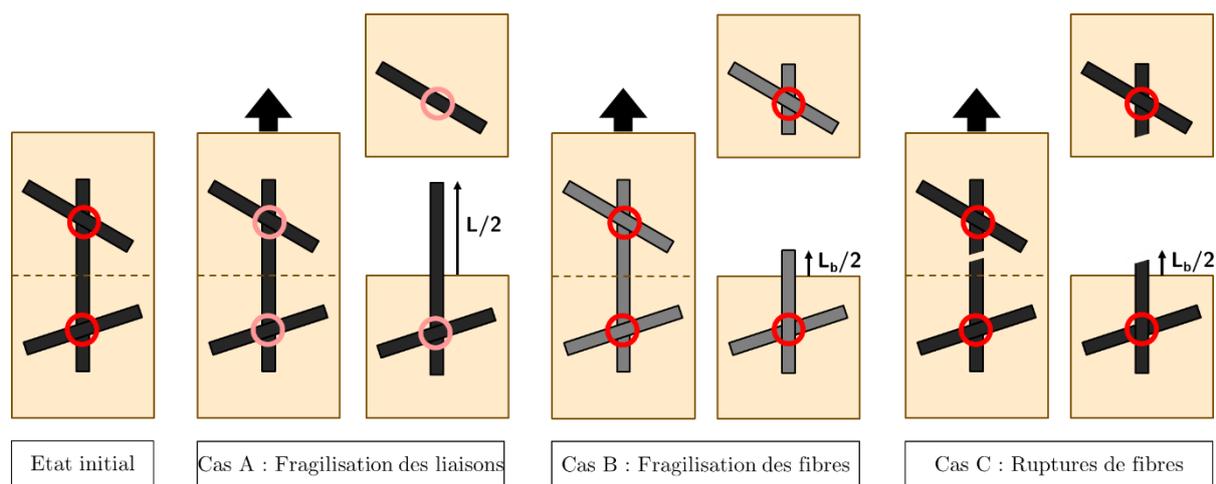


Figure 4.25. Schéma de l'extraction des fibres au faciès de rupture en traction. Cas A : fragilisation des liaisons interfibres sans modification des fibres ; cas B : fragilisation homogène des fibres sans modification des liaisons ; cas C : fragilisation hétérogène des fibres menant à des ruptures, sans modification des liaisons.

Au cours du vieillissement, une fragilisation uniquement des liaisons interfibres (cas A) ou des fibres (cas B) implique alors la constance de la longueur d'extraction, équivalente respectivement à $L/2$ et $L_b/2$. Ce n'est pas le cas ici, ce qui implique soit que L diminue (cas C), soit que la fragilisation est due à une combinaison des ruptures de liaisons interfibres et de fibres. La répartition des cas A et B dans cette combinaison évoluerait alors avec le vieillissement, avec la part du cas B qui augmente progressivement (la longueur d'extraction tend alors vers $L_b/2$). Considérons donc que cette fragilisation est due à une combinaison des cas A, B et C en des proportions variables. La décroissance de la longueur d'extraction indique qu'au cours du vieillissement, la fragilisation des fibres (cas B et C) prédomine sur celle des liaisons (cas A). De plus, cette décroissance n'est pas limitée. A l'état final, la rupture du papier est donc encore due partiellement à des ruptures de liaisons interfibres.

Plus quantitativement, les longueurs initiales d'extraction sont ici de $300\ \mu\text{m}$ pour le papier C et $550\ \mu\text{m}$ pour le papier W, soit plus de la moitié des longueurs de fibres (508 et $445\ \mu\text{m}$ respectivement). On peut l'expliquer par un biais de mesure, les fibres les plus longues étant majoritairement détectées, la longueur d'extraction est surévaluée. Aux états de vieillissements avancés, la longueur d'extraction atteint 50 et $100\ \mu\text{m}$ pour les papiers W et C respectivement. Ceci permet de majorer les distance inter-liaisons : elles mesurent moins de $200\ \mu\text{m}$ pour le papier C et moins de $100\ \mu\text{m}$ pour le papier W.

Enfin, l'indépendance de la longueur d'extraction avec l'orientation des fibres s'explique par la manière dont les fibres extraites ont été mesurées, à savoir non pas la distance du faciès jusqu'au bout de la fibre (projection orthogonale au faciès) mais la longueur réelle de fibre extraite. Le raisonnement précédent peut alors s'appliquer.

La rupture du papier est due à une combinaison de la fragilisation des liaisons interfibrilles (cas A) et des fibres (cas B, voire C). L'analyse des faciès de rupture permet de valider l'hypothèse d'une fragilisation préférentielle des fibres (cas B). La proportion de fragilisation des liaisons interfibrilles (cas A) dans cette combinaison n'est pas nulle, mais diminue avec le vieillissement.

4.4.2 Evolution des diamètres de fibres

4.4.2.1 Observation des surfaces de fibres

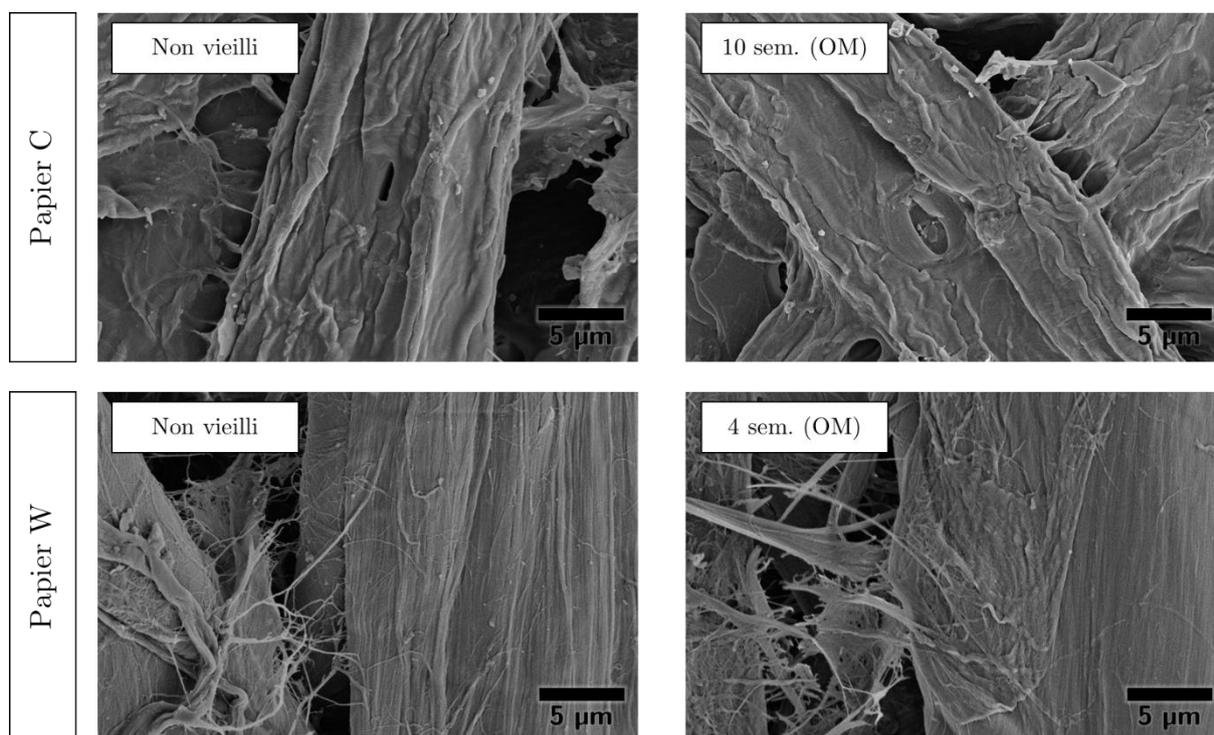


Figure 4.26. Observation MEB de la surface des fibres avant et après vieillissement en condition OM (Air, 90 % HR, 90 °C) pour 10 semaines pour le papier Canson (C) et 4 semaines pour le papier Whatman (W).

L'évaluation du diamètre des fibres au cours du temps d'exposition permet d'identifier d'éventuelles dégradations des liaisons interfibrilles. Dans un premier temps, une observation qualitative de la surface des fibres montre que les fibrilles sont conservées (**Figure 4.26**), ce qui corrobore l'hypothèse de liaisons interfibrilles encore existantes à l'état vieilli. Les surfaces des fibres ne semblent pas significativement modifiées, mise à part une apparente diminution de la rugosité dans le cas du papier W. Une quantification de l'évolution des diamètres de fibres reste toutefois nécessaire.

4.4.2.2 Mesure du diamètre des fibres en tomographie

La microtomographie aux rayons X a été utilisée dans le but d'estimer les diamètres des fibres. Cette technique permet d'obtenir des images volumiques sur l'épaisseur totale du papier et sur 1,3 mm de diamètre. Les images débruitées et binarisées (voir 2.3.3.4) sont traitées de la manière suivante : l'orientation des fibres est identifiée (voir 4.2.3.2) et le volume est redécoupé en images perpendiculaires à la direction principale (**Figure 4.27, a**); les centres creux des fibres, les lumens, sont identifiés¹⁸ (**Figure 4.27, b**), puis des opérations de dilatation sont effectuées jusqu'à atteindre l'interface externe [262] (**Figure 4.27, c**); enfin, le grand diamètre et le petit diamètre sont mesurés et le diamètre moyen ainsi que la dispersion des diamètres sur l'ensemble des fibres mesurées sont reportés (**Figure 4.27, d**). Cette technique permet d'évaluer quelques dizaines de fibres par image, soit quelques centaines de diamètres par échantillon, avec une précision de quelques microns.

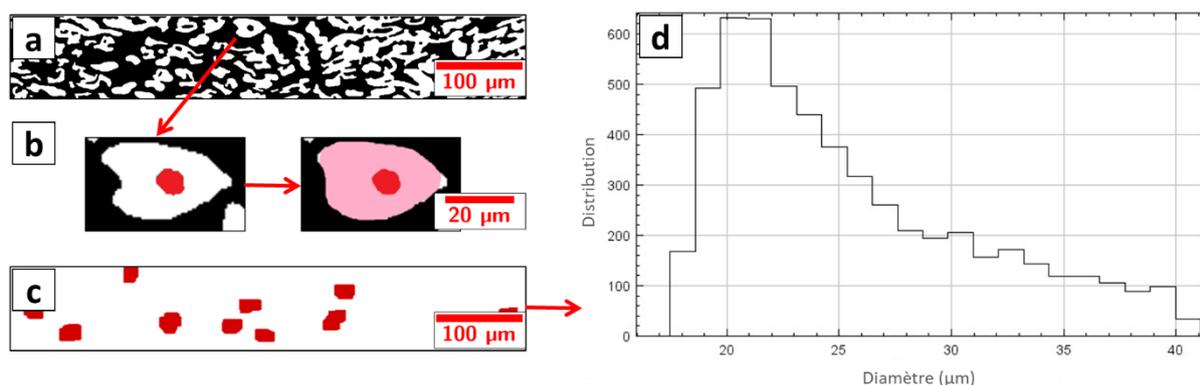


Figure 4.27. Schéma de l'algorithme de calcul du diamètre des fibres. Le volume de tomographie est échantillonné dans le plan perpendiculaire à l'axe des fibres (a). Les lumens des fibres sont identifiés, puis le diamètre externe atteint par opérations de dilatations successives (b). Le rayon des fibres est ainsi détecté (c) et mesuré puis sommé sur l'ensemble de la pile d'images (d).

Les diamètres sont reportés **Tableau 4.8** en fonction du DP de l'échantillon. La dispersion des diamètres, d'environ 4 µm, est similaire pour les deux papiers. Au vu de la précision de la mesure, le diamètre des fibres n'évolue pas de manière significative avec la dégradation, ce qui est cohérent avec les observations microscopiques présentées ci-dessus.

¹⁸ Notons que certaines restrictions sont appliquées à la détection du lumen (circularité supérieure à 0,4 et surfaces entre 8 et 80 µm²) pour éviter les erreurs. Les opérations de dilatation sont réalisées avec des éléments de 3×3 pixels.

Tableau 4.8. Diamètre des fibres mesuré par analyse d'image de tomographie, par DP_n , décroissant, pour les papiers Canson (C) et Whatman (W) exposés sous différentes conditions.

Papier	DP_n	Diamètre (μm)	Echantillon
C	1870	$20,0 \pm 3,6$	Non vieilli
	1330	$20,4 \pm 4,2$	25 semaines en Air, 0 % HR (OS25)
	790	$20,2 \pm 3,7$	10 semaines en Air, 50 % HR (OH10)
	750	$20,3 \pm 4,2$	25 semaines en Azote, 50 % HR (NH25)
	480	$20,3 \pm 4,2$	25 semaines en Air, 50 % HR (OH25)
W	360	$20,1 \pm 3,5$	Non vieilli
	100	$20,1 \pm 3,7$	4 semaines en Air, 50 % HR (OH4)
	190	$20,2 \pm 3,5$	10 semaines en Air, 50 % HR (OH10)

4.4.2.3 Mesure du diamètre des fibres en MorFi

La technique MorFi permet une analyse quantitative de nombreux paramètres liés à la morphologie des fibres. En effet, elle permet d'analyser individuellement jusqu'à 10 000 fibres en quelques minutes. Pour ce faire, le papier est défibré dans l'eau via un broyeur, puis cette pâte passe en flux continu devant une caméra rapide (voir 2.3.3.3). Les images sont analysées afin d'obtenir différents paramètres géométriques des fibres (**Figure 4.28**).

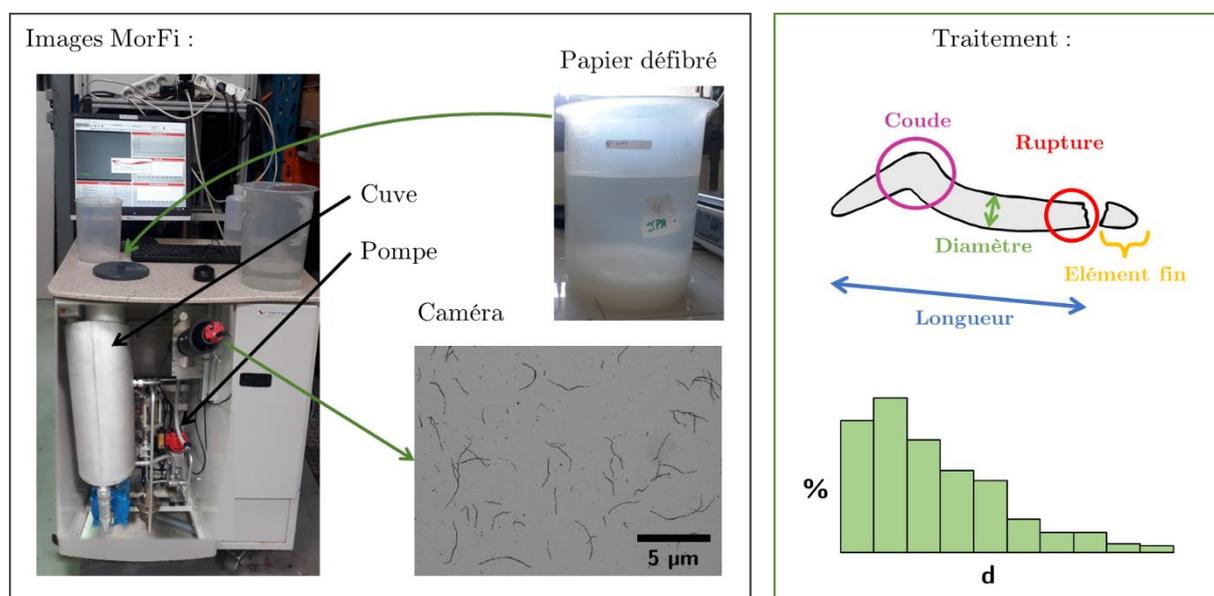


Figure 4.28. Schéma de fonctionnement de l'analyse MorFi.

Les diamètres de fibres ainsi analysées sont décroissants avec la dégradation (**Figure 4.29**), d'autant plus fortement pour le papier W. Pour le papier C, le diamètre reste constant avant

l'atteinte d'un DP autour de 1000, puis décroît légèrement. Les conditions de vieillissement, et notamment la présence d'oxygène, ne semble pas avoir d'impact sur cette diminution de rayon.

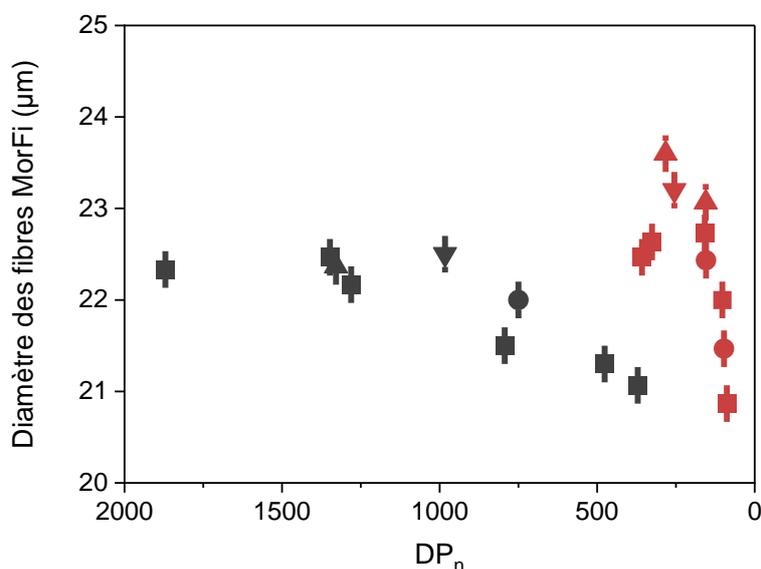


Figure 4.29. Evolution du diamètre¹⁹ des fibres mesuré par analyse MorFi en fonction de la dégradation chimique pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) exposés sous différentes conditions : ■ pour OH (Air, 50 % HR, 90 °C), ● pour NH (Azote, 50 % HR, 90 °C), ▲ pour OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et ▼ pour NS (Azote, 0 % HR, 90 °C).

4.4.2.4 Comparaison entre les diamètres mesurés par tomographie et par MorFi

Les conclusions sur la mesure de diamètre en analyse de tomographie et en analyse MorFi ne semblent donc pas en accord (**Tableau 4.9**). Certains biais de mesure peuvent expliquer cette observation. Premièrement, contrairement à l'analyse tomographique *in situ*, la mise en pâte des fibres en MorFi nécessite une mise en eau qui peut induire un gonflement des fibres, et ce jusqu'à 10 ou 20 % de leur diamètre [183]. D'autre part, les diamètres issus de la tomographie pourraient être surévalués. En effet, les fibres n'étant pas toutes orientées dans la direction principale, l'aire de la section observée dans le plan de coupe est supérieure ou égale à l'aire de la section perpendiculaire à l'axe de la fibre. Enfin, les diamètres MorFi pourraient également être surévalués. En effet, l'écoulement laminaire de la pâte devant la caméra pourrait orienter les fibres, qui sont écrasées, de manière à détecter uniquement leur grand diamètre. Ces phénomènes permettent bien d'expliquer l'écart relatif autour de 10 % calculé entre les deux techniques de mesure.

¹⁹ Les incertitudes présentées sur cette figure correspondent à l'écart-type sur la mesure du diamètre moyen, et non à la largeur de distribution des diamètres. En effet, on pourrait s'attendre à une largeur de distribution plus importante pour le papier C, qui est composé de fibres de différentes natures (issus de différentes espèces de feuillus et de résineux), que pour le papier W composé uniquement de fibres de coton.

Tableau 4.9. Comparaison des diamètres mesurés par analyse des images de tomographie et par analyse MorFi pour les papiers Canson (C), Whatman (W) et Klug (K).

Papier	Vieillessement	Diamètre μT (μm)	Diamètre MorFi (μm)	Ecart relatif
C	Non vieilli	$20,0 \pm 3,6$	$22,3 \pm 0,2$	+ 12 %
C	10 semaines	$20,2 \pm 3,7$	$21,5 \pm 0,2$	+ 30 %
C	25 semaines	$20,3 \pm 4,2$	$21,3 \pm 0,2$	+ 26 %
W	Non vieilli	$20,1 \pm 3,5$	$22,5 \pm 0,2$	+ 33 %
W	4 semaines	$20,1 \pm 3,7$	$22,0 \pm 0,2$	+ 32 %
W	10 semaines	$20,2 \pm 3,5$	$20,9 \pm 0,2$	+ 29 %
K	Non vieilli	$20,3 \pm 4,1$	$19,8 \pm 0,2$	+ 38 %

Ainsi, le diamètre mesuré par MorFi rend compte de l'état gonflé de la fibre. Ce diamètre diminue avec le vieillissement, contrairement au diamètre issu de la tomographie. Le vieillissement induit donc une diminution de la capacité de gonflement des fibres dans l'eau. Dans des polymères classiques, cela pourrait s'expliquer par une réticulation du réseau, notamment en lien avec l'oxydation. Dans notre cas, toutefois, nous avons montré l'absence de réticulation au sein de la cellulose et l'indépendance du diamètre gonflé avec les conditions d'exposition. Il semble plus probable que ce phénomène soit dû à la consommation des zones amorphes, lesquelles peuvent facilement adsorber de l'eau, conduisant ainsi à la diminution de l'adsorption et un plus faible gonflement.

Le diamètre des fibres a été évalué par deux techniques différentes : en tomographie, mesure *in situ*, le diamètre des fibres n'évolue pas, et en MorFi, analyse en solution, le gonflement des fibres diminue avec le vieillissement. Cela serait dû à la diminution des zones amorphes.

4.4.3 Evolution de la longueur des fibres

La longueur des fibres du papier est plus complexe à obtenir que leur diamètre. D'une part, la tomographie étant réalisée sur des échantillons de 1,3 mm de large, soit l'ordre de grandeur des longueurs de fibres, cette technique n'est pas exploitable. D'autre part, l'analyse MorFi est réalisée sur des fibres en dispersion aqueuse. Si le gonflement dans la longueur est négligeable [183], les fibres subissent toutefois une sollicitation mécanique lors du défibrage. Autrement dit, la variation des longueurs ainsi mesurées est un reflet de la fragilisation des fibres sous l'action mécanique appliquée lors du défibrage.

La longueur des fibres diminue légèrement avec la dégradation pour le papier C, de l'ordre de 6 % au maximum, et beaucoup plus fortement pour le papier W aux états les plus dégradés (**Figure 4.30**). Cette rupture de pente se situe pour un DP de 150, soit proche du LODP, degré de polymérisation pour laquelle l'hydrolyse de la cellulose est ralentie car les zones amorphes sont moins accessibles. Ce LODP est décrit dans la littérature comme la dégradation complète des zones amorphes, ou bien le moment où toutes les chaînes de cellulose des zones amorphes [128] ont subi au moins une coupure [13]. Cela signifierait que les cristallites ne sont plus liées entre elles par des liaisons covalentes, mais uniquement par de l'enchevêtrement, du frottement et des liaisons faibles. Cela pourrait expliquer une fragilisation des fibres. Il est également intéressant de noter que l'on n'observe pas de phénomène particulier au DP_c , des ruptures de fibres ne pouvant donc pas expliquer la rupture de pente de l'évolution des propriétés mécaniques.

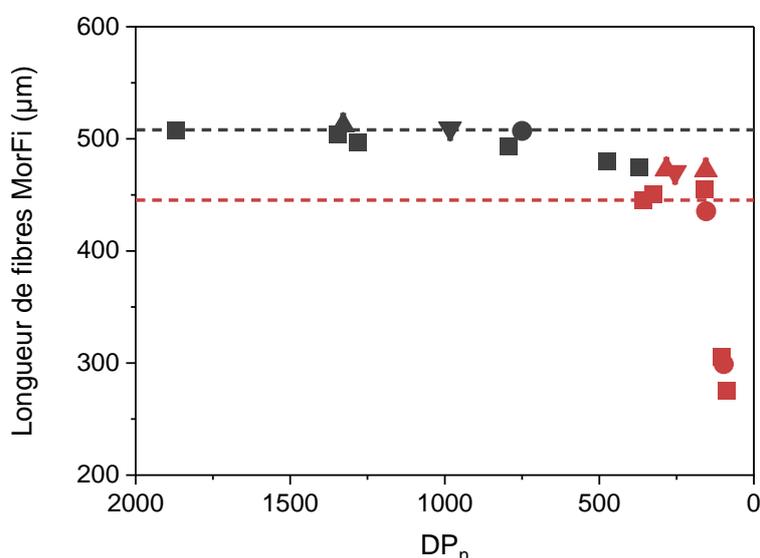


Figure 4.30. Evolution de la longueur des fibres mesurées par analyse MorFi en fonction de la dégradation chimique pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) exposés sous différentes conditions : ■ pour OH (Air, 50 % HR, 90 °C), ● pour NH (Azote, 50 % HR, 90 °C), ▲ pour OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et ▼ pour NS (Azote, 0 % HR, 90 °C).

Si on regarde plus en détail les autres paramètres mesurés en MorFi, on remarque que la diminution de longueur de fibres du papier W s'accompagne d'une augmentation du nombre d'éléments fins et d'une diminution de fibres coudées (**Tableau 4.10**). Les éléments fins correspondent aux objets de taille inférieure à 100 µm. L'augmentation de ces éléments fins peut s'expliquer de deux manières. D'une part, la taille des fibres pourrait diminuer de manière continue, à partir des extrémités. Ce rognage par les extrémités conduirait certaines fibres à être catégorisées comme éléments fins, et serait justifié par le fait que les extrémités de fibres sont plus exposées aux réactifs chimiques, notamment en cas d'extrémités de fibres rompues au

moment de la fabrication, qui sont alors moins ordonnées. D'autre part, la taille moyenne des fibres pourrait diminuer par ruptures des fibres, conduisant à des morceaux de fibres suffisamment petits. Le caractère abrupt de la diminution appuie cette deuxième hypothèse.

Le nombre de fibres coudées chute drastiquement, simultanément à la diminution de longueur des fibres. Cela indique clairement que les fibres sont rompues au niveau de ces coudes, conduisant à plus de morceaux de fibres de petite taille et moins de coudes. Ces ruptures peuvent s'expliquer par la sollicitation mécanique apportée aux fibres lors de la préparation des échantillons. Le changement de pente indiquerait alors l'atteinte d'un niveau de dégradation pour lequel la contrainte lors du défibrage est supérieure au critère de rupture au niveau des coudes, conduisant à des ruptures de fibres à ce niveau.

Tableau 4.10. Paramètres morphologiques mesurés par analyse MorFi pour les papiers Canson (C) et Whatman (W) exposés en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) et après essai de fatigue. Les incertitudes sur les mesures sont de 5 μm sur les longueurs, 2 % sur le taux d'éléments fins et 0,4 % sur le taux de fibres coudées.

Papier	DP_n	Longueur (μm)	Eléments fins (%)	Fibres coudées (%)
C	1870	508	37	14,8
	1348	504	41	15,0
	1281	497	41	14,5
	793	494	42	15,0
	476	480	41	14,2
	371	475	39	14,2
	Fatigue	505	35	14,5
W	358	445	29	16,1
	326	451	27	16,3
	159	455	25	17,0
	103	306	48	6,1
	88	276	61	3,8
		Fatigue	458	24

Ainsi, lors du vieillissement, le critère de rupture des coudes des fibres diminue. Cela peut s'interpréter de deux manières : soit la dégradation est localisée aux coudes, moins ordonnés, et donc plus accessibles à l'hydrolyse [263], soit elle est homogène sur l'ensemble de la fibre, mais les coudes sont mécaniquement plus faibles car ils concentrent les contraintes [159], [189]. Pour tenter d'éclaircir ce point, des mesures en MorFi ont également été réalisées après des essais de fatigue en traction pour des éprouvettes de papier non vieilli. La fatigue conduit à de l'endommagement dans l'ensemble de l'échantillon [264]; ainsi, si les coudes sont plus faibles mécaniquement, un essai de fatigue devrait rompre les fibres et les longueurs de fibres

pourraient apparaître plus faibles en analyse MorFi. Cela n'a toutefois pas été observé (**Tableau 4.10**) : ou bien les contraintes appliquées en fatigue ne sont pas suffisantes (toutefois certaines éprouvettes ont été rompues au cours de l'essai), ou bien les coudes ne correspondent pas à des concentrations de contrainte, et donc ne rompent pas particulièrement durant un essai de fatigue (les liaisons interfibrilles pourraient alors rompre). Dans ce deuxième cas, les ruptures des coudes aux états vieillis s'expliquent bien par une dégradation préférentielle au niveau des coudes.

Il est également intéressant de comparer la longueur de fibres obtenue par MorFi avec les longueurs d'extraction en traction (**Figure 4.31**). Pour le papier C, la longueur d'extraction diminue beaucoup plus rapidement que la longueur de fibres. La rupture provient bien d'une fragilisation des fibres (cas B) et non d'une diminution de leur taille (cas C). Dans le cas du papier W aux plus forts états de dégradation, en revanche, la pente est de 1,4. L'évolution de la longueur d'extraction au faciès est ici due à la rupture des fibres au niveau des coudes (combinaison des cas B et C). Ces ruptures de fibres pourraient avoir lieu en raison de manipulations des éprouvettes, qui sont effectivement très fragiles et difficilement manipulables.

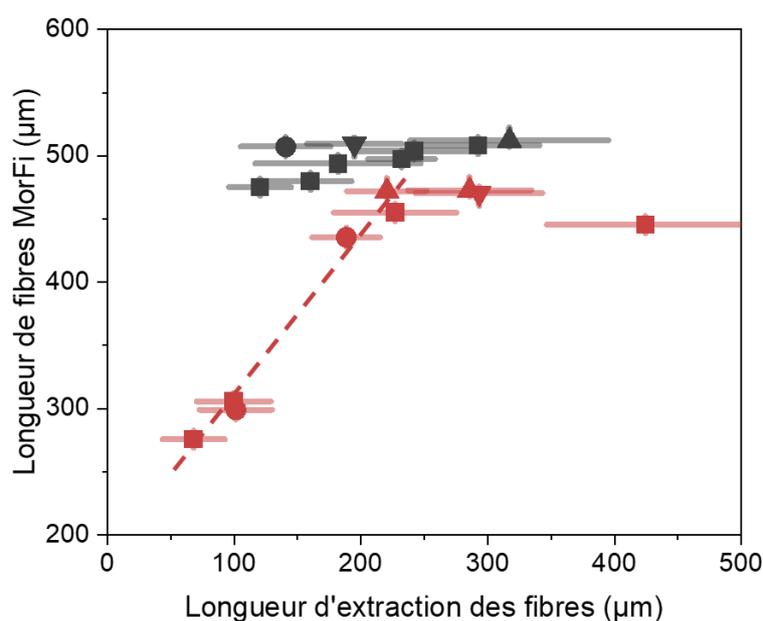


Figure 4.31. Comparaison entre la longueur des fibres mesurée par analyse MorFi et la longueur de fibres extraites au faciès de rupture pour les papiers Canson C (en gris) et Whatman W (en rouge) vieillis sous différentes conditions d'exposition : ■ pour OH (Air, 50 % HR, 90 °C), ● pour NH (Azote, 50 % HR, 90 °C), ▲ pour OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et ▼ pour NS (Azote, 0 % HR, 90 °C).

La fragilisation des fibres conduit à leur rupture, qui se produit essentiellement au niveau des coudes.

4.5 Conclusions

En conclusion, l'évaluation du comportement mécanique du papier en fonction du vieillissement, et ce via différents essais mécaniques et dans les deux orientations principales des fibres, a montré que le comportement du papier était dû à la fois à la résistance des fibres et des liaisons interfibres et que sa fragilisation se caractérise essentiellement par une fragilisation des fibres. L'évolution de la longueur des fibres au cours du vieillissement indique que les fibres sont rompues principalement au niveau de leurs défauts morphologiques.

Cette étude mécanique fait également écho aux aspects chimiques du vieillissement. En effet, l'indépendance aux conditions d'exposition appuie l'hypothèse selon laquelle l'oxydation de la cellulose n'est pas observable, que ce soit par une modification de son absorption, son gonflement en eau ou des forces de liaisons. De plus, la fragilisation semble avoir lieu principalement au niveau des défauts des fibres ; la dégradation chimique pourrait alors être répartie de manière hétérogène sur le papier, principalement au niveau des coudes, pour lesquels la cellulose est moins ordonnée et donc plus accessible aux réactifs.

Enfin, ce chapitre a permis de déterminer un critère de fin de vie pertinent pour évaluer la durée de vie du papier. En effet, les propriétés mécaniques évoluent indépendamment des conditions d'exposition, et la fragilisation du papier en est la principale menace en conditions d'archivage. Ces deux arguments jouent en faveur de l'utilisation d'un critère mécanique de fin de vie. Le comportement du papier est brutalement modifié après l'atteinte d'un degré de polymérisation critique. Nous proposons donc la valeur $DP_n = 750$ comme critère de fin de vie, qui présente l'avantage supplémentaire d'être indépendant du type de papier utilisé. La modélisation de l'évolution du DP en fonction du vieillissement, qui fait l'objet du prochain chapitre, permettra alors d'extrapoler la durée de vie du papier.

5 Modélisation du vieillissement

5.1 Introduction

5.1.1 Objectifs du chapitre

L'étude de la durabilité du papier permanent en conditions d'archivage, c'est-à-dire à température ambiante, nécessite d'extrapoler sa vitesse de dégradation à partir des vitesses obtenues en vieillissement accéléré. L'objectif de ce chapitre est donc de déterminer la variation de la vitesse de coupures des chaînes de cellulose en fonction des conditions d'exposition, ou, en d'autres termes, de définir le DP de la cellulose en fonction du temps, de la température, de l'humidité relative, de l'atmosphère et du type de papier considéré.

Si cet objectif peut paraître ambitieux, les chapitres précédents ont fourni des données sur la dégradation de la cellulose pour différents papiers, en fonction de l'humidité relative et de la pression d'oxygène. Ces données nous ont éclairé quant aux mécanismes de dégradation du papier permanent (*Chapitre 3*), en particulier :

- l'oxydation, qui favorise l'élimination et engendre des scissions de chaînes ;
- la présence de sites pré-dégradés, et notamment pré-oxydés, qui sont également sujets à l'élimination (béta-élimination, hydrolyse des sites pré-oxydés) ;
- l'influence de l'humidité relative dans la solubilisation de la réserve alcaline ;
- le rôle de la lignine, et notamment son caractère anti-oxydant.

D'autre part, un critère de fin de vie indépendant du papier et des conditions d'exposition a pu être identifié (*Chapitre 4*). La durée de vie du papier pourra ainsi être calculée comme l'atteinte de ce critère de fin de vie.

5.1.2 Résumé bibliographique

Le chapitre consacré à l'étude bibliographique a exposé différentes méthodes d'extrapolation de la durée de vie à partir de vieillissements accélérés. L'approche la plus simple consiste à mesurer la vitesse k_{app} de coupures de chaînes S à différentes températures T , puis à utiliser la relation d'Arrhenius afin de d'extrapoler la vitesse de dégradation à température ambiante [119], [122], [146]:

$$S(t) = k_{app} * t \text{ avec } k_{app} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.1)$$

Cette méthode présente toutefois plusieurs limites et désavantages :

- Les paramètres de la relation d'Arrhenius (pré-facteur A et énergie d'activation E_a) apparaissent comme dépendants du papier utilisé, et notamment de son acidité. Ils doivent donc être déterminés pour chaque papier utilisé [123], [145].
- Les conditions d'exposition en vieillissement accéléré doivent simuler des conditions d'archivage. Si on peut adapter l'humidité relative en fonction de la température pour garder la teneur en eau dans le papier constante, il est peu probable que la solubilisation de la réserve alcaline, par exemple, suive la même variation [115], [130].
- Lorsque plusieurs mécanismes entrent en jeu, leurs constantes cinétiques propres n'ont pas forcément la même dépendance à la température (énergies d'activation différentes), et une réaction négligeable à 90 °C peut devenir prépondérante à 23 °C. Ainsi, la méthode n'est garantie que dans la gamme des températures testées [153], [212].

Pour s'affranchir de ces limites, certains auteurs ont pris en compte la dépendance à l'acidité $[H^+]$ et à la concentration d'eau $[H_2O]$ dans le pré-facteur A [9], [121]. Si cette méthode s'applique bien aux papiers acides, elle ne tient pas compte de l'oxydation :

$$S(t) = k_{app} * t \text{ avec } k_{app} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ et } A = A_1 + A_2[H_2O] + A_3[H_2O][H^+] \quad (5.2)$$

Sans être exhaustif, un modèle faisant intervenir à la fois l'hydrolyse et la pré-oxydation Ox_0 , ainsi qu'un ralentissement des coupures en raison de l'accessibilité des liaisons glycosidiques a été proposé [109]. Par résolution théorique du système d'équations différentielles, les constantes cinétiques de l'hydrolyse k et de l'oxydation k_{ox} ont pu être identifiées sur plusieurs jeux de données expérimentales. L'oxydation en cours de vieillissement est toutefois négligée :

$$S(t) = (S_0 - OX_0) * (1 - e^{-kt}) + OX_0 * (1 - e^{-k_{ox}t}) \quad (5.3)$$

Une modélisation plus complète de la dégradation a été établie dans le cas d'autres polymères [144], [265]. Le système d'équations différentielles est résolu numériquement en raison du grand nombre de constantes à déterminer, notamment dans le cas des modèles d'oxydation des polymères, présentant à eux seuls jusqu'à 6 réactions unitaires (**Figure 5.1**) [142].

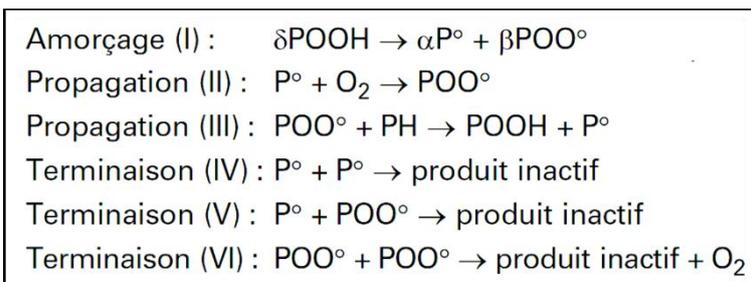


Figure 5.1. Schéma mécanistique admis dans le cas de l'oxydation des polymères en présence d'oxygène [142].

A notre connaissance, ces modèles n'ont néanmoins pas été appliqués au cas de la cellulose, notamment en raison de la complexité du papier, qui comprend en effet un grand nombre de composants (hémicelluloses, lignine, eau, réserve alcaline, impuretés métalliques, etc.) et de paramètres dépendants de sa fabrication (cristallinité, acidité, pré-oxydation) [4].

5.1.3 Stratégie et méthodologie

L'objectif de ce chapitre est donc d'établir un modèle de la dégradation de la cellulose le plus complet possible, qui permette de décrire le vieillissement des papiers, et plus particulièrement qui soit adapté au cas du papier permanent. La méthodologie suivie (**Figure 5.2**) consiste dans un premier temps à définir un schéma réactionnel de la dégradation de la cellulose, puis à identifier les constantes cinétiques associées à chaque réaction chimique du modèle. Pour ce faire, on utilisera les jeux de données expérimentales présentées au cours des chapitres précédents afin de paramétrer la résolution numérique du modèle.

Dans un second temps, des données de la littérature seront utilisées afin de déterminer l'énergie d'activation de chaque réaction et de valider le modèle à d'autres températures. La vitesse de dégradation du papier permanent pourra alors être calculée à température ambiante, et sa durée de vie estimée.

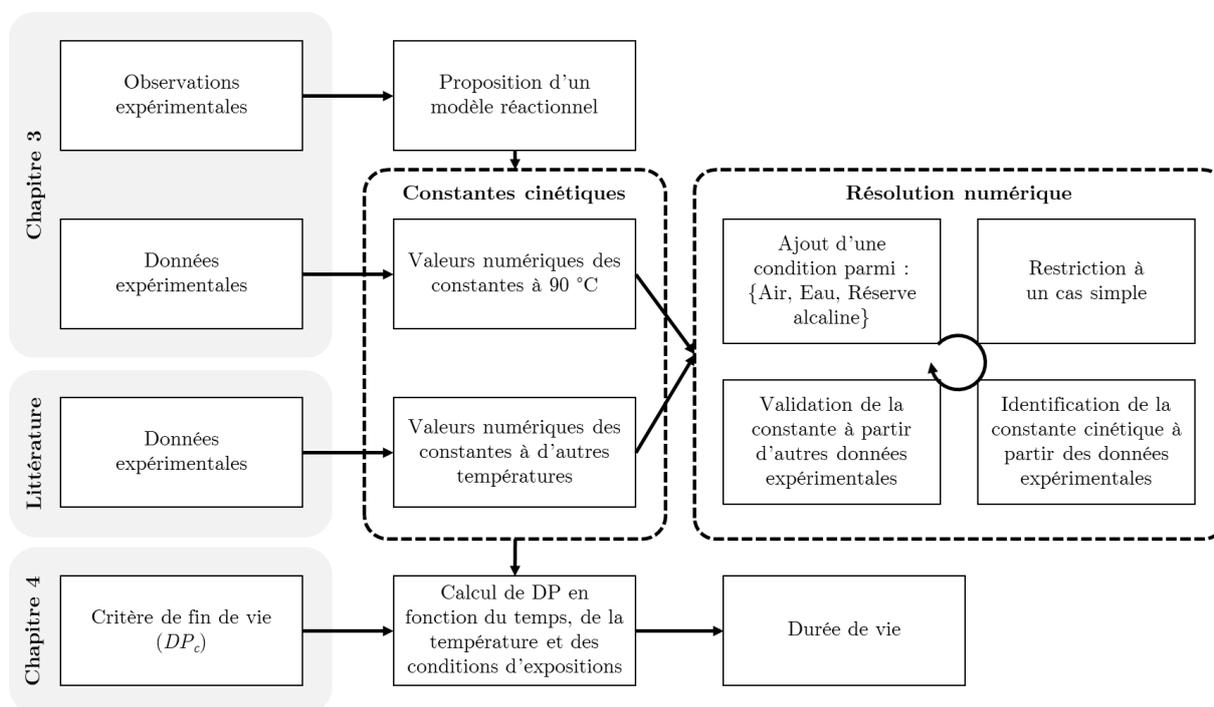


Figure 5.2. Schéma de la stratégie adoptée pour la modélisation de la dégradation de la cellulose et son extrapolation à température ambiante.

5.2 Définition du système

5.2.1 Schéma mécanistique

5.2.1.1 Réactions chimiques

Dans un premier temps, les réactions chimiques à prendre en compte pour décrire la dégradation de la cellulose sont répertoriées, en se basant sur la littérature (*Chapitre 1*) et les observations expérimentales (*Chapitre 3*). On peut citer :

- *L'hydrolyse acide de la liaison glycosidique.* D'après la littérature, le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse peut être catalysé en milieu acide ou basique. Toutefois, ce deuxième cas ne se produirait qu'en présence d'un pH supérieur à 12 et/ou à haute température. On considèrera donc uniquement l'hydrolyse acide [9] :

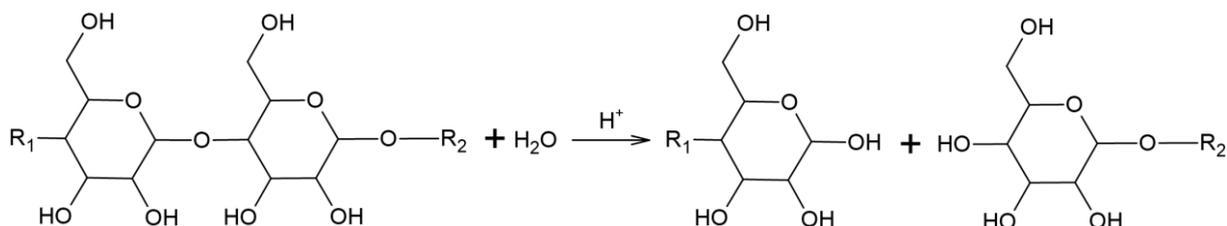


Figure 5.3. Equation bilan de l'hydrolyse catalysée par les acides (voir 1.2.2.1).

- *L'oxydation de la cellulose.* S'il n'a pas été prouvé dans la littérature que cette réaction ait lieu dans les conditions d'exposition choisies pour cette étude, nous avons montré le rôle de la pression partielle d'oxygène sur la dégradation de la cellulose (voir 3.4.2). Le mécanisme est radicalaire, cela sous-entend un amorçage, une propagation de l'oxydation aux autres molécules de cellulose, et des réactions de terminaison par recombinaison radicalaire (**Figure 5.1**). Ces réactions sont ici simplifiées à la seule étape d'oxydation de la cellulose, qui est l'étape d'intérêt ici car le modèle se concentre sur les modifications de la cellulose:

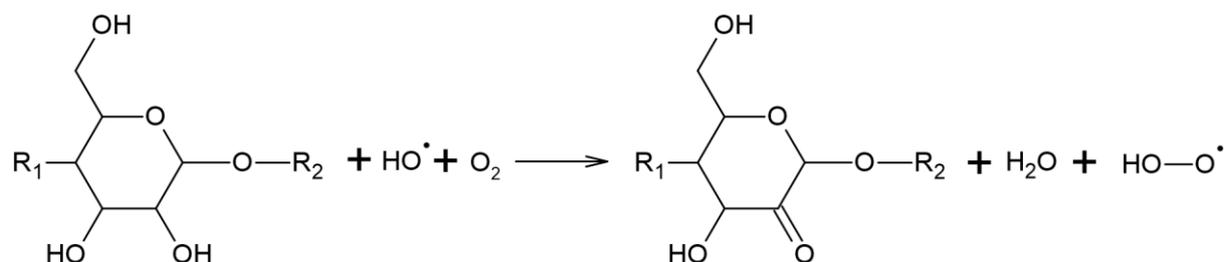


Figure 5.4. Equation bilan de l'oxydation de la cellulose en présence de dioxygène, exemple d'oxydation en position C2 du cycle (voir 1.2.2.2).

- *L'élimination.* En conditions alcalines, la cellulose oxydée peut être sujette à une β -élimination conduisant à la coupure d'une liaison glycosidique. Cette réaction peut se produire quel que soit le carbone oxydé (C2, C3 ou C6). Le mécanisme serait néanmoins favorisé pour les aldéhydes en C3 [32]. En conditions acides, une scission de la liaison glycosidique peut également se produire par un mécanisme d'élimination radicalaire. Comme dans le cas de l'oxydation, on ne considèrera ici que l'étape de scission de chaîne pour l'élimination en conditions acides ou basiques [266] :

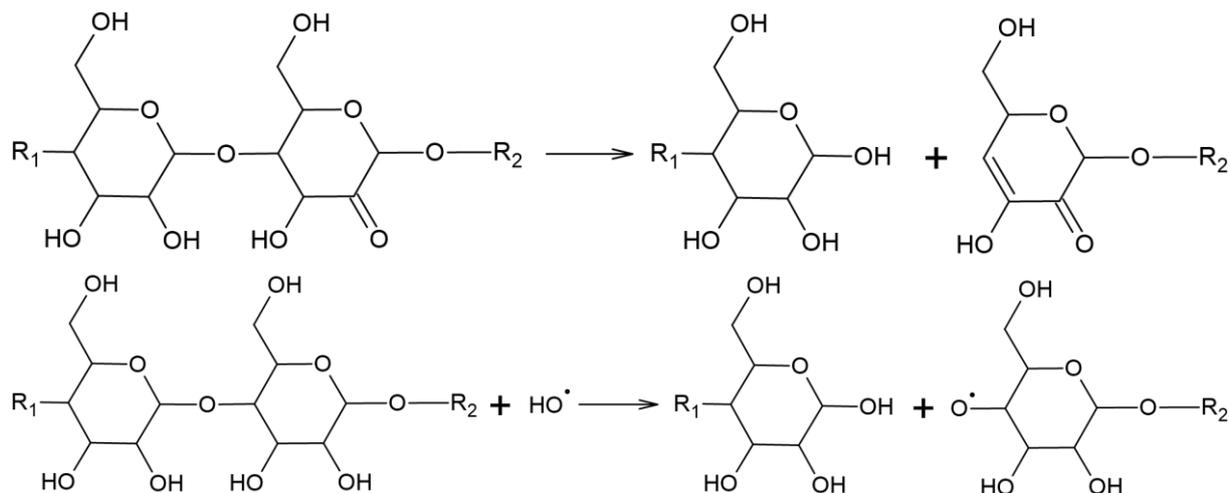


Figure 5.5. Haut : Equation bilan de l'élimination en conditions basiques (β -élimination, exemple pour un monomère de glucose oxydé en position C2). Bas : Equation bilan de l'élimination radicalaire dans le cas acide.

- *L'acidification.* Des acides sont formés lors de la dégradation, proportionnellement au nombre de scissions. Des mécanismes ont été proposés dans la littérature pour tenir compte de cette acidification lors d'une élimination (réarrangement benzylique) [38]. Ces acides peuvent également être formés dans le cas de l'hydrolyse [9], bien qu'aucun mécanisme n'ait été formellement proposé à notre connaissance. Dans le cas présent, nous considèrerons l'acidification d'un point de vue global, sans tenir compte de la nature des acides formés.

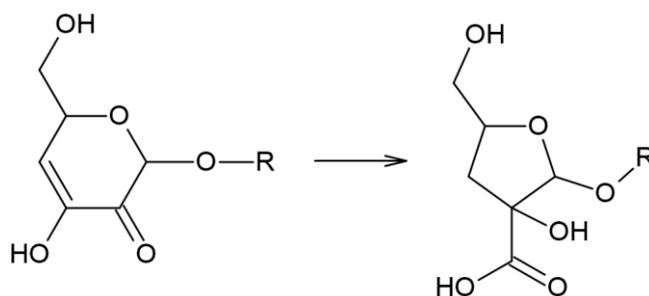


Figure 5.6. Equation bilan du réarrangement benzylique après une réaction de β -élimination.

- *La neutralisation des acides.* Si la réaction entre les acides et la réserve alcaline n'est pas formellement caractérisée, nous avons pu montrer une relation entre pH et réserve alcaline, ainsi qu'avec l'humidité relative (voir 3.3.3). Cette neutralisation nécessite la solubilisation des particules alcalines, et dépend donc de la concentration d'eau.

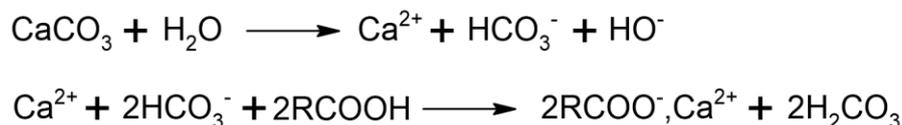


Figure 5.7. Equations bilan de la neutralisation d'acides (ici, exemple des acides carboxyliques) avec la réserve alcaline (ici, carbonate de calcium). Suivant le pH du papier, l'espèce réactive pourrait être l'ion carbonate ou bicarbonate [206].

D'autres réactions pourraient se produire, qui auraient un impact sur la dégradation de la cellulose. On peut notamment citer le rôle antioxydant ou pro-oxydant de la lignine [58], la diminution de l'acidité du papier par volatilisation des acides [40] ou la modification de leur acidité via des réactions secondaires, notamment avec l'oxygène de l'air. Ces phénomènes ne seront pas considérés ici.

Le schéma mécanistique de la dégradation de la cellulose est simplifié à cinq réactions : hydrolyse acide (1), oxydation par l'oxygène (2), élimination de la cellulose oxydée menant à une coupure de chaîne (3), acidification dépendamment des coupures (4) et neutralisation par la réserve alcaline (5).

5.2.1.2 Définition des variables

La dégradation de la cellulose se mesure par la diminution du degré de polymérisation, ou l'augmentation du nombre de scissions de chaînes. Pour en tenir compte, Calvini *et al.* choisissent de définir des variables notées C pour la cellulose initiale et P pour la cellulose dégradée [109], mais ces variables assimilent des chaînes de tailles différentes. Pour en préciser le DP, SriBala et Vinu nomment $C(x)$ la chaîne de cellulose de taille x [267], avec pour désavantage un très grand nombre de variables. Nous choisissons ici d'introduire la variable S représentant la concentration en scissions de chaînes de cellulose [265]. Bien que cette variable ne représente pas directement un composé chimique, ce choix permet de définir simplement les autres variables. En effet, le précurseur d'une scission de chaîne est alors la liaison glycosidique. La concentration en liaisons glycosidiques est facilement quantifiable, et sera notée G . Ces deux variables S et G peuvent à elles seules décrire la dégradation de la cellulose.

Les autres réactifs des réactions identifiées ci-dessus sont : les sites pré-dégradés de la cellulose assimilés à une pré-oxydation, l'eau, les acides, la réserve alcaline, l'oxygène. La concentration en liaisons glycosidiques activées par la présence d'un groupement carbonyle sur le cycle est notée G_{ox} , quel que soit le carbone oxydé. On note A la concentration en acides sans distinction, W celle en eau, O_2 la pression partielle de dioxygène, RA la concentration en forme réactive de la réserve alcaline (sans identification de sa nature chimique exacte). Enfin, N sera la concentration en produits de la réaction de neutralisation, qui ne sont pas précisés. Les variables sont résumées **Tableau 5.1**.

Tableau 5.1. Variables considérées pour le modèle de dégradation de la cellulose.

Variable	Composé chimique correspondant
G	Liaison glycosidique d'un monomère de glucose
G_{ox}	Liaison glycosidique d'un monomère de glucose oxydé en C2, C3 ou C6
S	Liaison glycosidique rompue
A	Ion hydronium
RA	CaCO ₃ solubilisé, autres formes de réserve alcaline réactive
W	Eau
O_2	Dioxygène solubilisé
N	Produits inactifs

5.2.1.3 Schéma mécanistique

Les réactions chimiques décrites ci-dessus sont traduites dans les variables définies pour le système (**Figure 5.9**). Les réactions chimiques peuvent alors être exprimées par le schéma mécanistique suivant (**Figure 5.8**) :

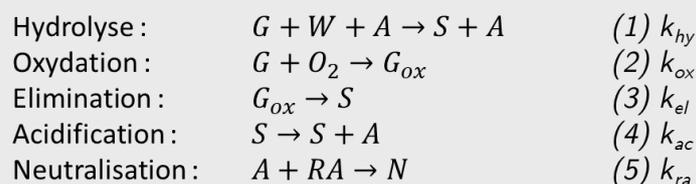


Figure 5.8. Schéma mécanistique admis pour la dégradation de la zone amorphe du papier.

Ce schéma mécanistique à 5 équations présente donc 5 constantes cinétiques inconnues à déterminer : k_{hy} , k_{ox} , k_{el} , k_{ac} et k_{ra} ²⁰. Il s'agit d'un modèle simplifié de la dégradation de la cellulose, choisi après plusieurs simplifications visant à réduire le nombre d'inconnues.

²⁰ On notera que les cinq réactions ne sont pas du même ordre ; par conséquent, les constantes cinétiques n'ont pas toutes la même unité.

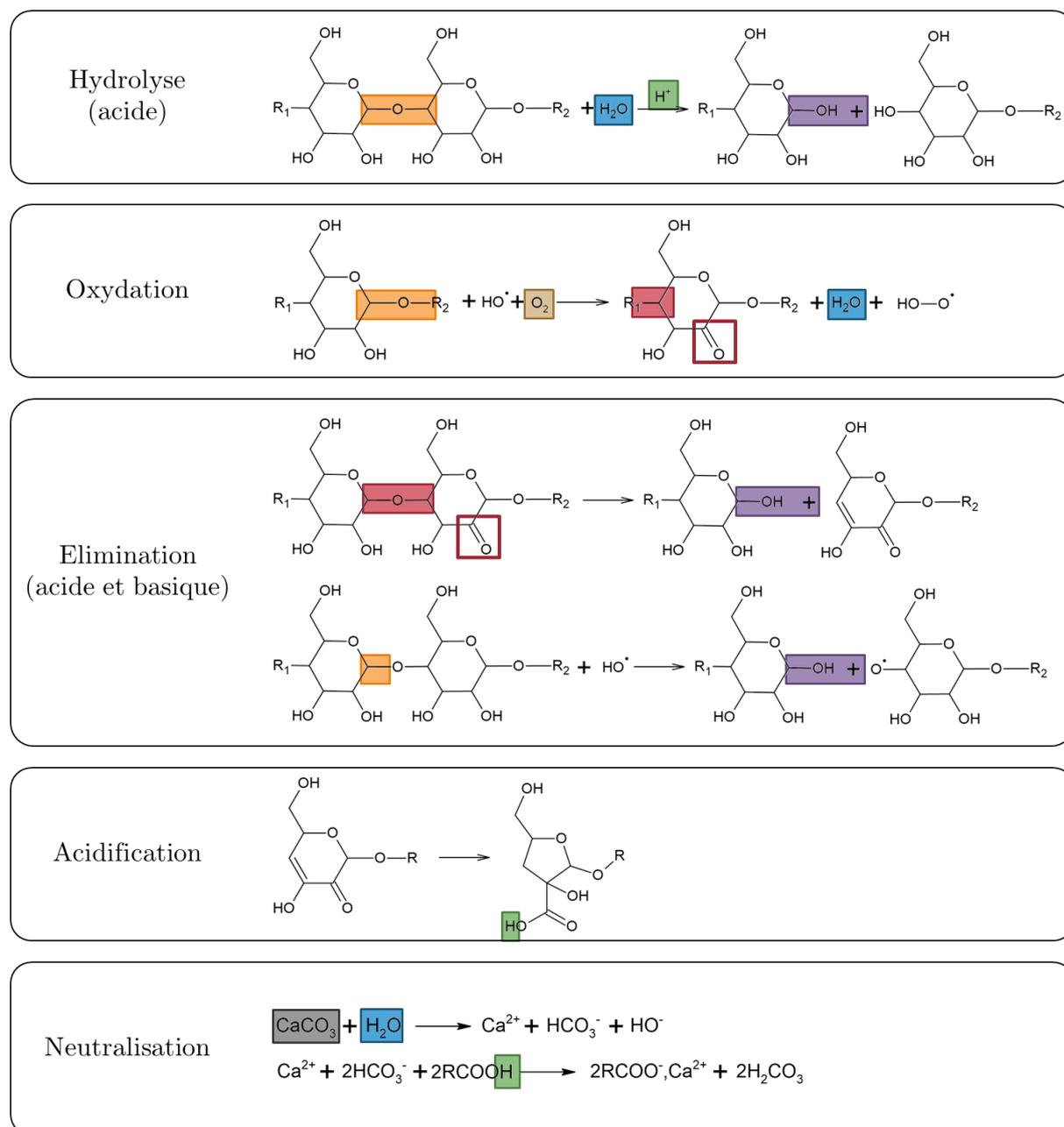


Figure 5.9. Identification des variables du système dans les équations bilan des réactions considérées : liaison glycosidique d'un monomère de glucose non oxydé (G) en orange, et oxydé (G_{ox}) en rouge, liaisons glycosidique rompue (S) en violet, ion hydronium (A) en vert, réserve alcaline solubilisée (RA) en gris, eau (W) en bleu et dioxygène (O_2) en marron.

Premièrement, on ne tient pas compte des concentrations en radicaux dans le cas de l'oxydation et de l'élimination en conditions acides. Dans cette deuxième réaction, il existe un état transitoire avant la scission pour lequel la cellulose est oxydée. On considère ici que l'élimination acide consiste alors en une étape d'oxydation d'un monomère de glucose, suivie d'une étape d'élimination à partir de l'état oxydé. Ainsi, le schéma mécanistique proposé ci-dessus avec une étape d'oxydation et une étape d'élimination rend compte des cas acide et basique.

L'équation d'oxydation témoigne également d'une simplification dans le cas de cette étude. En effet, on considère une unique équation bilan contrairement au modèle à 6 équations couramment admis [142]. On suppose de plus que les constantes cinétiques d'oxydation et d'élimination sont indépendantes du pH. Comme la variable d'oxygène O_2 est exprimée en pression partielle en bars, la constante k_{ox} associée à la réaction d'oxydation exprime également la solubilisation de l'oxygène dans la cellulose, qui est considérée indépendante du type de papier ($k_{ox} = sk$, avec s la solubilité de l'oxygène dans la cellulose et k la constante cinétique réelle de l'oxydation).

D'autre part, on considère que la formation d'acides est une réaction secondaire des coupures de chaînes de cellulose indépendante de la nature de la réaction de scission (hydrolyse ou élimination). Dans les faits, toutes les scissions ne conduisent pas à la formation d'acides, et, le cas échéant, la nature et la vitesse de formation des acides pourraient dépendre de la réaction de scission. L'acidification devrait alors s'exprimer par deux rendements γ_{hy} et γ_{el} associés respectivement à la formation d'acides via l'hydrolyse et via l'élimination. Un schéma mécanistique alternatif prenant en compte cette dépendance est présenté ci-dessous, qui impliquerait toutefois 3 inconnues supplémentaires (Figure 5.10):

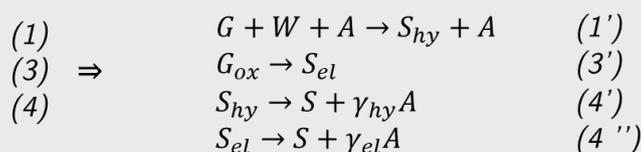


Figure 5.10. Schéma mécanistique alternatif à celui présenté Figure 5.10 considérant un rendement d'acidification dépendant de la nature de la réaction de scission de la cellulose.

Enfin, on ne considère pas l'eau comme un réactif de la réaction de neutralisation, mais elle est plutôt considérée ici comme le milieu de solubilisation de la réserve alcaline. Ce point sera discuté plus en détail en 5.3.4.2.

La dégradation de la cellulose est traduite en un schéma mécanistique à 5 réactions associées à 5 constantes cinétiques et décrit par 8 variables caractérisant la concentration en 8 réactifs et produits de réaction.

5.2.1.4 Système d'équations différentielles

Le schéma mécanistique proposé ci-dessus permet de décrire l'évolution des variables dans le temps, et d'établir le système d'équations différentielles régissant le modèle qui servira à sa résolution numérique (**Figure 5.11**) :

$$\begin{aligned}\frac{d[G]}{dt} &= -k_{hy}[G][W][A] - k_{ox}[G][O_2] \\ \frac{d[G_{ox}]}{dt} &= +k_{ox}[G][O_2] - k_{el}[G_{ox}] \\ \frac{d[S]}{dt} &= +k_{hy}[G][W][A] + k_{el}[G_{ox}] \\ \frac{d[A]}{dt} &= +k_{ac}\gamma[S] - k_{ra}[A][RA] \\ \frac{d[RA]}{dt} &= -k_{ra}[A][RA] \\ \frac{d[W]}{dt} &= 0 \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= 0 \\ \frac{d[N]}{dt} &= +k_{ra}[A][RA]\end{aligned}$$

Figure 5.11. Système d'équations différentielles décrivant l'évolution des variables du modèle.

Les variations de la concentration en eau et de la pression partielle de dioxygène ont été fixées à zéro. En effet, on peut considérer que l'atmosphère dans le tube de vieillissement constitue une réserve d'humidité et d'oxygène (dans le cas d'une exposition sous air), qui permet de garder la teneur en eau du papier et la quantité d'oxygène solubilisé constantes.

5.2.1.5 Résumé des hypothèses du modèle

Un modèle simplifié de la dégradation de la cellulose du papier a été établi à partir de certaines hypothèses qui sont résumées ci-dessous :

- Les réactifs sont répartis d'une façon homogène dans le papier. Cela signifie que tous les composés chimiques d'une même espèce sont équivalents et ont la même probabilité de réagir. En particulier, on ne tient pas compte d'une limite d'accessibilité des liaisons glycosidiques G proches des zones cristallines.
- L'eau et le dioxygène sont en excès, et leur concentration est considérée constante.
- Les réactions d'oxydation radicalaires sont simplifiées en une équation bilan.
- Un seul type d'acide est considéré, représenté par la variable A qui traduit l'acidité moyenne de tous les acides en présence (de pK_a moyen équivalent).
- L'acidification est indépendante du mécanisme de scission (hydrolyse, élimination).

- Les réactions impliquant la lignine et les hémicelluloses ne sont pas considérées.
- La consommation des acides est uniquement envisagée par la neutralisation via la réserve alcaline.

Cette dernière hypothèse exprime également le fait que le système réacteur dans lequel ont lieu les réactions chimiques est considéré comme fermé, c'est-à-dire sans apport extérieur de réactif au cours des réactions, et sans départ des produits formés. La validité de ces hypothèses sera discutée au vu de la résolution du système.

5.2.2 Calcul de l'état initial

5.2.2.1 Description du réacteur chimique

Pour résoudre le modèle, il convient de définir un réacteur chimique dans lequel les réactions ont lieu. Comme la cellulose cristalline est *a priori* inerte (voir 1.3.1.1), le réacteur considéré est la phase de cellulose amorphe. L'état initial de ce réacteur, c'est-à-dire les concentrations initiales en chacun des réactifs, doit alors être déterminé.

Le papier ayant une structure multi-composant complexe, on commence par décrire le réacteur chimique dans le cas simple du papier Whatman W. Ce papier est sans additif (voir 2.1.4). Il contient uniquement de la cellulose, cristalline et amorphe, et de l'eau (**Figure 5.12, gauche**). On peut considérer que l'eau est uniquement absorbée dans la phase amorphe. En effet, les cristallites n'adsorbent qu'en surface. Le réacteur chimique défini comme la phase amorphe se compose alors de la cellulose amorphe, et de l'eau.

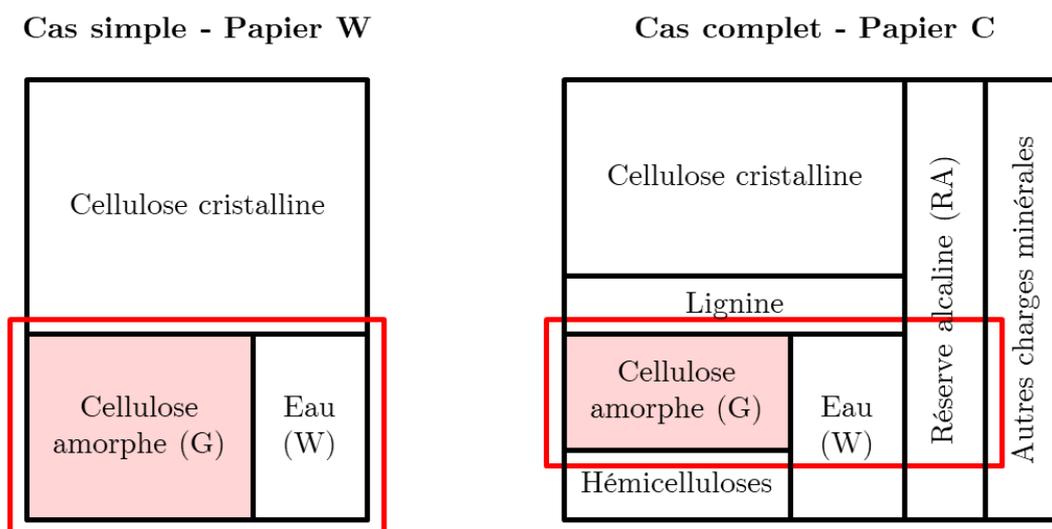


Figure 5.12. Schéma des composants du papier dans le cas simple du papier Whatman (W) de coton sans additif, et dans le cas complet du papier Canson (C) de fibres de bois avec réserve alcaline. Le rectangle rouge représente le réacteur considéré pour le modèle.

On note cependant que cette définition du réacteur néglige le fait que l'eau peut également être absorbée au niveau des lumens des fibres et pores du papier. Cette eau capillaire n'est *a priori* pas directement accessible pour la réaction. Toutefois, en-dessous d'environ 30 % d'humidité relative (HR) à température ambiante, l'eau serait essentiellement située dans la phase amorphe (voir 1.3.1.2). Au-dessus de 30 % HR, l'eau capillaire en excès constitue une réserve qui permet de garder la teneur en eau des zones amorphes à l'équilibre. Pour ces raisons, on considèrera donc que toute l'eau du papier W est comprise dans le réacteur.

Le cas du papier permanent C est plus complexe. En effet, outre la cellulose et l'eau, il est composé d'hémicelluloses et de lignine issues des fibres de bois, et d'additifs tels que la réserve alcaline ou d'autres types de charges minérales (**Figure 5.12, droite**) (voir 2.1.4.2). Les hémicelluloses, de composition chimique similaire à la cellulose mais ramifiées, sont entièrement amorphes, et absorbent donc de l'eau (voir 1.2.3). Dans un souci de simplification, on considèrera que leur polarité est similaire, et ainsi que les hémicelluloses et la cellulose amorphe absorbent de l'eau dans les mêmes proportions. A l'inverse, la lignine est relativement hydrophobe, et est assimilée à la cellulose cristalline (voir 1.2.4). Les charges minérales, réserve alcaline ou autres kaolins, sont solides et réparties dans tout le volume. A l'échelle macroscopique, une proportion de réserve alcaline se retrouve donc dans le réacteur. Dans les faits, la proportion exacte de réserve alcaline accessible dépend de sa solubilisation et de sa répartition. Les résultats expérimentaux montrent néanmoins qu'elle est présente en excès, sa concentration exacte ne sera donc pas un facteur limitant. Les autres additifs éventuels (encollage, amidon) ne sont pas quantifiés, et on supposera leur masse négligeable pour le calcul des concentrations initiales.

Ainsi, le réacteur chimique du papier C est constitué de la cellulose amorphe, d'eau absorbée en proportion des polysaccharides (cellulose + hémicelluloses) amorphes, et de réserve alcaline en proportion du papier. Le papier W apparaît comme un cas limite pour lequel la teneur en hémicelluloses, lignine, réserve alcaline et autres charges minérales est nulle.

Le modèle s'intéresse à la dégradation de la cellulose. Le réacteur chimique dans lequel les réactions ont lieu est donc défini comme la zone amorphe de la cellulose, et non comme le papier global. Ce réacteur est constitué de cellulose amorphe, d'eau et de réserve alcaline.

5.2.2.2 Concentrations initiales

Afin de calculer les concentrations initiales des variables $\{G, G_{ox}, S, A, RA, W, O_2, N\}$ dans le réacteur, il convient de calculer la proportion de cellulose amorphe, d'eau et de réserve alcaline

dans le réacteur. Pour ce faire, on détermine le pourcentage massique de chaque composant du papier à partir des données expérimentales décrites ci-dessous. Les détails des calculs utilisés dans la résolution du système sont donnés en Annexe (voir *Annexe G*) :

- La masse des charges minérales est estimée par ATG (voir 2.3.1.9) et mesurée à 18 % pour le papier C et 0 % pour le papier W. Cette masse inclue la réserve alcaline.
- La réserve alcaline est mesurée par dosage indirect suivant la norme TAPPI T 553 om-00 (voir 2.3.1.4) à hauteur de 3 % pour le papier C et 0 % pour le papier W.
- La teneur en lignine et en hémicelluloses du papier C est définie par mesure de taux de sucres (voir 2.3.1.6). On arrondit ces mesures respectivement à 5 et 15 % massiques par rapport à l'ensemble des composés organiques.
- La proportion de cellulose amorphe est estimée par mesure de DRX (voir 2.3.1.8 et 3.2.3.1), donnant une cristallinité ²¹ de 42 % et 59 % pour les papiers C et W respectivement. Cette donnée caractérise la proportion de cellulose cristalline par rapport aux composants amorphes du papier, à savoir les autres composants organiques.
- Enfin, la teneur en eau est évaluée par DVS et extrapolée en température et en humidité (voir 3.3.1 et *Annexe C*). Elle a été estimée à 3,1 % pour le papier W et 3,7 % pour le papier C à 50 % HR à 90 °C.

Ces données permettent donc de calculer la proportion de cellulose amorphe, d'eau et de réserve alcaline dans le réacteur chimique. On les traduit en concentration (en moles par gramme de réacteur) de liaisons glycosidiques G, d'eau W et de réserve alcaline RA. Les concentrations initiales des autres variables sont déterminées comme telles :

- L'acidité initiale est due aux procédés de fabrication du papier. On considère les ions hydroniums solubilisés dans l'eau. On calcule donc A_0 à partir des mesures de pH (voir 2.3.1.3) en proportion de l'eau dans le réacteur chimique.
- La pré-dégradation initiale peut être due à de l'oxydation lors du blanchiment du papier. Ce paramètre n'a pas été mesuré dans cette étude. Des données issues de la littérature sont donc utilisées. La concentration en carbonyles est estimée autour de $20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ dans le cas de papiers désacidifiés [31] et $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (20 % du glucose) dans le cas de papiers traités par des agents blanchissants [109]. Les papiers C et W sont supposément

²¹ Suivant la technique de mesure (DRX WAXS ou DRX SAXS-WAXS, FTIR) et de calcul (choix des indices en FTIR, rapport des intensités ou des aires entre la cellulose cristalline et la phase amorphe en DRX), les valeurs de cristallinité varient entre 57 et 83 % pour le papier W. On choisit ici le rapport des intensités ($CrI = 100 * (I_{200} - I_{BK})/I_{200}$) en DRX WAXS par souci de cohérence, le papier C n'ayant été mesuré que par DRX WAXS. On suppose également que la cristallinité volumique est égale à la cristallinité massique. On néglige également la contribution de l'eau du papier dans les diffractogrammes.

blanchis, on fixe arbitrairement leur concentration en carbonyles à $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de papier répartis sur la cellulose amorphe et les hémicelluloses (ordre de grandeur moyen). La valeur de G est corrigée pour que la somme de G et G_{ox} corresponde aux liaisons glycosidiques totales du réacteur.

- La variable O_2 est définie comme la pression partielle de dioxygène, et donc égale à 0, 0,2 ou 16 suivant les conditions d'exposition.
- A l'état initial, il n'y a ni scission de chaînes ni produit formé, S et N sont donc nuls.

Les mesures utilisées pour la détermination de l'état initial des variables du système font l'objet d'incertitude expérimentale. Cette dernière sera prise en compte dans la résolution du modèle.

Les concentrations initiales des variables dans le réacteur chimique sont calculées à partir de données expérimentales mesurées (*Chapitre 2* et *Chapitre 3*) ou estimées à partir de la littérature.

5.2.2.3 Résumé des hypothèses sur l'état initial

En raison de la complexité du papier, la dégradation de la cellulose est envisagée dans un système du papier : la phase amorphe. La détermination de l'état initial de ce réacteur s'est appuyée sur certaines hypothèses, qui sont reprises ci-dessous :

- On suppose que le papier est uniquement constitué de cellulose, hémicelluloses, lignine, eau, réserve alcaline et autres charges minérales. Les autres additifs (amidon, collage) ou impuretés (cations métalliques, acides volatiles solubilisés) sont négligés.
- La concentration en eau est issue de l'extrapolation de la teneur en eau dans le papier à 90°C , qui néglige l'effet de la pression dans le tube lors de l'augmentation de température. On néglige également l'eau capillaire, c'est-à-dire que toute l'eau est absorbée par la cellulose amorphe et les hémicelluloses.
- Plusieurs grandeurs font l'objet d'estimations non vérifiées : la teneur en sites pré-oxydés et le choix de la méthode de calcul de la cristallinité, d'autres présentent une incertitude importante : les mesures de pH et de réserve alcaline.

Les résultats suivants seront discutés en regard de ces hypothèses.

5.2.3 Résolution du système

La détermination des constantes k_{hy} , k_{ox} , k_{el} , k_{ac} et k_{ra} de ce modèle passe par une résolution numérique du système d'équations différentielles. L'algorithme fonctionne de la manière

suivante : l'état initial des 8 variables $\{G, G_{ox}, S, A, RA, W, O_2, N\}$ calculé ci-dessus est fixé, et les valeurs des 5 constantes inconnues sont estimées. La valeur des variables au temps $n+1$ est alors calculée itérativement à partir de l'état au temps n . Le modèle calculé est comparé aux données expérimentales pour paramétrer les constantes.

Le modèle est implémenté numériquement en langage informatique Python sous l'éditeur Jupyter. Le code utilisé est présenté en *Annexe H*. La résolution du système d'équations différentielles est réalisée via le solveur odeint de Python, avec les paramètres par défaut et un pas de temps de 1 jour jusqu'à 400 jours. La résolution du pas de temps et de la précision des calculs itératifs seront testés en fin de chapitre.

Les données expérimentales utilisées correspondent à celles présentées au *Chapitre 3*. On utilisera les échantillons de papier acide Whatman W et de papier permanent Canson C exposés sous différentes conditions jusqu'à 350 jours (50 semaines). Expérimentalement, le degré de polymérisation de la cellulose a été mesuré. A partir de cette donnée, on calcule le nombre de scissions équivalent dans le réacteur chimique, à savoir dans les zones amorphes. Pour ce faire, il faut tenir compte de la longueur de chaîne de cellulose comprise dans la zone cristalline, à savoir le LODP. On fait l'hypothèse que le LODP est égal à 100 pour les deux papiers. La concentration expérimentale de scissions S dans le réacteur est calculée ainsi :

$$\mathbf{S}_{réacteur}(t) = \mathbf{G}_{réacteur}(\mathbf{0}) * \frac{\mathbf{S}_{papier}(t)}{\mathbf{S}_{papier}(\infty)} \quad (5.4)$$

$$\mathbf{S}_{réacteur}(t) = \mathbf{G}_{réacteur}(\mathbf{0}) * \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{DP}(t)} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{DP}_0} \right) / \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{LODP}} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{DP}_0} \right) \quad (5.5)$$

On utilise la comparaison entre la concentration en scissions expérimentale et calculée numériquement pour déterminer les constantes cinétiques. Les autres variables mesurées expérimentalement, à savoir l'acidité et la concentration en réserve alcaline dans le papier, sont utilisées à titre de validation.

Etant donnée la complexité du modèle et le nombre d'inconnues, les valeurs des inconnues sont déterminées l'une après l'autre. Pour ce faire, on se référera dans un premier temps aux cas les plus simples, à savoir un vieillissement en absence d'eau, et donc d'hydrolyse, sous azote, et donc en absence d'oxydation, ou encore pour le papier non permanent W, et donc sans neutralisation. Ceci est décrit plus en détail ci-dessous.

La résolution du modèle consiste alors à fixer toutes les inconnues sauf une, et à déterminer cette dernière de manière à approcher au plus près des données expérimentales en termes de concentration en scissions S . La détermination automatique utilise une mesure des moindres

carrés pour optimiser la valeur de la constante inconnue. Les jeux de données qui ne sont pas utilisés pour déterminer les constantes serviront alors à leur vérification.

Le système d'équations différentielles déterminé à partir du schéma mécanistique de la dégradation et la détermination de l'état initial permettent de résoudre numériquement l'évolution du système dans le temps. Les constantes cinétiques sont paramétrées à partir des données expérimentales.

5.3 Détermination des constantes cinétiques

Les constantes cinétiques associées aux réactions du modèle, à savoir k_{hy} pour l'hydrolyse, k_{ox} pour l'oxydation, k_{el} pour l'élimination, k_{ac} pour l'acidification et k_{ra} pour la neutralisation, sont déterminées à partir des données expérimentales et à l'aide du modèle numérique. Le cas de l'oxydation, plus simple, sera d'abord traité, puis le cas de l'hydrolyse acide, le cas du couplage entre hydrolyse et oxydation et enfin la neutralisation en présence de réserve alcaline.

5.3.1 Cas de l'oxydation

5.3.1.1 *Simplification du modèle et données expérimentales de référence*

On considère dans un premier temps le cas simplifié de l'oxydation en absence d'hydrolyse. Dans ce cas, les coupures de chaînes sont produites uniquement par élimination (bêta-élimination dans le cas basique, élimination radicalaire dans le cas acide). Seules les constantes k_{ox} et k_{el} seront donc envisagées. En effet, même si des acides peuvent être produits, ils ne jouent aucun rôle dans la dégradation de la cellulose. De même, leur neutralisation n'aura pas d'impact. Les constantes k_{hy} , k_{ac} et k_{ra} sont donc fixées à 0. Le schéma mécanistique simplifié est présenté **Figure 5.13**.

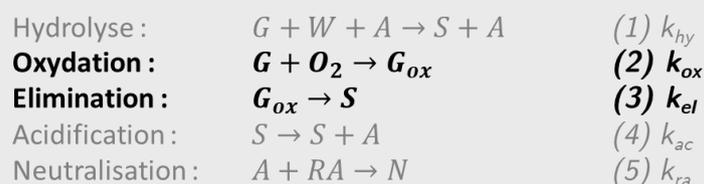


Figure 5.13. Simplification du schéma mécanistique dans le cas de l'oxydation en absence d'hydrolyse.

Pour identifier les deux constantes inconnues de ce système, on utilise des données expérimentales de scissions de cellulose obtenues dans des conditions favorisant l'oxydation. Les

échantillons choisis sont le papier Canson C exposé en condition d'air sec (OS, Air, 0 % HR, 90 °C). En effet, la présence d'air est ici nécessaire à l'oxydation, l'absence d'eau limite au maximum l'hydrolyse, et le papier C est un papier permanent, pour lequel l'oxydation joue un rôle plus important que pour le papier acide Whatman W (voir 3.4.1.2).

Les concentrations initiales dans le cas du papier C exposé en condition OS peuvent être calculées comme décrit précédemment (**Tableau 5.2**). On remarque que la concentration en eau n'est pas nulle, l'humidité relative effective mesurée en condition OS étant de 5 % (voir 2.2.3.1). Ces données expérimentales servent d'état initial pour la résolution numérique.

Tableau 5.2. Valeurs des variables du modèle à l'état initial dans le cas du papier permanent Canson C exposé en condition OS (Air, 0 % HR, 90 °C)

Variable	Etat initial (C-OS)	Unité
G	$5,85 \times 10^{-3}$	Moles par gramme de réacteur
G_{ox}	$7,17 \times 10^{-5}$	Moles par gramme de réacteur
S	0	Moles par gramme de réacteur
A	$3,99 \times 10^{-11}$	Moles par gramme de réacteur
RA	$7,06 \times 10^{-6}$	Moles par gramme de réacteur
W	$3,01 \times 10^{-4}$	Moles par gramme de réacteur
O_2	0,2	Pression partielle en bars
N	0	Moles par gramme de réacteur

5.3.1.2 Détermination des constantes cinétiques de l'oxydation et de l'élimination

Dans le cas de l'oxydation, les deux constantes d'oxydation k_{ox} et d'élimination k_{el} doivent être déterminées. Pour ce faire, on résout le modèle numérique en fixant l'une des constantes et en faisant varier l'autre (**Figure 5.14**). On remarque que la constante k_{el} a une influence sur la vitesse initiale de dégradation, tandis que la constante k_{ox} impacte la vitesse de dégradation sur la deuxième partie de la courbe.

En effet, dans le cas où la vitesse d'oxydation est plus importante que la vitesse d'élimination, la concentration en sites oxydés n'est pas limitante et la constante k_{ox} pilote la dégradation. C'est le cas pour la courbe jaune de la **Figure 5.14**. La vitesse de dégradation est alors limitée par l'épuisement des liaisons glycosidiques, G , car l'autre réactif, le dioxygène O_2 , est considéré comme constant.

A l'inverse, si la vitesse d'élimination est la plus élevée, la réactivité initiale de la cellulose se traduit par une élimination des sites pré-oxydés $G_{ox,0}$. Après consommation de ces sites, la vitesse de dégradation atteint un régime stationnaire dans lequel la création de nouveaux sites

oxydés est limitante. Dans ce cas, la concentration initiale en sites pré-oxydés, fixée ici à $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de papier, impacte la vitesse initiale et le nombre de scissions total mais pas la vitesse en régime stationnaire.

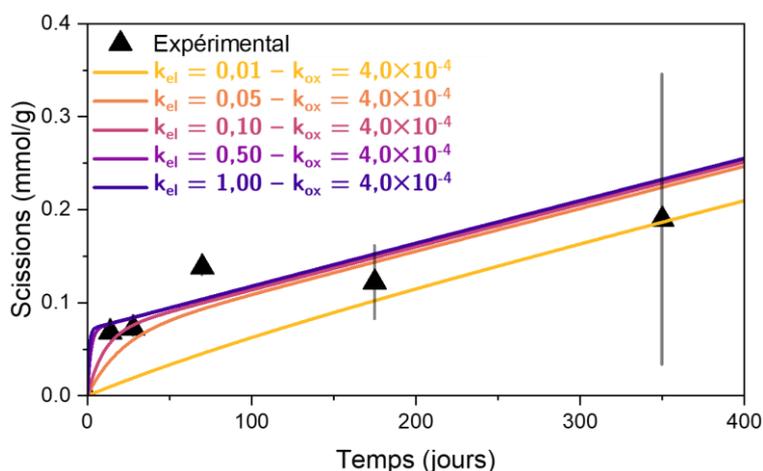


Figure 5.14. Influence de la valeur de la constante d'élimination k_{el} (entre 0,01 et 1 jour^{-1}) sur la résolution numérique du modèle dans le cas de l'oxydation, à constante d'oxydation fixée à $k_{ox} = 4 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$, et données expérimentales du papier Canson C exposé en condition OS (Air, 0 % HR, 90 °C).

Afin d'optimiser les deux constantes, on fait varier l'une et on détermine la deuxième par minimisation de l'écart avec les données expérimentales. Ainsi, on fait varier k_{el} pour ajuster la dégradation initiale, et k_{ox} accommode automatiquement la vitesse en régime stationnaire (Figure 5.15). Comme prévu, dans le cas d'une dégradation pilotée par l'élimination, la constante k_{ox} diminue lorsque k_{el} augmente, en raison de l'augmentation de la concentration en réactifs G_{ox} . A l'inverse, dans le cas où l'oxydation est limitante, les données expérimentales sont ajustées via k_{ox} et la valeur de k_{el} n'influence pas celle de k_{ox} .

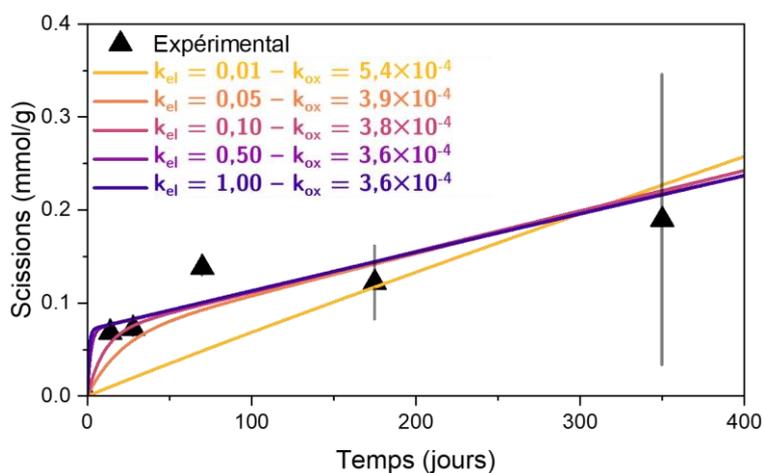


Figure 5.15. Influence de la valeur de la constante d'élimination k_{el} (entre 0,01 et 1 jour^{-1}) sur la constante d'oxydation k_{ox} ($\text{bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$) déterminée automatiquement de manière à ajuster les données expérimentales du papier Canson C exposé en condition OS (Air, 0 % HR, 90 °C).

Le faisceau de courbes présenté ci-dessus est utilisé pour identifier les valeurs optimales des constantes k_{ox} et k_{el} dans le cas du papier C en condition OS. On ajuste la constante k_{el} en fonction des points expérimentaux aux temps courts. Au vu du faible nombre de points et de leur incertitude, cette constante est déterminée avec une précision d'un chiffre significatif, et fixée à $0,20 \text{ jour}^{-1}$. La constante k_{ox} est déduite automatiquement à $3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\text{jour}^{-1}$. Le modèle numérique optimisé est présenté **Figure 5.16**. On remarque notamment que la quantité initiale de sites pré-oxydés estimée à $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ est cohérente.

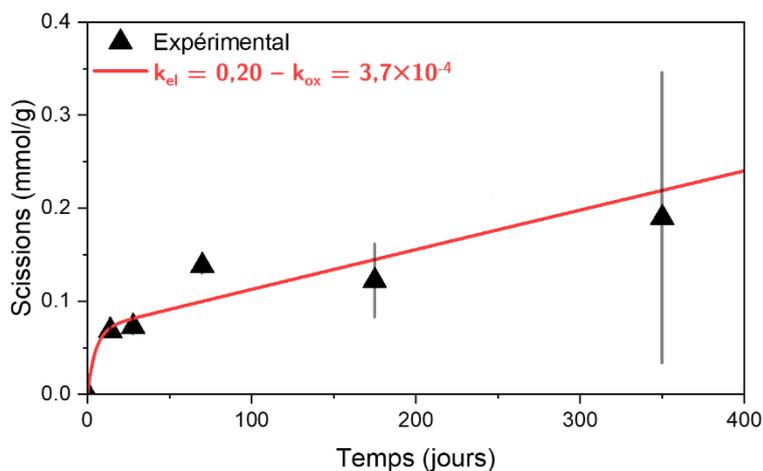


Figure 5.16. Données expérimentales dans le cas du papier Canson C exposé en condition OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et résolution numérique avec les constantes cinétiques d'élimination et d'oxydation optimisées, à savoir $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$ et à $k_{ox} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$.

Les constantes d'oxydation et d'élimination sont identifiées à partir des données expérimentales obtenues pour le papier Canson C exposé en condition OS (Air, 0 % HR, 90 °C) qui permettent de négliger l'hydrolyse. On obtient $k_{ox} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ et $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$.

5.3.1.3 Validation des constantes pour d'autres conditions d'exposition

Ces constantes k_{ox} et k_{el} optimisées permettent de calculer le modèle dans d'autres conditions d'exposition. Les échantillons de papier C exposés à plus forte pression partielle d'oxygène (condition AC : Autoclave, 16 bars O_2 , 90 °C) sont utilisés pour valider les valeurs des constantes (**Figure 5.17**). Dans cette condition AC, l'humidité relative est similaire à celle de la condition OS utilisées ci-dessus. La résolution numérique accommode bien les points expérimentaux à 20 et 25 semaines d'exposition. Elle semble cependant surestimer la dégradation initiale de la cellulose. Les causes de cet écart peuvent être diverses :

- Incertitude des données expérimentales : fuites des autoclaves responsables d'une diminution de la pression partielle (observée pendant les premières semaines de dégradation), conditionnement en autoclave différent de la condition OS.
- Effet non linéaire de l'oxygène : en effet, la réaction d'oxydation utilisée dans le modèle reste très simplifiée par rapport aux mécanismes radicalaires en chaîne d'oxydation des polymères. Toutefois, l'effet d'induction dans le cas de l'exposition à 16 bars d'oxygène devrait également être visible à 0,2 bar, ce qui n'est pas le cas.
- Effet anti-oxydant de la lignine, qui ne serait pas visible en condition OS et pourrait devenir prépondérant à une pression partielle en dioxygène plus élevée. Cette hypothèse est d'autant plus probable que l'effet retardant n'est pas visible pour les données expérimentales du papier W exposé en condition AC, qui ne possède pas de lignine.

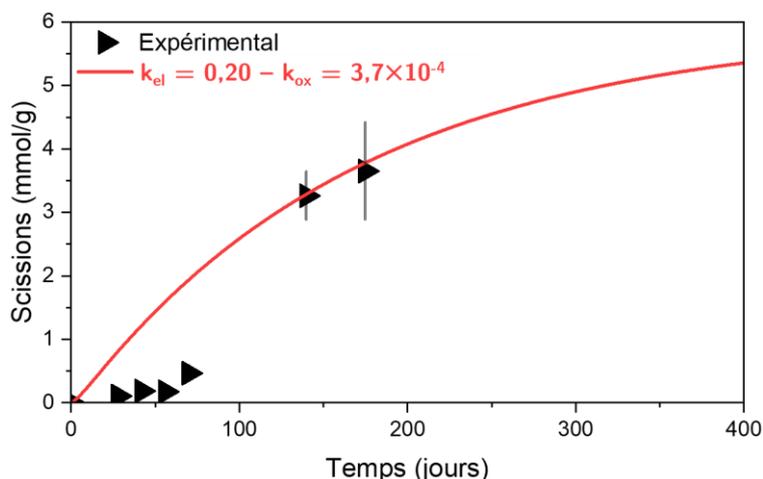


Figure 5.17. Données expérimentales dans le cas du papier Canson C exposé en condition AC (Autoclave, 16 bars O₂, 90 °C) et résolution numérique avec les constantes cinétiques d'élimination et d'oxydation optimisées, à savoir $k_{el} = 0,20$ jour⁻¹ et à $k_{ox} = 3,7 \times 10^{-4}$ bar⁻¹.jour⁻¹.

Les données expérimentales dans le cas du papier Whatman W exposé en condition OS (Air, 0 % HR, 90 °C) sont également utilisées pour valider les constantes (**Figure 5.18**). Le modèle numérique ne permet pas ici de rendre compte de la dégradation. La concentration de sites pré-oxydés estimée à $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ pourrait être sous-évaluée. Modifier l'état initial en fixant $G_{ox,0} = 300 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ permet en effet de mieux rendre compte de la dégradation aux temps courts. Une telle augmentation de G_{ox} n'étant pas justifiable en pratique, la valeur de $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ sera toutefois conservée par la suite. A plus long terme, il semblerait que l'hydrolyse ne puisse pas être négligée. Dans le cas du papier W, l'acidité initiale plus importante pourrait en effet favoriser l'hydrolyse malgré la faible concentration en eau.

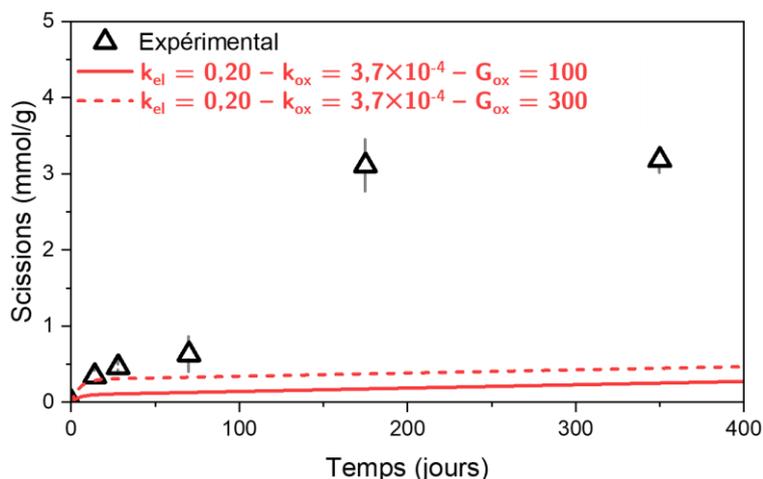


Figure 5.18. Données expérimentales dans le cas du papier Whatman W exposé en condition OS (Air, 0 % HR, 90 °C) et résolution numérique avec les constantes cinétiques d'élimination et d'oxydation optimisées, à savoir $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$ et à $k_{ox} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$, et deux valeurs pour la concentration initiale en sites pré-oxydés ($G_{ox} = 100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, valeur initialement estimée, et $G_{ox} = 300 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, valeur optimisée).

5.3.1.4 Conclusions dans le cas de l'oxydation

Le modèle réactionnel simplifié à l'oxydation et l'élimination permet de décrire l'évolution du nombre de scissions dans un cas expérimental favorisant l'oxydation (papier Canson C exposé pendant 50 semaines en condition OS : Air, 50 % HR, 90 °C). Les constantes correspondantes ont pu être identifiées : $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$ et à $k_{ox} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$. Ces valeurs optimisées seront utilisées par la suite.

La dégradation de la cellulose par oxydation se traduit par une vitesse initiale élevée, due aux coupures de chaînes par élimination au niveau des liaisons glycosidiques des sites pré-oxydés, puis un régime stationnaire à vitesse constante plus faible, limité par l'oxydation du glucose et donc la formation de nouveaux sites oxydés.

Ce modèle n'est cependant pas valide pour les fortes pressions partielles de dioxygène, pour lesquelles un effet retardant est observé (effet antioxydant de la lignine et/ou non-linéarité de l'oxydation). Dans le cas du papier acide W, l'hydrolyse ne peut pas être négligée, et va être traitée ci-dessous.

5.3.2 Cas de l'hydrolyse

5.3.2.1 Simplification du modèle et données expérimentales de référence

On considère à présent le cas de l'hydrolyse en absence d'oxydation. La dégradation de la cellulose par hydrolyse fait intervenir à la fois la constante d'hydrolyse, d'acidification et d'élimination. En effet, les acides formés par hydrolyse et élimination ont un impact sur la

vitesse d'hydrolyse, et ne peuvent donc pas être négligés. On peut en revanche ne pas tenir compte de la neutralisation en se plaçant dans le cas de papier sans réserve alcaline. Le schéma mécanistique se résume à trois réactions (**Figure 5.19**), et comme k_{el} a déjà été déterminée ci-dessus, il convient d'identifier deux inconnues, à savoir la constante cinétique d'hydrolyse k_{hy} et la constante cinétique d'acidification k_{ac} .

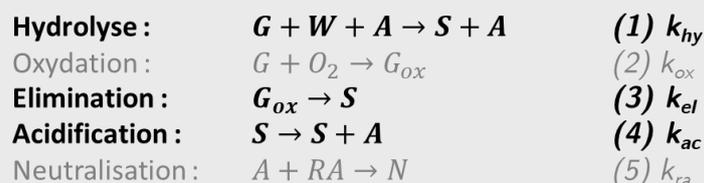


Figure 5.19. Simplification du schéma réactionnel dans le cas de l'hydrolyse en absence d'oxydation.

De même que pour l'oxydation, on choisit des échantillons de référence pour le cas simplifié de l'hydrolyse. Le papier Whatman W exposé en condition d'azote humide (NH, Azote, 50 % HR, 90 °C) constitue un bon candidat. En effet, le vieillissement sous azote garanti l'absence d'oxydation, l'acidité du papier ainsi que l'humidité de l'environnement favorisent l'hydrolyse.

5.3.2.2 Détermination des constantes cinétiques de l'hydrolyse et de l'acidification

A nouveau, les constantes k_{hy} et k_{ac} doivent être déterminées en même temps. En première approximation, on fixe k_{ac} à zéro pour obtenir une estimation de k_{hy} par optimisation automatique minimisant l'écart aux données expérimentales. On obtient un ordre de grandeur de k_{hy} à $10^8 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$ (**Figure 5.20**). Le modèle présente un ralentissement de la vitesse de dégradation. Ce phénomène est dû à la diminution de la concentration en liaisons glycosidiques G au cours de l'hydrolyse. L'asymptote correspond à $G = 0 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$.

La contribution des coupures de chaînes par élimination des sites pré-oxydés est également modélisée en fixant k_{hy} à zéro. Cette contribution est négligeable. L'incertitude sur l'estimation de $G_{ox,0}$ a donc peu d'influence sur la détermination des constantes dans le cas du papier Whatman W en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C).

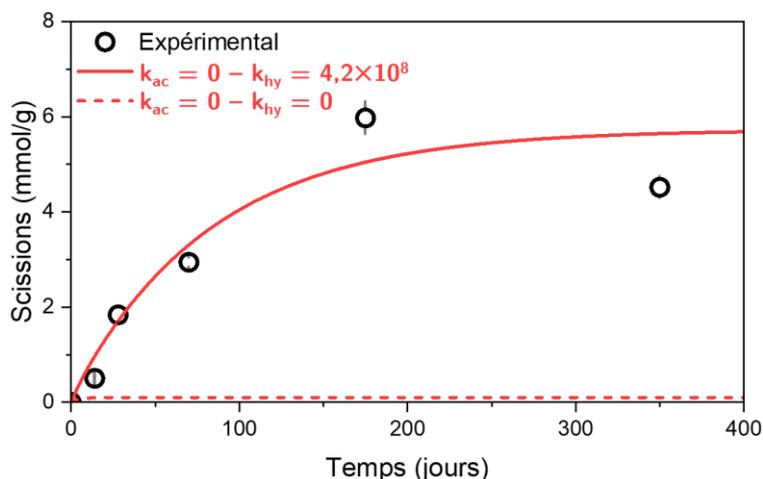


Figure 5.20. Données expérimentales dans le cas du papier Whatman W exposé en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) et résolution numérique avec la constante cinétique d'élimination optimisée $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$ et la constante d'hydrolyse fixée à 0 ou déterminée automatiquement de manière à ajuster les données à $k_{hy} = 4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$.

Si le modèle numérique semble cohérent avec les données de scissions, il ne rend pas compte de l'acidification, qui est pourtant mesurée expérimentalement (voir 3.3.2). Afin de déterminer la constante d'acidification, les données expérimentales de la concentration en acides A sont utilisées parallèlement à S . On fait varier la constante d'acidification k_{ac} et on optimise automatiquement la valeur de k_{hy} correspondante en minimisant l'écart aux données (Figure 5.21).

Le faisceau de courbes laisse apparaître deux régimes de dégradation : l'un ne présente pas d'effet retardant (la vitesse de dégradation initiale est la vitesse maximale, courbe jaune), l'autre montre une auto-accélération. Dans ce deuxième cas, c'est la réaction d'acidification qui pilote la dégradation. La production d'acides suit alors la même tendance que la dégradation.

La valeur de la constante k_{ac} permettant de rendre compte de l'acidification se situe entre 10^{-6} et $10^{-4} \text{ jour}^{-1}$. Cette constante est optimisée avec une précision d'un chiffre significatif de manière à accommoder les données expérimentales d'acidité. La donnée à 350 jours d'exposition (50 semaines) est négligée. En effet, cette donnée semble erronée au vu de l'impossibilité de la diminution du nombre de scissions, la recombinaison radicalaire n'ayant pas été observée dans le cas de papiers acides [49]. La diminution de la concentration en acides observée pour ce point pourrait aussi provenir d'une volatilisation des acides, non considérée dans le modèle.

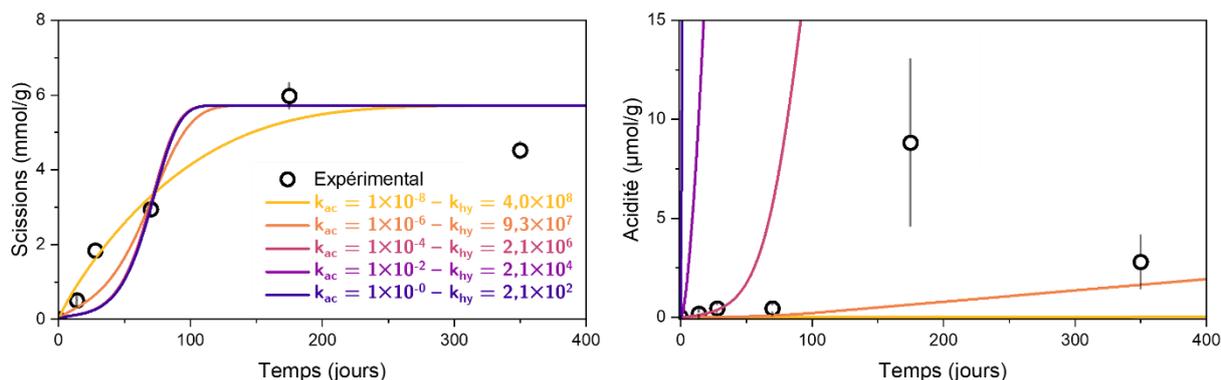


Figure 5.21. Influence de la valeur de la constante d'acidification k_{ac} (entre 10^{-8} et 1 jour^{-1}) sur la constante d'hydrolyse k_{hy} ($\text{mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$) déterminée automatiquement de manière à ajuster les données expérimentales du papier Whatman W exposé en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) en termes de scissions (à gauche) et d'acidité (à droite).

La valeur retenue pour la constante d'acidification est $k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$ et la constante d'hydrolyse correspondant vaut $k_{hy} = 2,1 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$. Le modèle numérique résolu avec les trois constantes k_{el} , k_{hy} et k_{ac} optimisées dans le cas du papier W en condition NH est présenté **Figure 5.22** pour le nombre de scissions et l'acidification, et montre un accord raisonnable avec les données expérimentales.

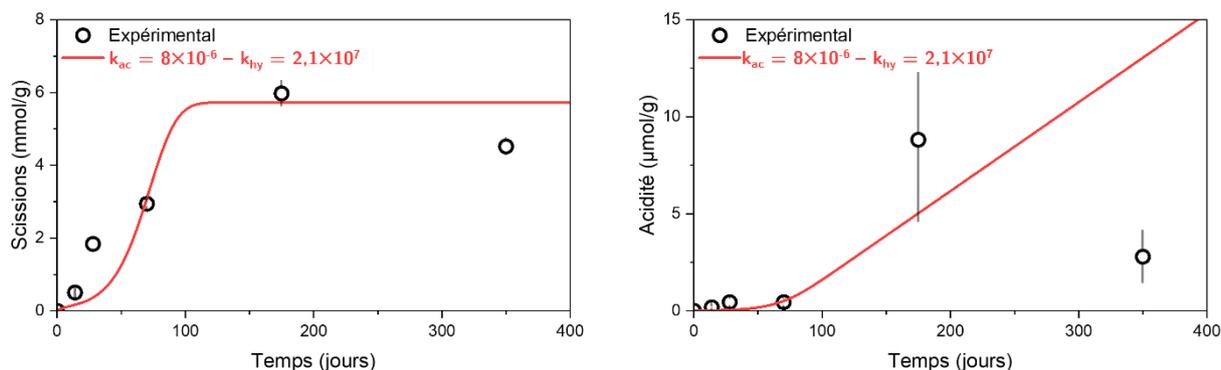


Figure 5.22. Données expérimentales dans le cas du papier Whatman W exposé en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) et résolution numérique avec les constantes cinétiques d'élimination, d'acidification et d'hydrolyse optimisées, à savoir $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$, $k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$ et $k_{hy} = 2,1 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$, variable S (concentration en scissions) à gauche et variable A (concentration en acides) à droite.

Les constantes d'hydrolyse et d'acidification sont identifiées à partir des données expérimentales obtenues pour le papier Whatman W exposé en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) en termes de scissions et d'acidité. On obtient $k_{hy} = 2,1 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et $k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$.

5.3.2.3 Limite du modèle d'hydrolyse en conditions sèches

Les valeurs des constantes d'hydrolyse et d'acidification déterminées ci-dessus sont validées à l'aide des échantillons du même papier exposé en condition d'azote sec (NS, Azote, 0 % HR, 90 °C). Ainsi, seule la quantité d'eau initiale est modifiée entre ces deux jeux de données. En condition NS, l'humidité relative effective dans les tubes est mesurée autour de 5 %, la concentration en eau n'est donc pas nulle et l'hydrolyse peut avoir lieu.

Le modèle numérique calculé avec les constantes k_{el} , k_{hy} et k_{ac} optimisées ne montre pas une bonne corrélation avec les données expérimentales (**Figure 5.23**). Les premiers points sont sous-évalués, et le dernier significativement surévalué. Cette première observation pourrait résulter d'une sous-évaluation de la mesure de la quantité d'eau.

D'autre part, les données expérimentales semblent présenter un plateau pour un nombre de scissions plus faible que celui correspondant à la consommation totale des liaisons glycosidiques. Ce plateau pourrait s'expliquer par la déshydratation du papier en cours de vieillissement. En effet, on observe une diminution de la teneur en eau du papier en raison de la dégradation des zones amorphes (voir 3.2.3.2). Si, en conditions humides, l'eau est en excès pour la réaction d'hydrolyse, cette désorption pourrait s'avérer limitante en conditions sèches.

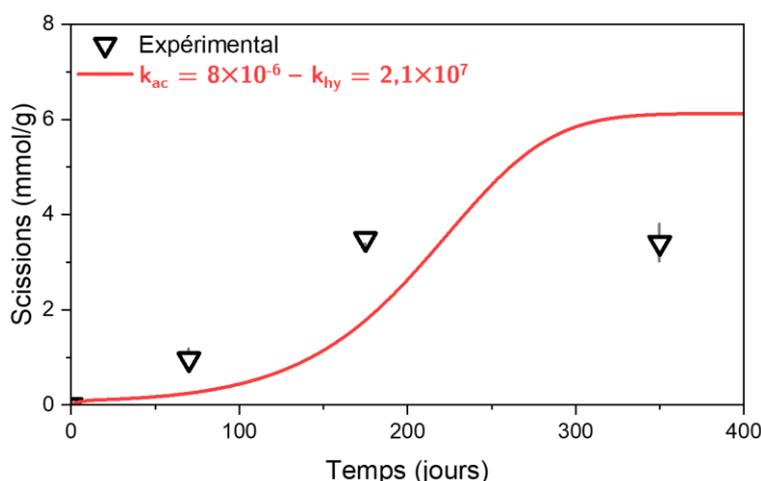


Figure 5.23. Données expérimentales dans le cas du papier Whatman W exposé en condition NS (Azote, 0 % HR, 90 °C) et résolution numérique avec les constantes cinétiques d'acidification et d'hydrolyse optimisées, à savoir $k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$ et $k_{hy} = 2,1 \times 10^7 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$.

Pour vérifier cette hypothèse, la déshydratation est évaluée à partir des données expérimentales exprimées en moles par grammes du réacteur chimique (zone de cellulose amorphe). La **Figure 5.24** montre bien une relation linéaire décroissante entre la concentration en eau et en scissions, également observée dans la littérature [9]. La pente donne alors le coefficient de déshydratation due à la dégradation des zones amorphes, noté a , avec $a = 0,17 \pm 0,02$.

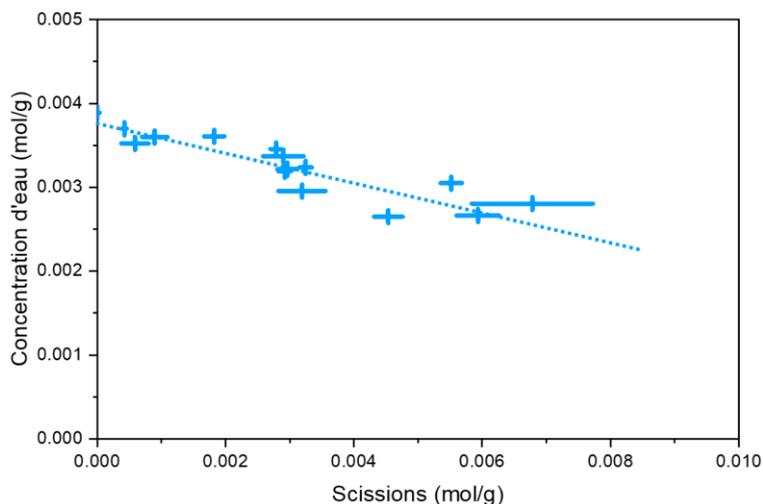


Figure 5.24. Evolution de la concentration en eau en fonction de la concentration en scissions dans le réacteur considéré, pour le papier Whatman W pour différentes conditions et durées d'exposition à 90 °C. Pente de $-0,17 \pm 0,02$.

En dérivant cette relation en fonction du temps, on obtient une relation affine entre l'évolution de la concentration en eau et en scissions. Le système d'équations différentielles qui régit le modèle numérique est actualisé pour tenir compte de cette déshydratation (Figure 5.25) :

$$\frac{d[W]}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d[W]}{dt} = -\alpha \frac{d[S]}{dt}$$

Figure 5.25. Modification du système d'équations différentielles dans le cas de l'évolution de la quantité d'eau.

Le modèle cinétique prenant en compte la déshydratation est évalué dans le cas du papier W en condition NS (Figure 5.26). La valeur du coefficient a est alors optimisée pour ajuster les données, et on détermine $a = 0,13$. Cette valeur reste proche de $0,17 \pm 0,02$ (Figure 5.24). L'écart peut alors s'expliquer par les incertitudes sur les mesures, mais aussi par l'hétérogénéité du réacteur. En effet, la concentration en eau adsorbée est probablement plus importante dans les zones amorphes les moins dégradées.

En utilisant la valeur optimisée de $a = 0,13$ et les constantes déterminées précédemment, la dégradation calculée est plus faible que celle mesurée (Figure 5.26). Pour cette raison, la constante d'hydrolyse est réévaluée automatiquement pour ajuster les données du papier W en condition NS. On calcule $k_{hy} = 9,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\text{jour}^{-1}$. Cette valeur réévaluée est à nouveau confrontée à la modélisation de la dégradation du papier W en condition NH (Figure 5.27). Le résultat est satisfaisant, le modèle passant par d'avantage de points expérimentaux que dans le cas de la constante d'hydrolyse avant réévaluation. On peut alors supposer que le point déviant

correspond à une erreur expérimentale (fuite du tube, incertitude de mesure). Cette valeur de k_{hy} sera utilisée par la suite.

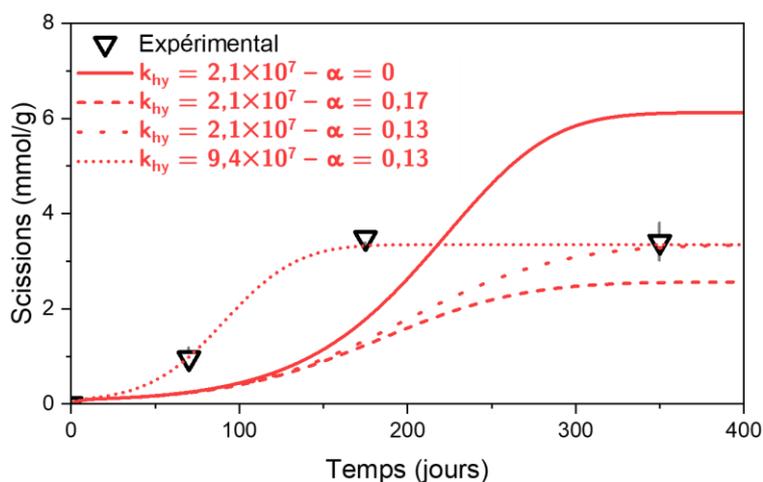


Figure 5.26. Données expérimentales dans le cas du papier Whatman W exposé en condition NS (Azote, 0 % HR, 90 °C) et résolution numérique avec les constantes cinétiques d'acidification et d'hydrolyse optimisées, à savoir $k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$ et $k_{hy} = 2,1 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ pour différents coefficients de déshydratation α , et paramétrage automatique de k_{hy} pour $\alpha = 0,13$.

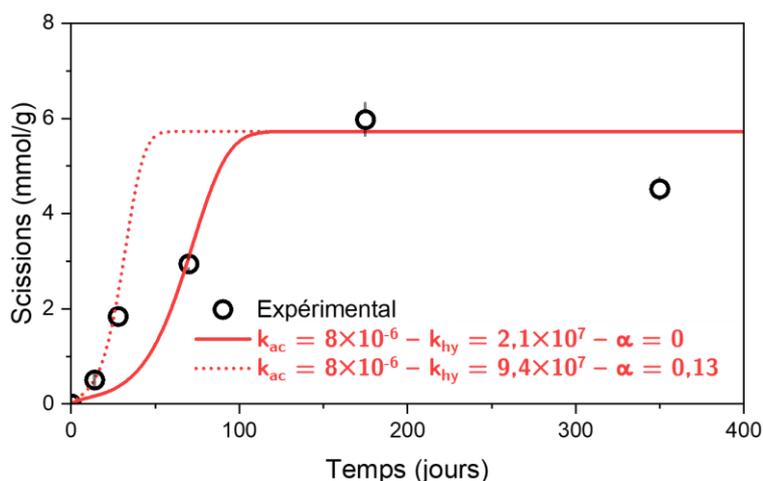


Figure 5.27. Données expérimentales dans le cas du papier Whatman W exposé en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) et résolution numérique avec les constantes cinétiques d'acidification et d'hydrolyse optimisées pour ces condition NH ($k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$ et $k_{hy} = 2,1 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$), et optimisées pour les condition NS (Azote, 0 % HR, 90 °C) ($k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$, $k_{hy} = 9,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et $\alpha = 0,13$).

En conditions d'exposition sèches, la concentration en eau ne peut pas être considérée en excès. On identifie un coefficient de déshydratation $\alpha = 0,13$ permettant de prendre en compte cet effet. La constante d'hydrolyse est réévaluée à $k_{hy} = 9,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$.

5.3.3 Couplage entre oxydation et hydrolyse

Les deux sections précédentes ont permis d'obtenir les valeurs des constantes d'hydrolyse, d'acidification, d'oxydation et d'élimination. Ces valeurs optimisées sont testées dans le cas d'un couplage entre l'hydrolyse et l'oxydation, c'est-à-dire dans des conditions en présence d'eau et d'oxygène. Les échantillons de papier W exposés en condition d'air humide (OH : Air, 50 % HR, 90 °C) sont utilisés (**Figure 5.28, gauche**). La dégradation calculée par le modèle numérique semble un peu plus faible que la dégradation mesurée expérimentalement. Les ordres de grandeurs et la forme générale de la courbe sont toutefois respectés. Ce décalage pourrait s'expliquer par les incertitudes issues des données expérimentales, et notamment du LODP fixé à 100 pour le modèle. Utiliser une valeur de 90 dans les calculs permet en effet de mieux rendre compte de la dégradation. Cette valeur de LODP reste cohérente avec les données de la littérature [74].

Les échantillons de papier W exposés en condition OS (Air, 0 % HR, 90 °C), déjà présentés dans le cas de l'oxydation seule, sont à nouveau évalués (**Figure 5.28, droite**). Le modèle donne une estimation satisfaisante des données expérimentales. On remarque bien que la contribution de l'oxydation par rapport à l'hydrolyse est très faible, ce qui explique pourquoi ces échantillons n'ont pas pu être modélisés par le cas de l'oxydation seule.

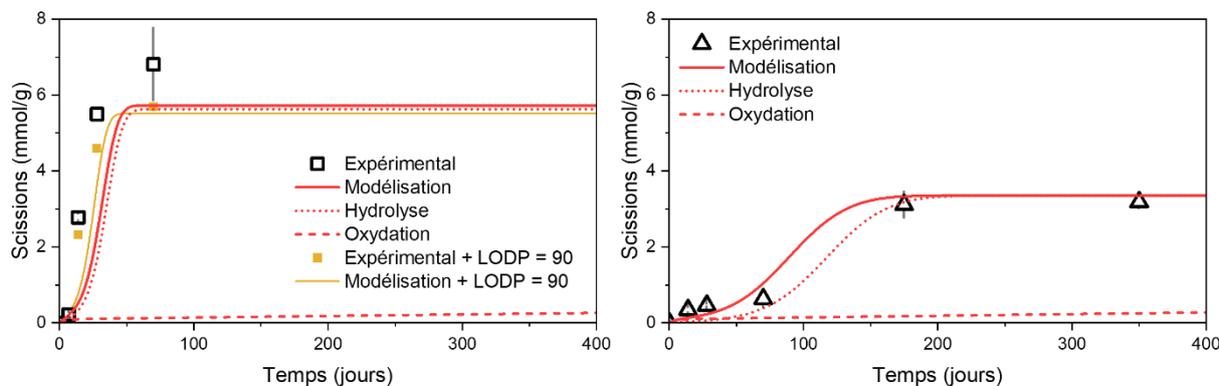


Figure 5.28. Données expérimentales dans le cas du papier Whatman W exposé en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) à gauche et OS (Air, 0 % HR, 90 °C) à droite ; résolution numérique avec les constantes cinétiques optimisées, à savoir $k_{hy} = 9,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{ox} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$, $k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$ et $\alpha = 0,13$; résolution numérique dans le cas de l'hydrolyse seule (k_{hy} et k_{ac}) et dans le cas de l'oxydation seule (k_{ox} et k_{el}) ; calcul des données expérimentales et résolution numérique dans le cas LODP = 90 au lieu de LODP = 100.

On remarque également un effet de synergie entre hydrolyse et oxydation. En effet, la dégradation engendrée par réactions d'hydrolyse et d'acidification et celle engendrée par les réactions d'oxydation et d'élimination n'expliquent pas la dégradation totale, ce qui est particulièrement visible autour de 100 jours d'exposition en condition OS (**Figure 5.28, droite**).

Cela s'explique par la production d'acides via les scissions issues d'élimination, qui permettent d'accélérer l'hydrolyse. A l'inverse, en présence des deux mécanismes, il existe une compétition sur l'accès aux liaisons glycosidiques. Ainsi, l'oxydation accélère l'hydrolyse (production d'acides via les scissions), et ces deux réactions se ralentissent l'une l'autre car elles consomment le même réactif.

Le calcul du modèle pour le cas du couplage entre hydrolyse et oxydation accomode les données expérimentales, et met en lumière la synergie entre ces deux réactions : les acides produits par élimination favorisant la catalyse acide de l'hydrolyse.

5.3.4 Neutralisation via la réserve alcaline

5.3.4.1 Détermination de la constante de neutralisation

Afin de déterminer la constante de neutralisation, les autres constantes cinétiques optimisées précédemment ($k_{hy} = 9,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{ox} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$ et $k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$) et le coefficient de déshydratation ($\alpha = 0,13$) sont utilisées. Cette constante k_{ra} est déterminée à partir d'échantillons de papier Canson C exposé en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C). Ce papier contient une réserve alcaline et cette condition favorise l'hydrolyse permettant de maximiser les effets de la neutralisation, et ainsi minimiser l'erreur sur la valeur de k_{ra} .

Dans un premier temps, la constante de neutralisation est testée pour différents ordres de grandeur (**Figure 5.29**). Plus cette constante est importante, plus la vitesse initiale de dégradation est faible, la neutralisation diminuant la catalyse acide de l'hydrolyse. L'auto-accelération de la dégradation est toutefois observable pour des valeurs de k_{ra} élevées. De même, cette constante ne modifie pas la limite de dégradation, qui correspond encore à la consommation totale des liaisons glycosidiques.

La constante de neutralisation optimale est déterminée automatiquement par minimisation de l'écart entre le modèle et les données expérimentales, et vaut $k_{ra} = 3,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$. Le modèle ne semble toutefois pas pertinent dans ce cas (**Figure 5.30**). En effet, la courbe calculée numériquement montre une accélération de la dégradation, quand les données expérimentales présentent plutôt un ralentissement. En revanche, la production d'acides et la consommation de réserve alcaline montrent des tendances cohérentes avec les données, à savoir une augmentation accélérée de l'acidité, et une diminution de la réserve alcaline. Dans le cas des acides, si l'ordre de grandeur entre modèle et données est similaire, l'acidification calculée est

plus élevée que les mesures expérimentales. Cela peut s'expliquer par le fait que les acides créés peuvent en pratique migrer hors du réacteur chimique, là où le modèle considère un système réacteur fermé. L'écart observé sur la concentration en scissions pourrait quant à lui s'expliquer par le caractère hétérogène de la réaction de neutralisation.

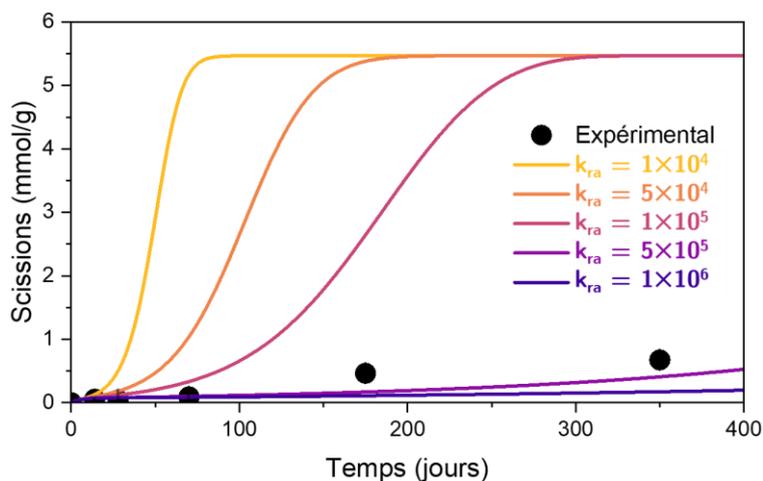


Figure 5.29. Influence de la valeur de la constante de neutralisation k_{ra} (entre 10^4 et $10^6 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$) sur la résolution numérique du modèle dans le cas des données expérimentales du papier permanent Canson C en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C).

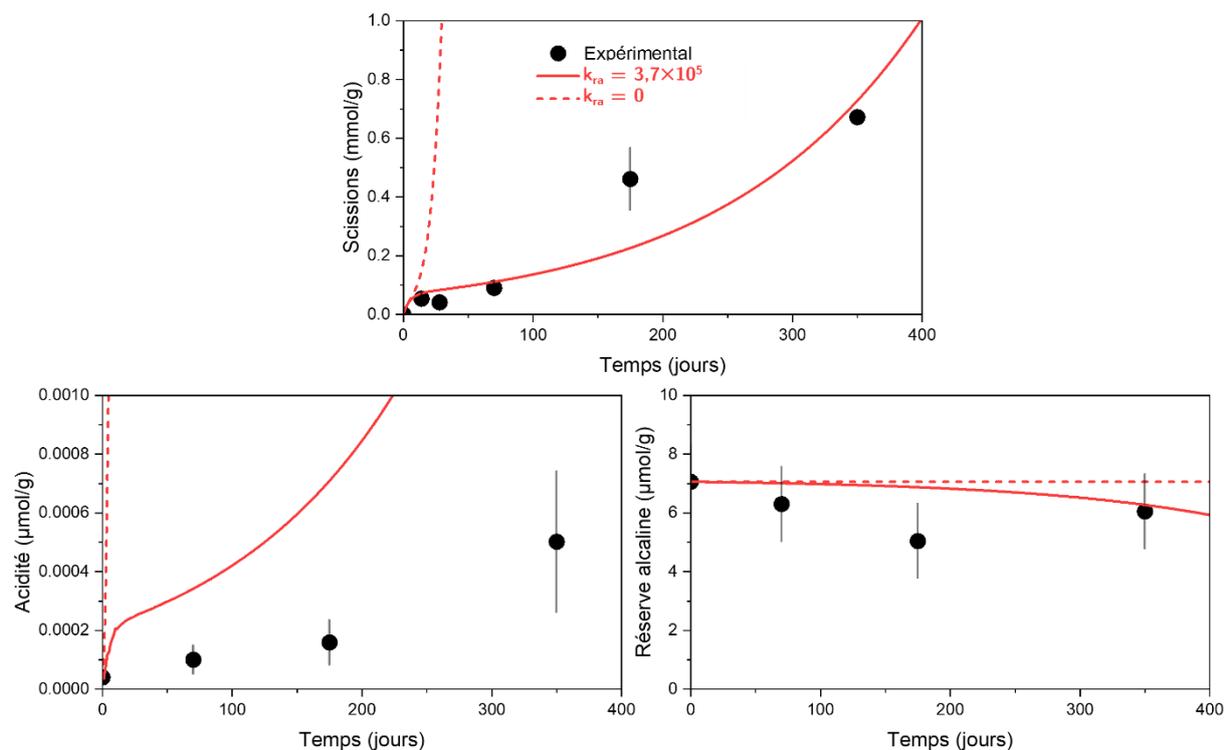


Figure 5.30. Données expérimentales dans le cas du papier Canson C exposé en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) et résolution numérique avec les constantes cinétiques optimisées ($k_{hy} = 9,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-2} \text{ jour}^{-1}$, $k_{ox} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$, $k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$, $k_{ra} = 3,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et $\alpha = 0,13$) ; en termes de concentration en scissions S , en acides A , et en réserve alcaline RA .

5.3.4.2 Réaction de neutralisation hétérogène

La réaction de neutralisation a lieu entre les acides et la réserve alcaline solubilisés dans l'eau. Or, si les acides sont produits directement dans le réacteur et peuvent être considérés comme répartis de façon homogène, la réserve alcaline est solubilisée à partir de particules solides réparties de manière hétérogène dans le papier (voir 3.3.3). On peut estimer l'impact de cette hétérogénéité. La réserve alcaline est solubilisée, diffuse, puis réagit avec les acides (**Figure 5.31**). On peut comparer ces trois phénomènes.

Dans un premier temps, on compare la distance spécifique de diffusion à la réactivité de la neutralisation, via la longueur de corrélation $\ell = \sqrt{D/V_{ra}}$ avec D le coefficient de diffusion et V_{ra} la vitesse de la réaction de neutralisation par rapport à la concentration RA . D'une part, on suppose que la diffusion de la réserve alcaline est pilotée par la diffusion de l'eau dans la cellulose. Ce coefficient de diffusion a été déterminé pour le papier Canson C au *Chapitre 3* (voir *Annexe B*) ; on utilisera la valeur déterminée à 70 °C, à savoir $D = 6,1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. D'autre part, la vitesse de réaction V_{ra} est évaluée à partir de la concentration initiale en eau et en acides :

$$V_{ra} = k_{ra}A_0 = 3,7 \times 10^5 * 4,0 \times 10^{-11} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ jour}^{-1} = 1,7 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

On obtient donc $\ell \sim 60 \text{ cm}$. La distance inter-particulaires L_{RA} est d'environ 10 μm et est donc négligeable devant la longueur de corrélation. Cela signifie que la concentration de réserve alcaline solubilisée devrait s'homogénéiser dans l'ensemble du papier. La différence de vitesse entre diffusion et réactivité de la réserve alcaline ne peut donc pas expliquer l'hétérogénéité spatiale de sa concentration.

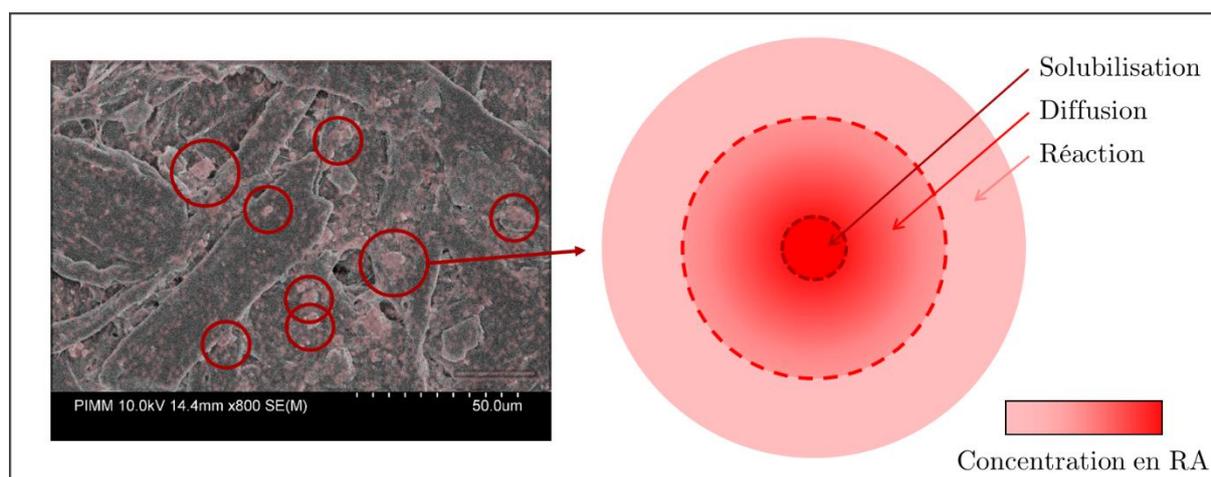


Figure 5.31. Représentation schématique de la distribution de concentration en réserve alcaline à proximité des particules suivant les phénomènes de solubilisation, diffusion et réactivité vis-à-vis de la neutralisation.

Au voisinage immédiat des particules, en revanche, on peut supposer que la concentration RA est plus élevée en raison du phénomène de solubilisation (**Figure 5.31**). Bien que la solubilité du $CaCO_3$ dans l'eau soit assez faible [213], sa diffusion rapide et la surface spécifique importante des particules (voir 2.1.4.2) pourrait suffire à induire une hétérogénéité de concentration. Ce raisonnement néglige de plus la répartition de l'eau absorbée dans le papier, plus abondante dans les zones capillaires et amorphes que dans les zones cristallines de la cellulose, qui pourrait impacter le phénomène de diffusion. On peut donc bien considérer une distribution de concentration due à la solubilisation et à la diffusion dans l'eau répartie de manière hétérogène.

Pour modéliser la réaction hétérogène, on utilise en première approche deux sous-systèmes du réacteur chimique, qui représentent une concentration en réserve alcaline moyenne, et une concentration plus élevée, au voisinage immédiat des particules. Par souci de simplification, on modélise la différence de concentration par une différence de valeurs de k_{ra} . En première approximation, on choisit ces valeurs comme l'arrondi de k_{ra} optimisé à l'ordre de grandeur inférieur et supérieur : $k_{ra,1} = 1 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et $k_{ra,2} = 1 \times 10^6 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$. Cela équivaut à considérer une concentration en réserve alcaline 10 fois plus élevée dans le sous-système 2. La répartition du réacteur total entre ces deux sous-systèmes est estimée à partir des données expérimentales à 10 % et 90 % respectivement (**Figure 5.32**). Cette approche en sous-systèmes de concentration différente en réserve alcaline, bien qu'approximative, permet bien d'atteindre par la modélisation la tendance observée expérimentalement.

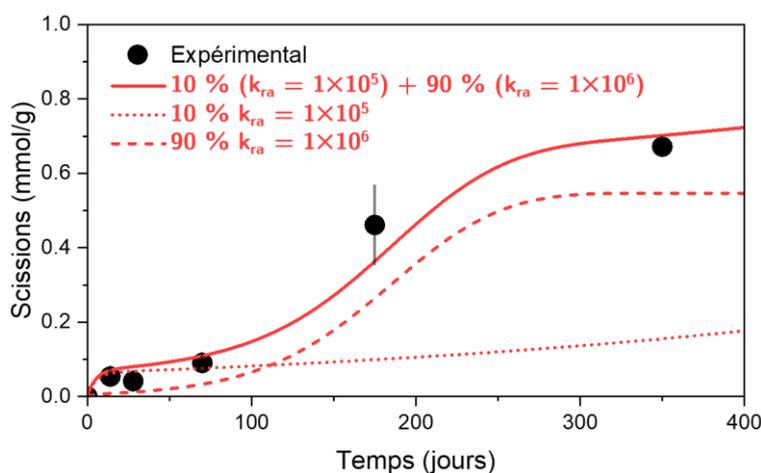


Figure 5.32. Données expérimentales dans le cas du papier Canson C exposé en condition NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) et résolution numérique dans le cas hétérogène (en orange) avec $k_{ra} = 1 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ pour 10 % du réacteur et $k_{ra} = 1 \times 10^6 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ pour 90 % du réacteur, et somme des deux sous-systèmes.

Ce modèle de dégradation hétérogène à deux sous-systèmes est une simplification d'un modèle prenant en compte une fonction de distribution de la concentration en réserve alcaline. Pour aller plus loin, le modèle pourrait se baser sur une unique valeur k_{ra} et une fonction de

distribution estimée à partir des mesures géométriques de répartition des particules. La répartition spatiale présenterait un maximum de concentration à proximité immédiate des particules. La fonction de distribution de concentration pourrait alors probablement s'apparenter à une gaussienne.

La modélisation de l'hétérogénéité de la réaction de neutralisation en deux sous-systèmes permettrait de rendre compte de la dégradation observée. Elle nécessite toutefois de connaître la distribution de concentration en réserve alcaline, et la dépendance de la solubilisation et la diffusion aux conditions (humidité, température). La modélisation dans le cas homogène semble être une simplification acceptable, et sera utilisée par la suite.

5.3.4.3 Validation

La constante de neutralisation optimisée dans le cas du modèle homogène, $k_{ra} = 3,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$, est testée pour d'autres données expérimentales afin de valider le modèle. Le calcul numérique dans le cas du papier C en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) ne modélise pas le ralentissement de la dégradation observé (**Figure 5.33, gauche**). À l'instar du papier C en condition NH (**Figure 5.30**), la dimension hétérogène de la réaction de neutralisation n'est pas négligeable. La concentration en scissions calculée est toutefois du même ordre de grandeur que la concentration expérimentale, notamment pour la donnée correspondant à l'exposition la plus longue (350 jours, 50 semaines). La modélisation est donc valide en ordre de grandeur.

Dans le cas du papier C exposé en condition OS (Air, 0 % HR, 90 °C), utilisé en 5.3.1 dans le cas simplifié de l'oxydation, des données sont bien modélisées (**Figure 5.33, droite**). En découplant les réactions d'hydrolyse et d'oxydation, on montre que la dégradation est essentiellement due à l'élimination. L'hydrolyse étant négligeable, il n'est alors pas nécessaire de considérer la réaction de neutralisation comme hétérogène. Cela justifie également *a posteriori* l'utilisation de ces échantillons dans le cas simplifié de l'oxydation. La démarche d'identification des constantes effectuée ci-dessus pourrait alors être réitérée de manière à affiner les valeurs. Au vu des incertitudes sur les données expérimentales, la précision des constantes optimisées semble toutefois suffisante ici.

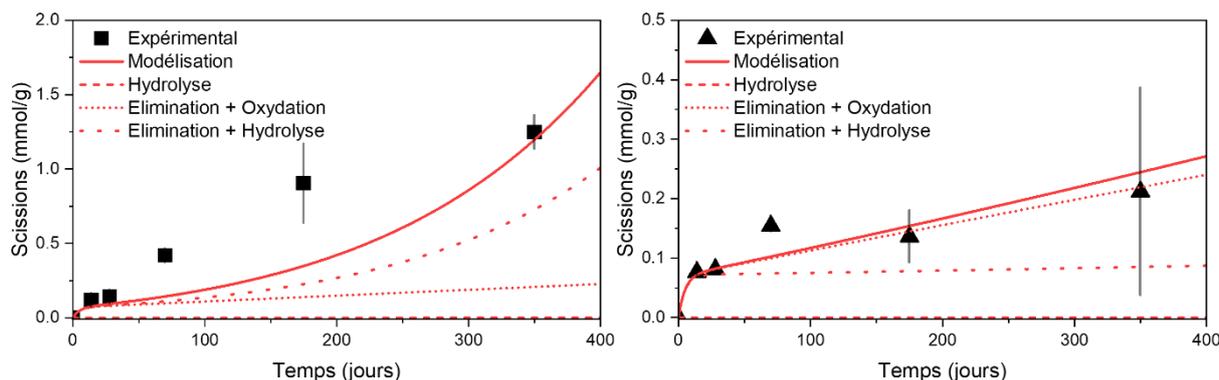


Figure 5.33. Données expérimentales dans le cas du papier Canson C exposé en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °) à gauche et OS (Air, 0 % HR, 90 °C) à droite ; résolution numérique avec les constantes optimisées ($k_{hy} = 9,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{ox} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{el} = 0,20 \text{ jour}^{-1}$, $k_{ac} = 8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$, $k_{ra} = 3,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et $\alpha = 0,13$) ou dans le cas d'hydrolyse (k_{hy} , k_{ac} , k_{ra} , α), d'élimination + oxydation (k_{el} , k_{ox} , α) et d'élimination + hydrolyse (k_{el} , k_{hy} , k_{ac} , k_{ra} , α).

Enfin, on peut observer que dans le cas du papier C en condition OH, qui sont les données les plus proches des conditions d'archivage, les réactions d'hydrolyse et d'oxydation jouent un rôle dans la dégradation totale, avec une prépondérance de la seconde. Plus particulièrement, la concentration en sites pré-oxydés et leur élimination aux temps courts sont essentielles à la formation d'acides, sans lesquels la réaction d'hydrolyse est négligeable.

La constante de neutralisation optimale est identifiée et validée à $k_{ra} = 3,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$. Si la réaction de neutralisation est hétérogène, l'approximation homogène reste acceptable. La constante k_{ra} est valide avec une précision à l'ordre de grandeur. Dans le cas du papier permanent, l'oxydation et l'élimination prédominent sur l'hydrolyse.

5.3.5 Mesure des incertitudes

Toutes les constantes cinétiques du modèle ont pu être identifiées à partir de données expérimentales choisies dans des cas simplifiés, et validées à l'aide des jeux de données supplémentaires. L'incertitude sur le modèle numérique est alors évaluée.

5.3.5.1 Incertitudes issues de la détermination des constantes

Les incertitudes sur les constantes cinétiques sont estimées à partir de la manière dont elles ont été identifiées :

- Les constantes k_{el} et k_{ac} ont été déterminées manuellement à partir des données, à un chiffre significatif près. On considère donc leur précision à $k_{el} = 0,2 \pm 0,1 \text{ jour}^{-1}$, $k_{ac} = (8 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$.

- Pour les constantes ajustées automatiquement par rapport aux données expérimentales, c'est le cas de k_{hy} et k_{ox} , elles sont déterminées à 2 chiffres significatifs près. La précision est donc de $k_{hy} = (9,4 \pm 0,1) \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et $k_{ox} = (3,7 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$.
- Pour la constante de neutralisation k_{ra} , on la suppose comprise entre 1×10^5 et $1 \times 10^6 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$, valeurs utilisées dans le cas du modèle hétérogène à deux sous-systèmes.

Dans ce dernier cas, on peut toutefois préciser la valeur de k_{ra} à partir des données expérimentales associées au papier permanent Canson C en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C). Ces échantillons sont particulièrement d'intérêt pour l'étude, car ils correspondent au papier permanent exposé en conditions type archivage. On identifie les valeurs minimales et maximales k_{ra} qui permettent d'encadrer les points expérimentaux à 175 et 350 jours (25 et 50 semaines, ces temps longs étant d'autant plus importants pour l'estimation de la durée de vie du papier) : la valeur de k_{ra} est comprise entre 2×10^5 et $4 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ (**Figure 5.34**). Cet encadrement plus restreint de k_{ra} permet de réduire l'incertitude sur la concentration en scissions à 200 jours, qui passe de 430 % pour un encadrement à l'ordre de grandeur à 75 % pour un encadrement à $(3 \pm 1) \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$. On gardera par la suite la valeur optimisée de $k_{ra} = 3,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et cet encadrement pour son incertitude.

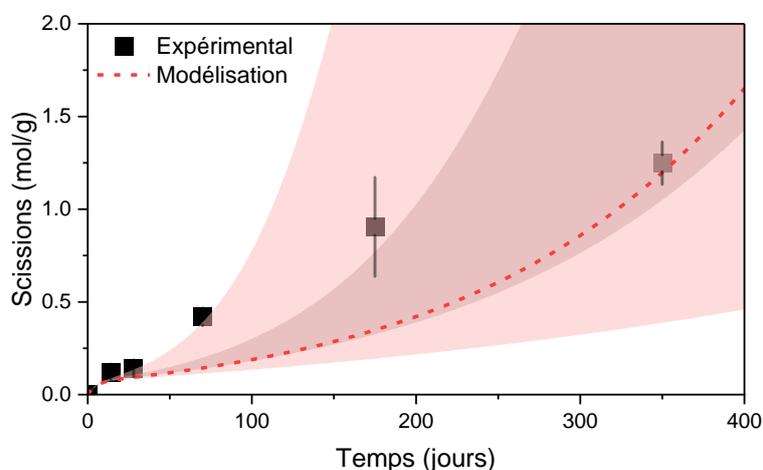


Figure 5.34. Influence de la constante de neutralisation k_{ra} sur la résolution numérique dans le cas du papier Canson C en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C). En clair : variation dans l'incertitude entre $k_{ra} = 1 \times 10^6$ et $1 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$; en foncé : variation dans l'encadrement restreint $k_{ra} = (3 \pm 1) \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$.

Pour les autres constantes cinétiques, l'incertitude sur le calcul de la concentration en scissions à 200 jours ²² engendré par l'incertitude sur les constantes reste inférieure à 15 %. C'est donc

²² On estime l'erreur à 200 jours, car il s'agit de la durée d'exposition nécessaire à l'atteinte du critère de fin de vie $DP_c = 750$ dans le cas du papier Canson C en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C).

la constante cinétique de neutralisation qui est source de l'incertitude la plus importante. Cela s'explique par la simplification homogénéisée de la réaction en pratique hétérogène. De plus, la modélisation n'accommoder pas parfaitement les données expérimentales des différentes conditions. Cela s'explique non seulement par les hypothèses réalisées lors de la mise en place du modèle, mais également par les erreurs sur les données expérimentales, qui vont être évaluées maintenant.

5.3.5.2 Incertitudes issues des données expérimentales à l'état initial

Une part importante de l'incertitude sur le modèle provient des erreurs expérimentales sur les données utilisées pour l'état initial. On évalue l'impact de ces erreurs de mesure en résolvant le modèle numérique avec les constantes optimisées et en faisant varier l'état initial dans la limite de l'incertitude des variables dans le cas du papier C en condition OH (**Figure 5.35**).

La valeur de l'acidité initiale est calculée à partir des mesures de pH, dont l'incertitude est de $\pm 0,2$ point de pH. L'erreur sur l'acidité ne semble toutefois pas avoir d'impact sur le calcul de la concentration en scissions dans le cas du papier C en condition OH. En effet, la constante de neutralisation est élevée, et les acides présents à l'état initial sont rapidement consommés. L'hydrolyse est davantage pilotée par les acides formés en cours de dégradation. De la même manière, l'incertitude sur la valeur de teneur en eau (estimée à $\pm 0,1$ % massique) est relativement faible et n'a pas d'impact sur le calcul numérique.

A l'inverse, l'incertitude sur la mesure de réserve alcaline est importante, mesurée à $\pm 0,5$ % massiques, soit 17 % de sa valeur (3 %). Cela se traduit par une erreur importante sur le calcul du modèle, avec une incertitude de 20 % sur la concentration en scissions à 200 jours.

La concentration initiale en sites pré-oxydés a été estimée à $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de papier. En supposant arbitrairement une incertitude de 50 % sur cette valeur (supposition cohérente car dans la limite des données expérimentales), l'erreur à 200 jours serait de 30 % de la concentration en scissions calculée. En comparant au cas de la réserve alcaline, l'erreur semble dériver moins rapidement avec le temps. Ainsi, l'incertitude sur la mesure de réserve alcaline semble la plus critique dans le cas d'un papier permanent en conditions type archivage.

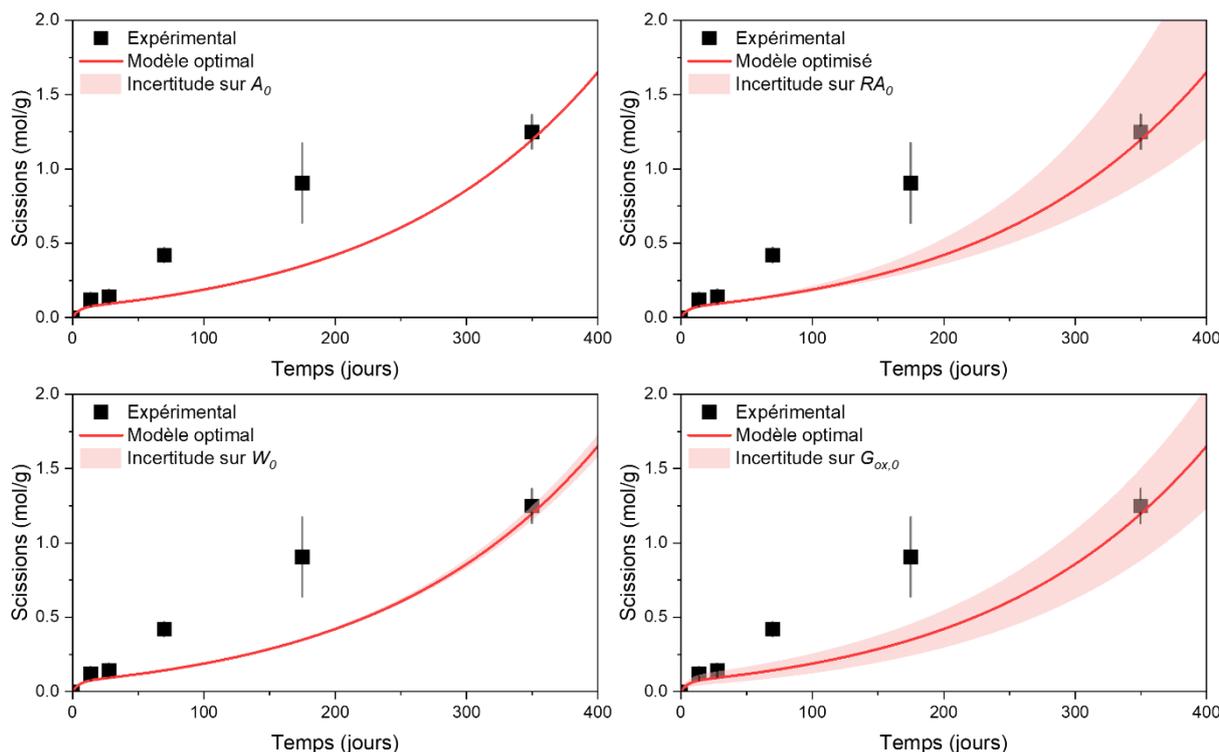


Figure 5.35. Influence de l'incertitude issue de la mesure expérimentale de l'état initial du système sur la résolution numérique dans le cas du papier Canson C en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C) : incertitude sur la concentration initiale en acides A_0 ($\Delta\text{pH} = 0,2$), en réserve alcaline RA_0 ($\Delta\text{RA} = 0,5 \%$), en eau W_0 ($\Delta\text{EMC} = 0,1 \%$) et en sites pré-oxydés $G_{ox,0}$ ($\Delta G_{ox} = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de papier).

5.3.5.3 Incertitudes issues du modèle numérique

L'incertitude peut également provenir de la résolution numérique en elle-même. Deux paramètres de l'algorithme ont été testés afin d'estimer les erreurs dues au calcul.

D'une part, la résolution est itérative. Les variables sont déterminées au fur et à mesure, l'état du système au temps $n+1$ étant calculé à partir des variables au temps n et des équations différentielles qui régissent le modèle. La dégradation est donc calculée de manière discrète. Sa précision dépend du pas de calcul, c'est-à-dire de la durée entre n et $n+1$. Des résolutions numériques à partir des données de l'état initial du papier C en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C) et des constantes optimisées ont été réalisées pour différents pas de temps de calcul (Figure 5.36). On observe bien une augmentation de l'erreur qui s'accompagne d'une diminution du temps de calcul lorsqu'on augmente le pas. Le temps de calcul augmente lorsqu'on diminue le pas, car cela nécessite davantage d'opérations. Le pas idéal en-dessous duquel la précision (par rapport au cas d'un pas de 10^{-5} jours utilisé comme référence) n'augmente plus se situerait autour de 0,1 jour. Les optimisations présentées ci-dessus ont été réalisées pour un pas de 1 jour, l'incertitude sur la concentration en scissions est alors de $2 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$, soit environ 1 ‰ de la valeur de scissions.

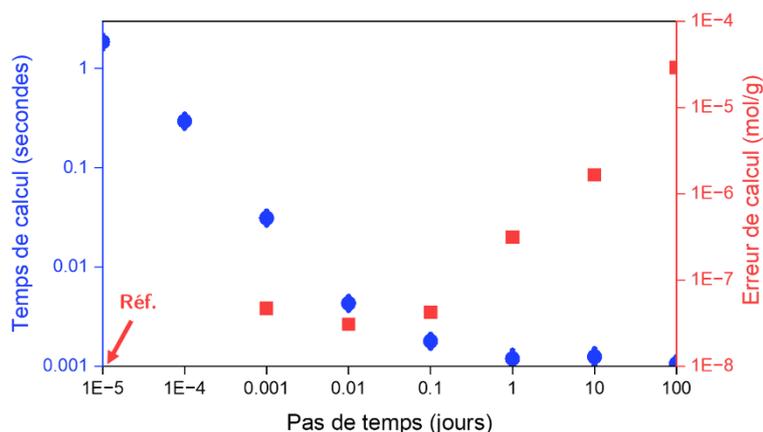


Figure 5.36. Evaluation de la rapidité et de la stabilité (erreur par rapport au calcul pour un pas de temps de 10^{-5} jours) de la résolution numérique en fonction du nombre d'itérations de calcul entre 0 et 400 jours modélisés (pas de temps). Moyenne sur 10 essais.

D'autre part, la précision des variables calculées au cours des itérations est essentielle. En effet, un arrondi trop grossier au temps n se répercute sur les variables calculées au temps $n+1$, et ainsi le modèle calculé peut dévier du modèle idéal. La fonction `odeint` utilisée pour la résolution numérique du modèle permet de tester différentes valeurs de tolérance, i.e. de précision des calculs (Figure 5.37). L'erreur de calcul par rapport à une tolérance référence de 10^{-12} semble linéaire avec la tolérance, et du même ordre de grandeur. Ainsi, le modèle ne semble pas diverger sur la gamme des tolérances testées, ni le temps de calcul augmenter considérablement. Les résolutions présentées ci-dessus ont été réalisées avec les paramètres par défaut de la fonction `odeint`, à savoir $1,5 \times 10^{-8}$ (module `Scipy` version 1.9.1). Ainsi, l'erreur engendrée par la tolérance est estimée à $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$, soit à nouveau 1 %. Dans ces deux cas, les incertitudes engendrées par le calcul numérique sont négligeables devant les incertitudes issues des données expérimentales.

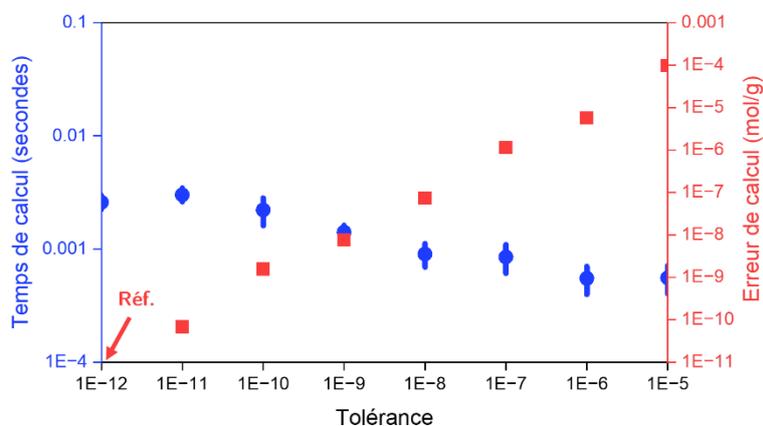


Figure 5.37. Evaluation de la rapidité et de la stabilité (erreur par rapport au calcul pour une tolérance de 10^{-12}) de la résolution numérique en fonction de la précision des calculs à chaque itération (tolérance). Moyenne sur 10 essais.

Les incertitudes sur la détermination du modèle sont essentiellement dues au caractère hétérogène de la réaction de neutralisation, ainsi qu'à l'erreur expérimentale sur la mesure de la réserve alcaline. L'erreur sur la résolution numérique, quant à elle, est négligeable.

5.3.6 Conclusions générales

Les valeurs des 5 constantes cinétiques associées au modèle mécanistique déterminé en 5.2 ont pu être identifiées à partir des données expérimentales à 90 °C. Dans l'ensemble, les hypothèses simplificatrices énoncées s'avèrent valables. En particulier, considérer uniquement l'équation bilan de l'oxydation a permis d'approcher les données expérimentales d'oxydation du papier C à 0,2 et à 16 bars de dioxygène.

Quelques limites au modèle ont toutefois été identifiées : la concentration en eau ne peut pas être considérée en excès dans les conditions d'exposition sèches. Le modèle a donc été modifié pour prendre en compte un coefficient de déshydratation, l'eau diminuant en fonction des scissions de chaînes. De plus, la réaction de neutralisation est hétérogène. Il faudrait ainsi considérer une fonction de distribution de concentration en réserve alcaline dans le réacteur.

La dégradation à l'état initial est globalement contrôlée par l'élimination des groupes pré-oxydés. S'ensuit un régime stationnaire dans le cas de dégradation gouvernée par l'oxydation, et autoaccélééré dans le cas de l'hydrolyse catalysée par les acides. La dégradation est ralentie par la neutralisation le cas échéant, puis par l'atteinte d'une asymptote. Ce plateau est contrôlé par la consommation totale de l'eau en conditions sèches, et par la consommation des liaisons glycosidiques en conditions humides (atteinte du LODP). Le modèle est également présenté en termes de degré de polymérisation (**Figure 5.38**), à l'instar de la **Figure 3.4** du *Chapitre 3*. On remarque bien le rôle de l'oxydation : importante dans le cas du papier C et négligeable par rapport à l'hydrolyse pour le papier W.

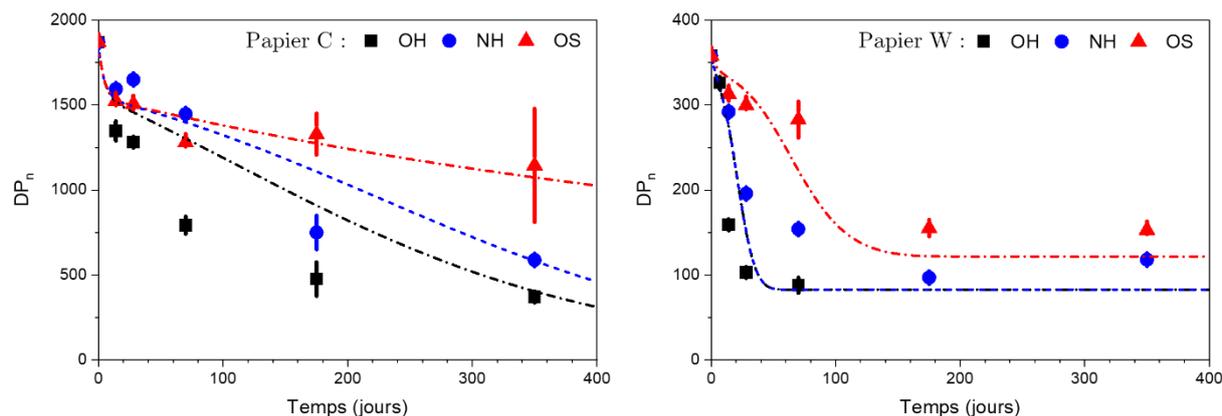


Figure 5.38. Evolution du degré de polymérisation en nombre de la cellulose pour le papier Canson C (à gauche) et Whatman W (à droite) sous différentes conditions d'exposition : OH (Air, 50 % HR, 90 °C), NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) et OS (Air, 0 % HR, 90 °C). Modèle numérique correspondant en pointillés.

Les vitesses initiales associées à chaque réaction chimique peuvent être évaluées à partir des concentrations initiales en réactifs (Tableau 5.3). La vitesse initiale d'acidification est nulle, en raison de l'absence de scissions. Ces vitesses montrent bien que l'élimination est la réaction la plus rapide. Dans le cas du papier W, la vitesse d'oxydation est faible devant celle d'hydrolyse, tandis que pour le papier C, cet effet est inversé, comme proposé au *Chapitre 3*. Ainsi, la modélisation cinétique de la dégradation de la cellulose appliquée aux données de vieillissement accéléré permet de valider par la théorie les observations expérimentales.

Tableau 5.3. Valeurs des constantes et vitesses des réactions évaluées à l'état initial pour les papiers acide Whatman W et permanent Canson C exposés en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C) s'apparentant aux conditions d'archivage.

Réaction	Constante cinétique	Vitesse Papier W (mol·s ⁻¹)	Vitesse Papier C (mol·s ⁻¹)
Hydrolyse (hy)	$9,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$8,9 \times 10^{-8}$
Oxydation (ox)	$3,7 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$	$4,1 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Élimination (el)	$0,2 \text{ jour}^{-1}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$
Acidification (ac)	$8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$	0	0
Neutralisation (ra)	$3,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$	0	$1,7 \times 10^{-10}$

5.4 Influence de la température sur le modèle

Les constantes cinétiques des cinq réactions chimiques considérées ont été déterminées à partir des données expérimentales de vieillissement accéléré à 90 °C. Dans le but d'estimer la durée de vie du papier permanent, il est nécessaire d'extrapoler les valeurs de ces constantes à température ambiante, puis de calculer la dégradation correspondante.

5.4.1 Estimation des énergies d'activation des réactions chimiques

Les constantes cinétiques sont évaluées à d'autres températures via la relation d'Arrhenius :

$$k(T) = A_i e^{\frac{-E_{a,i}}{RT}} \quad (5.6)$$

avec k_i , A_i et $E_{a,i}$ respectivement la constante cinétique, le pré-facteur et l'énergie d'activation de la réaction i , R la constante des gaz parfaits et T la température.

Pour ce faire, on utilise les énergies d'activation proposées dans la littérature, et le pré-facteur A_i est évalué à partir des constantes cinétiques k_i déterminées ci-dessus à 90 °C (**Tableau 5.4**).

Dans le cas du papier alcalin, et donc dans le cas du papier permanent Canson C, l'énergie d'activation de la dégradation est généralement déterminée autour de 130 kJ·mol⁻¹ [132], [145]. Toutefois, cette valeur est déterminée à partir des vitesses de dégradation apparentes k_{app} , sans distinction entre les réactions d'oxydation et d'hydrolyse. Or nous avons pu montrer que l'oxydation joue un rôle déterminant dans la dégradation du papier permanent. Pour estimer l'énergie d'activation de l'hydrolyse, un papier acide équivalent au papier W sera donc considéré. L'énergie d'activation apparente d'un papier acide est généralement évaluée autour de 100 kJ·mol⁻¹ [121], [130]. C'est notamment le cas pour le papier Whatman n°40 (soit la même gamme que le papier W présenté dans ce travail) [145]. Ces études considèrent une réaction d'hydrolyse autocatalysée, à savoir l'hydrolyse et l'acidification. Comme la constante apparente est considérée Arrhenienne, on attribue la même énergie d'activation à la réaction d'hydrolyse qu'à celle d'acidification. On a donc : $E_{a,hy} = E_{a,ac} = 100$ kJ·mol⁻¹.

Dans le cas de l'oxydation, la littérature propose des énergies d'activation entre 110 et 130 kJ·mol⁻¹ [32], [141]. De même, les études ne découpent pas oxydation et élimination. Toutefois, si nous les avons découplées dans le but de prendre en compte l'impact de la pré-oxydation, ces deux réactions sont généralement considérées dans la même équation bilan. Nous considérerons donc une unique énergie d'activation pour les deux, à savoir $E_{a,ox} = E_{a,el} = 120$ kJ·mol⁻¹.

Enfin, au vu des estimations réalisées ci-dessus, la neutralisation serait essentiellement pilotée par la diffusion de la réserve alcaline solubilisée. On considèrera donc une énergie d'activation

correspondant à la diffusion de l'eau dans les polysaccharides, à savoir autour de 20 à 30 kJ·mol⁻¹ [268]. L'énergie d'activation de la neutralisation sera donc fixée à 25 kJ·mol⁻¹.

On remarque que l'énergie d'activation des réactions d'oxydation est bien supérieure à celle de l'hydrolyse, en accord avec la littérature [144]. Les incertitudes sur la détermination de ces énergies d'activation seront évaluées par la suite.

Tableau 5.4. Paramètres de la relation d'Arrhenius $k_i(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ pour chaque réaction i et vitesse de réaction à l'état initial dans le cas du papier Canson C en conditions d'archivage (Air, 50 % RH, 20 °C).

Réaction	Constante cinétique k_i à 90 °C	Energie d'activation (kJ·mol ⁻¹)	Pré-facteur d'Arrhenius A	Constante cinétique k_i à 20 °C	Vitesse initiale à 20 °C
Hydrolyse ($i=hy$) en mol ⁻² ·jour ⁻¹	$9,4 \times 10^7$	100	$2,35 \times 10^{22}$	$3,4 \times 10^4$	$4,6 \times 10^{-11}$
Oxydation ($i=hy$) en bar ⁻¹ ·jour ⁻¹	$3,7 \times 10^{-4}$	120	$6,99 \times 10^{13}$	$2,8 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-11}$
Elimination ($i=hy$) en jour ⁻¹	0,2	120	$3,78 \times 10^{16}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-9}$
Acidification ($i=hy$) en jour ⁻¹	8×10^{-6}	100	$2,00 \times 10^9$	$2,9 \times 10^{-9}$	0
Neutralisation ($i=hy$) en mol ⁻² ·jour ⁻¹	$3,7 \times 10^5$	25	$1,47 \times 10^9$	$5,1 \times 10^4$	$1,4 \times 10^{-11}$

On remarque, à l'instar des vitesses initiales des réactions à 90 °C (**Tableau 5.3**), que l'élimination reste la réaction la plus rapide à 20 °C. La différence d'énergies d'activation entre hydrolyse et oxydation se traduit néanmoins par une inversion de l'ordre entre les vitesses d'hydrolyse et d'oxydation, qui deviennent alors similaires. Le découplage entre les réactions est donc bien nécessaire, car le comportement à 20 °C est alors différent de celui à 90 °C. Toutefois, aux états de dégradation plus avancés, il reste probable que l'oxydation redeviendrait prépondérante en raison du ralentissement de l'hydrolyse par la neutralisation.

5.4.2 Estimation de la durée de vie du papier en conditions d'archivage

La dégradation du papier permanent C en conditions d'archivage (Air, 50 % HR, 20 °C) peut être calculée par le modèle numérique à partir des valeurs de constantes cinétiques déterminées à 20 °C, de la même manière que pour les expositions à 90 °C. Pour ce faire, l'état initial des variables du papier C est recalculé à 20 °C. Outre son effet sur les constantes cinétiques, la

température influence également la teneur en eau dans le papier, qui est plus importante à 20 °C qu'à 90 °C (voir *Annexe C*). Le calcul numérique de la concentration en scissions peut alors est convertie en DP_n :

$$DP_n = \frac{DP_0}{1 + S * DP_0 * M_{glu}/LODP} \quad (5.7)$$

La modélisation de l'évolution du DP_n en conditions d'archivage présente la succession de deux phénomènes d'accélération de la dégradation (**Figure 5.39**). Au vu des vitesses à l'état initial, la première partie de la courbe correspond à l'élimination des sites pré-oxydés, qui est ralentie en raison de leur consommation totale. La deuxième partie de la courbe correspond au régime stationnaire d'oxydation. Enfin, la deuxième accélération suivie de la chute brutale du DP est due à l'hydrolyse acido-catalysée. Cela signifie que l'accumulation d'acides devient possible, la neutralisation n'étant plus assez efficace en raison de la consommation de réserve alcaline.

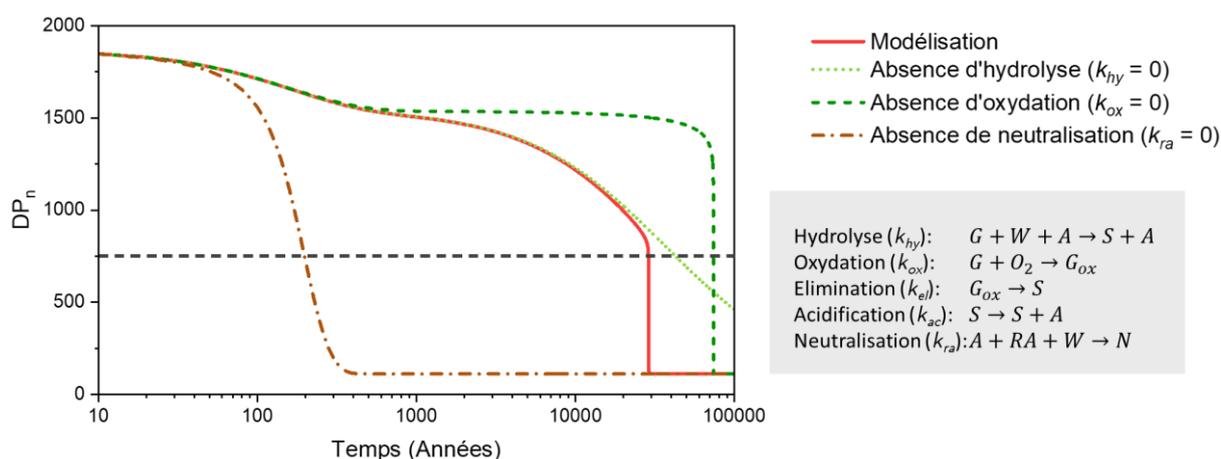


Figure 5.39. Evolution du DP_n du papier Canson C exposé à 20 °C, 50 % HR dans l'air calculé par le modèle (en rouge), et en fixant les constantes d'hydrolyse, d'oxydation ou de neutralisation à zéro (en orange).

La durée de vie du papier est alors estimée comme l'atteinte du degré de polymérisation critique identifié par l'étude de la fragilisation du papier $DP_c = 750$ (voir 4.3.5). Dans le cas du papier permanent Canson C exposé à 20 °C et 50 % HR, la durée de vie est calculée à 28 780 ans, soit environ 30 000 ans. On remarque que la réserve alcaline joue bien un rôle essentiel, car sans neutralisation, la durée de vie est mesurée à 190 ans. L'incertitude sur la valeur de la durée de vie sera précisée par la suite.

On peut également calculer l'évolution de l'acidité et de la consommation de réserve alcaline au cours du temps. A l'état initial, le pH est fixé à 9,1 et la réserve alcaline à 3 %. Après 1000 ans, on calcule un pH de 10,9 et une réserve alcaline proche de 3 %. Ainsi, les acides de l'état initial ont été consommés, mais la réserve alcaline est suffisamment en excès pour que sa diminution ne soit pas détectée dans le réacteur. Après 10 000 ans d'exposition, on mesure

pH = 10,5 et RA = 2,5 %, et à DP_c , on obtient pH = 7,5 et RA = 0,006 %. La fin de vie est bien due à la consommation totale de réserve alcaline dans ces conditions.

A titre de comparaison, le modèle proposé ici est évalué dans les mêmes conditions que dans l'étude de Parsa Sadr *et al.* [150], à savoir dans le cas d'un papier de pH 8, de $DP_{n,0} = 2000$ et *a priori* sans réserve alcaline, et avec $DP_c = 300$ et exposé à 20 °C et 50 % HR. Les autres variables (telles que la concentration en sites pré-oxydés), non précisées dans l'étude sont considérées égales à celles du papier C. On obtient alors une durée de vie de 230 ans en conditions d'archivage (Air, 50 % HR, 20 °C), contre 2000 à 5000 ans dans l'article (modèle Arrhénien et modèle empirique polynomial de degré 3 sur les vitesses apparentes). Ainsi, le modèle défini ici sous-estimerait la durée de vie du papier basique. On peut considérer que la durée de vie du papier permanent serait donc d'au moins 28 780 ans.

Le modèle réactionnel déterminé à 90 °C est évalué à 20 °C grâce aux énergies d'activation proposées dans la littérature. La durée de vie du papier permanent en conditions d'archivage serait alors d'environ 30 000 ans.

5.4.3 Incertitudes sur la durée de vie

Des échantillons de papier permanent Canson C ont été exposés à d'autres températures (80 et 70 °C) à 50 % HR et 90 % HR dans l'air. Ces échantillons permettent d'estimer la pertinence des énergies d'activations proposées, en comparant la dégradation mesurée à la dégradation calculée par le modèle dans ces conditions (**Tableau 5.5**). A l'exception de l'échantillon exposé 40 semaines à 80 °C, 50 % HR, pour lequel la mesure de DP_n semble erronée (un DP_n autour de 1300 se situe dans la zone de dégradation la moins bien prédite par le modèle), les échantillons présentent une bonne corrélation avec le modèle, avec un écart de moins de 10 %.

Tableau 5.5. Estimation de l'incertitude du modèle à partir de données expérimentales de papier Canson C exposé à 80 et 70 °C en conditions OH (Air, 50 % HR) et OM (Air, 90 % HR), de DP_n initial de 1870. Incertitude sur la mesure de DP_n : ± 50 .

Echantillon	DP_n mesuré	DP_n calculé	Ecart
Air, 50 %, 80 °C, 280 jours	682	1301	+ 91 %
Air, 50 %, 70 °C, 280 jours	1547	1487	- 4 %
Air, 90 %, 80 °C, 28 jours	1694	1568	- 7 %
Air, 90 %, 70 °C, 70 jours	1706	1601	- 6 %

L'incertitude sur la durée de vie est également estimée à partir de l'incertitude sur les constantes cinétiques optimisées à 90 °C (**Figure 5.40**). Les constantes à 20 °C sont réévaluées dans l'intervalle de des incertitudes déterminées sur les constantes cinétiques à 90 °C de manière à minimiser ou maximiser la dégradation²³. Les durées de vie maximales et minimales résultantes sont égales à 31 830 ans et 25 380 ans respectivement. L'incertitude issue de la détermination des constantes cinétiques est donc de 22 %.

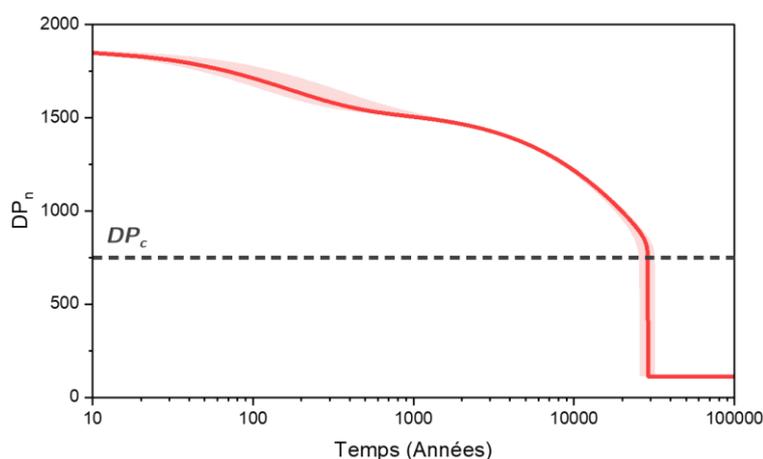


Figure 5.40. Variabilité de l'évolution du DP_n du papier Canson C en conditions d'archivage (Air, 50 % HR, 20 °C) dans l'incertitude des constantes cinétiques déterminées.

L'incertitude provient également de l'estimation des énergies d'activation associées aux réactions chimiques du modèle. En faisant varier les énergies d'activation $E_{a,hy}$, $E_{a,ox}$, $E_{a,el}$ et $E_{a,ac}$ entre 100 et 140 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, la durée de vie calculée varie au centuple (**Tableau 5.6**). Elle reste néanmoins de 8500 ans minimum, ce qui semble largement acceptable au vu de l'utilisation du papier permanent pour l'archivage. Au contraire, l'énergie d'activation de la réaction de neutralisation n'a que peu d'impact sur la durée de vie, une incertitude de $\pm 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entraînant seulement un écart de 15 % sur la durée de vie (**Tableau 5.7**).

Tableau 5.6. Evolution de la durée de vie du papier Canson C en conditions d'archivage (Air, 50 % HR, 20 °C) en fonction de l'énergie d'activation fixée pour les constantes k_{hy} , k_{ox} , k_{el} et k_{ac} (modèle : $E_{a,ox} = E_{a,el} = 120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $E_{a,hy} = E_{a,ac} = 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{a,ra} = 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Energie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	100	110	120	130	140	Modèle
Durée de vie (années)	8520	19060	42330	93710	207160	28780
Durée de vie (rapport au modèle)	0,3	0,7	1,5	3,2	7,2	/

²³ Respectivement, à partir $k_{hy} = 9,3 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{ox} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{el} = 0,10 \text{ jour}^{-1}$, $k_{ac} = 7 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$ et $k_{ra} = 4 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et à partir de $k_{hy} = 9,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{ox} = 3,8 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$, $k_{el} = 0,30 \text{ jour}^{-1}$, $k_{ac} = 9 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$ et $k_{ra} = 2 \times 10^5 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$.

Tableau 5.7. Evolution de la durée de vie du papier Canson C en conditions d'archivage (Air, 50 % HR, 20 °C) en fonction de l'énergie d'activation fixée pour la constante de neutralisation k_{ra} (modèle : $E_{a,ox} = E_{a,el} = 120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $E_{a,hy} = E_{a,ac} = 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{a,ra} = 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Energie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	10	20	40	55	70	Modèle
Durée de vie (années)	29620	29170	25520	18370	10140	28780
Durée de vie (rapport au modèle)	1,03	1,01	0,89	0,64	0,35	/

Enfin, une erreur sur le degré de polymérisation critique DP_c déterminé au *Chapitre 4* n'aurait que peu d'impact sur l'estimation de la durée de vie. En effet, le DP semble chuter brutalement à partir d'un DP autour de 800 (**Figure 5.40**). La durée de vie à $DP = 1000$ est proche de celle à $DP = 500$, égales à 19 770 et 28 860 ans respectivement. Une incertitude de 100 % sur le DP_c équivaut donc à 30 % sur la durée de vie.

L'incertitude sur la durée de vie est essentiellement due à la détermination des énergies d'activation des réactions. Celle-ci est toutefois vérifiée par des données expérimentales à 80 et 70 °C. La détermination des constantes cinétiques à 90 °C contribue à 30 % d'incertitude. Dans le pire des cas, la durée de vie du papier C reste supérieure à 8500 ans.

5.4.4 Comportement Arrhénien du modèle

Bien que les énergies d'activation associées aux réactions chimiques soient différentes, le modèle global pourrait s'avérer Arrhénien en première approximation. En effet, les constantes apparentes mesurées dans la littérature suivent généralement une loi d'Arrhenius [145]. On mesure donc la vitesse apparente comme l'atteinte du DP_c (**Figure 5.41**). En première approximation, le modèle semble effectivement Arrhénien, avec une énergie d'activation apparente de $136 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette donnée est cohérente avec les énergies d'activation apparentes obtenues dans la littérature dans le cas de papiers alcalins, soit autour de $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [145]. En utilisant cette approximation linéaire pour le calcul de la durée de vie à 20 °C, on obtient néanmoins 37 310 ans au lieu des 28 780 ans évalués avec le modèle, soit une erreur de 30 %.

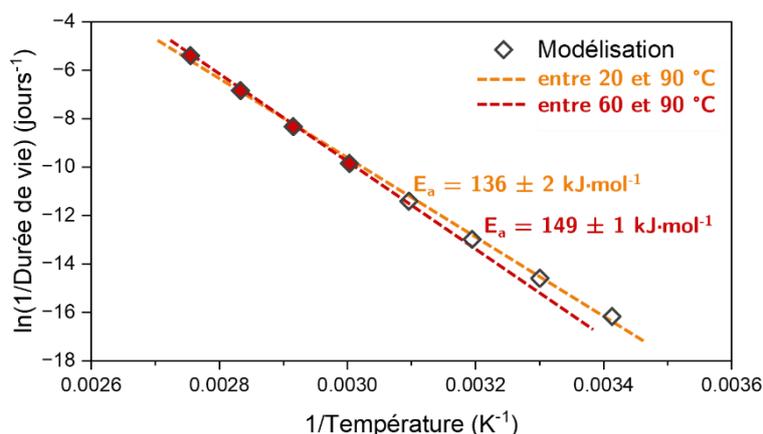


Figure 5.41. Graphe d'Arrhenius de la vitesse d'atteinte du critère de fin de vie pour le papier Canson C en conditions d'archivage (Air, 50 % HR) à différentes températures, calculée par le modèle ; régressions linéaires entre 20 et 90 °C (en orange) et entre 60 et 90 °C (en rouge).

De plus, la plupart des études mesurent la vitesse apparente sur des vieillissements accélérés entre 60 et 90 °C, voire 100 °C. En effet, des températures plus faibles ne permettraient pas d'obtenir des dégradations suffisantes pour être mesurées sur un temps raisonnable (quelques années). Ici, l'estimation linéaire entre 60 et 90 °C fournit une énergie d'activation apparente de $149 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le coefficient de régression linéaire est de $r^2 = 0,9998$, ce qui paraît extrêmement précis pour une extrapolation à température ambiante. Toutefois, avec cette approximation linéaire, on calcule la durée de vie à 20 °C à 82 050 ans, soit une erreur de 190 %.

Cette étude permet bien de montrer que l'utilisation d'une constante cinétique et d'une énergie d'activation apparente, malgré un comportement qui semble Arrhénien en première approximation, peut entraîner une erreur importante dans l'estimation de la durée de vie, qui ne peut être déterminée avec une précision supérieure à l'ordre de grandeur.

Si le modèle global suit un comportement très proche d'une loi d'Arrhenius, l'estimation de la durée de vie par extrapolation linéaire engendre néanmoins des erreurs significatives sur le calcul de la durée de vie.

5.4.5 Dépendance de la durée de vie aux conditions

La durée de vie du papier Canson C a été déterminée dans les conditions d'archivage, à savoir 20 °C et 50 % HR. Il est toutefois probable que ces conditions exactes ne puissent pas être garanties sur toute la durée de vie du papier. Ainsi, il est utile de s'intéresser à l'évolution de la durée de vie avec les conditions d'exposition, à savoir la température et l'humidité relative

(Figure 5.42). On remarque que, contrairement au papier acide W, l'humidité relative a peu d'influence sur le vieillissement du papier C, notamment à basse température. Il convient de noter que ce paramètre pourrait toutefois jouer un rôle dans le comportement mécanique hygrothermique du papier. En effet, la cellulose est essentiellement soumise à l'oxydation, qui ne dépend *a priori* pas de la teneur en eau du papier. Une durée de vie de 2000 ans devrait être garantie jusqu'à une température de 35 °C.

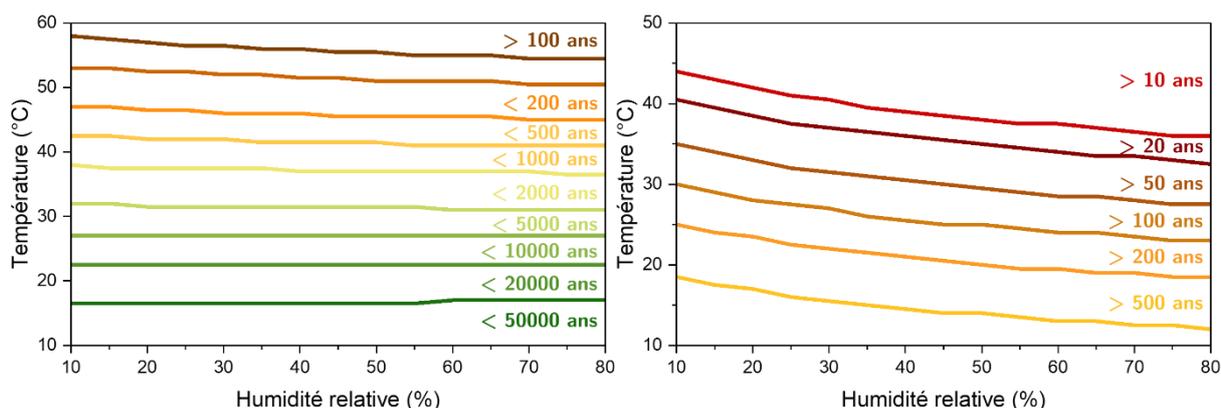


Figure 5.42. Evolution de la durée de vie du papier permanent Canson C (à gauche) et du papier acide Whatman W (à droite) avec la température et l'humidité d'archivage (*isopermes*).

D'autre part, si ce travail porte essentiellement sur l'étude du papier permanent Canson C actuellement utilisé à l'Andra, il est intéressant de se pencher sur les paramètres utiles à la sélection d'un papier permanent. Parmi les critères de permanence, la norme ISO 9706 définit l'acidité ($7,5 < \text{pH} < 10$), la réserve alcaline ($> 2\%$), la quantité en matière oxydables ($\text{Kappa} < 5$) et la résistance initiale du papier à la déchirure ($> 350 \text{ mN}$)(voir 1.6.3.1) [223]. Néanmoins, seules les données concernant la teneur en réserve alcaline et le pH d'un papier sont généralement disponibles commercialement. De plus, ces deux paramètres ne sont pas indépendants, une réserve alcaline importante impliquant un pH élevé. L'étude de l'influence de la réserve alcaline est alors privilégiée.

La durée de vie est évaluée en fonction de quantité de la réserve alcaline du papier (Figure 5.43). On montre également la dépendance au degré de polymérisation initiale de la cellulose, qui est un paramètre étroitement lié aux procédés de fabrication (des traitements chimiques importants ont pour conséquence une diminution de ce DP_0) ainsi qu'à la résistance du papier, l'un des critères de permanence.

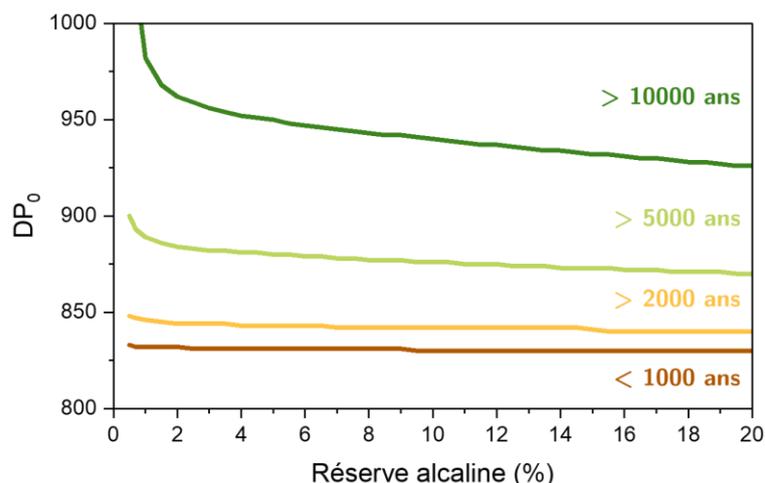


Figure 5.43. Evolution de la durée de vie d'un papier permanent exposé à 20 °C, 50 % HR en air en fonction de sa teneur en réserve alcaline (% équivalent CaCO₃) et du degré de polymérisation initial de la cellulose. A l'exception de RA₀ et DP₀, les variables utilisées pour le calcul sont celle du papier Canson C.

Au-delà de quelques pourcents, la teneur en réserve alcaline semble avoir peu d'influence sur la durée de vie. Plus précisément, la valeur de 2 % proposée dans la norme de permanence ISO 9706 devrait garantir une durée de vie supérieure à 10000 ans dès lors que le degré de polymérisation de la cellulose à l'état initial est supérieur à 1000. En comparaison avec le degré de polymérisation initial du papier Canson C, de 1870, ce critère devrait être validé pour la plupart des papiers commerciaux.

Pour aller plus loin, on peut également estimer la durée de vie d'un papier qui présenterait les critères minimaux de la norme de permanence ISO 9706. On considère ainsi son pH à 7,5 et sa réserve alcaline de 2 %. Par défaut, les autres paramètres sont pris égaux à ceux du papier C. On obtient alors une durée de vie de 4000 ans, ce qui semble acceptable vis-à-vis de la définition de la permanence proposée dans la norme, à savoir « *Capacité de rester [...] stable durant de longues périodes* » [223]. En ce qui concerne les deux autres critères, il conviendrait de traduire la résistance mécanique à la déchirure en termes de degré de polymérisation de la cellulose, à l'instar de l'étude présentée au *Chapitre 4*, ainsi qu'à préciser la nature des matières oxydables. En effet, elle n'est pas précisée dans la norme, mais fait référence à la fois à la quantité de lignine et de sites pré-oxydables. Il semblerait pourtant que ces deux composantes aient des effets antagonistes, la première antioxydant, et la seconde favorisant la dégradation de la cellulose. Une précision sur la teneur en carbonyles, par exemple, semble plus adaptée au critère de permanence.

5.5 Conclusions

Le modèle cinétique présenté dans ce chapitre permet de rendre compte de la dégradation observée pour deux types de papiers, l'un acide et l'autre permanent (basique et comprenant une réserve alcaline), et pour des conditions d'exposition en vieillissement accéléré favorisant l'hydrolyse, l'oxydation, ou un couplage de ces deux mécanismes. En raison de la complexité du système *papier*, il n'existait à notre connaissance pas d'étude cinétique prenant en compte l'ensemble de ces paramètres. En particulier, le schéma mécanistique à cinq réactions proposé ici permet de modéliser la réaction de neutralisation consécutive à la réserve alcaline du papier permanent.

Les constantes cinétiques associées à chacune de ces réactions ont été identifiées à partir des données expérimentales, l'unicité de la solution étant garantie par le nombre suffisant de jeux de données indépendants. La résolution du modèle a ainsi permis de proposer une estimation de la durée de vie du papier permanent Canson C en conditions d'archivage, c'est-à-dire soumis uniquement à une dégradation chimique, à 20 °C et 50 % d'humidité relative. Cette extrapolation à température ambiante, basée sur une évaluation des énergies d'activation des réactions à partir de la littérature, promet une durabilité de l'ordre de 10 000 ans. En prenant en compte les incertitudes liées au modèle, l'estimation la plus pessimiste reste de quelques milliers d'années.

Enfin, cette étude cinétique permet de préciser les réactions qui régissent la dégradation du papier. Contrairement aux idées couramment admises, le modèle montre que le rôle de l'oxydation prédomine celui de l'hydrolyse dans la dégradation du papier permanent. Ce phénomène s'explique par l'importance de la neutralisation, qui limite grandement la catalyse acide de l'hydrolyse. Il convient toutefois de mitiger cette conclusion au regard des incertitudes sur les constantes cinétiques et du caractère hétérogène de la réaction de neutralisation. En effet, la distribution de concentration en réserve alcaline inhérente à la répartition des particules alcalines dans le papier implique des zones dans lesquelles l'hydrolyse est fortement ralentie, et d'autres moins. La prise en compte de cette fonction de distribution dans le modèle pourra permettre d'affiner l'identification des constantes cinétiques, et donc la précision sur la durée de vie.

6 Vieillessement en présence d'encre

6.1 Introduction

La question de la conservation des documents ne peut se concevoir sans prendre en compte la durabilité des écrits, et donc de l'encre. L'état de l'art des connaissances sur les encres, les techniques d'impression, et leur influence sur le vieillissement du papier permet d'en faire ressortir les principales problématiques.

Si, dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons principalement aux encres modernes, nous décrirons rapidement l'historique de l'usage des encres, qui mettra en lumière les raisons de l'utilisation des encres actuelles.

6.1.1 Encres

La composition des encres a largement évolué dans le temps, en fonction des besoins et des usages. Toutefois, elle est composée très généralement d'une substance colorante, colorants solubles ou pigments non-solubles, respectivement dissous ou dispersés dans un milieu liquide pour en faciliter le dépôt.



Figure 6.1. Exemple de papier manuscrit abîmé par l'encre ferro-gallique [269]

Les sources historiques sur la composition des encres sont assez rares [270]. A partir du Moyen Age en occident, cependant, on peut proposer une formulation générale des encres à partir d'oxydes de fer, solubilisés dans un mélange de tannins issus de plantes (majoritairement les noix de galle), et un liant comme la gomme arabique [271]. Ces encres, nommées ferro-galliques en raison de leur composition, se sont avérées particulièrement nocives pour le papier. En effet, outre leur acidité importante qui a pour effet de catalyser l'hydrolyse du papier, la présence de cations métalliques tels que des ions ferriques ou cuivriques favorise la corrosion du papier

(réactions de Fenton qui promeuvent l'oxydation de la cellulose et sa dépolymérisation) [27]. Cela a pour conséquence une dégradation du papier localisée au voisinage de l'encre, qui peut aller dans les pires situations jusqu'à la destruction du support cellulosique (**Figure 6.1**).

La composition des encres utilisées aujourd'hui prévient la dégradation précoce du papier. Ainsi le noir de carbone, utilisé dès l'Antiquité, a remplacé les pigments à base de fer dans la plupart des cas. Ils sont dispersés dans un mélange de résines et de solvants dans le cas des encres d'imprimantes offset, jet d'encre, ou laser [272], [273]. Cela évite l'acidité des encres, tout en conservant une facilité de dépôt et de séchage via des solvants hydrophobes et volatils.

Enfin, nous nous attarderons sur les encres toner. Contrairement aux autres types d'encre, il s'agit généralement de grains de résine dans laquelle sont dispersés les pigments. Les résines peuvent être composées de différents polymères et cires : polystyrènes, polyamides, polyesters, copolymère styrène-butadiène ou styrène-acrylate pour la plupart [273]–[275]. On retrouve également des additifs modifiant la charge électrostatique en surface des grains, qui favorisent leur mise en œuvre, comme nous allons le voir ci-dessous.

Le toner étant une encre relativement récente, il existe peu d'études à ce sujet. Les principales recherches concernant cette encre portent sur la capacité de recyclage du papier imprimé [276], [277], ou sur l'identification des documents dans un cadre médico-légal [274], [278], [279].

6.1.2 Procédés d'impression

Si les procédés d'impression classiques automatisés, de type offset ou jet d'encre, consistent à déposer de l'encre liquide sur un support et à la faire sécher, les procédés d'impression de l'encre toner nécessitent de faire adhérer les grains au support. Nous présenterons uniquement ce dernier type d'impression.

L'impression toner, nommée électrophotographie, fonctionne en deux étapes [280]. Dans un premier temps, un tambour semi-conducteur est chargé (positivement ou négativement selon le procédé), puis déchargé selon la forme à imprimée. Les particules d'encre toner sont déposées en une monocouche sur les zones neutres grâce à la présence de charges électrostatiques en surface des grains. Dans un second temps, les grains sont transférés sur le papier par une décharge du tambour, puis ils sont pressés et fondus au contact d'un cylindre chauffant, à une température comprise entre 110 et 180 °C pendant quelques microsecondes [281]–[283]. Cela permet au toner de fondre partiellement, et d'adhérer au papier.

Si ce procédé d'impression à sec permet d'éviter une interaction entre des composés hydrophiles de l'encre et les fibres de cellulose, il induit toutefois des risques d'endommagement du papier. En effet, la montée en température dans l'unité de fusion entraîne une désorption de l'eau du papier, puis une adsorption à la sortie de l'imprimante. Ces modifications de la teneur en eau peuvent provoquer une modification des contraintes internes, et des déformations hors-plan de la feuille [284], [285]. Enfin, cette montée en température dans l'imprimante pourrait pré-dégrader l'encre et/ou le papier [286], [287].

6.1.3 Problématiques de vieillissement

La dégradation de la couleur des encres est une cause de détérioration de la lisibilité des documents largement étudiée. Les chromophores de l'encre sont généralement composés de groupements aromatiques, qui sont particulièrement sensibles à l'oxydation [208], [283], [288]. Cela dépend fortement du type de couleur et de colorant utilisé. Cette dégradation des colorants risque d'induire une oxydation en chaîne de la cellulose, comme dans le cas du caractère oxydable de la lignine. De même, certains pigments sont des complexes métalliques [211], [280], et les ions métalliques peuvent favoriser la dépolymérisation de la cellulose comme dans le cas des encres ferro-galliques.

Si les encres noires sont plus stables que les encres colorées [289], la stabilité de la résine polymère de ces encres doit toutefois être questionnée. La connaissance des mécanismes de vieillissement des polystyrènes, polyamides, ou polyesters peut être appliquée au cas des encres toner. En conditions d'archivage, ces polymères peuvent être sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse, à l'instar de la cellulose [290]. Toutefois, la formulation exacte de la résine et sa distribution en masses molaires peut influencer sa cinétique de dégradation. Il est donc complexe de prévoir le vieillissement des encres toner.

Les problématiques d'adhésion de l'encre à long terme n'ont été que peu étudiées. On peut toutefois citer les recherches concernant le recyclage du papier imprimé, qui semblent montrer qu'en présence d'eau, l'adhésion entre l'encre et le papier prédomine par rapport à la cohésion interne aux fibres (**Figure 6.2**). Dans des conditions normales d'utilisation, l'encre toner étant déposée en surface du papier et non adsorbée entre les fibres. Elle pourrait être soumise à des frottements lors de la manipulation des documents, entraînant l'arrachage des caractères adhérents à des fibres fragilisées au cours de leur vieillissement [291]. La migration des grains ou de certaines molécules des encres peut aussi être envisagée [276], [288].

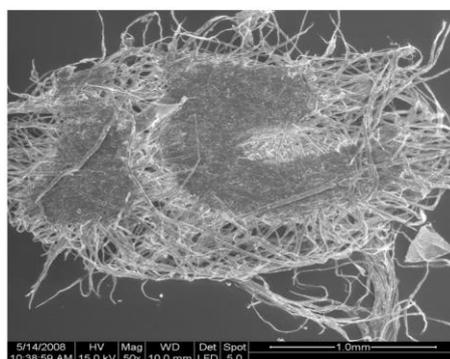


Figure 6.2. Exemple de caractère (« c ») imprimé à l'encre toner, qui reste adhérent aux fibres de surface de la feuille de papier lors du recyclage [276]

Ce bref état de l'art a permis de mettre en lumière la rareté des études concernant le vieillissement de l'encre toner. Toutefois, les connaissances sur le vieillissement des encres et des polymères employés dans les résines toner indiquent des problématiques de modification de la couleur, de dégradation par oxydation, de migration ou de désadhésion.

6.1.4 Stratégie

Dans le cas de la durabilité du papier à des fins d'archivage, nous nous placerons dans le cadre d'une encre toner imprimée sur du papier permanent par procédé électrophotographique. Cette technique est en effet largement utilisée aujourd'hui pour les impressions privées ou à petite ou moyenne échelle [292], comme ça peut être le cas à l'Andra. Au vu de l'état de l'art présenté ci-dessus, nous tacherons de déterminer l'existence d'une dégradation couplée entre encre et papier, de caractériser les types de mécanismes de dégradation de l'encre (oxydation ou hydrolyse), et d'identifier les processus de vieillissement limitants parmi la dégradation chimique du papier, de l'encre, ou la perte de lisibilité par migration ou décohésion de l'encre.

Pour ce faire, nous proposons des modèles de vieillissement accéléré d'encre seule et d'encre en présence de papier qui, comparés à la dégradation du papier seul présenté au *Chapitre 3*, permettront de mettre en lumière le vieillissement couplé de l'encre et du papier.

6.2 Méthodologie

6.2.1 Encre toner de l'étude

6.2.1.1 *Choix de l'encre*

Au vu de la diversité des encres commerciales existantes, et des potentielles évolutions de formulation des encres dans les prochaines années, une étude exhaustive serait complexe et chronophage. Dans le cadre de ce projet, l'étude de la durabilité du papier a été priorisée. Pour cette raison, une seule encre est sélectionnée : l'encre Xerox® Versant™ 180 Toner Cartridge. Il s'agit d'une encre actuellement utilisée au siège social de l'Andra (Châtenay-Malabry, France). Cette encre est commerciale, sa formulation exacte n'est donc pas connue. De plus, il s'agit d'une encre toner sèche, lesquelles sont encore peu étudiées dans la littérature.

Dans un souci de simplification, seule l'encre noire est étudiée. D'une part, les premières archives de l'Andra sur papier permanent ont été imprimées en noir et blanc. D'autre part, comme expliqué ci-dessus, si la dégradation des encres couleur a déjà pu être étudiée [208], [288], [289], [293], elle est principalement liée à de l'oxydation, notamment amorcée par la lumière (photo-oxydation), ce qui ne sera pas le cas en conditions d'archivage dans l'obscurité.

6.2.1.2 Caractérisation préliminaire de l'encre

Le toner sélectionné est sous forme de poudre, la taille des grains se situe autour de 5 μm . Ces grains ne sont pas parfaitement sphériques, et on peut observer une rugosité de surface (**Figure 6.3**). Ces grains et les rugosités associées sont plus petits que ceux généralement trouvés dans la littérature, autour de 10 μm [210], [294].

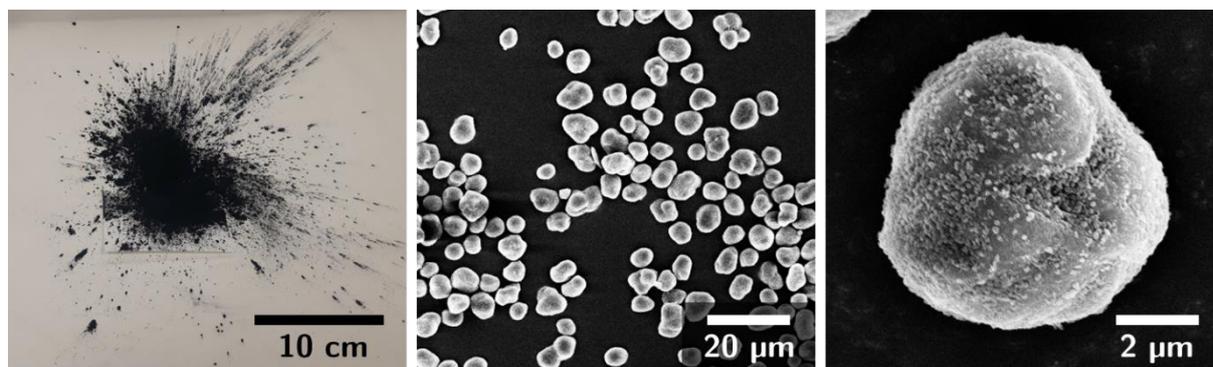


Figure 6.3. De gauche à droite, encre toner Xerox® Versant™ noire (photographie), deux images de grains du toner au microscope électronique à balayage.

La composition des encres commerciales est difficile à obtenir. La fiche de données de sécurité du constructeur, qui compile les encres des 4 couleurs principales de ce modèle de toner, fait état de la présence d'une résine non identifiée à raison de 50 à 75 % en masse. La coloration noire correspondrait à l'ajout de noir de carbone. La présence de ferrite, silice, et dioxyde de titane est également probable dans l'encre de couleur noire (**Tableau 6.1**).

Tableau 6.1. Composition des encres toner Xerox® Versant™ noire, cyan, magenta et jaune selon la fiche de données de sécurité du constructeur (date de révision : 2017-11-21).

Nom chimique	% en masse	Numéro CAS
Résine	50 – 75	Propriétaire
Ferrite	< 10	66402-68-4
Noir de carbone	0 – 10	1333-86-4
Pigment Magenta	0 – 10	Propriétaire
Pigment Cyan	0 – 10	147-14-8
Pigment Jaune	0 – 10	6358-31-2
Silice amorphe	< 10	7631-86-9
Dioxyde de titane	< 1	13463-67-7

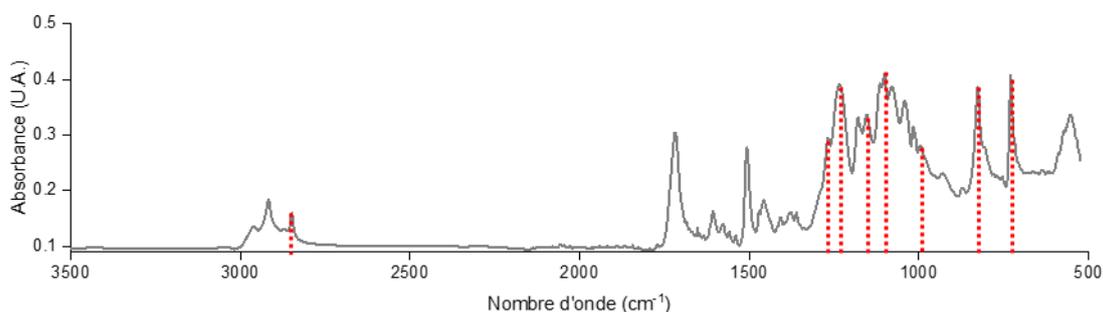


Figure 6.4. Spectre IRTF de l'encre toner Xerox® Versant™ noire.

Une caractérisation de l'encre par spectrométrie infra-rouge est réalisée pour identifier les groupements principaux de la résine de l'encre (Figure 6.4). Si le spectre est complexe à interpréter, une base de données de spectres d'encre toner issue de la littérature permet de proposer une formulation [274]. La présence de pics d'absorbance à 2850, 1270, 1236, 1154, 1101, 995, 827 et 730 cm^{-1} indique la possibilité d'une résine toner à base de polyester de bisphénol et de fumarate. Moins probablement, il pourrait s'agir de polytéréphtalate, ou encre de polydiallylisophtalate (Figure 6.5). On n'exclut pas la présence de copolymères. De plus, il est possible que la composition soit un mélange de deux résines ou plus.

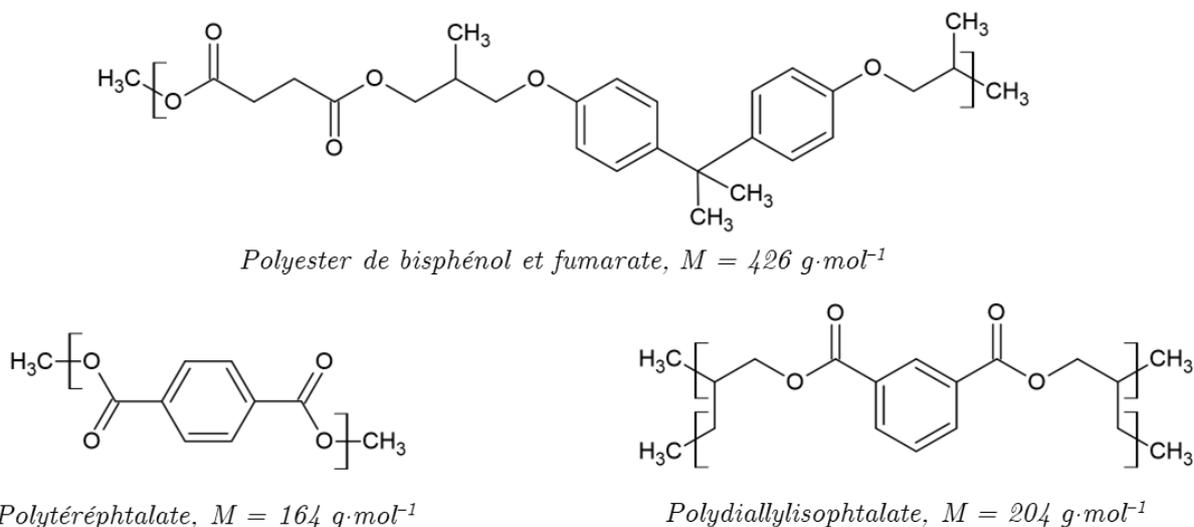


Figure 6.5. Formulations possibles pour la composition de la résine de l'encre toner Xerox® Versant™.

Pour corroborer l'hypothèse d'une résine à base d'un mélange de polymères, une analyse en chromatographie d'exclusion stérique de l'encre a été réalisée (voir 6.2.3.1) et montre effectivement une distribution multimodale des masses molaires (Figure 6.6). Trois composés différents peuvent potentiellement être présents dans la résine. Les masses molaires moyennes en nombre correspondantes sont respectivement de 75, 800 et 6900 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le pic de plus faible masse molaire ne peut donc pas correspondre aux résines proposées ci-dessus, au vu de la masse

des monomères. Il pourrait s'agir d'un additif de type stabilisant. Le pic central correspondrait à un oligomère de quelques unités de répétition, et le pic de plus fortes masses molaires donnerait un DP_n compris entre 20 et 40 suivant les espèces considérées. Ces masses molaires semblent relativement faibles pour des résines classiques. Ainsi, on n'exclut pas l'hypothèse d'un biais de mesure, la solvataion de la résine par le THF utilisé lors de l'analyse SEC pouvant être incomplète, ce qui conduirait à une détection partielle des polymères.

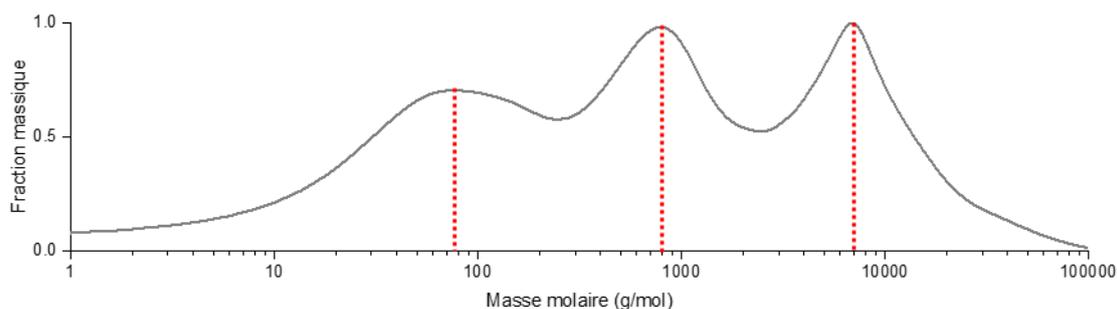


Figure 6.6. Distribution de masse molaire de l'encre toner Xerox® Versant™ noire.

Le thermogramme DSC de l'encre présente une température de fusion autour de 90 °C, ainsi que des phénomènes plus difficilement identifiables autour de 50 – 70 °C (Figure 6.7). Toutefois, après refroidissement jusqu'à 30 °C et un deuxième cycle de chauffe, les deux pics dans la zone 50-70 °C disparaissent. On identifie alors ces deux pics à des phénomènes de fusion de composés qui n'ont pas recristallisé entre le premier et le deuxième cycle de chauffe : le refroidissement à 30 °C permettrait de cristalliser le composé fondant à 90 °C, et pas ceux fondant à 60 et 70 °C. Ces deux pics étant plus petits que le pic à 90 °C, il pourrait s'agir de composés minoritaires. Cela corrobore l'hypothèse d'un mélange de trois composés, présentant trois températures de fusion différentes.

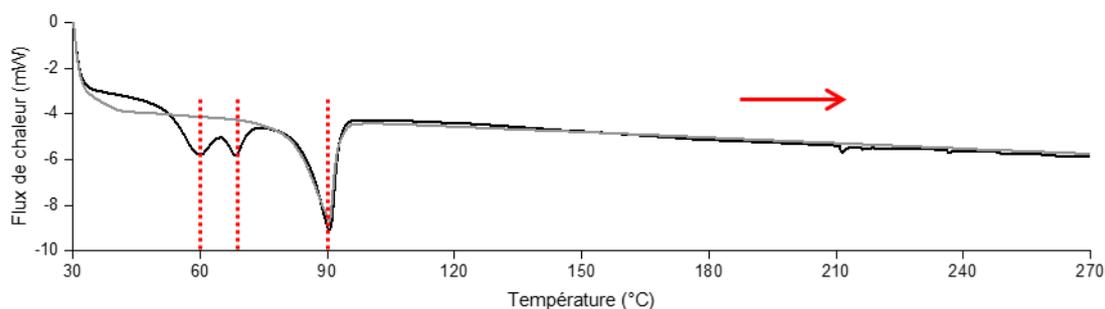


Figure 6.7. Thermogramme de l'encre toner Xerox® Versant™ noire (calorimétrie différentiel à balayage, DSC, 1^{er} cycle de chauffe en noir, 2^{ème} cycle en gris).

Enfin, on vérifie la température de dégradation de l'encre toner par analyse thermogravimétrique sous azote (Figure 6.8). Une dégradation principale a lieu à partir de

250 °C, avec un maximum autour de 375 °C. On voit également apparaître un phénomène de dégradation secondaire vers 425 °C. Dans l'ensemble, ces dégradations correspondent à une perte de 77 % de la masse totale de l'encre. Au vu de ces proportions, il pourrait donc s'agir de la dégradation totale de la résine, à raison de la dégradation successive d'au moins deux composants. En effet, les autres composés en présence (noir de carbone, ferrite, silice, et dioxyde de titane) ont des températures de dégradation sous azote largement supérieures [295]–[298]. Ces composés représentent donc 23 % de la masse totale du toner. On remarque toutefois qu'il n'y a pas de dégradation thermique de l'encre en-dessous de 200 °C, ce qui justifie l'utilisation de vieillissement accéléré jusqu'à ces températures pour étudier le vieillissement de l'encre.

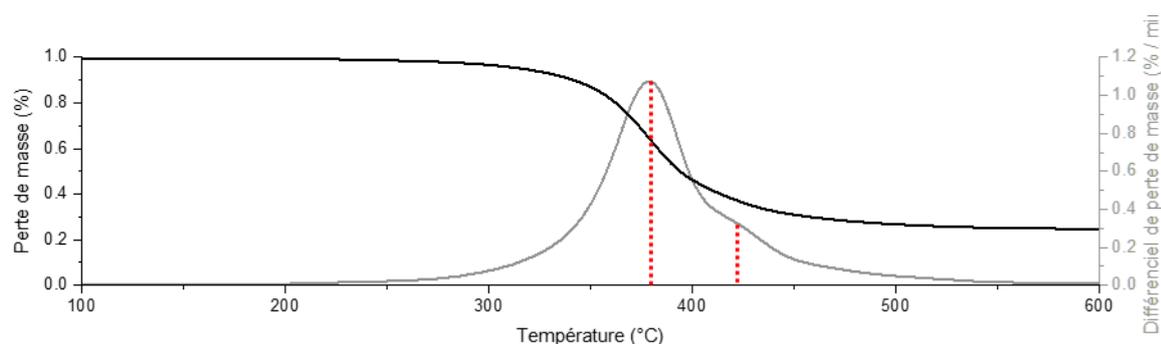


Figure 6.8. Thermogramme de l'encre toner Xerox® Versant™ noire sous azote (analyse thermogravimétrique ATG, perte de masse en noir, et dérivée de la perte de masse en gris).

L'encre toner sélectionnée est faite de grains micrométriques, composés à 80 % d'un mélange de polymères d'au moins trois natures différentes. Leur masse molaire initiale est relativement faible. La température de fusion du polymère principal est de 90 °C, celles des polymères secondaires de 60 et 70 °C. Ces informations devront être prises en compte par la suite.

6.2.2 Matériaux modèles et vieillissements

Afin de mettre en évidence un éventuel couplage entre le vieillissement de l'encre et celui du papier, on a comparé les papiers vieillis présentés au *Chapitre 3* avec des papiers vieillis en présence d'encre d'une part, et de l'encre vieillie avec et sans papier d'autres part.

6.2.2.1 *Modèle de papier encré*

Les échantillons de vieillissement combinant l'encre et le papier ont été réalisés par impression de l'encre toner noire sur du papier permanent C (Canson® Barrière). L'objectif est de déterminer l'existence d'une dégradation synergique entre l'encre et le papier, mais aussi, le cas échéant, si elle se produit par diffusion (proche de l'interface) ou via des produits volatiles (dans l'ensemble de l'échantillon).

Pour ce faire, des feuilles au format A4 ont été imprimées puis découpées en bandes ($1,5 \times 12$ cm) de manière à créer deux modèles d'impression pour les bandes : impression longitudinale de manière à maximiser l'interface entre la zone encrée et la zone non-encrée, et impression transverse pour suivre une éventuelle migration d'encre dans une zone plus longue (**Figure 6.9**). Les échantillons sont notés respectivement E_l et E_t .

Les impressions ont été réalisées au centre de reprographie du siège de l'Andra (Châtenay-Malabry, France). Les feuilles ont été imprimées uniquement sur le recto, similairement aux documents des centres d'archivage de l'Andra. Les deux modèles utilisés correspondent à une couverture de 50 % de la page, soit dix fois plus qu'un document imprimé de caractères (ISO/IEC 24711 [299]).

Les vieillissements des bandes E_l et E_t sont réalisés en tubes, à l'instar du papier non encré (voir 2.2.3.1). Dans chaque tube sont introduites des bandes issues des deux modèles d'impression, afin de garantir un conditionnement identique entre les deux modèles. Le taux de remplissage des tubes est le même que dans le cas du papier seul, à savoir 4 g de papier sec par tube de 15 cL. Par mesure gravimétrique entre du papier non encré et du papier imprimé, on peut estimer que la quantité d'encre par tube est d'environ 80 – 100 mg. La surface d'encre par tube est de 270 cm^{-2} . Ces échantillons seront notés E par la suite.

Ces deux modèles permettent de d'identifier deux zones de papier vieilli en présence d'encre : une zone de papier proche de l'encre, notée E_p , prélevée sur les échantillons E_l sur une largeur de 1 mm le long des zones encrées, et une zone de papier loin de la zone encrée, notée E_∞ et prélevée sur les échantillons E_t à 2 cm de la zone encrée (**Figure 6.9**). Ces échantillons de papiers E_p et E_∞ permettront d'identifier l'éventuelle influence de la distance à l'encre, et donc la diffusion de produits de dégradation.

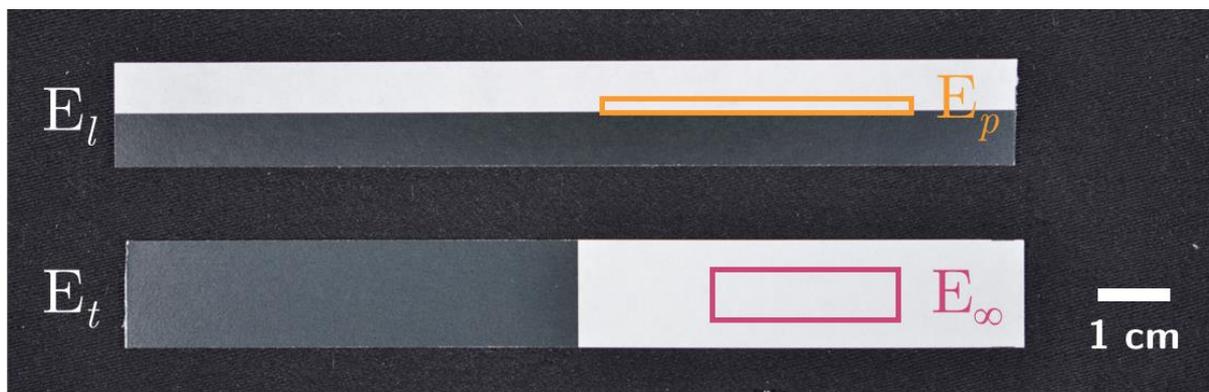


Figure 6.9. Bandes de papier Canson C imprimées à l'encre toner Xerox® Versant™ noire selon le modèle longitudinal E_l et transversal E_t , et zones de prélèvement pour les échantillons de papier E_p et E_∞ .

6.2.2.2 *Modèle d'encre seule*

L'encre toner noire est également vieillie en absence de papier. Afin de faciliter la comparaison avec l'encre imprimée sur papier, un procédé similaire à l'impression a été reproduit sur un support neutre.

Des lames de verre ont été utilisées comme support de l'encre. Les lames sont d'abord trempées dans l'encre toner en poudre pour réaliser un dépôt le plus fin et homogène possible (**Figure 6.10**). Elles sont ensuite passées en étuve 105 °C pendant 5 minutes pour reproduire le procédé de fusion en imprimante. L'encre adhère alors bien au support. On contrôle la quantité d'encre déposée par lame, à savoir environ 15 – 20 mg pour une surface de 35 cm², soit un grammage d'environ 5 g·m⁻² pour l'encre imprimée sur le verre contre 3 g·m⁻² pour l'encre imprimée sur papier. Le procédé utilisé est donc bien équivalent.

Pour les vieillissements en tube fermé, on introduit dix lames de verre par tube pour reproduire le remplissage (masse d'encre et surface spécifique) des échantillons de papier encré. Les lames sont espacées à l'aide de séparateurs en aluminium pour éviter qu'elles n'adhèrent les unes aux autres, et ainsi pour maximiser la surface d'échange. Ces échantillons sont notés T.

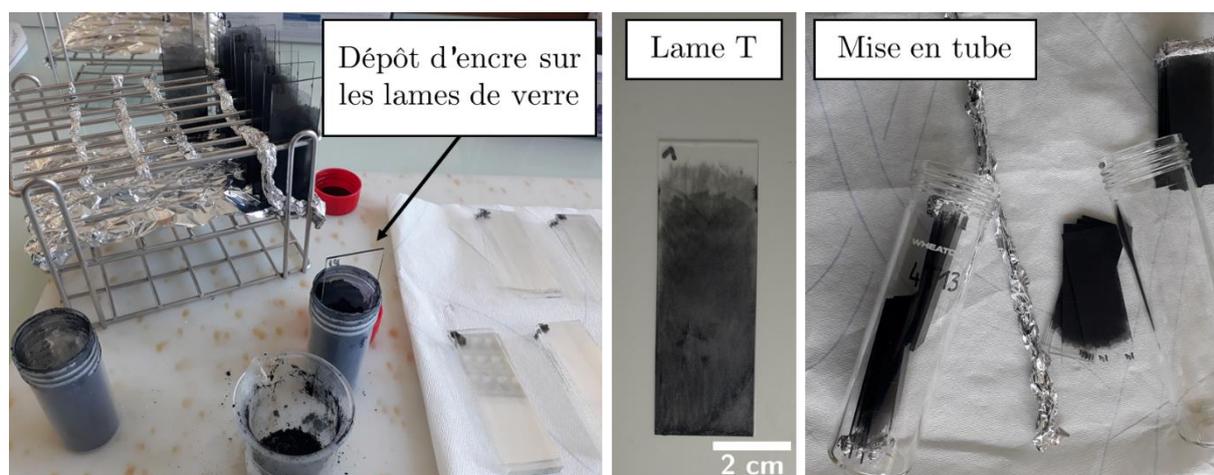


Figure 6.10. De gauche à droite, fabrication des échantillons T par immersion des lames de verre dans l'encre toner Xerox® Versant™ noire, échantillon T après fusion de l'encre en étuve, remplissage des tubes de vieillissement avec des échantillons T.

6.2.2.3 *Conditions d'exposition*

Les modèles de papier encré E et d'encre sur lame de verre T ont été vieillis artificiellement sous des conditions d'exposition correspondant à celle utilisées dans le cas du papier seul (voir 2.2.3.1). Les trois conditions suivantes ont été choisies car elles maximisent la quantité d'humidité ou d'oxygène, et devraient permettre d'atteindre plus rapidement des états dégradés de l'encre :

- Vieillessement en tube fermé en enceinte climatique à 90 °C et 50 % HR (OH);
- Vieillessement en tube fermé en enceinte climatique à 90 °C et 90 % HR (OM);
- Vieillessement en autoclaves à 90 °C et une pression variable de dioxygène (AC).

La quantité d'eau dans les tubes peut être estimée par approximation de la vapeur d'eau à un gaz parfait. On obtient ainsi environ 0,09 et 0,16 mmol d'eau par tube conditionné à 50 % et 90 % HR respectivement. Dans le cas des vieillissements en présence de papier, l'humidité contenue dans le papier apporte environ 10 mmol d'eau supplémentaire. Les vieillissements de l'encre en tube conditionnés en humidité seront donc comparés au vieillissement du papier en tube en air sec. A 90 °C, les résines de l'encre toner devraient être à l'état fondu. Ainsi, la teneur en eau n'influencerait pas le comportement des résines, mais éventuellement leur réactivité chimique.

Des vieillissements accélérés à 50, 70 et 80 °C, soit en-dessous de la température de fusion, ont également été réalisés dans le but d'étudier l'adhérence de l'encre. Ces vieillissements sont réalisés en tube fermé à 50 et 90 % HR en étuve, à l'instar des vieillissements à 70 et 80 °C du papier seul.

6.2.3 Techniques de caractérisation

Les techniques présentées dans le cadre du vieillissement du papier ont été utilisées à l'identique dans le cas de l'encre. C'est le cas pour :

- La spectroscopie infra-rouge (voir 2.3.1.11)
- La colorimétrie (voir 2.3.1.12)
- La microscopie électronique à balayage (voir 2.3.3.2)

L'encre a alors été retirée du support (papier ou lame de verre) par grattage des échantillons si besoin. Les autres techniques utilisées dans le cadre spécifique de l'étude de l'encre sont décrites ci-dessous.

6.2.3.1 *Chromatographie d'exclusion stérique*

Contrairement au papier, la dissolution de l'encre toner préalable à la chromatographie a lieu dans le THF (tétrahydrofurane). Un autre chromatographe a donc été utilisé. Des échantillons d'encre de 5 mg, sous forme de poudre toner ou issus des lames de verre, sont dissous dans 2 mL de THF pendant environ 5 minutes sous agitation manuelle à température ambiante. Ils sont ensuite filtrés sur une membrane en polypropylène de 0,2 µm.

Le montage du système est le suivant : pompe et échantillonneur Waters® 717 Plus, set de deux colonnes Waters® Styragel HR3 et HR4 (5 µm, 7,8 mm × 300 mm), réfractomètre

différentiel Waters® 2414. Le montage est maintenu à 40 °C, et le débit de THF est fixé à 1 mL·min⁻¹. Des standards de polystyrène sont utilisés comme référence pour la calibration.

6.2.3.2 Calorimétrie différentielle

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont réalisées sur un appareil TA Instruments® DSC Q10 équipée d'un système de refroidissement, sous un flux de diazote à 50 mL·min⁻¹ et à une vitesse de balayage de 10 °C par minute, pour des échantillons d'environ 10 mg. Une calibration est réalisée avant chaque série de mesure via un standard d'indium. Le logiciel constructeur QSeries™ est utilisé pour l'analyse des résultats.

6.2.3.3 Thermogravimétrie

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées sur un appareil TA Instrument® TGA Q50, à une vitesse de balayage de 10 °C par minute, entre 23 et 800 °C, piloté via le logiciel QSeries™. Le gaz utilisé est le diazote, à un flux de 50 mL·min⁻¹.

6.3 Résultats

6.3.1 Dégradation chimique de l'encre

La dégradation chimique de l'encre toner est d'abord étudiée en absence de papier. Ainsi, les échantillons vieillis sur le support neutre en verre sont caractérisés par différentes techniques dans cette partie visant à déterminer une éventuelle dégradation de l'encre.

On remarque une évolution de la distribution des masses molaires au cours du vieillissement (**Figure 6.11**). Si on peut observer une différence entre l'état initial et les états vieillis, il convient de garder à l'esprit que la différence importante entre l'encre sous forme de poudre toner et les états vieillis peut être due au passage en étuve à 105 °C lorsqu'on a reproduit le cycle thermique associé à l'impression. Il n'a malheureusement pas été possible de mesurer un échantillon après dépôt d'encre et avant vieillissement pour des raisons techniques. Nous comparerons donc principalement les masses molaires des deux échantillons exposés sous différentes conditions.

D'une part, le pic de forte masse molaire se décale : la masse molaire moyenne évoluerait de 6900 g·mol⁻¹ à l'état initial à 6400 g·mol⁻¹ en condition d'exposition OH, et à 6250 g·mol⁻¹ en condition OM, soit une diminution respective de la masse molaire du pic de 7 % et 9 %. Ainsi, la teneur en eau semble être un facteur qui accélère la dégradation chimique de l'encre. D'autre part, on n'observe pas de différence significative sur les deux autres pics : le maximum du pic médian reste centré sur la valeur initiale, et le pic de faibles masses molaires ne présente pas

de décalage entre les deux conditions d'exposition. Les espèces chimiques correspondantes ne semblent donc pas significativement soumises au vieillissement.

La répartition relative des pics évolue. Ainsi, le pic centré autour de $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ diminue par rapport aux deux autres. La forme du pic de faible masses molaires évolue également, et sa dispersité semble diminuer. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ces observations : ou bien une dégradation des composants conduit à des sous-produits non détectés par l'appareil, donc une diminution des pics sans décalage de masse molaire, ou bien la solubilité des espèces évolue, induisant une meilleure détection des unes par rapport aux autres. Il peut aussi s'agir d'un biais de détection par modification de la ligne de base, par exemple par contamination du THF. Cette modification de la répartition des espèces n'est pas significative entre les échantillons exposés sous deux conditions différentes.

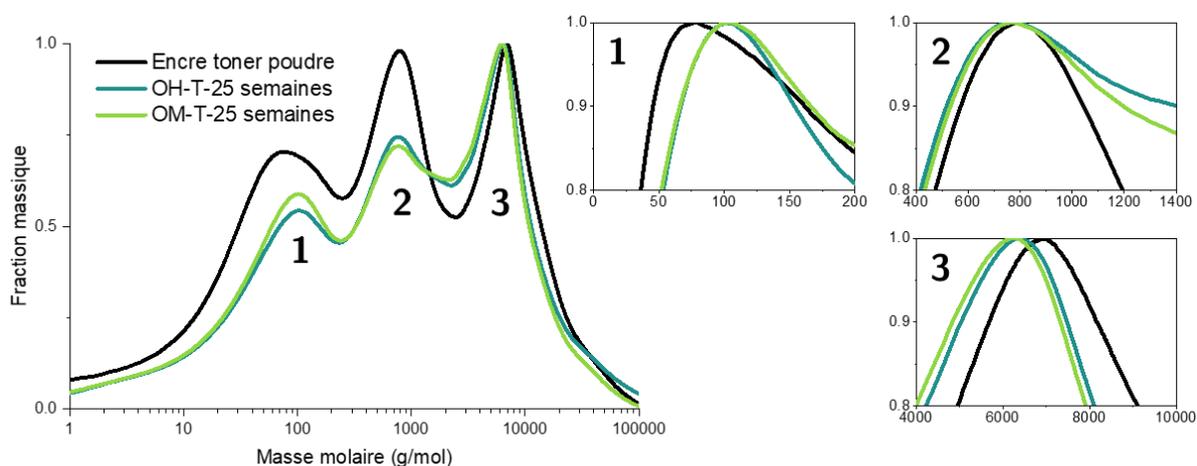


Figure 6.11. Distribution de masse molaire de l'encre toner Xerox® Versant™ noire initiale et vieillie sur des supports neutres (T) pendant 25 semaines en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C) et OM (Air, 90 % HR, 90 °C).

La dégradation observée en chromatographie est examinée sous l'angle de la spectroscopie afin d'identifier d'éventuelles fonctions chimiques en cause (Figure 6.12). Les spectres semblent parfaitement similaires, et les quelques écarts qu'on peut observer sont probablement dus aux inhomogénéités des échantillons étudiés. En effet, il s'agit ici de l'encre fondue retirée du support de verre, qui se présente donc sous la forme de paillettes de quelques centaines de microns, ce qui peut affecter la densité apparente du matériau sous un spectromètre. Aucune différence significative n'est donc observable entre les échantillons exposés aux deux conditions ni avec l'état initial de l'encre après traitement thermique.

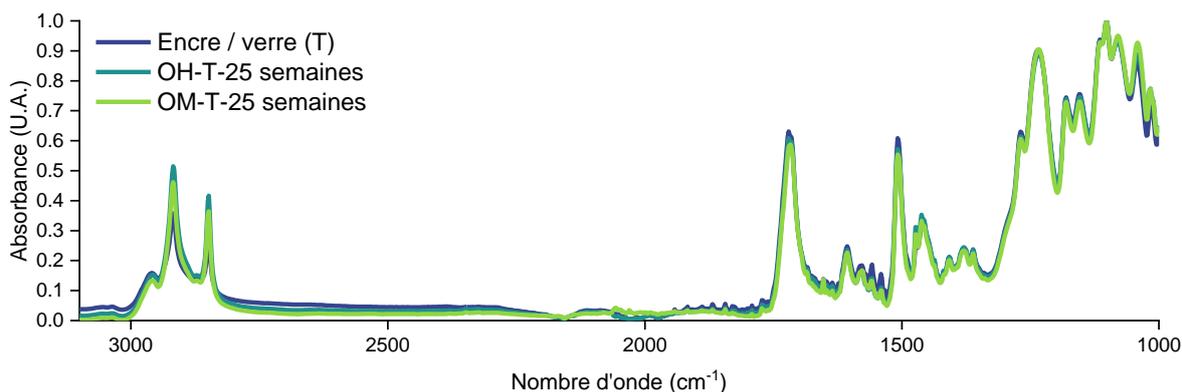


Figure 6.12. Spectres FTIR de l'encre toner Xerox® Versant™ noire fondue sur support neutre (T) avant et après exposition pendant 25 semaines en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C) et OM (Air, 90 % HR, 90 °C).

De même, on observe par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) que les propriétés thermiques de la résine n'évoluent pas (Figure 6.13). La température de fusion du polymère majoritaire reste centrée à 90 °C après une exposition de 25 semaines en condition OM. On observe toutefois des différences dans la gamme de température entre 50 et 70 °C lors d'un premier cycle de chauffe en DSC. Ces différences sont dues aux traitements thermiques subis par les échantillons d'encre déposée sur lame de verre (T) et d'encre vieillie (OM-T). Le premier a été exposé à 105 °C pendant plusieurs minutes, et le second a de plus été soumis à 90 °C pendant plusieurs semaines. Ce traitement a pour conséquence l'abaissement des températures de fusion apparentes des composés secondaires de la résine. L'encre vieillie présente seulement deux pics de fusion, à 90 et à 50 °C.

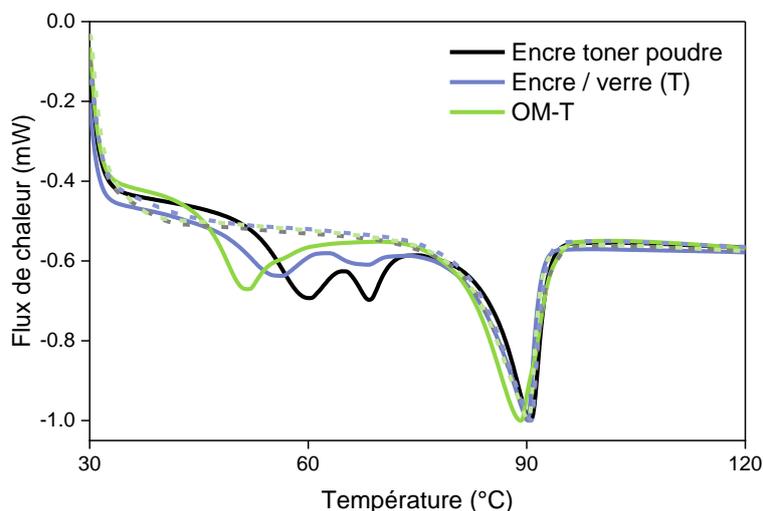


Figure 6.13. Thermogramme de l'encre de l'encre toner Xerox® Versant™ noire à l'état initial, et fondue sur support neutre (T) avant et après exposition en condition OM (Air, 90 % HR, 90 °C), en calorimétrie différentiel à balayage (DSC, 1^{er} cycle de chauffe en trait plein, 2^{ème} cycle en trait pointillé grisé).

En conclusion, on observe une faible dégradation de l'encre toner en 25 semaines de vieillissement accéléré à 90 °C, qui se traduit par une diminution de la masse molaire du composé majoritaire à raison de moins de 10 %. Les propriétés spectroscopiques et thermiques n'en sont pas affectées, cette dégradation peut donc être considérée négligeable.

L'influence de la présence de papier sur le vieillissement de l'encre n'a pas pu être déterminée. En effet, la présence de fibres résiduelles dans les échantillons d'encre extraite de la surface encrée rend l'analyse de l'encre complexe. La qualité des résultats et les niveaux de dégradation atteints sur l'encre seule sont trop faibles pour que l'influence du papier puisse être significative.

6.3.2 Dégradation chimique du papier en présence d'encre

Malgré la faible dégradation de l'encre au cours des vieillissements accélérés, l'influence de la présence d'encre, et plus particulièrement d'éventuels produits de dégradation de l'encre, sur la dégradation du papier est examinée.

Le papier vieilli en présence d'encre a donc été analysé et est comparé à la dégradation du papier non encré. Comme il est difficile d'accéder au papier qui se situe directement sous une zone encrée sans contamination par l'encre, des échantillons sont prélevés proches de la zone encrée, E_p et loin de l'encre E_∞ (voir 6.2.2.1), afin de caractériser l'influence de l'encre, et de la diffusion de produits de dégradation. On rappelle que les échantillons E_p et E_∞ sont vieillis simultanément dans les mêmes tubes. La caractérisation du papier en chromatographie suit la technique présentée en 2.3.1.2.

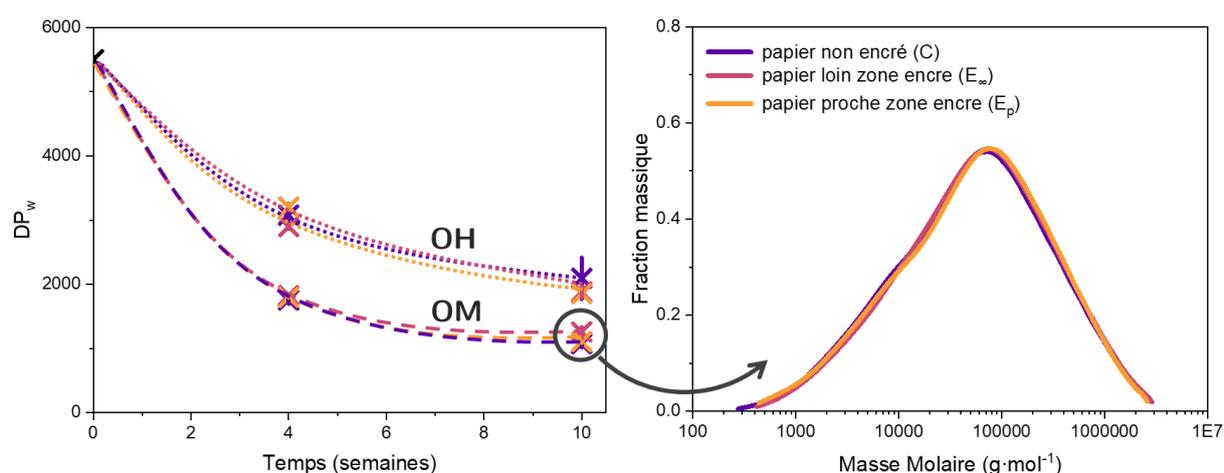


Figure 6.14. A gauche : Evolution du degré de polymérisation en masse DP_w des échantillons de papier Canson C non encré C (en violet), et encré à l'encre toner Xerox® Versant™ noire loin des zones E_∞ (en rose) et proche des zones E_p (en orange) dans les conditions d'exposition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) et OM (Air, 90 % HR, 90 °C). A droite : Distribution de masse molaire pour les trois échantillons C, E_∞ et E_p exposés 10 semaines en condition OM.

Le DP_w de la cellulose dans les papiers vieillis ne semble pas évoluer différemment en présence ou en absence d'encre, et ce dans les deux conditions testées (**Figure 6.14, gauche**). Les échantillons à 25 semaines d'exposition n'ont pas pu être analysés en raison de fuites au niveau des tubes. Les légères différences observables restent dans l'ordre de grandeur de l'incertitude et sont donc négligeables.

De plus, la distribution en masse molaire de la cellulose des différents échantillons vieillis est identique (**Figure 6.14, droite**). Le processus de rupture de chaînes qui conduit à un DP_w équivalent dans les trois cas considérés (papier non encré, papier loin de la zone d'encre, papier proche de la zone d'encre) est bien similaire. En présence d'encre, les scissions de cellulose suivent la même vitesse que dans le papier seul.

Si la distribution de masse molaire de la cellulose n'évolue pas, on peut également vérifier la présence d'éventuels autres mécanismes de dégradation. En effet, la présence de ferrite et de groupements photosensibles [289] pourrait favoriser l'oxydation des groupement hydroxyles de la cellulose sans en modifier le DP. Des mesures infra-rouge permettent de vérifier que la cellulose vieillie en présence d'encre ne subit pas de substitution, dans la limite de la sensibilité de la technique (**Figure 6.15**). L'effet de l'encre sur l'évolution des spectres FTIR au cours du vieillissement est négligeable devant l'effet des conditions d'exposition. De même, l'évolution des coordonnées colorimétriques ne montre pas de différence dues à la présence d'encre (**Figure 6.16**). A l'instar de la coloration du papier seul, on en conclut que la production de chromophores issus de la dégradation de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine n'est pas influencée par la présence d'encre.

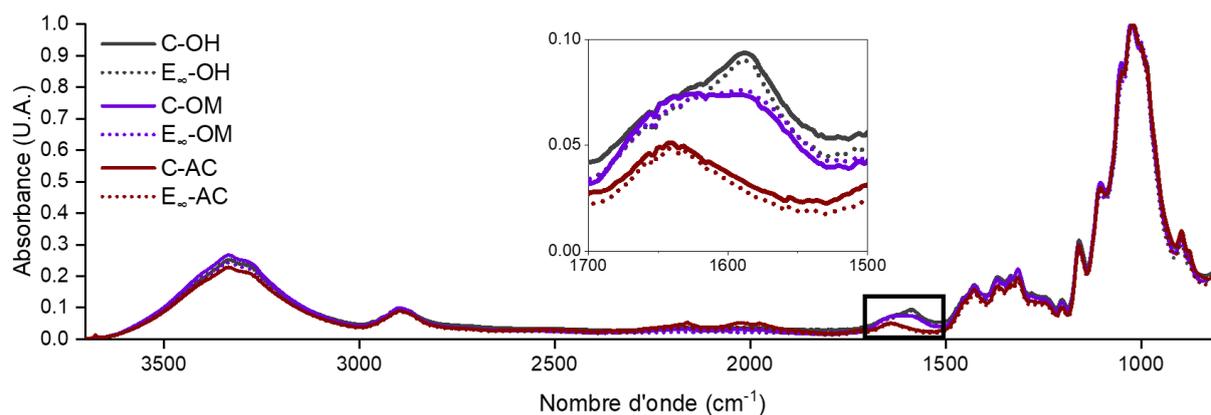


Figure 6.15. Comparaison des spectres FTIR des échantillons de papier Canson non encré (C) et en présence d'encre loin des zones encrées (E_∞) après 25 semaines de d'exposition en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C), OM (Air, 90 % HR, 90 °C) et AC (Autoclave, 16 bars O_2 , 90 °C).

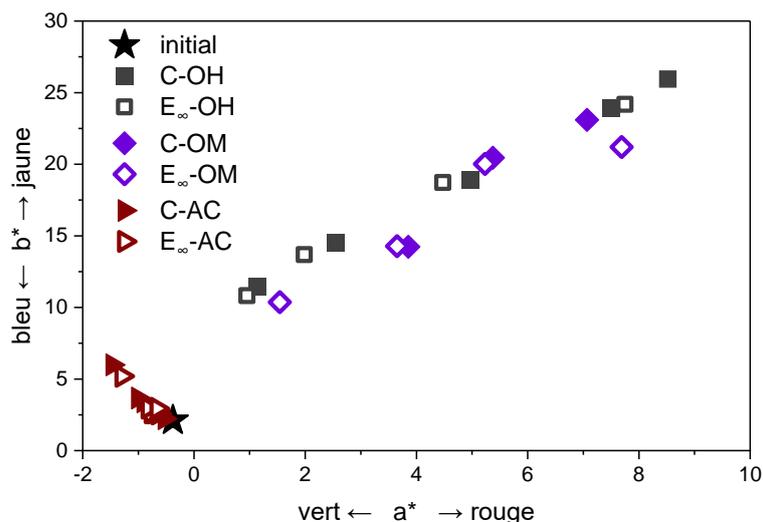


Figure 6.16. Evolution des paramètres de couleur a^* et b^* des échantillons de papier Canson non encré (C) et en présence d'encre loin des zones encrées (E_∞)²⁴ à l'état initial et exposés en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C), OM (Air, 90 % HR, 90 °C) et AC (Autoclave, 16 bars O_2 , 90 °C).

Le vieillissement du papier n'est pas influencé par la présence d'encre imprimée à sa surface. Plus précisément, on n'observe ni coupure de chaînes de cellulose supplémentaires, ni modification chimique de la cellulose, ni mécanisme de dégradation des sous-produits du vieillissement.

6.3.3 Vieillissement physique de l'encre

Une des principales problématiques du vieillissement de l'encre est l'éventuelle détérioration de la lisibilité par migration des particules de toner ou par perte d'adhérence des zones encrées.

A l'échelle macroscopique, aucune altération de l'interface encre-papier n'a été observée au cours des 25 semaines de vieillissement accéléré, et notamment pas de migration des grains. Toutefois, on remarque une modification de l'aspect de la zone encrée (**Figure 6.17**). Dans les premières semaines de vieillissement, la brillance semble augmenter, avec des zones lisses plus étendues. Aux états de dégradation plus avancés, en revanche, la zone imprimée prend un aspect mat, avec un léger changement de couleur qu'on identifie à une augmentation de la transparence de la zone d'encre qui laisse apparaître la couche sous-jacente de papier jauni.

²⁴ La méthode de mesure colorimétrique utilisée effectue la mesure sur une diamètre d'échantillon de 1 cm. Il n'est donc pas possible de mesurer les échantillons E_p (largeur de 1 mm) de cette manière.

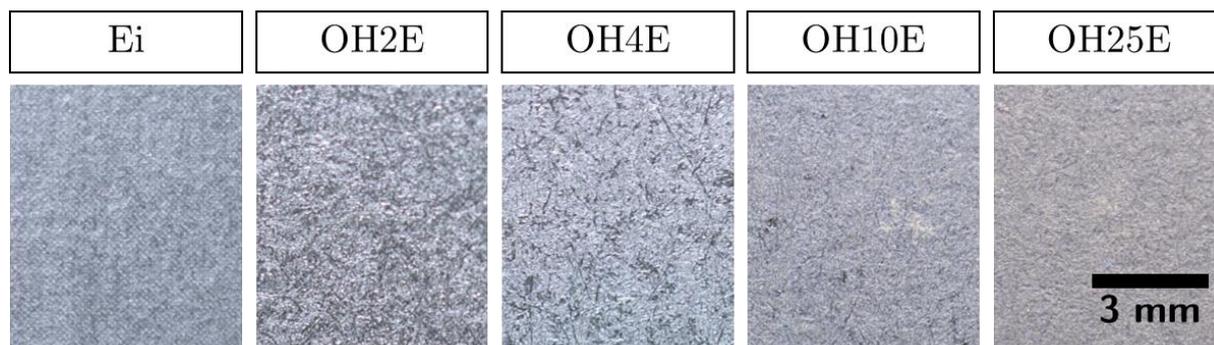


Figure 6.17. Photographies de la zone encrée des échantillons de papier Canson (E) à l'état initial et après différentes durées d'exposition en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C ; 2, 4, 10 et 25 semaines), sous un même éclairage.

L'épaisseur de la couche d'encre est donc évaluée par microscopie électronique sur une section de papier imprimé (**Figure 6.18, haut gauche**). On remarque qu'à l'état initial, si la plupart de l'encre a fondu en une couche homogène, des grains de toner restent visibles. Il est probable que le passage dans l'unité de fusion, inhérente à l'imprimante, soit trop rapide pour permettre une fusion complète, malgré une température de fusion élevée [281]. Ces grains partiellement fondus confèrent à la couche d'encre une épaisseur de 5 μm environ. Après vieillissement, ils ne sont plus visibles. En effet, il est fortement probable qu'une fusion continue des grains ait lieu pendant le vieillissement, la température de fusion du composé majoritaire étant proche de 90 °C, soit la température d'exposition. Cette fusion semble provoquer la pénétration de l'encre toner entre les fibres, ce qui a pour conséquence la diminution de l'épaisseur apparente d'encre et l'augmentation de la rugosité de surface, qui pourraient expliquer les observations macroscopiques (**Figure 6.17**).

Une fusion de l'encre ayant lieu pendant l'exposition à 90 °C, les résultats précédents ne sont pas valables pour extrapoler l'adhésion du toner à température ambiante. Des expositions à plus basse température ont donc été réalisés. Des observations microscopiques de la surface des zones encrées permettent de distinguer si des grains sont encore dissociables (fusion partielle due à l'impression) ou si la zone d'encre est fondue de manière homogène (fusion totale due au vieillissement) (**Figure 6.18, bas**). A 70 °C, on observe encore une fusion totale des grains. Cela pourrait être dû à un abaissement de la température de fusion du composé majoritaire en raison de son vieillissement. Toutefois, la fusion totale est visible dès une semaine d'exposition, durée d'exposition qui paraît trop courte pour entraîner des modifications majeures de la résine. Une deuxième hypothèse est la fusion des composés minoritaires de la résine, autour de 60 – 70 °C (voir 6.2.1.2). Cela se justifie d'autant plus qu'on a pu observer une diminution de la température de fusion des composés secondaires de la résine de 70 à 50 °C au cours des expositions à 90 °C (**Figure 6.13**), et qu'on ne peut exclure des faibles variations de température

de l'étuve, qui pourrait ainsi ponctuellement dépasser 70 °C. Cette température d'exposition est donc trop élevée pour étudier l'adhésion de l'encre en conditions d'archivage.

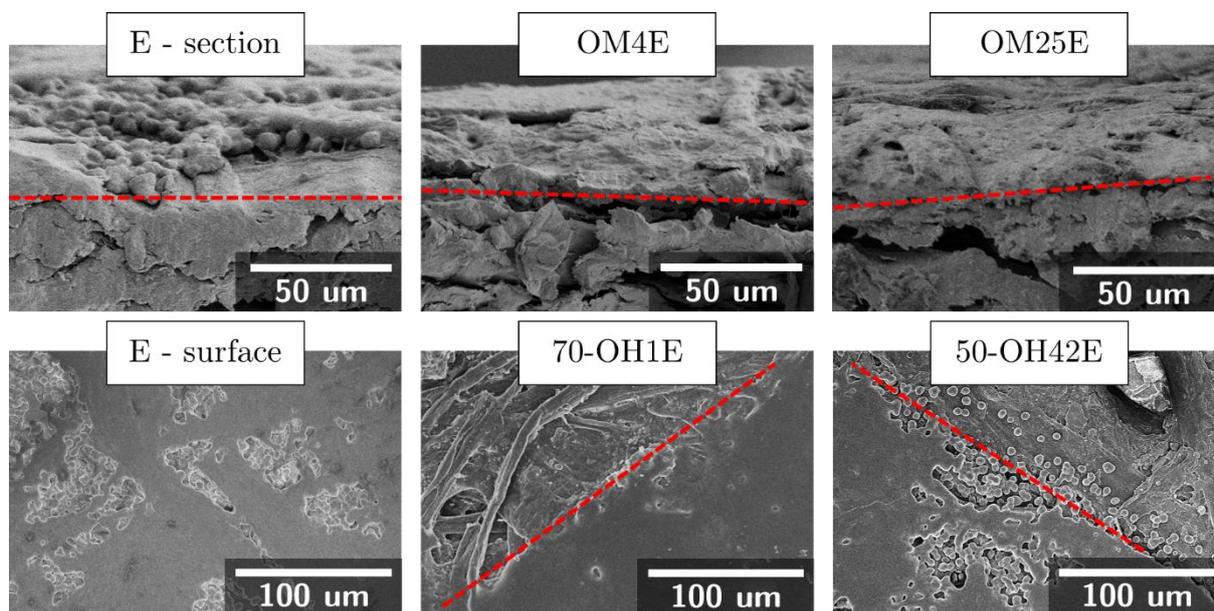


Figure 6.18. Observation microscopiques (MEB) des zones encrées sur les papiers Canson imprimés (E). Haut, de gauche à droite : section de l'état initial, après 4 semaines d'exposition en condition OM (Air, 90 % HR, 90 °C), et après 25 semaines en condition OM (zone encrée au-dessus de la ligne rouge, section du papier en-dessous). Bas, de gauche à droite : surface de la zone encrée à l'état initial, après 1 semaines d'exposition en condition 70-OH (Air, 50 % HR, 70 °C), et après 42 semaines d'exposition en condition 50-OH (Air, 50 % HR, 50 °C). La ligne rouge indique la délimitation entre la zone encrée et la zone non-encrée le cas échéant.

A l'inverse, les expositions à 50 °C montrent que les grains partiellement fondus sont conservés à la surface de la zone encrée, et ce pour des durées d'exposition allant jusqu'à 20 semaines. Or, 42 semaines d'exposition à 50 °C équivalent en première approximation à 80 ans de vieillissement à 20 °C²⁵. Ainsi, les propriétés physiques de l'encre seraient conservées sur cette période. Les observations microscopiques sur une plus large gamme d'échantillons n'ont de plus pas permis d'observer de migration des grains de toner partiellement fondus, ce qui confirme la conservation de l'adhérence de l'encre sur le papier. Ainsi, l'encre toner conserve ses propriétés physico-chimiques sur la durée d'utilisation du papier encré.

6.4 Conclusion

Plusieurs problématiques de la dégradation couplée entre l'encre et le papier ont pu être examinées dans le cadre du vieillissement accéléré du papier permanent imprimé à l'encre toner.

²⁵ Cette estimation a été réalisée à partir du modèle cinétique du vieillissement présenté au *Chapitre 5*, avec les constantes cinétiques optimisées.

- La dégradation chimique de l'encre toner lors de son vieillissement n'est pas significative. En effet, après 25 semaines à 90 °C, le composant principal de l'encre subit une diminution de sa masse molaire inférieure à 10 %, tandis que la cellulose perd jusqu'à 70 % en présence d'humidité. De plus, les modifications de ses propriétés physiques (température de fusion) seraient essentiellement dues au traitement thermique lors de l'impression. Ainsi, le vieillissement de l'encre toner noire en conditions d'archivage est négligeable.
- Le vieillissement du papier en présence d'encre est similaire à celui du papier non-encre. Les faibles dégradations de l'encre ne sont donc pas responsables d'une dégradation supplémentaire du papier. La durabilité chimique du papier imprimé peut donc être assimilée à la durabilité du papier seul.
- D'après les analyses microscopiques, la zone d'encre ne subit pas de modification pendant 20 semaines de vieillissement accéléré à 50 °C. En particulier, l'adhérence de l'encre sur le papier ont pu être conservée sur des périodes qui équivaldraient à plusieurs centaines d'années à température ambiante.

Nous proposons néanmoins certaines pistes d'amélioration à ce travail préliminaire concernant la durabilité du papier imprimé moderne.

- Face à la diversité des encres existantes, seul un type d'encre toner a été étudié. Or, ces encres présentent une importante variabilité de leur formulation, qui pourrait induire un comportement très différent face au vieillissement accéléré. Il serait intéressant d'élargir la gamme d'encres toner étudiées. Les résines composant l'encre pourraient être identifiées précisément via une déformulation plus complète, et étudiées individuellement, notamment vis-à-vis de leur comportement en fonction de la température et de l'humidité relative.
- Nous nous sommes intéressés à une encre noire, mais les colorants présentent généralement une forte aromaticité, responsable de leur photosensibilité, qui pourrait engendrer une oxydation supplémentaire du papier. Toutefois, ces mécanismes se produisent essentiellement en présence de lumière, et ne devraient pas avoir lieu en conditions d'archivage.
- En raison de la température de fusion de l'encre toner, il n'a pas été possible d'étudier l'adhésion des grains et des caractères imprimés à des états de dégradation importants. Nous préconisons ainsi des vieillissements mécaniques en présence de contraintes externes (frottement pour reproduire les mouvements d'une pile de feuille par exemple), afin d'améliorer les connaissances sur l'adhésion entre toner et papier. Nous pensons également que la fragilisation des fibres de papier observée au *Chapitre 4* pourrait induire un décollement des zones encrées. Pour conclure sur ce point, il serait nécessaire d'étudier le vieillissement à des températures inférieures à la température de fusion de l'encre.

Conclusions et perspectives

Ce projet de thèse vise à améliorer les connaissances quant au vieillissement du papier permanent en conditions d'archivage, et plus particulièrement l'impact des critères de permanence (tels que définis par la norme ISO 9706 : basicité, réserve alcaline, oxydabilité, résistance mécanique) et de l'environnement (dioxygène, humidité, présence d'encre). En effet, si l'hydrolyse du papier acide est largement étudiée dans la littérature, l'étude bibliographique a mis en lumière d'importantes incertitudes à lever pour répondre aux objectifs du projet. En particulier, la contribution de l'oxydation sur la dégradation des papiers alcalins n'a pas été montrée, et le rôle de la réserve alcaline n'a pas été quantifié. La relation entre dégradation chimique et fragilisation mécanique, au cœur de la question de durabilité, nécessite également d'être clarifiée.

Les travaux réalisés lors de cette thèse ont permis de proposer une durée de vie pour le papier permanent actuellement utilisé à l'Andra pour l'archivage à long terme de rapports internes. En conditions d'archivage, à savoir à température et humidité ambiantes et en absence de lumière, nous avons caractérisé sa durabilité, supérieure à 10 000 ans. Cette estimation se base sur un modèle cinétique établi à partir d'observations et de mesures expérimentales en vieillissements artificiels. Dans le cas du papier permanent, l'humidité relative impacte peu le calcul de la fin de vie due à la dégradation chimique. La dégradation de ce papier est donc essentiellement gouvernée par la température. De plus, la présence d'encre imprimée sur le papier ne modifie pas sa durabilité.

Pour parvenir à ces résultats, des vieillissements accélérés ont été mis en place pour identifier les réactions chimiques impliquées dans le vieillissement du papier. Contrairement au cas du papier acide, il s'est avéré que l'oxydation joue un rôle prépondérant dans la dégradation de la cellulose du papier permanent. Un effet synergique entre hydrolyse et oxydation a pu être observé, et a été validé dans le cadre du modèle cinétique. En effet, les réactions d'élimination au niveau des chaînes de cellulose oxydée ne sont pas négligeables et induisent la formation de composés acides, qui participent à la catalyse de l'hydrolyse. La pré-oxydation de la cellulose, inhérente aux procédés de fabrication du papier, contribue significativement à la vitesse de dégradation. La limitation concernant les matières oxydables préconisée dans la norme de permanence devrait pouvoir prendre en compte cet effet causé par la pré-oxydation.

La réaction de neutralisation entre les acides formés au cours de la dégradation et la réserve alcaline a également été précisée. Nous avons pu mettre en évidence le caractère partiel et hétérogène de cette réaction. En effet, la réserve alcaline se présente sous forme de particules minérales solides (CaCO_3 par exemple), sa réactivité est donc limitée par sa solubilisation et sa diffusion. La répartition des particules induit dès lors une distribution de concentration dans le papier. Le critère de permanence concernant la teneur en réserve alcaline dans le papier, qui doit être supérieure à 2 % massiques, a été confirmé par la modélisation cinétique effectuée.

L'hétérogénéité du papier est également centrale pour la question de sa fragilisation. Son comportement mécanique est en effet dicté par le réseau de fibres, caractérisé par leur enchevêtrement et leur adhésion via des liaisons interfibrilles. L'utilisation combinée de différents essais mécaniques et analyses morphologiques a permis de découpler l'effet de la dégradation chimique sur les fibres et les liaisons interfibrilles. La dégradation, qu'elle soit d'origine hydrolytique ou oxydante, est essentiellement localisée dans les fibres. Leur rupture privilégiée au niveau des défauts géométriques laisse à penser que la dégradation chimique pourrait y être favorisée. Ainsi, la relation entre structure et propriétés mécaniques au cours de la dégradation chimique a été clarifiée. Un critère de fin de vie pertinent a été identifié pour un degré de polymérisation de la cellulose critique à partir duquel on observe un changement significatif du comportement mécanique. L'atteinte de ce critère est utilisée dans la modélisation pour identifier la durée de vie du papier.

Les données expérimentales issues des vieillissements accélérés et le critère de fin de vie déterminé mécaniquement permettent ainsi de paramétrer le modèle cinétique et d'extrapoler la durée de vie du papier. Ce modèle simplifié à 5 équations de réaction permet bien de tenir compte *ad minima* des différents mécanismes de dégradation observés. En première approche, il semble suivre un comportement Arrhénien, en accord avec la littérature. Toutefois, l'extrapolation Arrhenienne de la durée de vie à température ambiante à partir de vieillissements accélérés à des températures supérieures à 60 °C induit des écarts importants par rapport à la durée de vie prédite par notre modèle. Le découplage des différentes réactions de dégradation est donc bien nécessaire à l'étude de la durabilité du papier permanent.

Si l'approche utilisée dans ces travaux a permis d'estimer la durée de vie du papier, plusieurs points pourraient encore être approfondis afin de préciser le processus de vieillissement et de conforter le modèle cinétique :

- La précision du modèle pourrait être améliorée. L'incertitude provenant essentiellement des données expérimentales, on préconiserait de réaliser davantage de points de mesure, notamment pour des faibles dégradations proches de l'état initial et à l'atteinte du

critère de fin de vie, et ce pour une plus grande variété de papiers. Des schémas mécanistiques alternatifs pourraient être testés (acidification dépendante de la nature de réaction de coupure de chaîne, dépendance de la pression partielle d'oxygène sur les réactions d'oxydation, effet anti-oxydant ou pro-oxydant de la lignine). On notera cependant que ces schémas alternatifs conduiraient alors à identifier plus de constantes, et donc nécessiteraient davantage de données expérimentales, notamment dans le cas de papiers de composition simple et bien caractérisée, afin de s'affranchir de sources d'erreurs dues à leur formulation.

- Le caractère hétérogène de la réaction de neutralisation pourrait être vérifié, notamment au sujet de l'influence de la taille et de la répartition des particules de réserve alcaline. Il serait important de mesurer plus précisément les phénomènes de solubilisation et de transport de la réserve alcaline jusqu'aux réactifs, par exemple à partir de papiers modèles de différente nature, taille et dispersion de particules. La distribution de concentration de réserve alcaline dans le papier permettrait ainsi d'améliorer le modèle cinétique.
- La fragilisation du papier n'a été considérée ici que comme conséquence de la dégradation chimique. D'une part, il serait intéressant d'expliquer le changement de comportement mécanique observé à l'atteinte du critère de fin de vie, ce qui pourrait permettre également de le détecter plus facilement. D'autre part, la dégradation chimique induit une modification de la teneur en eau et de sa distribution dans le papier. A long terme, de légères variations d'humidité dans l'enceinte de stockage pourrait aussi induire une fatigue hygrothermique. Une modélisation plus complète prenant en compte à la fois les aspects chimiques (variation de la concentration en eau) et les aspects mécaniques à l'échelle de la fibre et du réseau de fibres pourrait préciser le processus de fragilisation du papier.
- Enfin, le cas de l'encre toner a été exploré, mais nécessiterait d'être analysé plus en détails. Principalement, le rôle de l'interface entre l'encre et le papier semble essentiel à la durabilité du papier imprimé, car elle garantit l'adhésion des caractères imprimés. L'évolution de cette adhésion avec la dégradation du papier n'a pas pu être étudiée, et nécessiterait la mise en place d'essais spécifiques. En effet, la durabilité du papier imprimé ne saurait être vérifiée sans prendre en compte ce phénomène.

Bibliographie

- [1] P. Vallette et C. de Choudens, *Le bois, la pâte, le papier*, Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Cellulose. Grenoble, 1987.
- [2] R. Alén, « Manufacturing Cellulosic Fibres for Making Paper: A Historical Perspective », in *Technological Transformation in the Global Pulp and Paper Industry 1800–2018: Comparative Perspectives*, vol. 23, T. Särkkä, M. Gutiérrez-Poch, et M. Kuhlberg, Éd., in World Forests, vol. 23. , Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018, p. 13-34. doi: 10.1007/978-3-319-94962-8.
- [3] M. Jawaid et H. P. S. Abdul Khalil, « Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review », *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, n° 1, p. 1-18, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.04.043.
- [4] L. Neimo, *Papermaking chemistry*, Fapet Oy., 4/19 vol. in Papermaking Science and Technology. Helsinki, Finlande, 1999.
- [5] A. D. French, « Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important », *Cellulose*, vol. 24, p. 4605-4609, 2017, doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1450-3>.
- [6] M. C. Area et H. Cheradame, « Paper aging and degradation: recent findings and research methods », *BioResources*, vol. 6, n° 4, p. 5307-5337, 2011, doi: 10.15376/biores.6.4.5307-5337.
- [7] X. Zhou, L. J. Broadbelt, et R. Vinu, « Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass », in *Advances in Chemical Engineering*, vol. 49, Elsevier, 2016, p. 95-198. doi: 10.1016/bs.ache.2016.09.002.
- [8] M. H. Gehlen, « Kinetics of autocatalytic acid hydrolysis of cellulose with crystalline and amorphous fractions », *Cellulose*, vol. 17, n° 2, p. 245-252, 2010, doi: 10.1007/s10570-009-9385-y.
- [9] J. Tétreault, P. Bégin, S. Paris-Lacombe, et A.-L. Dupont, « Modelling considerations for the degradation of cellulosic paper », *Cellulose*, vol. 26, n° 3, p. 2013-2033, 2019, doi: 10.1007/s10570-018-2156-x.
- [10] N. Ferrandin-Schoffel, « Renforcement et désacidification de papiers patrimoniaux par des réseaux de copolymères de polyaminoalkylalcoxysilanes. Mécanismes, stabilité et optimisation », Thèse de doctorat, Cergy Paris Université, 2021.
- [11] T. P. Nevell et S. H. Zeronian, *Cellulose Chemistry and its Applications*, Ellis Horwood. Chichester, UK, 1985. doi: 10.1002/pol.1987.140250212.
- [12] H. A. Krässig, *Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity*, Gordon and Breach Publishers. Philadelphia, PA, 1993. doi: 10.1002/pola.1994.080321221.
- [13] C. H. Stephens, P. M. Whitmore, H. R. Morris, et M. E. Bier, « Hydrolysis of the Amorphous Cellulose in Cotton-Based Paper », *Biomacromolecules*, vol. 9, n° 4, p. 1093-1099, 2008, doi: 10.1021/bm800049w.
- [14] E. Menart, G. De Bruin, et M. Strlič, « Dose–response functions for historic paper », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, n° 12, p. 2029-2039, 2011, doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2011.09.002.
- [15] A. M. Emsley, R. J. Heywood, X. Xiao, et M. Ali, « Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 3: Effects of oxygen and water on ageing in oil », *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology*, vol. 147, n° 3, p. 115-119, 2000, doi: 10.1049/ip-smt:20000021.
- [16] W. K. Wilson et E. J. Parks, « An Analysis of the Aging of Paper: Possible Reactions and their Effects on Measurable Properties », *Restorator*, vol. 3, p. 37-62, 1979, doi: 10.1515/rest.1979.3.1-2.37.
- [17] B. G. Rånby, « “Weak links” in polysaccharide chains as related to modified groups », *Journal of Polymer Science*, vol. 53, n° 158, p. 131-140, 1961, doi: 10.1002/pol.12005315819.
- [18] P. Calvini, « The role of the Ekenstam equation on the kinetics of cellulose hydrolytic degradation », *Cellulose*, vol. 19, n° 2, p. 313-318, 2012, doi: 10.1007/s10570-011-9645-5.

- [19] A. Potthast, T. Rosenau, P. Kosma, A.-M. Saariaho, et T. Vuorinen, « On the Nature of Carbonyl Groups in Cellulosic Pulps », *Cellulose*, vol. 12, n° 1, p. 43-50, 2005, doi: 10.1023/B:CELL.0000049347.01147.3d.
- [20] S. Margutti, G. Conio, P. Calvini, et E. Pedemonte, « Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper », *Restaurator*, vol. 22, n° 2, p. 67-83, 2001, doi: 10.1515/REST.2001.67.
- [21] J. Kolar, « Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose », *Restaurator*, vol. 18, n° 4, p. 163-176, 1997, doi: 10.1515/rest.1997.18.4.163.
- [22] S. J. H. F. Arts, E. J. M. Mombarg, H. van Bekkum, et R. A. Sheldon, « Hydrogen peroxide and oxygen in catalytic oxidation of carbohydrates and related compounds », *Synthesis*, n° 6, p. 597-613, 1997, doi: 10.1055/s-1997-1406.
- [23] A.-L. Dupont et G. Mortha, « Chimie des processus de vieillissement des papiers et celluloses », *Techniques de l'Ingénieur*. in Sciences fondamentales | Physique Chimie, no. AF6825. 2016.
- [24] M. Paulsson et J. Parkås, « Review: Light-induced yellowing of lignocellulosic pulps – Mechanisms and preventive methods », *BioResources*, vol. 7, n° 4, p. 5995-6040, 2012, doi: 10.15376/biores.7.4.5995-6040.
- [25] S. Zervos, « Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: a literature review. », in *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*, Nova Science Publishers, Inc., A. Lejeune et T. Deprez, Éd., New York, 2010, p. 155-203.
- [26] P. M. Whitmore et J. Bogaard, « The Effect of Oxidation on the Subsequent Oven Aging of Filter Paper », *Restaurator*, vol. 16, n° 1, p. 10-30, 1995, doi: 10.1515/rest.1995.16.1.10.
- [27] J. Kolar, M. Strlič, M. Budnar, J. Malešič, V. S. Selih, et J. Simčič, « Stabilisation of corrosive iron gall inks », *Acta Chimica Slovenica*, vol. 50, p. 763-770, 2003.
- [28] M. Strlič, J. Kolar, D. Kocar, et B. Pihlar, « A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH », *Acta Chimica Slovenica*, vol. 50, p. 619-632, 2003.
- [29] A. Potthast, T. Rosenau, et P. Kosma, « Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose », in *Polysaccharides II*, Springer., vol. 205, D. Klemm, Éd., in *Advances in Polymer Science*, vol. 205. , Berlin, Heidelberg, 2006, p. 1-48. doi: 10.1007/12_099.
- [30] X. Zou, N. Gurnagul, T. Uesaka, et J. Bouchard, « Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 43, n° 3, p. 393-402, 1994, doi: 10.1016/0141-3910(94)90011-6.
- [31] K. Ahn, U. Henniges, G. Banik, et A. Potthast, « Is cellulose degradation due to β -elimination processes a threat in mass deacidification of library books? », *Cellulose*, vol. 19, n° 4, p. 1149-1159, 2012, doi: 10.1007/s10570-012-9723-3.
- [32] T. Hosoya, M. Bacher, A. Potthast, T. Elder, et T. Rosenau, « Insights into degradation pathways of oxidized anhydroglucose units in cellulose by β -alkoxy-elimination: a combined theoretical and experimental approach », *Cellulose*, vol. 25, n° 7, p. 3797-3814, 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1835-y.
- [33] N. Gurnagul, R. C. Howard, X. Zou, T. Uesaka, et D. H. Page, « The Mechanical Permanence of Paper: A Literature Review », *Journal of pulp and paper science*, vol. 19, n° 4, p. 160-166, 1993.
- [34] *TAPPI 430 cm-99. Copper number of pulp, paper, and paperboard*. 1999.
- [35] J. Rychlý, M. Strlič, L. Matisová-Rychlá, et J. Kolar, « Chemiluminescence from paper I. Kinetic analysis of thermal oxidation of cellulose », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, n° 2, p. 357-367, 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00187-8.
- [36] K. Ahn *et al.*, « Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit? », *Cellulose*, vol. 26, n° 1, p. 429-444, 2019, doi: 10.1007/s10570-018-2200-x.
- [37] T. Rosenau *et al.*, « 2,4':2',4 Dianhydride of 3-keto-glucoside, a precursor to chromophores of aged, yellow cellulose, and its weak interactions », *Cellulose*, vol. 24, n° 3, p. 1227-1234, 2017, doi: 10.1007/s10570-017-1198-9.
- [38] C. J. Knill et J. F. Kennedy, « Degradation of cellulose under alkaline conditions », *Carbohydrate Polymers*, vol. 51, n° 3, p. 281-300, 2003, doi: 10.1016/S0144-8617(02)00183-2.
- [39] A.-L. Dupont, C. Egasse, A. Morin, et F. Vasseur, « 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*, vol. 68, n° 1, p. 1-16, 2007, doi: 10.1016/j.carbpol.2006.07.005.

- [40] H. Carter, P. Bégin, et D. Grattan, « Migration of Volatile Compounds through Stacked Sheets of Paper during Accelerated Ageing – Part 1: Acid Migration at 90° C », *Restaurator*, vol. 21, n° 2, p. 77-84, 2000, doi: 10.1515/REST.2000.77.
- [41] M. A. Glaus, L. R. Van Loon, S. Achatz, A. Chodura, et K. Fischer, « Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste Part I: Identification of degradation products », *Analytica Chimica Acta*, vol. 398, p. 111-122, 1999, doi: 10.1016/S0003-2670(99)00371-2.
- [42] M. M. Askarieh *et al.*, « The chemical and microbial degradation of cellulose in the near field of a repository for radioactive wastes », *Waste Management*, vol. 20, p. 93-106, 2000.
- [43] I. Pavasars, J. Hagberg, H. Borén, et B. Allard, « Alkaline Degradation of Cellulose: Mechanisms and Kinetics », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 11, n° 2, p. 39-47, 2003.
- [44] M. A. Glaus et L. R. Van Loon, « Degradation of Cellulose under Alkaline Conditions: New Insights from a 12 Years Degradation Study », *Environmental Science & Technology*, vol. 42, n° 8, p. 2906-2911, 2008, doi: 10.1021/es7025517.
- [45] P. B. Shaw, « Studies of the Alkaline Degradation of Cellulose and the Isolation of Isosaccharinic Acids », Doctoral thesis, University of Huddersfield, 2013.
- [46] T. Ishii et K. Shimizu, « Chemistry of Cell Wall Polysaccharides », in *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd edn, Marcel Dekker, Inc., D. S. Hon et N. Shiraishi, Éd., New York, 2001, p. 175-212.
- [47] A. Ebringerová et Z. Hromádková, « Hemicellulose », in *Polysaccharides I. Structure, Characterization and Use*, Springer., vol. 186, T. Heinze, Éd., in Advances in Polymer Science, vol. 186, Berlin Heidelberg, 2005, p. 1-67. doi: 10.1007/b136816.
- [48] P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willför, et D. Yu. Murzin, « Synthesis of Sugars by Hydrolysis of Hemicelluloses- A Review », *Chemical Reviews*, vol. 111, n° 9, p. 5638-5666, 2011, doi: 10.1021/cr2000042.
- [49] P. Jusner, F. Bausch, S. Schiehser, E. Schwaiger, A. Potthast, et T. Rosenau, « Protocol for characterizing the molar mass distribution and oxidized functionality profiles of aged transformer papers by gel permeation chromatography (GPC) », *Cellulose*, vol. 29, n° 4, p. 2241-2256, 2022, doi: 10.1007/s10570-022-04464-2.
- [50] L. S. Gal'braikh, « On the 90th anniversary of the birth of Zakhar Aleksandrovich Rogovin », *Fibre Chemistry*, vol. 27, n° 5, p. 295-299, 1996, doi: 10.1007/BF00551142.
- [51] O. Musl *et al.*, « High-Resolution Profiling of the Functional Heterogeneity of Technical Lignins », *Biomacromolecules*, vol. 23, n° 3, p. 1413-1422, 2022, doi: 10.1021/acs.biomac.1c01630.
- [52] L. Serrano, E. S. Esakkimuthu, N. Marlin, M.-C. Brochier-Salon, G. Mortha, et F. Bertaud, « Fast, Easy, and Economical Quantification of Lignin Phenolic Hydroxyl Groups: Comparison with Classical Techniques », *Energy & Fuels*, vol. 32, n° 5, p. 5969-5977, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b00383.
- [53] J. Ralph *et al.*, « Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids », *Phytochemistry Reviews*, vol. 3, n° 1-2, p. 29-60, 2004, doi: 10.1023/B:PHYT.0000047809.65444.a4.
- [54] A. Sakakibara, « A structural model of softwood lignin », *Wood Science and Technology*, vol. 14, n° 2, p. 89-100, 1980, doi: 10.1007/BF00584038.
- [55] F. Bardot, M.-C. Brochier-Salon, et G. Mortha, « Purification and characterization of a commercial-grade lignin », in *European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Autrans, France, 2016.
- [56] A.-L. Dupont, D. Réau, P. Bégin, S. Paris-Lacombe, J. Tétreault, et G. Mortha, « Accurate molar masses of cellulose for the determination of degradation rates in complex paper samples », *Carbohydrate Polymers*, vol. 202, p. 172-185, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.08.134.
- [57] H. Lange, S. Decina, et C. Crestini, « Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed », *European Polymer Journal*, vol. 49, n° 6, p. 1151-1173, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.03.002.
- [58] J. A. Schmidt, C. S. Rye, et N. Gurnagul, « Lignin inhibits autoxidative degradation of cellulose », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, n° 2, p. 291-297, 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)87011-3.
- [59] E. Małachowska, M. Dubowik, P. Boruszewski, J. Łojewska, et P. Przybysz, « Influence of lignin content in cellulose pulp on paper durability », *Scientific Reports*, vol. 10, n° 1, p. 19998, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-77101-2.

- [60] G. Guerriero, J. Fugelstad, et V. Bulone, « What Do We Really Know about Cellulose Biosynthesis in Higher Plants? », *Journal of Integrative Plant Biology*, vol. 52, n° 2, p. 161-175, 2010, doi: 10.1111/j.1744-7909.2010.00935.x.
- [61] S. P. Rowland et E. J. Roberts, « The Nature of Accessible Surface in the Microstructure of Cotton Cellulose », *Journal of Polymer Science*, vol. 10, p. 2447-2461, 1972.
- [62] S. Pérez, « Structure et morphologie de la cellulose », Initiation à la science des polymères, Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Grenoble, 2000.
- [63] G. Martin, « La physico-chimie du papier », Ecole Estienne, Paris, 1958.
- [64] J. W. S. Hearle, « A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers », *Journal of Polymer Science*, vol. 28, n° 117, p. 432-435, 1958, doi: 10.1002/pol.1958.1202811722.
- [65] R. Seguela, « Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 43, n° 14, p. 1729-1748, 2005, doi: 10.1002/polb.20414.
- [66] L. E. Hessler et R. E. Power, « The Use of Iodine Adsorption as a Measure Cellulose Fiber Crystallinity », *Textile Research Journal*, p. 822-827, 1954.
- [67] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, et C. M. Conrad, « An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer », *Textile Research Journal*, vol. 29, n° 10, p. 786-794, 1959, doi: 10.1177/004051755902901003.
- [68] P. Ahvenainen, I. Kontro, et K. Svedström, « Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials », *Cellulose*, vol. 23, n° 2, p. 1073-1086, 2016, doi: 10.1007/s10570-016-0881-6.
- [69] A. A. Hanna, A. Abd-el-Wahid, et M. H. Abbas, « The thermal degradation of some cellulosic materials », *Thermochimica Acta*, vol. 71, n° 1-2, p. 119-128, 1983, doi: 10.1016/0040-6031(83)80359-1.
- [70] D. Shen, J. Ye, R. Xiao, et H. Zhang, « TG-MS analysis for thermal decomposition of cellulose under different atmospheres », *Carbohydrate Polymers*, vol. 98, n° 1, p. 514-521, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.06.031.
- [71] S. S. Paes *et al.*, « The glass transition and crystallization of ball milled cellulose », *Cellulose*, vol. 17, n° 4, p. 693-709, 2010, doi: 10.1007/s10570-010-9425-7.
- [72] A. D. French, S. Pérez, V. Bulone, T. Rosenau, et D. Gray, « Cellulose », in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1^{re} éd., John Wiley & Sons, Inc., Éd., Wiley, 2018, p. 1-69. doi: 10.1002/0471440264.pst042.pub2.
- [73] N. B. Patil, N. E. Dweltz, et T. Radhakrishnan, « X-Ray Measurements of Crystallinity and Crystallite Size in Swollen and Hydrolyzed Cottons », *Textile Research Journal*, vol. 32, n° 6, p. 460-471, 1962, doi: 10.1177/004051756203200603.
- [74] P. Spiliopoulos *et al.*, « Visualizing Degradation of Cellulose Nanofibers by Acid Hydrolysis », *Biomacromolecules*, vol. 22, p. 1399-1405, 2021, doi: 10.1021/acs.biomac.0c01625.
- [75] E. Kontturi *et al.*, « Degradation and Crystallization of Cellulose in Hydrogen Chloride Vapor for High-Yield Isolation of Cellulose Nanocrystals », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, n° 46, p. 14455-14458, 2016, doi: 10.1002/anie.201606626.
- [76] B. J.-C. Z. Duchemin, R. H. Newman, et M. P. Staiger, « Phase transformations in microcrystalline cellulose due to partial dissolution », *Cellulose*, vol. 14, n° 4, p. 311-320, 2007, doi: 10.1007/s10570-007-9121-4.
- [77] O. A. Battista, S. Coppick, J. A. Howsmon, F. F. Morehead, et W. A. Sisson, « Level-Off Degree of Polymerization », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 48, n° 2, p. 333-335, 1956, doi: 10.1021/ie50554a046.
- [78] A. Khodayari, U. Hirn, S. Spirk, A. W. Van Vuure, et D. Seveno, « Recrystallization and size distribution of dislocated segments in cellulose microfibrils—a molecular dynamics perspective », *Cellulose*, vol. 28, n° 10, p. 6007-6022, 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03906-7.
- [79] L. Salmén, « Mechanical Properties of Wood Fibers and Paper », in *Cellulose Chemistry and its Applications*, Ellis Horwood Series Chemical Science., 1985, p. 505-530.
- [80] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, et T. Welton, « Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 15, n° 3, p. 550, 2013, doi: 10.1039/c2gc36364j.

- [81] C. Driemeier, F. M. Mendes, et M. M. Oliveira, « Dynamic vapor sorption and thermoporometry to probe water in celluloses », *Cellulose*, vol. 19, n° 4, p. 1051-1063, 2012, doi: 10.1007/s10570-012-9727-z.
- [82] M. J. Ioelovich, « Features of water vapor sorption by cellulose materials », *World Journal of Advanced Research and Reviews*, vol. 13, n° 3, p. 254-263, 2022, doi: 10.30574/wjarr.2022.13.3.0233.
- [83] Y. B. Grunin, L. Yu. Grunin, V. Yu. Schiraya, M. S. Ivanova, et D. S. Masas, « Cellulose–water system’s state analysis by proton nuclear magnetic resonance and sorption measurements », *Bioresources and Bioprocessing*, vol. 7, n° 1, p. 41, 2020, doi: 10.1186/s40643-020-00332-8.
- [84] C. A. S. Hill, A. Norton, et G. Newman, « The water vapor sorption behavior of natural fibers », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, n° 3, p. 1524-1537, 2009, doi: 10.1002/app.29725.
- [85] L. Salmén, J. S. Stevanic, C. Holmqvist, et S. Yu, « Moisture induced straining of the cellulosic microfibril », *Cellulose*, vol. 28, p. 3347-3357, 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03712-1.
- [86] T. Joffre *et al.*, « A Method to Measure Moisture Induced Swelling Properties of a Single Wood Cell », *Experimental Mechanics*, vol. 56, n° 5, p. 723-733, 2016, doi: 10.1007/s11340-015-0119-9.
- [87] E. Bosco, R. H. J. Peerlings, et M. G. D. Geers, « Scale effects in the hygro-thermo-mechanical response of fibrous networks », *European Journal of Mechanics - A/Solids*, vol. 71, p. 113-121, 2018, doi: 10.1016/j.euromechsol.2018.03.013.
- [88] G. Gellerstedt, « Chemistry of chemical pulping », in *Pulping Chemistry and Technology*, M. Ek et G. Henriksson, Éd., Berlin: De Gruyter, 2009, p. 91-120.
- [89] G. Gellerstedt, « Pulping Chemistry », in *Wood and Cellulosic Chemistry, 2nd edn.*, D. S. Hon et N. Shiraishi, Éd., New York: Marcel Dekker, 2001, p. 859-905.
- [90] G. Mortha et A.-L. Dupont, « Chimie des procédés de fabrication des pâtes lignocellulosiques écruées », *Techniques de l’Ingénieur. in Sciences fondamentales | Physique Chimie*, no. AF 6 821. 2016.
- [91] M. Guggenberger *et al.*, « Degradation of the cellulosic key chromophore 2,5-dihydroxy-[1,4]-benzoquinone (DHBQ) under conditions of chlorine dioxide pulp bleaching: formation of rhodizonate as secondary chromophore—a combined experimental and theoretical study », *Cellulose*, vol. 27, n° 7, p. 3623-3649, 2020, doi: 10.1007/s10570-020-03014-y.
- [92] D. Budischowsky *et al.*, « Degradation of cellulosic key chromophores by ozone: a mechanistic and kinetic study », *Cellulose*, vol. 28, n° 10, p. 6051-6071, 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03909-4.
- [93] P.-M. de Biasi, *Le papier, Une aventure au quotidien*, Découvertes Gallimard. 1999.
- [94] G. Gellerstedt, « Chemistry of bleaching of chemical pulp », in *Pulping Chemistry and Technology*, M. Ek et G. Henriksson, Éd., Berlin: De Gruyter, 2009, p. 201-238.
- [95] T. Tamminen et T. Vuorinen, « Simultaneous Quantification of Residual Lignin and Hexenuronic Acid from Chemical Pulps with UV Resonance Raman Spectroscopy and Multivariate Calibration », *Journal of pulp and paper science*, vol. 29, n° 11, 2003.
- [96] J. Malesic, J. Kolar, et M. Strlič, « Effect of pH and Carbonyls on the Degradation of Alkaline Paper Factors Affecting Ageing of Alkaline Paper », *Restaurator*, vol. 23, n° 3, p. 145-153, 2002, doi: 10.1515/REST.2002.145.
- [97] U. Albertsson et O. Samuelson, « A colorimetric method for the determination of carbonyl groups in cellulose », *Analytica Chimica Acta*, vol. 27, p. 434-440, 1962.
- [98] P. Grönquist, M. Frey, T. Keplinger, et I. Burgert, « Mesoporosity of Delignified Wood Investigated by Water Vapor Sorption », *ACS Omega*, vol. 4, n° 7, p. 12425-12431, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00862.
- [99] R. Kerekes et D. McDonald, « Equilibrium moisture content in wet pressing of paper », *TAPPI Journal*, vol. 19, n° 7, p. 330-340, 2020, doi: 10.32964/TJ19.7.333.
- [100] M. A. Hubbe, R. A. Venditti, et O. J. Rojas, « What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review », *BioResources*, vol. 2, n° 4, p. 739-788, 2007, doi: 10.15376/biores.2.4.739-788.
- [101] L. Salmén et J. S. Stevanic, « Effect of drying conditions on cellulose microfibril aggregation and “hornification” », *Cellulose*, vol. 25, p. 6333-6344, 2018, doi: 10.1007/s10570-018-2039-1.
- [102] I. Ali, « Study of the mechanical behavior of recycled fibers. Applications to papers and paperboards. », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, 2012. doi: 10.31237/osf.io/46w8m.

- [103] A. Barański, A. Konieczna-Molenda, J. M. Łagan, et L. M. Proniewicz, « Catastrophic Room Temperature Degradation of Cotton Cellulose », *Restaurator*, vol. 24, n° 1, 2003, doi: 10.1515/REST.2003.36.
- [104] J. Oberlerchner, T. Rosenau, et A. Potthast, « Overview of Methods for the Direct Molar Mass Determination of Cellulose », *Molecules*, vol. 20, n° 6, p. 10313-10341, 2015, doi: 10.3390/molecules200610313.
- [105] O. Soubelet, M. A. Presta, et M. Marx-Figini, « On the distribution of the degree of polymerization occurring in the third kinetic stage of dilute-acid-catalyzed degradation of cellulose », *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 190, n° 12, p. 3251-3256, 1989, doi: 10.1002/macp.1989.021901222.
- [106] P. J. Flory, *Principles Of Polymer Chemistry*, Cornell University Press. New York, 1953.
- [107] *TAPPI 230 om-99. Viscosity of pulp (capillary viscometer method)*. 1999.
- [108] A.-L. Dupont et G. Mortha, « Comparative evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the characterisation of cellulose », *Journal of Chromatography A*, vol. 1026, n° 1-2, p. 129-141, 2004, doi: 10.1016/j.chroma.2003.11.002.
- [109] P. Calvini, A. Gorassini, et A. L. Merlani, « On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation », *Cellulose*, vol. 15, n° 2, p. 193-203, 2008, doi: 10.1007/s10570-007-9162-8.
- [110] I. A. Carrascal, C. Fernández-Diego, J. A. Casado, S. Diego, I. Fernández, et A. Ortiz, « Quantification of Kraft paper ageing in mineral oil impregnated insulation systems through mechanical characterization », *Cellulose*, vol. 25, n° 6, p. 3583-3594, 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1788-1.
- [111] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, et J. Verdu, « Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state », *Journal of Materials Science*, vol. 43, n° 22, p. 6999-7012, 2008, doi: 10.1007/s10853-008-3005-3.
- [112] J. Verdu, « Vieillissement chimique: modélisation cinétique », *Techniques de l'Ingénieur*. in Plastiques et Composites, no. AM 3 153. 2002.
- [113] S. Arrhenius, « On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids », in *Selected Readings in Chemical Kinetics*, Elsevier, 1967, p. 31-35. doi: 10.1016/B978-0-08-012344-8.50005-2.
- [114] T. H. Horst, R. D. Smith, A. Potthast, et M. A. Hubbe, « Accelerated Aging of Deacidified and Untreated Book Paper in 1967 Compared with 52 Years of Natural Aging », *Restaurator*, vol. 41, n° 3, p. 131-152, 2020, doi: 10.1515/res-2020-0006.
- [115] P. L. Bégin et E. Kaminska, « Thermal Accelerated Ageing Test Method Development », *Restaurator*, vol. 23, n° 2, p. 89-105, 2002, doi: 10.1515/REST.2002.89.
- [116] P. Bégin *et al.*, « The Impact of Lignin on Paper Permanence », *Restaurator*, vol. 19, p. 135-154, 1998, doi: 10.1515/rest.1998.19.3.135.
- [117] S. Zervos et A. Moropoulou, « Cotton Cellulose Ageing in Sealed Vessels. Kinetic Model of Autocatalytic Depolymerization », *Cellulose*, vol. 12, n° 5, p. 485-496, 2005, doi: 10.1007/s10570-005-7131-7.
- [118] S. A. Helmy et H. A. Abd El-Motagali, « Studies of the alkaline degradation of cellulose: Part 1. Changes in the characteristics of cellulose with time and temperature », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 38, n° 3, p. 235-238, 1992, doi: 10.1016/0141-3910(92)90118-O.
- [119] H. P. Gasser, J. Huser, C. Krause, V. Dahinden, et A. M. Emsley, « Determining the ageing parameters of cellulosic insulation in a transformer », in *11th International Symposium on High-Voltage Engineering (ISH 99)*, London: EIT, 1999, p. 143-146. doi: 10.1049/cp:19990813.
- [120] C. P. Mc Shane, J. L. Corkran, K. J. Rapp, et J. Luksich, « Aging of paper insulation retrofitted with natural ester dielectric fluid », in *IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition. Developing New Perspectives*, Atlanta, GA, USA, 2001, p. 675-679. doi: 10.1109/TDC.2001.971319.
- [121] X. Zou, T. Uesaka, et N. Gurnagul, « Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process », *Cellulose*, vol. 3, n° 1, p. 243-267, 1996, doi: 10.1007/BF02228805.
- [122] A. Ekenstam, « The behaviour of cellulose in mineral acid solutions: Kinetic study of the decomposition of cellulose in acid solutions », *Chemische Berichte*, vol. 69, n° 553, 1936.

- [123] X. Zou, N. Gurnagul, et T. Uesaka, « The role of lignin in the mechanical permanence of Paper - Part I: Effect of lignin content », *Journal of pulp and paper science*, vol. 19, n° 6, p. 235-239, 1993.
- [124] P. Calvini, « The Influence of Levelling-off Degree of Polymerisation on the Kinetics of Cellulose Degradation », *Cellulose*, vol. 12, n° 4, p. 445-447, 2005, doi: 10.1007/s10570-005-2206-z.
- [125] S. Soares, N. M. Ricardo, F. Heatley, et E. Rodrigues, « Low temperature thermal degradation of cellulosic insulating paper in air and transformer oil », *Polymer International*, vol. 50, n° 3, p. 303-308, 2001, doi: 10.1002/pi.625.
- [126] W. D. Major, « The Degradation of Cellulose in Oxygen and Nitrogen at High Temperatures », Doctor's Dissertation, The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, 1958.
- [127] M. L. Nelson et R. T. O'Connor, « Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 8, n° 3, p. 1325-1341, 1964, doi: 10.1002/app.1964.070080323.
- [128] H.-Z. Ding et Z. D. Wang, « On the degradation evolution equations of cellulose », *Cellulose*, vol. 15, n° 2, p. 205-224, 2008, doi: 10.1007/s10570-007-9166-4.
- [129] A. R. Urquhart et A. M. Williams, « The absorption and desorption of water by soda-boiled cotton at 25°C », *Textile Institute Journal*, n° 15, p. 433-4742, 1924.
- [130] M.-J. Jeong et A. Potthast, « Improving the accuracy of estimating paper permanence for accelerated degradation in closed vials », *Cellulose*, vol. 28, p. 4053-4068, 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03804-y.
- [131] L. E. Lundgaard, W. Hansen, S. Ingebrigtsen, D. Linhjell, et M. Dahlund, « Aging of kraft paper by acid catalyzed hydrolysis », in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, Coimbra, Portugal, 2005, p. 375-378. doi: 10.1109/ICDL.2005.1490105.
- [132] E. Menart, G. de Bruin, et M. Strlič, « Effects of NO₂ and acetic acid on the stability of historic paper », *Cellulose*, vol. 21, n° 5, p. 3701-3713, 2014, doi: 10.1007/s10570-014-0374-4.
- [133] J. Tétreault, A.-L. Dupont, P. Bégin, et S. Paris, « The impact of volatile compounds released by paper on cellulose degradation in ambient hygrothermal conditions », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n° 9, p. 1827-1837, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.017.
- [134] A. Barański, R. Dziembaj, A. Konieczna, A. Kowalski, J. M. Lagan, et L. M. Proniewicz, « Methodology of kinetic investigation of cellulose degradation », in *Chemical Technology Between Centuries, A Publication of the Permanent Committee of Chemical Technology Congress*, Gliwice, Poland, 2000, p. 441-450.
- [135] A. Bülow, P. Bégin, H. Carter, et T. Burns, « Migration of Volatile Compounds through Stacked Sheets of Paper during Accelerated Ageing Part II: Variable Temperature Studies », *Restaurator*, vol. 21, n° 4, p. 187-203, 2000, doi: 10.1515/REST.2000.187.
- [136] M. H. Gehlen, « Approximate solution of the autocatalytic hydrolysis of cellulose », *Cellulose*, vol. 16, p. 1069-1073, 2009, doi: 10.1007/s10570-009-9315-z.
- [137] V. Mamleev, S. Bourbigot, et J. Yvon, « Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 80, n° 1, p. 151-165, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2007.01.013.
- [138] P. M. Whitmore et J. Bogaard, « Determination of the Cellulose Scission Route in the Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper », *Restaurator*, vol. 15, n° 1, 1994, doi: 10.1515/rest.1994.15.1.26.
- [139] J. Röhring *et al.*, « A Novel Method for the Determination of Carbonyl Groups in Celluloses by Fluorescence Labeling. 1. Method Development », *Biomacromolecules*, vol. 3, n° 5, p. 959-968, 2002, doi: 10.1021/bm020029q.
- [140] F. Shafizadeh et A. G. W. Bradbury, « Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, n° 5, p. 1431-1442, 1979, doi: 10.1002/app.1979.070230513.
- [141] J. S. Arney, A. J. Jacobs, et R. Newman, « The influence of deacidification on the deterioration of paper », *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 19, p. 34-41, 1980, doi: <https://doi.org/10.2307/3179571>.
- [142] E. Richaud et J. Verdu, « Vieillesse chimique des polymères », *Techniques de l'Ingénieur*. in Matériaux: résistance à la corrosion et au vieillissement, no. AM 3 152V2. 2011.

- [143] E. Richaud, F. Farcas, P. Bartolomé, B. Fayolle, L. Audouin, et J. Verdu, « Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, n° 2, p. 398-405, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.043.
- [144] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, et B. Fayolle, « Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation – Kinetic modeling », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 120, p. 76-87, 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.005.
- [145] J. Tétreault, D. Vedoy, P. Bégin, P. L. Sabrina, et A.-L. Dupont, « Modelling the degradation of acidic and alkaline printing paper ». in Preprint. 2023. doi: 10.21203/rs.3.rs-2890202/v1.
- [146] D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza, et T. Saha, « A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part 2: tensile strength of cellulose insulation paper », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, n° 3, p. 429-435, 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)00100-Z.
- [147] S. Hirose, K. Minato, et F. Nakatsubo, « Influence of carboxyl group on the acid hydrolysis of cellulose », *Journal of Wood Science*, vol. 47, n° 2, p. 141-144, 2001, doi: 10.1007/BF00780563.
- [148] E. Ströfer-Hua, « Experimental Measurement: Interpreting Extrapolation and Prediction by Accelerated Aging », *Restaurator*, vol. 11, n° 4, 1990, doi: 10.1515/rest.1990.11.4.254.
- [149] J. Luksich, A. Sbravati, A. Yerges, K. Rapp, et C. P. McShane, « Sealed Vessel Tests for Determination of Arrhenius Curve Parameters », in *2018 Electrical Insulation Conference (EIC)*, San Antonio, TX, USA, 2018, p. 139-143. doi: 10.1109/EIC.2018.8481088.
- [150] A. Parsa Sadr, E. Bosco, et A. S. J. Suiker, « Multi-scale model for time-dependent degradation of historic paper artefacts », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 248, p. 111609, 2022, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2022.111609.
- [151] X. Zou, T. Uesaka, et N. Gurnagul, « Prediction of paper permanence by accelerated aging II. Comparison of the predictions with natural aging results », *Cellulose*, vol. 3, n° 1, p. 269-279, 1996, doi: 10.1007/BF02228806.
- [152] H. Porck, « Rate of Paper Degradation. The Predictive Value of Artificial Aging Tests », Koninklijke Bibliotheek, National Library of the Netherlands, The Hague, Netherlands, 2000.
- [153] K. T. Gillen, R. Bernstein, et M. Celina, « Challenges of Accelerated Aging Techniques for Elastomer Lifetime Predictions », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 88, n° 1, p. 1-27, 2015, doi: 10.5254/rct.14.85930.
- [154] D. Hunter, *Papermaking. The History and Technique of an Ancient Craft*, Dover Publications. New York, 1978.
- [155] M. Ek, G. Gellerstedt, et G. Henriksson, *Pulping Chemistry and Technology*, De Gruyter. Berlin, 2009.
- [156] M.-S. Ilvessalo-Pfäffli, *Fiber Atlas - Identification of Papermaking Fibers*, T. E. Timell. in Springer Series in Wood Science. State University of New York, 1995.
- [157] J. Iribarne et L. R. Schroeder, « The use of fundamental fiber properties to study pulp strength », in *International Paper Physics Seminar*, Grenoble, France, 2000.
- [158] U. Henniges, N. Odabas, A. Potthast, et T. Rosenau, « Cellulosic fines: Properties and effects », *Progress in Materials Science*, vol. 83, p. 574-594, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.07.006.
- [159] E. Richely, A. Bourmaud, V. Placet, S. Guessasma, et J. Beaugrand, « A critical review of the ultrastructure, mechanics and modelling of flax fibres and their defects », *Progress in Materials Science*, vol. 124, p. 100851, 2022, doi: 10.1016/j.pmatsci.2021.100851.
- [160] L. Mezeix, C. Bouvet, J. Huez, et D. Poquillon, « Mechanical behavior of entangled fibers and entangled cross-linked fibers during compression », *Journal of Materials Science*, vol. 44, n° 14, p. 3652-3661, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3483-y.
- [161] J. Forsström, A. Torgnydotter, et L. Wågberg, « Influence of fibre/fibre joint strength and fibre flexibility on the strength of papers from unbleached kraft fibres », *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 20, n° 2, p. 186-191, 2005, doi: 10.3183/npprj-2005-20-02-p186-191.
- [162] C. Marulier, P. J. J. Dumont, L. Orgéas, S. Rolland du Roscoat, et D. Caillerie, « 3D analysis of paper microstructures at the scale of fibres and bonds », *Cellulose*, vol. 22, n° 3, p. 1517-1539, 2015, doi: 10.1007/s10570-015-0610-6.
- [163] R. Das, K. Pan, S. Green, et A. S. Phani, « Creped Tissue Paper: A Microarchitected Fibrous Network », *Advanced Engineering Materials*, vol. 23, n° 2, p. 2000777, 2021, doi: 10.1002/adem.202000777.

- [164] L. Orgéas, P. J. J. Dumont, F. Martoia, C. Marulier, S. Le Corre, et D. Caillerie, « On the role of fibre bonds on the elasticity of low-density papers: a micro-mechanical approach », *Cellulose*, vol. 28, p. 9919-9941, 2021, doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04098-w>.
- [165] T. Kurei, Y. Hioki, R. Kose, S. Nakaba, R. Funada, et Y. Horikawa, « Effects of orientation and degree of polymerization on tensile properties in the cellulose sheets using hierarchical structure of wood », *Cellulose*, vol. 29, p. 2885-2898, 2022, doi: [10.1007/s10570-021-04160-7](https://doi.org/10.1007/s10570-021-04160-7).
- [166] S. Leheny *et al.*, « Directional dependence of the mechanical properties of aged paper », *Mechanics of Materials*, vol. 162, p. 104036, 2021, doi: [10.1016/j.mechmat.2021.104036](https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2021.104036).
- [167] W. W. Sampson, « The Determination of the Variance of Local Grammage in Random Fibre Networks by the Line Method », *Journal of pulp and paper science*, vol. 28, n° 8, p. 3, 2002.
- [168] J.-F. Bloch, M. Engin, et W. W. Sampson, « Grammage dependence of paper thickness », *Appita Journal*, vol. 72, n° 1, p. 30-40, 2019.
- [169] D. H. Page, « A theory for the tensile strenght of paper », *TAPPI Journal*, vol. 52, n° 4, p. 674-681, 1969.
- [170] E. L. G. Wernersson, G. Borgefors, S. Borodulina, et A. Kulachenko, « Characterisations of fibre networks in paper using micro computed tomography images », *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 29, n° 3, p. 468-475, 2014, doi: [10.3183/npprj-2014-29-03-p468-475](https://doi.org/10.3183/npprj-2014-29-03-p468-475).
- [171] W. W. Sampson, « The statistical geometry of fractional contact area in random fibre networks », *Journal of pulp and paper science*, vol. 29, n° 12, p. 412-416, 2003.
- [172] C. Marulier, « Etudes multi-échelles des couplages entre les propriétés hygroélastiques des papiers et leur microstructure », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2013.
- [173] S. J. l'Anson, A. Karademir, et W. W. Sampson, « Specific Contact Area and the Tensile Strength of Paper », *Appita Journal*, vol. 59, n° 4, p. 11, 2006.
- [174] U. Hirn et R. Schennach, « Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper », *Scientific Reports*, vol. 5, p. 10503, 2015, doi: [10.1038/srep10503](https://doi.org/10.1038/srep10503).
- [175] K. Berkache, S. Deogekar, I. Goda, R. C. Picu, et J.-F. Ganghoffer, « Homogenized elastic response of random fiber networks based on strain gradient continuum models », *Mathematics and Mechanics of Solids*, vol. 24, n° 12, p. 3880-3896, 2019, doi: [10.1177/1081286519852718](https://doi.org/10.1177/1081286519852718).
- [176] G. Kloppenburg, E. Walther, H. Holthusen, C. Czibula, U. Hirn, et J.-W. Simon, « Using numerical homogenization to determine the representative volume element size of paper », *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*, vol. 22, n° 1, p. e202200226, 2023, doi: [10.1002/pamm.202200226](https://doi.org/10.1002/pamm.202200226).
- [177] C. A. Bronkhorst, « Modelling paper as a two-dimensional elastic-plastic stochastic network », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, n° 20, p. 5441-5454, 2003, doi: [10.1016/S0020-7683\(03\)00281-6](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00281-6).
- [178] H. L. Cox, « The elasticity and strength of paper and other fibrous materials », *British Journal of Applied Physics*, vol. 3, n° 3, p. 72-79, 1952, doi: [10.1088/0508-3443/3/3/302](https://doi.org/10.1088/0508-3443/3/3/302).
- [179] V. S. Deshpande, M. F. Ashby, et N. A. Fleck, « Foam topology: bending versus stretching dominated architectures », *Acta Materialia*, vol. 49, n° 6, p. 1035-1040, 2001, doi: [10.1016/S1359-6454\(00\)00379-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00379-7).
- [180] J. M. Considine, C. T. Scott, R. Gleisner, et J. Y. Zhu, « Use of digital image correlation to study the local deformation field of paper and paperboard », in *Advances in Paper Science and Technology*, FRC., vol. Trans. of the XIIIth Fund. Res. Symp. Cambridge, 2005, S. J. l'Anson, Éd., Manchester, 2018, p. 613-630. doi: [10.15376/frc.2005.1.613](https://doi.org/10.15376/frc.2005.1.613).
- [181] H. W. Haslach, Jr., « The Moisture and Rate-Dependent Mechanical Properties of Paper: A Review », *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol. 4, n° 3, p. 169-210, 2000, doi: [10.1023/A:1009833415827](https://doi.org/10.1023/A:1009833415827).
- [182] N. Gurnagul et D. H. Page, « The Difference between Dry and Rewetted Zero-Span Tensile Strenght of Paper », *TAPPI Journal*, vol. 72, n° 12, p. 164-167, 1989.
- [183] P. Samantray, R. H. J. Peerlings, T. J. Massart, et M. G. D. Geers, « Micro-mechanical modeling of irreversible hygroscopic strain in paper sheets exposed to moisture cycles », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 224, p. 111024, 2021, doi: [10.1016/j.ijsolstr.2021.03.011](https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2021.03.011).

- [184] W. J. Barrow et R. C. Sproull, « Permanence in Book Papers. Investigation of deterioration in modern papers suggests a practical basis for remedy », *Science*, vol. 129, n° 3356, p. 1075-1084, 1959.
- [185] X. Zou et N. Gurnagul, « The Role of Lignin in the Mechanical Permanence of Paper : Part II. Effect of Acid Groups », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 15, n° 2, p. 247-262, 1995, doi: 10.1080/02773819508009510.
- [186] C. Piovesan, I. Fabre-Francke, S. Paris-Lacombe, A.-L. Dupont, et O. Fichet, « Strengthening naturally and artificially aged paper using polyaminoalkylalkoxysilane copolymer networks », *Cellulose*, vol. 25, n° 10, p. 6071-6082, 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1955-4.
- [187] H. Yue, J. C. Rubalcaba, Y. Cui, J. P. Fernández-Blázquez, C. Yang, et P. S. Shuttleworth, « Determination of cross-sectional area of natural plant fibres and fibre failure analysis by in situ SEM observation during microtensile tests », *Cellulose*, vol. 26, n° 8, p. 4693-4706, 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02428-7.
- [188] S. Maraghechi, E. Bosco, A. S. J. Suiker, et J. P. M. Hoefnagels, « Experimental characterisation of the local mechanical behaviour of cellulose fibres: an in-situ micro-profilometry approach », *Cellulose*, vol. 30, p. 4225-4245, 2023, doi: 10.1007/s10570-023-05151-6.
- [189] M. Aslan, G. Chinga-Carrasco, B. F. Sørensen, et B. Madsen, « Strength variability of single flax fibres », *Journal of Materials Science*, vol. 46, n° 19, p. 6344-6354, 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5581-x.
- [190] A. Marcellan, A. Bunsell, R. Piques, et L. Laiarinandrasana, « In Situ tensile tests to analyze the mechanical response, crack initiation, and crack propagation in single polyamide 66 fibers », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 57, n° 11, p. 680-690, 2019, doi: 10.1002/polb.24823.
- [191] P. Colomban et H. M. Dinh, « Origin of the variability of the mechanical properties of silk fibres: 2 The nanomechanics of single silkworm and spider fibres: Origin of the variability of the mechanical properties of silk fibres », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, n° 8, p. 1035-1041, 2012, doi: 10.1002/jrs.3123.
- [192] C. Fernández-Diego *et al.*, « Fracture toughness as an alternative approach to quantify the ageing of insulation paper in oil », *Cellulose*, vol. 28, n° 18, p. 11533-11550, 2021, doi: 10.1007/s10570-021-04237-3.
- [193] W. J. Batchelor, B. S. Westerlind, R. Hägglund, et P. Gradin, « Effect of test conditions on measured loads and displacements in zero-span testing », *TAPPI Journal*, vol. 5, n° 10, p. 3-8, 2006.
- [194] R. Wathén, W. Batchelor, B. Westerlind, et K. Niskanen, « Analysis of strains in the fracture process zone », *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 20, n° 4, p. 392-398, 2005, doi: 10.3183/npprj-2005-20-04-p392-398.
- [195] R. Hägglund, « Some Aspects on the Zero-Span Tensile Test », *Experimental Mechanics*, vol. 44, n° 4, p. 365-374, 2004, doi: 10.1177/0014485104046085.
- [196] V. Negi et R. C. Picu, « Mechanical behavior of nonwoven non-crosslinked fibrous mats with adhesion and friction », *Soft Matter*, vol. 15, n° 29, p. 5951-5964, 2019, doi: 10.1039/C9SM00658C.
- [197] C. Barbier, R. Dendievel, et D. Rodney, « Role of friction in the mechanics of nonbonded fibrous materials », *Physical Review E*, vol. 80, n° 016115, p. 1-5, 2009, doi: 10.1103/PhysRevE.80.016115.
- [198] F. J. Schmied, C. Teichert, L. Kappel, U. Hirn, et R. Schennach, « Joint strength measurements of individual fiber-fiber bonds: An atomic force microscopy based method », *Review of Scientific Instruments*, vol. 83, n° 7, p. 073902, 2012, doi: 10.1063/1.4731010.
- [199] A. M. Emsley, R. J. Heywood, M. Ali, et C. M. Eley, « On the kinetics of degradation of cellulose », *Cellulose*, vol. 4, p. 1-5, 1997, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1018408515574>.
- [200] R. D. Smith, « Paper Stability and Collection Risk: a Perspective and Choices », *Restaurator*, vol. 25, n° 3, 2004, doi: 10.1515/REST.2004.199.
- [201] P. H. F. Pereira *et al.*, « Vegetal fibers in polymeric composites: a review », *Polímeros*, vol. 25, n° 1, p. 9-22, 2015, doi: 10.1590/0104-1428.1722.
- [202] F. Serra-Parareda, Q. Tarrés, F. X. Espinach, F. Vilaseca, P. Mutjé, et M. Delgado-Aguilar, « Influence of lignin content on the intrinsic modulus of natural fibers and on the stiffness of composite materials », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 155, p. 81-90, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.160.

- [203] G. Banik et I. Bruckle, *Paper and Water: A Guide for Conservators*, Butterworth Heinemann, Oxford, 2011.
- [204] B. Jallabert, « Étude du comportement sous pression mécanique uniaxiale de la cellulose et de l'amidon (natif et amorphe) : influence de la température et du taux d'hydratation », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2014.
- [205] M. A. Hubbe et R. A. Gill, « Fillers for Papermaking: A Review of their Properties, Usage Practices, and their Mechanistic Role », *BioResources*, vol. 11, n° 1, p. 2886-2963, 2016, doi: 10.15376/biores.11.1.2886-2963.
- [206] M. A. Hubbe, R. D. Smith, X. Zou, S. Katuscak, A. Potthast, et K. Ahn, « Deacidification of Acidic Books and Paper by Means of Non-aqueous Dispersions of Alkaline Particles: A Review Focusing on Completeness of the Reaction », *BioResources*, vol. 12, n° 2, p. 4410-4477, 2017, doi: 10.15376/biores.12.2.4410-4477.
- [207] G. Poggi *et al.*, « Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: new formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts », *Applied Physics A*, vol. 114, p. 685-693, 2014, doi: 10.1007/s00339-013-8172-7.
- [208] J. S. Arney, A. J. Jacobs, et R. Newman, « The Influence of Oxygen on the Fading of Organic Colorants », *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 18, n° 2, p. 108-117, 1979, doi: 10.1179/019713679806029020.
- [209] H.-T. Macholdt et R. Baur, « Recent Trends in Organic Color Pigments », in *Recent Progress in Toner Technology*, Society for Imaging Science and Technology., G. Marshall, Éd., in Recent Progress, no. 4. , Springfield, 1997, p. 122-125.
- [210] Z. Bazrafshan, M. Ataefard, et F. Nourmohammadian, « Physicochemical colourants effects on polymeric composites printing toner », *Pigment & Resin Technology*, vol. 43, n° 5, p. 245-250, 2014, doi: 10.1108/PRT-09-2013-0085.
- [211] A. H. Basta, H. El-Saied, S. H. Mohamed, et S. El-Sherbiny, « The Role of Neutral Rosin-Alum Size in the Production of Permanent Paper », *Restaurator*, vol. 27, n° 2, p. 67-80, 2006, doi: 10.1515/REST.2006.67.
- [212] S. Zervos, « Revising Established Tenets in Paper Conservation », *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, vol. 73, p. 35-42, 2013, doi: 10.1016/j.sbspro.2013.02.016.
- [213] J. Baty, C. Maitland, W. Minter, M. Hubbe, et S. Jordan-Mowery, « Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: A review », *BioResources*, vol. 5, n° 3, p. 1955-2023, 2010, doi: 10.15376/biores.5.3.1955-2023.
- [214] A. Moropoulou et S. Zervos, « The Immediate Impact of Aqueous Treatments on the Strength of Paper », *Restaurator*, vol. 24, n° 3, 2003, doi: 10.1515/REST.2003.160.
- [215] M. Hubbe, U. Henniges, A. Potthast, K. Ahn, et R. Smith, « Nonaqueous solution deacidification treatments to prolong the storage life of acidic books: A review of mechanistic and process aspects », *BioResources*, vol. 13, n° 3, p. 7096-7136, 2018, doi: 10.15376/biores.13.3.7096-7136.
- [216] K. Ahn, T. Rosenau, et A. Potthast, « The influence of alkaline reserve on the aging behavior of book papers », *Cellulose*, vol. 20, n° 4, p. 1989-2001, 2013, doi: 10.1007/s10570-013-9978-3.
- [217] W. Noshay, R. R. Ali Hassan, et N. Mohammed, « Using biopolymers to strengthen the historical printed paper: mechanical and optical characters », *Pigment & Resin Technology*, vol. 51, n° 2, p. 212-226, 2022, doi: 10.1108/PRT-01-2021-0008.
- [218] G. Poggi, M. C. Sistach, E. Marin, J. F. Garcia, R. Giorgi, et P. Baglioni, « Calcium hydroxide nanoparticles in hydroalcoholic gelatin solutions (GeolNan) for the deacidification and strengthening of papers containing iron gall ink », *Journal of Cultural Heritage*, vol. 18, p. 250-257, 2016, doi: 10.1016/j.culher.2015.10.005.
- [219] N. Ferrandin-Schoffel, A.-L. Dupont, C. Martineau-Corcós, et O. Fichet, « Routes to improve the strengthening of paper with aminoalkylalkoxysilanes », *Cellulose*, vol. 30, n° 1, p. 539-556, 2023, doi: 10.1007/s10570-022-04906-x.
- [220] C. J. Shahani et F. H. Hengemihle, « The Influence of Copper and Iron on the Permanence of Paper », in *Historic Textile and Paper Materials*, vol. 212, H. L. Needles et S. H. Zeronian, Éd., Washington, DC: American Chemical Society, 1986, p. 387-410. doi: 10.1021/ba-1986-0212.ch022.
- [221] D. Kocar, M. Strlič, J. Kolar, J. Rychlý, L. Matisová-Rychlá, et B. Pihlar, « Chemiluminescence from paper III: the effect of superoxide anion and water », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 88, n° 3, p. 407-414, 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.005.

- [222] R. W. Frase, « Preserving our Documentary Heritage: The Case for Permanent Paper », *IFLA Journal*, vol. 23, n° 2, p. 140-143, 1997, doi: 10.1177/034003529702300212.
- [223] *ISO 9706. Information et documentation - Papier pour documents - Prescriptions pour la permanence*. 1998.
- [224] J. M. Dinwoodie, « Tensile Strength of Individual Compression Wood Fibres and its Influence on Properties of Paper », *Nature*, vol. 205, n° 4973, p. 763-764, 1965, doi: 10.1038/205763a0.
- [225] I. A. L. Hoel, « Standards for Permanent Paper », *IFLA Journal*, vol. 25, n° 4, p. 218-222, 1999, doi: 10.1177/034003529902500404.
- [226] *NF EN 15757: Conservation des biens culturels - Spécifications applicables à la température et à l'humidité relative pour limiter les dommages mécaniques causés par le climat aux matériaux hygroscopiques*, Afnor. 2012.
- [227] *ISO 11 799: Information et documentation: prescription pour le stockage des documents d'archives et de bibliothèques*. 2004.
- [228] F. Jounayd, « Le papier permanent: une solution fiable en complément de l'archivage électronique ? », Mémoire de master, Thèse de master, Université de Lyon, 2016.
- [229] J. Bedson, L. Brandis, et D. Woodyard, « How much permanent paper? », *The Australian Library Journal*, vol. 43, n° 3, p. 151-154, 1994, doi: 10.1080/00049670.1994.10755682.
- [230] H. A. Carter, « The Chemistry of Paper Preservation. Part 5. Permanent Paper », *Journal of Chemical Education*, vol. 84, n° 12, p. 1937, 2007, doi: 10.1021/ed084p1937.
- [231] B. L. Browning, *Analyses of paper. Second edition*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1977.
- [232] A. Brillard, D. Habermacher, et J.-F. Brillhac, « Thermal degradations of used cotton fabrics and of cellulose: kinetic and heat transfer modeling », *Cellulose*, vol. 24, n° 3, p. 1579-1595, 2017, doi: 10.1007/s10570-017-1200-6.
- [233] T. Lovaglio, W. Gindl-Altmutter, T. Meints, N. Moretti, et L. Todaro, « Wetting Behavior of Alder (*Alnus cordata* (Loisel) Duby) Wood Surface: Effect of Thermo-Treatment and Alkyl Ketene Dimer (AKD) », *Forests*, vol. 10, n° 9, p. 770, 2019, doi: 10.3390/f10090770.
- [234] E. Kaminska, P. Bégin, D. Grattan, D. Woods, et A. Bülow, « ASTM/ISR research program on the effects of aging on printing and writing papers: Accelerated aging test development », *Canadian Conservation Institute*, 2001.
- [235] Z. Xu *et al.*, « Kinetic Study of Paper Waste Thermal Degradation », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 191, p. 109681, 2021, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109681.
- [236] V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, et J. Yvon, « The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 84, n° 1, p. 1-17, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.10.014.
- [237] R. F. Schwenker et L. R. Beck, « Study of the pyrolytic decomposition of cellulose by gas chromatography », *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 2, n° 1, p. 331-340, 2007, doi: 10.1002/polc.5070020133.
- [238] T. Sawoszczuk, A. Barański, J. M. Łagan, T. Łojewski, et K. Zięba, « On the use of ASTM closed vessel tests in accelerated ageing research », *Journal of Cultural Heritage*, vol. 9, n° 4, p. 401-411, 2008, doi: 10.1016/j.culher.2007.10.010.
- [239] *TAPPI 573 pm-03. Accelerated temperature aging of printing and writing paper by dry oven exposure apparatus*. 2003.
- [240] *TAPPI 402 sp-03. Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products*. 2003.
- [241] A.-L. Dupont, « Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions », *Polymer*, vol. 44, n° 15, p. 4117-4126, 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00398-7.
- [242] *TAPPI 509 om-02. Hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (cold extraction method)*. 2002.
- [243] *TAPPI 553 om-00. Alkalinity of paper as calcium carbonate (alkaline reserve of paper)*. 2000.
- [244] *TAPPI 236 om-99. Kappa number of pulp*. 1999.
- [245] *TAPPI 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp*. 2002.
- [246] *TAPPI 494 om-01. Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus)*. 2001.
- [247] *TAPPI 231 cm-96. Zero-span breaking strength of pulp (dry zero-span tensile)*. 1996.

- [248] W. Batchelor, « The Zero-Span test- What are we measuring? », in *Euromech colloquium*, Sweden, 2006.
- [249] *TAPPI 511 om-02. Folding endurance of paper (MIT tester)*. 2002.
- [250] D. Paganin, S. C. Mayo, T. E. Gureyev, P. R. Miller, et S. W. Wilkins, « Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object. », *Journal of microscopy*, vol. 206, n° 1, p. 33-40, 2002, doi: 10.1046/j.1365-2818.2002.01010.x.
- [251] S. M. Smith et J. M. Brady, « SUSAN—A New Approach to Low Level Image Processing », *International Journal of Computer Vision*, vol. 23, n° 1, p. 45-78, 1997, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1007963824710>.
- [252] C. Vibert, B. Fayolle, D. Ricard, et A.-L. Dupont, « Decoupling hydrolysis and oxidation of cellulose in permanent paper aged under atmospheric conditions », *Carbohydrate Polymers*, vol. 310, p. 120727, 2023, doi: 10.1016/j.carbpol.2023.120727.
- [253] S. Tasker, J. P. S. Badyal, S. C. E. Backson, et R. W. Richards, « Hydroxyl accessibility in celluloses », *Polymer*, vol. 35, n° 22, p. 4717-4721, 1994, doi: 10.1016/0032-3861(94)90723-4.
- [254] M. Ali, A. M. Emsley, H. Herman, et R. J. Heywood, « Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper », *Polymer*, vol. 42, n° 7, p. 2893-2900, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00691-1.
- [255] P. Uring, « Altération des textiles de fibres naturelles en environnement intérieur : le rôle des polluants atmosphériques », Thèse de doctorat, LISA, Paris, 2019.
- [256] X. Guo, Y. Wu, et X. Xie, « Water vapor sorption properties of cellulose nanocrystals and nanofibers using dynamic vapor sorption apparatus », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, p. 14207, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-14664-7.
- [257] M. Ioelovich et A. Leykin, « Study of sorption properties of cellulose and its derivatives », *BioResources*, vol. 6, n° 1, p. 178-195, 2010, doi: 10.15376/biores.6.1.178-195.
- [258] P. Korntner *et al.*, « Chromophores in lignin-free cellulosic materials belong to three compound classes. Chromophores in cellulose, XII », *Cellulose*, vol. 22, n° 2, p. 1053-1062, 2015, doi: 10.1007/s10570-015-0566-6.
- [259] M. J. Emerson, K. M. Jespersen, A. B. Dahl, K. Conradsen, et L. P. Mikkelsen, « Individual fibre segmentation from 3D X-ray computed tomography for characterising the fibre orientation in unidirectional composite materials », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 97, p. 83-92, 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.12.028.
- [260] S. Deogekar, M. R. Islam, et R. C. Picu, « Parameters controlling the strength of stochastic fibrous materials », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 168, p. 194-202, 2019, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2019.03.033.
- [261] R. A. Young et R. M. Rowell, *Cellulose. Structure, Modification and Hydrolysis*, John Wiley&Sons Inc. New-York, 1986. doi: 10.1002/pol.1987.140250313.
- [262] E. R. Dougherty et R. A. Lotufo, *Hands-on Morphological Image Processing*, SPIE PRESS-The International Society for Optical Engineering. in Tutorial Texts in Optical Engineering, no. TT59. Bellingham, Washington USA, 2003.
- [263] P. N. Ciesielski *et al.*, « Nanomechanics of cellulose deformation reveal molecular defects that facilitate natural deconstruction », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, n° 20, p. 9825-9830, 2019, doi: doi.org/10.1073/pnas.1900161116.
- [264] Y. J. Na, S. A. Paluskiewicz, et C. L. Muhlstein, « High-cycle fatigue damage accumulation in paper », *Communications Materials*, vol. 1, n° 1, p. 26, 2020, doi: 10.1038/s43246-020-0025-2.
- [265] A. Bardin, P.-Y. Le Gac, S. Cérantola, G. Simon, H. Bindi, et B. Fayolle, « Hydrolytic kinetic model predicting embrittlement in thermoplastic elastomers », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 171, p. 109002, 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109002.
- [266] D. F. Guay *et al.*, « Mechanisms of Oxidative Degradation of Carbohydrates during Oxygen Delignification. II. Reaction of Phototchemically Generated Hydroxyl Radicals with methyl β -cellobioside. », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 21, n° 1, p. 67-79, 2001, doi: 10.1081/WCT-100102655.
- [267] G. SriBala et R. Vinu, « Unified Kinetic Model for Cellulose Deconstruction via Acid Hydrolysis », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 8714-8725, 2014, doi: 10.1021/ie5007905.

- [268] D. W. Van Krevelen et K. te Nijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4th edition, Elsevier. Amsterdam, 2009.
- [269] V. Rouchon *et al.*, « Room-Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper Degradation under Various Oxygen and Humidity Conditions: Time-Dependent Monitoring by Viscosity and X-ray Absorption Near-Edge Spectrometry Measurements », *Anal. Chem.*, vol. 83, n° 7, p. 2589-2597, 2011, doi: 10.1021/ac1029242.
- [270] A. Gimat, « Comprehension of cellulose depolymerisation mechanisms induced by iron ions », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2016.
- [271] M. Zerdoun Bat-Yehouda, *Les encres noires au Moyen Age (jusqu'à 1600)*, Editions du CNRS. Paris, 1983.
- [272] B. Havlínová, D. Babiaková, V. Brezová, M. Durovič, M. Novotná, et F. Belanyi, « The stability of offset inks on paper upon ageing », *Dyes and Pigments*, vol. 54, p. 173-188, 2002.
- [273] A. Blayo, « Formulation des encres pour l'impression », *Techniques de l'Ingénieur*. in Procédés chimie - bio - agro | Formulation, no. J2290 V1. 2007.
- [274] A. C. Almeida Assis, M. F. Barbosa, J. M. Valente Nabais, A. F. Custódio, et P. Tropecelo, « Diamond cell Fourier transform infrared spectroscopy transmittance analysis of black toners on questioned documents », *Forensic Science International*, vol. 214, n° 1-3, p. 59-66, 2012, doi: 10.1016/j.forsciint.2011.07.019.
- [275] M. Maruta, « Toner materials », présenté à IS&T's 50th Annual Conference, Cambridge, Massachusetts: The Society for Imaging Science and Technology, 1997, p. 262-263.
- [276] D. E. Tsatsis, K. A. Valta, A. G. Vlyssides, et D. G. Economides, « Assessment of the impact of toner composition, printing processes and pulping conditions on the deinking of office waste paper », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, n° 4, p. 103258, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103258.
- [277] X. Nie, J. D. Miller, et Y. D. Yeboah, « The effect of ink types and printing processes on flotation deinking efficiency of wastepaper recycling », *Environmental Engineering and Policy*, vol. 1, n° 1, p. 47-58, 1998, doi: 10.1007/s100220050005.
- [278] R. A. Merrill, E. G. Bartick, et J. H. Taylor III, « Forensic discrimination of photocopy and printer toners I. The development of an infrared spectral library », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 376, n° 8, p. 1272-1278, 2003, doi: 10.1007/s00216-003-2073-0.
- [279] A. Braz, M. López-López, et C. García-Ruiz, « Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents », *Forensic Science International*, vol. 232, n° 1-3, p. 206-212, 2013, doi: 10.1016/j.forsciint.2013.07.017.
- [280] B. Thompson, *Printing Materials: Science and Technology*, Pira International. Surrey, UK, 1998.
- [281] P. Azadi, N. Yan, et R. Farnood, « Discrete element modeling of the transient heat transfer and toner fusing process in the Xerographic printing of coated papers », *Computers & Chemical Engineering*, vol. 32, n° 12, p. 3238-3245, 2008, doi: 10.1016/j.compchemeng.2008.05.018.
- [282] T. Mitsuya, T. Kumasaka, et S. Fujiwara, « Study of temperature and melting conditions during flash fusing », *Optical Engineering*, vol. 30, n° 1, p. 111-116, 1991.
- [283] T. Hartus, « Effect of Toner Fixing Temperature on Print Properties in the Electrophotographic Process », *Technical Association of the Graphic Arts Journal*, vol. 4, p. 165-177, 2008.
- [284] H. AL-Rubaiey et P. Oittinen, « Thermal Behavior of Paper in Contact Fusing Technology », *Journal of Imaging Science and Technology*, vol. 52, n° 3, p. 030507, 2008, doi: 10.2352/J.ImagingSci.Technol.(2008)52:3(030507).
- [285] D. Thompson et D. Tyagi, « Fusing Technologies and Toner Materials Relationships », présenté à IS&T NIP 24: 24 International Conference on Digital Printing Technologies, Pittsburgh, Pennsylvania, 2008.
- [286] J. S. R. Wheeler, S. W. Reynolds, S. Lancaster, V. Sanchez Romanguera, et S. G. Yeates, « Polymer degradation during continuous ink-jet printing », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 105, p. 116-121, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.007.
- [287] F. Frey, H. Christensen, et N. DiSantis, *Permanence of toner on paper-Based on the life cycle of documents*, RIT Printing Industry Center. Rochester, NY, 2006.
- [288] Z. Wang et E. A. Elsayed, « Degradation Modeling and Prediction of Ink Fading and Diffusion of Printed Images », *IEEE Trans. Rel.*, vol. 67, n° 1, p. 184-195, 2018, doi: 10.1109/TR.2017.2780170.

- [289] M. Černič, J. Dolenc, et L. Scheicher, « Permanence and durability of digital prints on paper », *Applied Physics A*, vol. 83, n° 4, p. 589-595, 2006, doi: 10.1007/s00339-006-3543-y.
- [290] Q. Deshoules, M. Le Gall, C. Dreanno, M. Arhant, D. Priour, et P. Y. Le Gac, « Chemical coupling between oxidation and hydrolysis in polyamide 6 - A key aspect in the understanding of microplastic formation », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 197, p. 109851, 2022, doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2022.109851.
- [291] R. H. Leach, C. Armstrong, J. F. Brown, M. J. Mackenzie, L. Randall, et H. G. Smith, *The printing ink manual. Fourth edition*, Van Nostrand Reinhold (International). London, 1998.
- [292] N. R. Eldred et T. Scarlett, *What the printer should know about inks*, Graphical Arts Technical Fondation. Pittsburgh, Pennsylvania, 1990.
- [293] I. Majnarić, M. Morić, et D. Modrić, « Light stability in cyan and magenta tones using standard and highly chromatic toner particules », *Coloration Technology*, p. 361-369, 2019, doi: 10.1111/cote.12422.
- [294] M. Kamiyama, M. Maeda, H. Totsuka, et T. Hamanaka, « Properties of polymerized toners », *Journal of Imaging Science and Technology*, vol. 39, n° 5, p. 433-438, 1995.
- [295] P. Fontaine, O. H. Margoto, E. Weiss-Hortala, Y. Soudais, V. Botaro, et J. M. F. Paiva, « Propriétés physico-chimiques de fibres de carbone issues du recyclage par vapo-thermolyse de composites à matrices PEEK et de mélange de composites », in *Comptes Rendus des JNC 21*, Bordeaux INP, 2019.
- [296] S. Ek, A. Root, M. Peussa, et L. Niinisto, « Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with 1H MAS NMR results », *Thermochimica Acta*, vol. 379, n° 1-2, p. 201-212, 2001, doi: 10.1016/S0040-6031(01)00618-9.
- [297] L. Pinier, « Etude et mise au point de ferrites à basse température de frittage pour la réalisation de composants hyperfréquences intégrés. », Thèse de doctorat, Ecole polytechnique, Palaiseau, 2006.
- [298] J.-L. Hébrard, « Évolution thermique des poudres de dioxyde de titane anatase de grande surface spécifique », Thèse de doctorat, INP Grenoble - Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 1987.
- [299] *ISO/IEC 24711. Information technology — Office equipment — Method for the determination of ink cartridge yield for colour inkjet printers and multi-function devices that contain printer components*. 2021.
- [300] F. Chen *et al.*, « Exploring digital image correlation technique for the analysis of the tensile properties of all-cellulose composites », *Cellulose*, vol. 28, n° 7, p. 4165-4178, 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03807-9.
- [301] D. Depuydt, K. Hendrickx, W. Biesmans, J. Ivens, et A. W. Van Vuure, « Digital image correlation as a strain measurement technique for fibre tensile tests », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 99, p. 76-83, 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2017.03.035.

A. Distributions de masses molaires

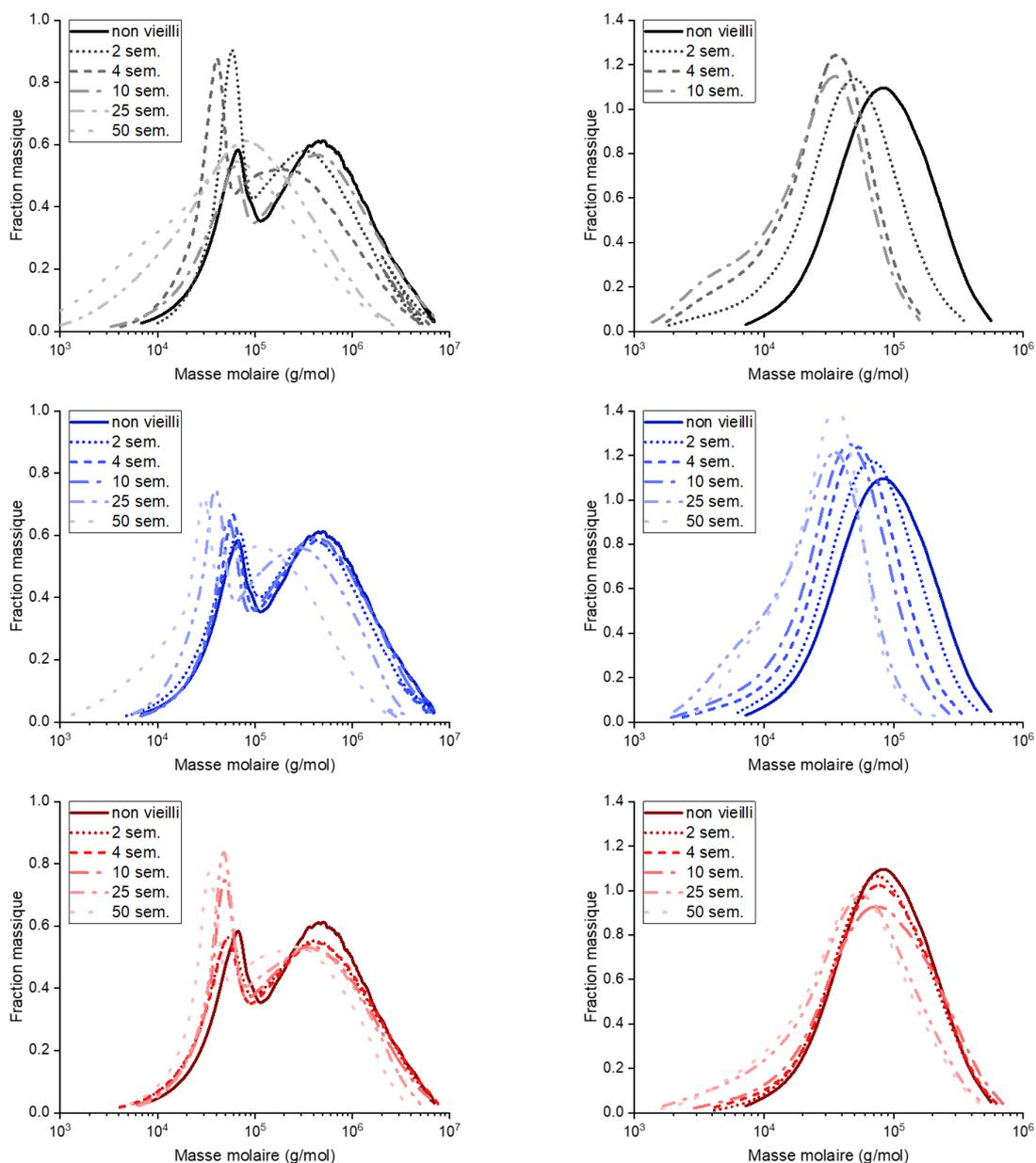


Figure A.1. Evolution de la distribution de masses molaires pour le papier Canson (à gauche) et le papier Whatman (à droite) en fonction du temps d'exposition en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C) en noir, NH (Azote, 50 % HR, 90 °C) en bleu, OS (Air, 0 % HR, 90 °C) en rouge.

Les distributions de masses molaires présentées au *Chapitre 3* (voir *3.2.1.2*) correspondent à une exposition en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C). Les distributions sous d'autres conditions d'exposition sont proposées **Figure A.1**. Les observations sont semblables en conditions d'azote humide (NH) et d'air sec (OS) qu'en condition d'air humide (OH), à savoir : une diminution de la masse molaire moyenne accompagnée d'un décalage des pics vers les faibles masses molaires, l'apparition d'un épaulement aux faibles masses molaires pour le papier W, l'augmentation de la hauteur du pic des hémicelluloses puis la diminution de la résolution entre les deux pics (cellulose et hémicelluloses) pour le papier C.

On rappelle toutefois que les chromatogrammes sont analysés en séparant le pic correspondant aux hémicelluloses de celui de la cellulose [56], ce qui induit une forme de pic particulièrement résolue (voir *2.3.1.2*). Tous les chromatogrammes ont été traités similairement, ce qui autorise leur comparaison.

B. Calcul du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion de l'eau dans le papier est mesuré en suivant l'adsorption d'eau en fonction du temps et calculé en utilisant la loi de Fick. Ce coefficient de diffusion dépend de la quantité d'eau introduite, en l'occurrence de l'humidité relative. Ici, on calcule ce coefficient pour un palier entre 0 et 30 % HR via une mesure en DVS (*dynamic vapor sorption*, voir 2.3.1.8). L'absorption suit bien ici (**Figure B.1**) une loi de Fick, à savoir :

$$\frac{dw}{dt} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (\text{B.1})$$

Avec w la teneur en eau de l'échantillon, D le coefficient de diffusion et x l'épaisseur du papier (en faisant l'hypothèse que le papier absorbe uniquement depuis ses surfaces et non ses bords).

Cette équation s'intègre de la manière suivante :

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.2})$$

Avec w_∞ la teneur en eau à l'équilibre (au plateau) et e l'épaisseur de l'échantillon. D'où :

$$D = \pi \left(\frac{\Delta w e}{4 w_\infty} \right)^2 \quad (\text{B.3})$$

Avec Δw la pente à l'origine de la courbe d'absorption en fonction de la racine carrée du temps.

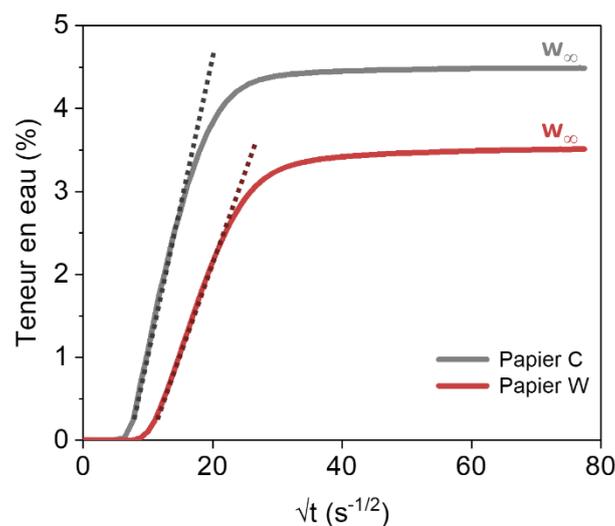


Figure B.1. Cinétique d'absorption d'eau lors d'un palier entre 0 et 30 % d'humidité relative à 30 °C pour les papiers Canson C et Whatman W.

On peut ainsi calculer les coefficients de diffusion des papiers C et W à 30 °C, ainsi que pour le papier C à l'état initial à d'autres températures (**Tableau B.1**).

Tableau B.1. Calcul du coefficient de diffusion à différentes températures pour les papiers Canson (C) et Whatman (W) à l'état initial et à l'état vieilli (correspondant à une exposition en condition OH (Air, 50 % HR, 90 °C) de 50 semaines pour le papier C et 4 semaines pour le papier W).

Papier	Température	e (μm)	Δw ($\% \cdot \text{s}^{-1/2}$)	w_∞ (%)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
C initial	30 °C	100	0,339	4,49	$1,1 \times 10^{-11}$
C vieilli	30 °C	100	0,344	4,10	$1,3 \times 10^{-11}$
W initial	30 °C	210	0,217	3,51	$3,3 \times 10^{-11}$
W vieilli	30 °C	210	0,187	2,92	$3,5 \times 10^{-11}$
C initial	50 °C	100	0,546	3,69	$4,3 \times 10^{-11}$
C initial	70 °C	100	0,589	3,35	$6,1 \times 10^{-11}$

C. Calcul de l'évolution de la pression et de l'humidité relative dans les tubes à 90 °C

La teneur en eau dans le papier dans les conditions d'exposition a été estimée à partir de mesures de masse à humidité relative constante pour différents paliers de température entre 50 et 80 °C en DVS (voir 2.3.1.8), aux humidités relatives effectives dans les tubes. Au vu de son comportement linéaire avec la température (**Figure C.1**), la teneur en eau à 90 °C a été calculée par régression linéaire avec les paramètres reportés **Tableau C.1**.

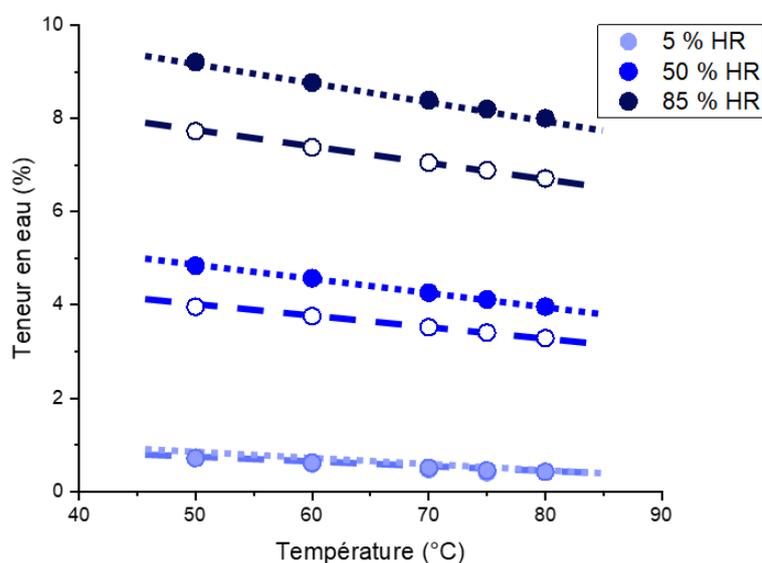


Figure C.1. Teneur en eau en fonction de la température pour différentes humidités relatives dans les papiers Canson C (symboles pleins et pointillés fins) et Whatman W (symboles vides et pointillés larges).

Tableau C.1. Paramètres utilisés pour le calcul de la teneur en eau (EMC) des papiers Canson (C) et Whatman (W) à 90 °C en fonction de l'humidité relative (HR) et de la température T : $EMC(T) = a(RH) \cdot T + b(RH)$.

Papier	HR (%)	a	b	r^2	EMC à 90 °C
C	85	- 0,038	11,10	0,997	7,6
	50	- 0,028	6,26	0,999	3,7
	5	- 0,012	1,32	0,999	0,3
W	85	- 0,032	9,33	0,999	6,4
	50	- 0,022	5,06	0,999	2,9
	5	- 0,010	1,20	0,994	0,3

Lors du conditionnement des tubes, ceux-ci subissent une montée en température isovolume de 23 à 90 °C. Ce changement de température induit à la fois un changement de pression et une désorption d'eau depuis le papier, qui modifie donc la quantité d'eau sous forme de vapeur, et ainsi l'humidité relative dans les tubes. On va évaluer l'évolution de la pression du tube, et de la pression partielle de vapeur d'eau lors de cette montée en température.

- Le volume du tube est de $V_{tube} = 15 \text{ cL}$. Le volume du papier C ou W peut être estimé à partir de sa masse introduite m_{papier} et de sa masse volumique ρ_{papier} , à savoir :

$$V_C = m_C * \rho_C = 4,28 \text{ g} * 0,8 \text{ kg/L} = 3,4 \text{ mL}$$

$$V_W = m_W * \rho_W = 4,22 \text{ g} * 0,45 \text{ kg/L} = 1,9 \text{ mL}$$

Le volume restant pour la phase gazeuse est donc $V_{gaz} = V_{tube} - V_{papier}$.

- La quantité de gaz $n_{gaz,23}$ présents dans le tube à 23 °C peut être estimée par la loi des gaz parfaits [234]:

$$n_{gaz,23} = \frac{P_{23} V_{gaz}}{RT_{23}}$$

Avec P_{23} la pression à 23 °C, à savoir la pression atmosphérique (on fait l'hypothèse que $P_{23} = 1 \text{ atm}$), T_{23} la température à 23 °C en Kelvin et R la constante des gaz parfaits.

Dans le cas du papier C, l'application numérique donne :

$$n_{gaz,23} = \frac{1,013 \times 10^5 \text{ Pa} * (150 - 3,4) \times 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 * 296,15} = 6,03 \text{ mmol}$$

- La quantité de vapeur d'eau $n_{vap,23}$ présente dans le tube à 23 °C est estimée à partir de la pression partielle de vapeur d'eau et de la loi des gaz parfaits :

$$HR_{23} = \frac{P_{pp,23}}{P_{sat,23}} \text{ et } n_{vap,23} = \frac{P_{pp,23} V}{RT_{23}} = \frac{HR_{23} P_{sat,23} V}{RT_{23}}$$

Avec HR_{23} l'humidité relative dans le tube lors du conditionnement (à savoir 5, 50 ou 85 % suivant les conditions d'exposition), $P_{pp,23}$ la pression partielle de vapeur d'eau à 23 °C et $P_{sat,23}$ la pression de vapeur saturante à 23 °C.

Dans le cas du papier C pour un conditionnement à 50 % HR, on a :

$$n_{vap,23} = \frac{0,5 * 1,5 \times 10^3 \text{ Pa} * (150 - 3,4) \times 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 * 296,2 \text{ K}} = 0,045 \text{ mmol}$$

- La quantité additionnelle de vapeur d'eau $n_{vap \text{ add},90}$ dans le tube à 90 °C correspond à la diminution de teneur en eau dans le papier.

$$n_{vap \text{ add},90} = (emc_{23,HR} - emc_{90,HR}) * m_{papier} * \mathcal{M}_{eau}$$

Avec $emc_{T,HR}$ la teneur en eau à l'équilibre à la température T et à l'humidité relative du conditionnement (à savoir 5, 50 ou 85 % suivant les conditions d'exposition) et $\mathcal{M}_{eau} = 18 \text{ mol/g}$ la masse molaire d'une molécule d'eau. On a alors :

$$n_{vap,90} = n_{vap,23} + n_{vap\ add,90}$$

$$n_{gaz,90} = n_{gaz,23} + n_{vap\ add,90}$$

Dans le cas du papier C conditionné à 50 % HR, on obtient :

$$n_{vap\ add,90} = (5,6 - 3,7) \% * 4,28 \text{ g} * 18 \text{ mol/g} = 1,5 \text{ mol}$$

$$n_{vap,90} = 0,045 \text{ mmol} + 1,9 \text{ mol} = 1,5 \text{ mol}$$

$$n_{gaz,90} = 6,03 \text{ mmol} + 1,9 \text{ mol} = 1,5 \text{ mol}$$

- La pression partielle d'eau dans le tube à 90 °C peut alors être estimée :

$$P_{pp,90} = \frac{n_{vap,90} * R * T_{90}}{V_{gaz}}$$

Dans le cas du papier C conditionné à 50 % HR, on obtient :

$$P_{pp,90} = \frac{1,5 \text{ mol} * 8,314 * 363,15 \text{ K}}{(150 - 3,4) \times 10^{-6} \text{ m}^3} = 3,0 \times 10^7 \text{ Pa}$$

$$P_{pp,90} = 3,9 \times 10^7 \text{ Pa} > 7,0 \times 10^5 \text{ Pa} = P_{sat,90}$$

Ainsi, sans fuite de gaz ni d'humidité, la vapeur d'eau serait à saturation dans les tubes de papier C conditionnés à 23 °C.

Ce calcul appliqué au papier W et dans les autres conditions d'exposition (à 5 % et à 85 % HR) donne les mêmes résultats, à savoir une saturation de l'humidité relative dans les tubes lors de la montée en température. Dans les faits, on observe la formation de gouttelettes d'eau sur les parois des tubes à 85 % HR, mais pas dans les autres conditions. Dans ces cas, soit un équilibre se crée entre la vapeur d'eau dans le tube et l'eau absorbée dans le papier, et donc la teneur en eau réelle à 90 °C est supérieure à celle extrapolée **Tableau C.1**, soit de vapeur d'eau fuit hors des tubes lors de la montée en température. Cette deuxième hypothèse est corroborée par l'existence d'une sous-pression dans les tubes au moment de l'ouverture en fin de vieillissement, qui s'explique par des fuites lors de la montée en température et l'absence de reprise de masse pendant le vieillissement et le refroidissement. En conclusion, il est probable que les valeurs proposées pour la teneur en eau à 90 °C soient sous-évaluées, mais elles restent largement plus élevées pour un conditionnement à 85 % HR, qu'à 50 % HR et qu'à 5 % HR. L'existence d'une sous-pression à l'ouverture des tubes est également garante de l'absence d'échanges entre l'intérieur et l'extérieur des tubes pendant le vieillissement.

D. Paramétrage de l'essai de traction

Différentes géométries d'éprouvettes et différents paramétrages de l'essai de traction ont été testés sur le papier C, dans le but de valider son comportement.

D.1 Comportement visqueux

Le comportement viscoélastique du papier, supposé dans la littérature [181], a été vérifié dans la direction transversale aux fibres. Le comportement en traction varie notamment avec la vitesse de déplacement. Ce phénomène est dû à la plasticité des liaisons interfibres, qui peuvent rompre et laisser les fibres glisser les unes contre les autres, ce qui dépend du temps. Toutefois, ce comportement n'est pas observé à l'échelle de variations de vitesse de traction entre 0,5 et 1,5 mm·min⁻¹ (**Figure D.1**). Les faibles variations de vitesse pouvant être induites par l'utilisation de différentes machines de traction ne devraient donc pas avoir d'impact. La direction transversale étant davantage soumise aux réarrangements de fibres, ce phénomène visqueux ne devrait pas non plus intervenir dans le sens longitudinal. Nous prendrons toutefois garde à ce comportement lors de comparaison d'essais de traction à d'autres vitesses.

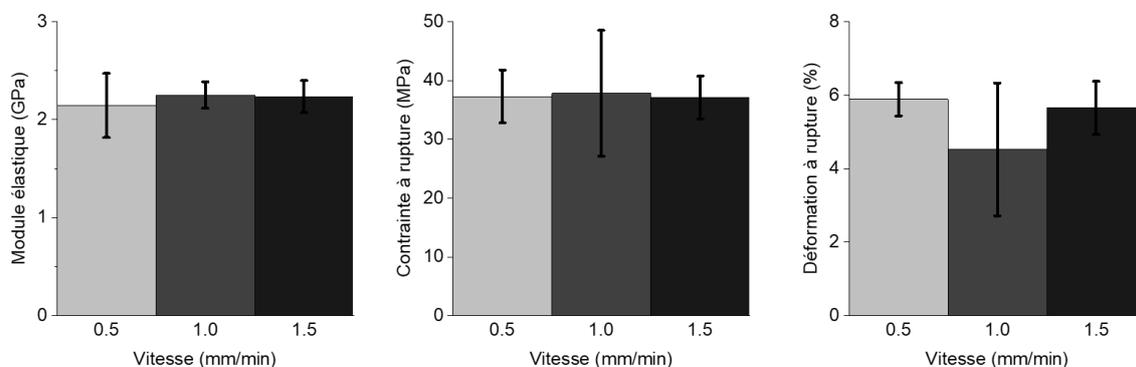


Figure D.1. Variation des propriétés mécaniques avec la vitesse de traction dans le cas du papier Canson C dans le sens transverse aux fibres.

D.2 Largeur de l'éprouvette

Différentes largeurs d'éprouvette rectangulaires entre 1 et 15 mm ont été testées, dans le but de valider la représentativité de l'essai. En effet, le papier étant un matériau hétérogène, le comportement d'une fibre unique ou de quelques fibres est différent de celui d'une large bande

de papier, pour laquelle les effets de bords ne comptent pas ; on parle de comportement homogénéisé.

On observe ici une augmentation de la contrainte à rupture pour des largeurs d'éprouvettes entre 1 et 5 mm, puis une constance de cette valeur entre 5 et 15 mm (**Figure D.2**). La largeur élémentaire représentative du papier en traction dans le sens longitudinal des fibres est donc d'au moins 5 mm de large. Il n'a pas été possible de tester des éprouvettes de largeur supérieure pour des raisons pratiques. Cette mesure permet d'une part de valider les essais de traction réalisés sur des éprouvettes de 15 mm de large, qui s'inscrivent dans les normes concernant les essais mécaniques sur le papier (TAPPI 494 om-01 [246]). D'autre part, on montre que des essais mécaniques à plus petite échelle ne seraient pas représentatifs (par exemple, de la traction du papier sous MEB). Le papier étant anisotrope, la largeur minimale nécessaire dans le sens transversal aux fibres pourrait être plus élevée.

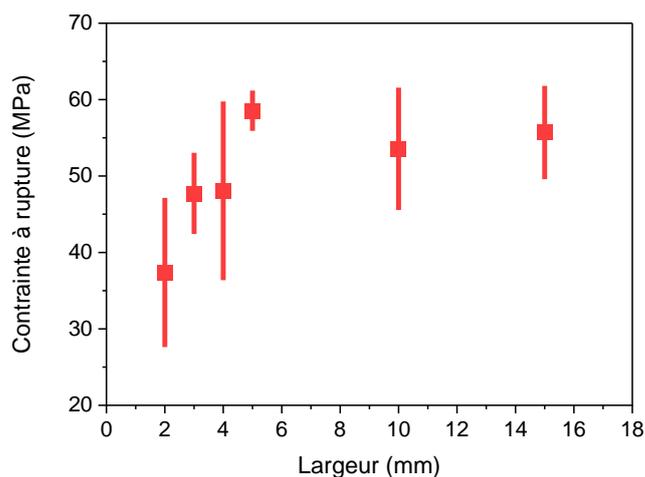


Figure D.2. Evolution de la contrainte à rupture apparente des éprouvettes de papier Canson C soumises en traction dans le sens longitudinal des fibres en fonction de leur largeur.

D.3 Forme de l'éprouvette

Si la norme concernant les propriétés du papier en traction (T 456 om-03) précise l'utilisation d'une éprouvette de forme rectangulaire, d'autres géométries ont pu être testées, à savoir une géométrie à section réduite (*dogbone*) qui permet une répartition homogène des contraintes sans effet de bord au niveau des mors (lorsque le matériau est homogène), et une géométrie rectangulaire avec entaille qui permet de localiser l'ouverture de fissure (**Figure D.3**).

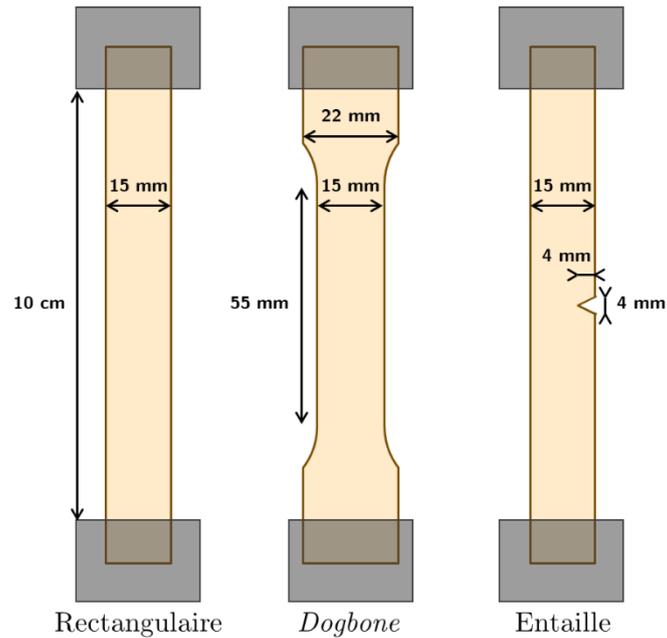


Figure D.3. Schéma des différentes géométries d'éprouvettes.

Les éprouvettes *dogbone* ont montré une plus grande probabilité de rupture dans les mors que les éprouvette rectangulaires, mais des courbes contrainte-déformation similaires au cas de la géométrie rectangulaire. Le fait que le papier ne soit pas homogène mais constitué d'un réseau de fibres permet déjà de distribuer les contraintes dans l'ensemble de l'éprouvette de manière homogène. La découpe en forme *dogbone* crée un défaut du réseau des fibres à l'endroit où la section se réduit [300], et donc une rupture. Ce test met en avant l'importance du réseau et des liaisons interfibrés.

D'autre part, des éprouvettes entaillées ont été utilisées dans le but de réaliser un suivi de la rupture par corrélation d'images. Cela permet en effet de localiser l'ouverture de fissure. Les résultats de ces tractions montrent une variabilité importante des propriétés mesurées, et une contrainte à rupture plus faible que dans le cas de la géométrie rectangulaire. D'une part, la précision de la découpe des entailles peut être mise en cause. D'autre part, la découpe crée une concentration de contrainte en fond d'entaille, et donc des ruptures de fibres facilitées le long de la fissure. Ces éprouvettes sont essentiellement utilisées pour comparer les déformations locales lors de traction dans le sens longitudinal et transversal des fibres.

E. Mesure du coefficient de Poisson

La technique de corrélation d'images, décrite au *Chapitre 4* (voir *4.2.4.1*) peut être utilisée pour vérifier l'homogénéité des déformations lors d'un essai de traction monotone sur une éprouvette rectangulaire. On remarque que dans le cas d'une éprouvette longitudinale de papier C, la déformation est bien homogène dans l'échantillon de part et d'autre de la zone de rupture, et ce dans les deux directions (**Figure E.1**). Les variations observées sont dues à la répartition des motifs (contrastes en surface de l'échantillon), et donc à un biais de calcul de la cartographie de déformation. On observe également que la déformation longitudinale est supérieure à la déformation transversale, et qu'elles augmentent bien avec le déplacement. De plus, les cartographies montrent une singularité de la déformation longitudinale au niveau de la zone de rupture : ou bien des glissements de fibres apparaissent particulièrement dans cette zone dès 70 % du déplacement maximal, ou bien, plus probablement, il s'agit à nouveau d'irrégularité du motif en raison du trait de crayon en surface de l'éprouvette.

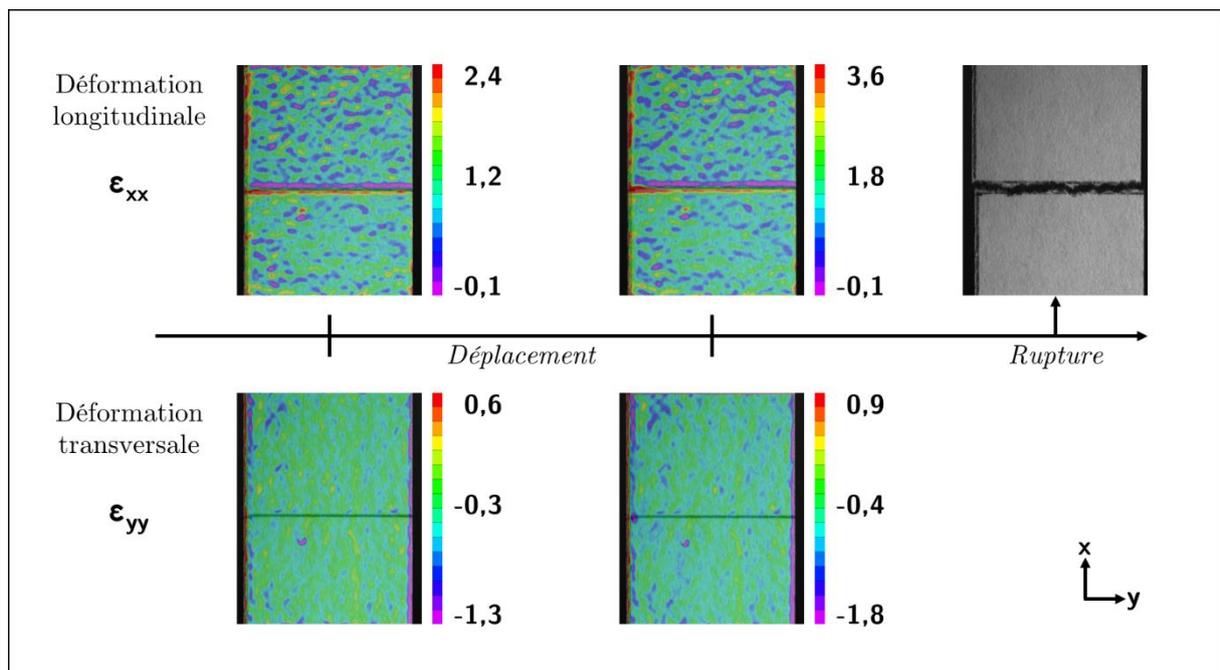


Figure E.1. Cartographie des déformations longitudinale ϵ_{xx} et transversale ϵ_{yy} au cours d'une traction d'une éprouvette rectangulaire de papier Canso C dans le sens des fibres à 70 % du déplacement maximal et juste avant la rupture.

Le coefficient de Poisson d'un matériau est défini comme l'inverse de sa déformation transversale sur sa déformation longitudinale : $\nu = -\epsilon_{yy}/\epsilon_{xx}$. Dans le cas du papier C sollicité

dans la direction des fibres, on observe bien une linéarité entre ces deux déformations (**Figure E.2**). On mesure alors la pente $\nu = 0,40$ avec un coefficient de régression linéaire de $r^2 = 0,999$. Dans le cas d'un papier isotrope (sans direction préférentielle des fibres), ce coefficient de Poisson est théoriquement égal à 0,33 [178]. La valeur trouvée ici est bien cohérente, bien qu'on aurait pu s'attendre à un coefficient de Poisson plus faible dans le cas de l'éprouvette longitudinale (moins de réarrangement possible des fibres).

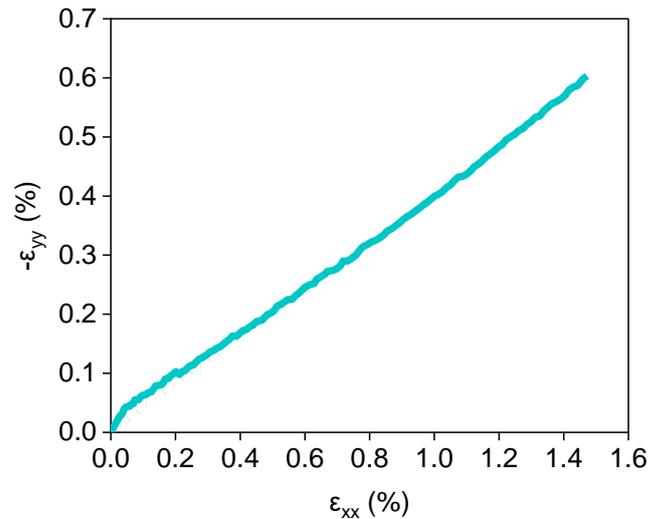


Figure E.2. Déformation transversale en fonction de la déformation longitudinale moyenne sur l'ensemble de l'éprouvette de papier Canson C (la zone analysée correspond aux cartographies en Figure E.1).

F. Essais sur fibre unique

F.1 Méthodologie

Pour réaliser des essais de traction sur fibre unique, des fibres de résineux issus de la pâte à papier utilisée dans la fabrication du papier C, et nommée par la suite C2, ont été utilisées. Elles ont tout d'abord été extraites de la pâte à papier se présentant sous forme de feuille épaisse par humidification de cette feuille afin de favoriser le glissement en évitant un pré-endommagement. Elles ont ensuite été colorées en bleu (colorant Sicomin[®] SC Clear Color Blue 1) pour faciliter leur observation, et laissées sécher pour éviter leur gonflement.

Afin de faciliter leur accrochage entre les mors des machines de traction, les fibres ont été collées aux deux extrémités sur des plaques cartonnées à l'aide de colle Loctite[®] 406. Cette colle possède l'avantage de sécher rapidement, et donc ne semble pas migrer dans la fibre. Des observations au microscope optique ont été réalisées afin de s'en assurer (**Figure F.1**). D'autres auteurs utilisant des colles et vernis observent également l'absence de migration de cette colle [188].

Les essais de traction ont été réalisés via deux machines différentes : une machine de traction Instron[®]5566 dont les mors sont faciles d'accès, serrés à l'air comprimé, mais mobiles (ce qui favorise la traction dans l'axe de la fibre, mais facilite des ruptures de fibres lors de la mise en place), et une platine Linkam MFS 350 (Microvision Instruments[®]) adaptée aux échantillons de faible taille mais pour laquelle la mise en place de l'échantillon est complexe. Au total, 10 échantillons sur 15 n'ont pas pu être testés à cause d'une rupture de la fibre lors de la mise en place de l'éprouvette ou de son décollement et le glissement des points de colle.

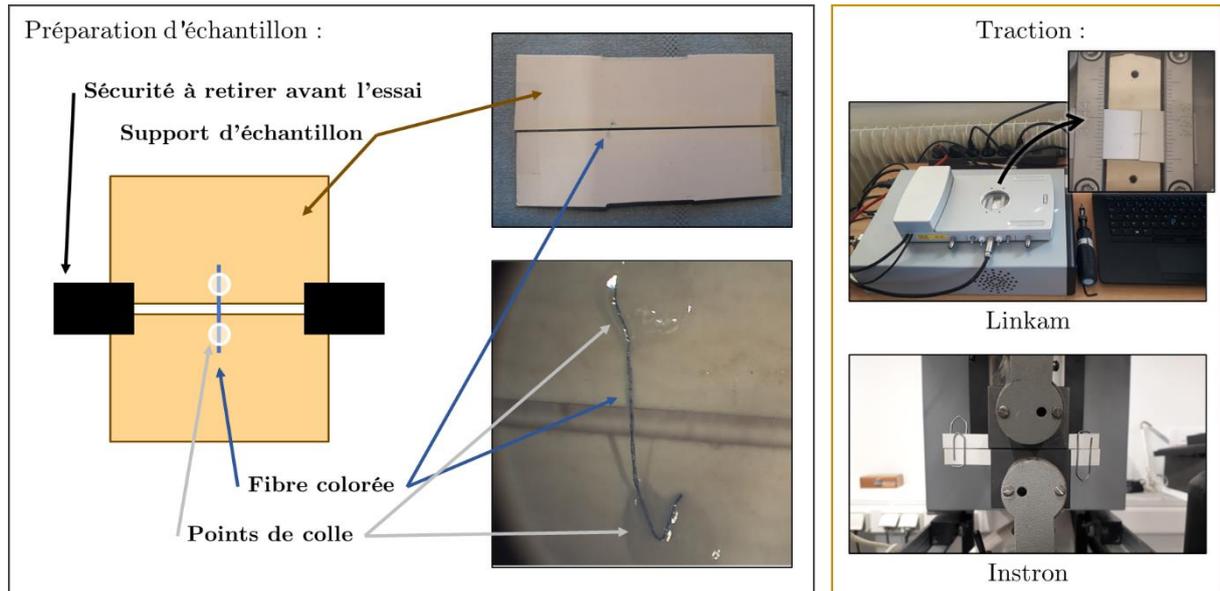


Figure F.1. Schéma de l'éprouvette utilisée pour la traction sur fibre unique.

F.2 Traction sur fibre unique

Les résultats des essais de traction sur fibre unique réussis sont présentés **Figure F.2**. Les courbes correspondent toutes à un comportement fragile des fibres, sans plasticité. Elles montrent en revanche une diversité de force et de déplacement à rupture. Toutefois, les fibres correspondant à ces cinq éprouvettes ont probablement une section variable, influant sur la contrainte et le module élastique, et une longueur entre points de colle différente, influant sur la déformation à rupture. Ces propriétés géométriques sont mesurées afin de les prendre en compte dans le calcul des propriétés mécaniques. On remarque également la forme de l'éprouvette 8, qui semble indiquer du glissement dans le point de colle au cours de la traction. Cette éprouvette ne sera donc pas prise en compte.

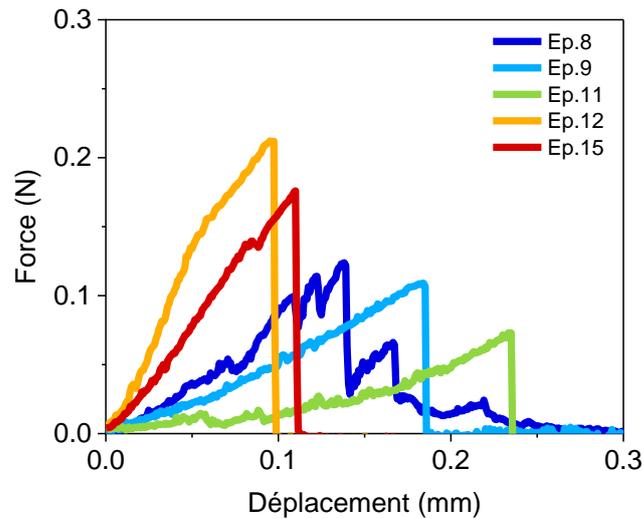


Figure F.2. Courbes force-déplacement pour les essais de traction sur fibre unique.

L'analyse des faciès de rupture au microscope optique montre bien que la rupture de la fibre de l'éprouvette n°8 a eu lieu au niveau du point de colle, impliquant donc une désadhésion probablement accompagnée de glissement (**Figure F.3**). On remarque également que les fibres des éprouvettes n°9 et n°11 ont rompu dans la longueur utile, tandis que celles des éprouvettes n°12 et n°15 ont rompu proche du point de colle (équivalent à une rupture proche des mors en traction classique). Ces deux modes de rupture se retrouvent en deux groupes sur les courbes force-déplacement (**Figure F.2**). Les propriétés mécaniques seront calculées indépendamment pour ces deux groupes.

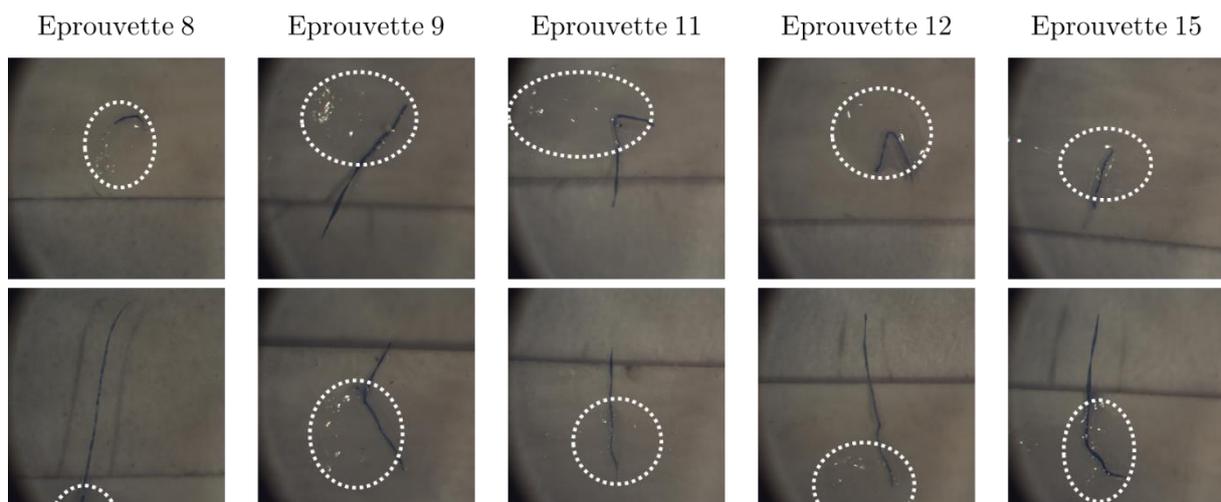


Figure F.3. Faciès de rupture des fibres pour les cinq éprouvettes testées (mors haut en haut, mors bas en bas). Les pointillés blancs correspondent au périmètre du point de colle.

On peut alors calculer les propriétés mécaniques des fibres testées. Pour ce faire, on mesure leur longueur utile initiale et leur diamètre à partir des images de microscopie optique (**Tableau F.1**). On obtient donc une contrainte à rupture de l'ordre de 10 – 100 MPa, un module élastique autour de 0,4 – 2 GPa et une déformation de l'ordre de 10 – 30 %. Ces valeurs restent toutefois des estimations ; on a en effet négligé le rapport de forme de la section des fibres, en utilisant uniquement son grand rayon dans les calculs. La contrainte et le module sont donc sous-évalués. De même, le déplacement important est dû en grande partie à l'orientation de la fibre dans l'axe de traction et à son dépliage le cas échéant. Ainsi, la déformation est probablement surévaluée.

Tableau F.1. Propriétés géométriques et mécaniques mesurées pour les fibres uniques.

Eprouvette	N°9	N°11	N°12	N°15
Force à rupture (mN)	109	73	212	176
Pente initiale (N·mm ⁻¹)	0,68	0,54	2,42	1,70
Déplacement à rupture (µm)	183	233	95	110
Diamètre (µm)	55	50	48	52
Longueur initiale (µm)	1590	1723	1550	922
Contrainte (MPa)	46	37	115	83
Module (GPa)	0,45	0,47	2,03	0,74
Déformation (%)	17	13	30	27

L'éprouvette n°12, et dans une moindre mesure la n°15, se distinguent par des valeurs plus élevées des propriétés mécaniques. Au vu du fait que la rupture a eu lieu proche des points de colle, elle pourrait être due à un effet d'interface. Ces deux éprouvettes ne sont donc pas prises en compte. Une moyenne des éprouvettes n°9 et n°11 permet de proposer les propriétés suivantes pour les fibres de résineux de la pâte C2 : une contrainte à rupture de 40 MPa, un module élastique de 0,5 GPa et une déformation de 15 %, dans la limite des incertitudes évoquées ci-dessus. En effet, la littérature fournit des valeurs de module de fibres uniques autour de 30 GPa dans le cas de fibres de ramie [187] et 20 GPa pour des fibres de coton extraite d'une feuille de papier Whatman n°1 [188]. En supposant que la circularité des fibres est de 0,5 (le petit rayon est égal à la moitié du grand rayon), et que la déformation réelle des fibres est plutôt de l'ordre de 1 % [301], on peut corriger la valeur de module obtenue pour les fibres de résineux et se rapprocher de 10 GPa, ce qui semble plus cohérent avec la littérature. La contrainte à rupture ainsi corrigée est autour de 80 MPa.

F.3 Discussion des résultats

La pâte de papier C2 se présente sous forme de feuilles épaisses (1120 μm), d'une densité de 0,83 proche du papier C, et est consistée uniquement de fibres de résineux, sans additifs. De plus, ces fibres ne sont pas raffinées, et peu enchevêtrées²⁶. Cette pâte constitue donc un modèle de réseau dans lequel les liaisons interfibres sont faibles. Des essais de traction permettent de mesurer les propriétés suivantes : contrainte à rupture de 11,2 MPa, module élastique de 1,1 GPa, déformation à rupture de 1,8 %. Si la déformation est davantage liée au glissement des fibres les unes contre les autres, la contrainte et le module peuvent être comparées aux propriétés intrinsèques des fibres. A partir de la masse volumique des fibres (1,55 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [62]) et de la pâte C2, on déduit que la densité de fibres dans la pâte est de 54 %. Par une loi des mélanges, on s'attendrait alors à une contrainte de l'ordre de 40 MPa ($= 80 \times 54 \%$) et un module de 5 GPa ($= 10 \times 54 \%$), ce qui est 4 à 5 fois plus que les propriétés mesurées. Cela s'explique par les contributions des réarrangements de fibres qui favorisent l'élasticité de la feuille, et donc un module plus faible que celui des fibres seules et par la contribution des fibres les moins résistantes à la contrainte à rupture. Ainsi, même dans le cas d'une pâte non raffinée, les propriétés mécaniques sont davantage gouvernées par le réseau que par les fibres. Il n'a pas été possible de réaliser une traction à mors jointif sur la pâte C2 en raison de son épaisseur. Si on applique en revanche ce même raisonnement sur le papier C, composé à 50 % de fibres de la pâte C2, sa densité de fibres est de 52 %, sa contrainte à rupture en traction à mors jointifs (non normalisée) de 45,4 MPa, ce qui donne une contrainte des fibres de 87 MPa, valeur proche des 80 MPa proposés ci-dessus.

²⁶ En effet, cette « feuille » de pâte C2 se délamine facilement dans l'épaisseur.

G. Calcul de l'état initial du système

Le calcul de l'état initial du système est décrit au *Chapitre 5* (voir 5.2.2). On rappelle ici le modèle simplifié du papier utilisé pour ce calcul (**Figure G.1**), ainsi que les paramètres d'entrée qui ont pu être mesurés pour les papiers Canson C et Whatman W (**Tableau G.1**).

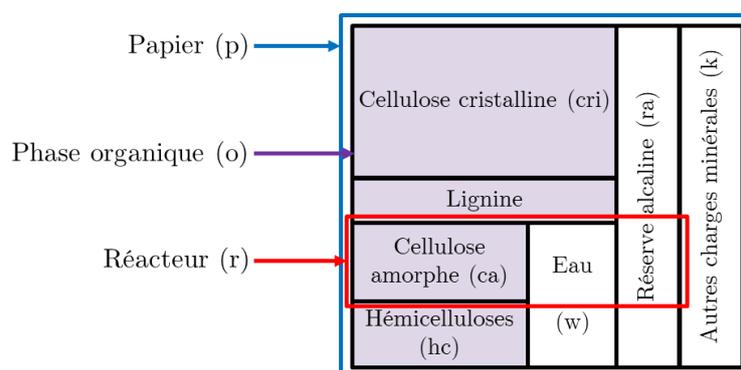


Figure G.1. Schéma du papier et du réacteur chimique utilisé pour le calcul des concentrations initiales du système.

Le calcul cinétique se place dans le réacteur chimique défini comme la phase amorphe de la cellulose du papier, qu'on considère constituée de la cellulose amorphe, d'une part d'eau et d'une part de réserve alcaline. Le calcul de l'état initial du système revient à déterminer la proportion de ces trois composants dans le réacteur. Pour ce faire, il convient d'abord de calculer les proportions dans le système global *papier*.

Par la suite, les proportions calculées seront notées $p_{x,y}$, avec x le composant considéré (cellulose cristalline *cri*, lignine *lig*, cellulose amorphe *ca*, hémicelluloses *hc*, eau *w*, réserve alcaline *ra* ou autres charges minérales *k*) et y le système considéré (système papier *p*, phase organique *o* ou réacteur chimique *r*).

Tableau G.1. Résumé des paramètres nécessaires au calcul de l'état initial du système, des techniques utilisées pour les mesurer et de leur valeur dans le cas du papier Canson C exposé en conditions OH (Air, 50 % HR, 90 °C)

Proportion	Description	Technique	Mesure
p_cri_o	Taux de cellulose cristalline par rapport à la phase organique	Indice de cristallinité en DRX (voir 2.3.1.8, 2.3.1.8 et 3.2.3.1)	42 %
p_lig_o	Teneur en lignine par rapport à la phase organique	Lignine insoluble par gravimétrie et soluble par spectrométrie UV (voir 2.3.1.6 et 3.2.1.3)	5 %
p_hc_o	Teneur en hémicelluloses par rapport à la phase organique	Analyse de sucres par chromatographie ionique (voir 2.3.1.6 et 3.2.1.3)	15 %
p_ra_p	Teneur en réserve alcaline par rapport au papier	Titration indirecte de la réserve alcaline (voir 2.3.1.4 et 3.3.3)	3 %
p_k_p	Teneur en autres charges (talcs, kaolins) par rapport au papier	Gravimétrie après pyrolyse par ATG (voir 2.1.4.2)	15 %
p_w_p	Teneur en eau à 90 °C et à l'humidité relative correspond à la condition d'exposition	DVS et extrapolation à 90 °C (voir 2.3.1.8 et Annexe C)	3,7 %

Dans un premier temps, on peut déterminer les proportions dans les différents composants dans le système *papier* (p) :

- Le taux de réserve alcaline, d'eau et de charges minérales (p_ra_p, p_w_p et p_k_p) sont des paramètres mesurés (**Tableau G.1**).
- Le taux de cellulose cristalline, d'hémicelluloses et de lignines sont mesurés par rapport au système *phase organique* (p_cri_o, p_hc_o et p_lig_o). On en déduit le taux cellulose amorphe dans la phase organique :

$$p_{ca_o} = 1 - (p_{cri_o} + p_{hc_o} + p_{lig_o})$$

- On peut également déterminer le taux de phase organique par rapport au système papier :

$$p_{o_p} = 1 - (p_{ra_p} + p_{w_p} + p_{k_p})$$

- On obtient ainsi les taux des composants de la phase organique dans le papier :

$$p_{x_p} = p_{x_o} * p_{o_p}$$

avec x les composants organiques (cri, hc, lig, ca).

Dans un deuxième temps, on détermine la part d'eau et de réserve alcaline dans le réacteur par rapport au papier :

- On considère l'eau répartie équitablement dans la phase organique amorphe et polaire, soit entre la cellulose amorphe et les hémicellulose :

$$p_{wr_p} = p_{w_p} * p_{ca_p} / (p_{ca_p} + p_{hc_p})$$

- On considère la réserve alcaline répartie sur toute la phase organique du papier ainsi que dans la phase aqueuse. On retrouve donc dans le réacteur une part de réserve alcaline pour la cellulose amorphe et pour l'eau du réacteur:

$$p_{rar_p} = p_{ra_p} * (p_{ca_p} + p_{wr_p}) / (p_{o_p} + p_{w_p})$$

Enfin, on peut déterminer la part de chaque composé du réacteur par rapport au réacteur :

- La part de réacteur par rapport au papier est égale à :

$$p_{r_p} = p_{ca_p} + p_{wr_p} = p_{rar_p}$$

- La part des composants peut alors se calculer comme :

$$p_{x_r} = p_{x_p} / p_{r_p}$$

avec x les composants du réacteur (ca, wr, rar).

L'acidité du réacteur n'est pas considérée comme un composant mais une propriété chimique de l'eau du réacteur. On considère ainsi que les acides du papier sont dissous dans l'eau et répartis de manière homogène dans la phase aqueuse. La concentration en acides du papier doit donc être corrigée par la part d'eau dans le réacteur : $p_{a_r} = p_{wr_p} / p_{w_p}$. De même, le taux de sites pré-oxydés peut se déterminer à partir de la concentration totale en carbonyles. On considère que la cellulose amorphe et les hémicelluloses sont pré-oxydées de manière équivalent. On obtient alors $p_{ox_r} = p_{a_r}$.

La répartition des composés du réacteur dépend à la fois du papier et des conditions d'exposition. Elle est donc calculée pour chaque jeu de données en entrée du modèle numérique via la fonction `calculate_proportions` (voir *Annexe H*).

Les valeurs initiales des variables {G, G_{ox}, S, A, RA, W, O₂, N} sont calculées via la fonction `process_experimental_data` (voir *Annexe H*) de la manière suivante :

- Par définition, les variables S et N sont nulles à l'état initial. La variable O₂ est égale à la pression partielle de dioxygène des conditions d'exposition considérées.

- La quantité totale de liaisons glycosidique peut se déterminer à partir de la proportion de cellulose dans le réacteur, et de la masse molaire du glucose M_{glu} , étant donné qu'il y a autant de liaison glycosidique que de monomère, en faisant l'hypothèse de chaînes de cellulose infinies : $G_{tot} = p_{ca_r} / M_{glu}$
- Les variables G et G_{ox} peuvent alors être calculées à partir de G_{tot} et de la concentration initiale en en carbonyles (C_{ox} en $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), d'où : $G_{ox} = C_{ox} * p_{ox_r} / 10^6$ et $G = G_{tot} - G_{ox}$.
- La variable A est calculée à partir de la mesure de pH du papier, en corrigeant cette mesure par un coefficient (c) qui correspond à la dilution des acides du papier dans l'eau utilisée pour la mesure (100 mg de papier dans 7 mL d'eau, soit $c = 0,07$) : $A = 10^{-\text{pH}} * p_{a_r} * c$.
- La variable RA est calculée à partir du coefficient proposé dans la norme de la mesure de réserve alcaline (TAPPI 553 om-00 [243]) pour convertir la valeur en pourcentage massique en concentration ($c = 5000$) : $RA = p_{rar_r} / c$.
- La variable W est calculée à partir de la masse molaire de l'eau M_{eau} : $W = p_{wr_r} / M_{eau}$.

H. Résolution numérique du modèle cinétique

La résolution numérique du modèle cinétique défini au *Chapitre 5* est réalisée en langage informatique Python, via l'éditeur Jupyter. Les modules suivants ont été utilisés : NumPy version 1.21.5 et SciPy version 1.9.1.

```
import numpy as np
from scipy.integrate import odeint
```

Le système d'équations différentielles qui régit le modèle cinétique via les variables $\{G, G_{ox}, S, A, RA, W, O_2, N\}$ et les constantes cinétiques $\{k_{hy}, k_{ox}, k_{el}, k_{ac}, k_{ra}\}$ (**Figure 5.11**) est transcrit comme tel :

```
def model(y, t, khy, kox, kel, kac, kra):
    G, Gox, S, A, RA, W, O2, N = y
    dG_dt = -khy * G * A * W - kox * G * O2
    dGox_dt = kox * G * O2 - kel * Gox
    dS_dt = khy * G * A * W + kel * Gox
    dA_dt = kac * S - kra * A * RA
    dRA_dt = -kra * A * RA
    dW_dt = 0
    dO2_dt = 0
    dN_dt = kra * A * RA

    return [dG_dt, dGox_dt, dS_dt, dA_dt, dRA_dt, dW_dt, dO2_dt, dN_dt]
```

Les paramètres numériques utilisés pour calculer l'état initial du système sont décrit pour le papier acide Whatman (W) et pour le papier permanent Canson (C) (voir *Annexe G*), ainsi que pour les différentes conditions d'exposition de l'étude : OH, NH, OS, NS, OM, AC de pression partielle d'oxygène (p_{o2}) 0, 0,2 ou 16 bars, d'humidité relative (rh) 5, 50 ou 85 % et de température (temp) 90 °C (voir 2.2.2) :

```
def get_paper_parameters(paper):
    paper_parameters = {
        'W': {'p_cri_o':0.59,'p_lig_o': 0,'p_hc_o': 0,'p_k_p': 0,'p_ra_p': 0, 'gox':100,
              'emc': [(-0.0097,1.1958),(-0.0219,5.0593),(-0.0323,9.3297)]},
        'C': {'p_cri_o':0.42,'p_lig_o': 0.05,'p_hc_o': 0.15,'p_k_p': 0.15,'p_ra_p': 0.03, 'gox':100,
              'emc': [(-0.0119,1.316),(-0.0284,6.2616),(-0.0384,11.103)]},
    }
    return paper_parameters.get(paper, paper_parameters[paper])

def get_exposure_condition(condition):
    exposure_conditions = {
        'OH': {'p_o2': 0.2, 'rh': 0.5,'temp':90},
        'NH': {'p_o2': 0, 'rh': 0.5,'temp':90},
        'OS': {'p_o2': 0.2, 'rh': 0.05,'temp':90},
        'NS': {'p_o2': 0, 'rh': 0.05,'temp':90},
        'OM': {'p_o2': 0.2, 'rh': 0.85,'temp':90},
        'AC': {'p_o2': 16, 'rh': 0.05,'temp':90},
    }
    return exposure_conditions[condition]
```

La proportion de cellulose amorphe (p_{ca_r}), d'eau (p_{w_r}) et de réserve alcaline (p_{ra_r}) dans le réacteur défini pour le modèle cinétique (voir 5.2.2.1) sont calculés à partir des paramètres initiaux, comme décrit en *Annexe G*. La proportion d'acides du papier dans le réacteur (p_{a_r}) sera également nécessaire au calcul de l'état initial des variables du système.

```

def calculate_proportions(condition, paper):

    #Get experimental parameters
    paper_parameters = get_paper_parameters(paper)
    exposure_conditions = get_exposure_condition(condition)

    rh = exposure_conditions['rh']
    temp=exposure_conditions['temp']

    p_cri_o=paper_parameters['p_cri_o']
    p_lig_o=paper_parameters['p_lig_o']
    p_hc_o=paper_parameters['p_hc_o']
    p_k_p=paper_parameters['p_k_p']
    p_ra_p=paper_parameters['p_ra_p']

    #Calculate effective emc

    emc=paper_parameters['emc']

    if rh==0.05:
        emc_rh=emc[0]
    elif rh==0.5:
        emc_rh=emc[1]
    elif rh==0.85:
        emc_rh=emc[2]

    p_w_p= (emc_rh[0]*temp+emc_rh[1])*0.01

    #Calculate proportions in fonction of paper (p) and of chemical reactor (r)

    p_o_p=1-(p_k_p+p_ra_p+p_w_p)
    p_ca_o=1-(p_cri_o+p_lig_o+p_hc_o)

    p_cri_p=p_cri_o*p_o_p
    p_lig_p=p_lig_o*p_o_p
    p_hc_p=p_hc_o*p_o_p
    p_ca_p=p_ca_o*p_o_p

    p_a_r=p_ca_p/(p_ca_p+p_hc_p)
    p_wr_p=p_w_p*p_a_r
    p_rar_p=p_ra_p*(p_ca_p+p_wr_p)/(p_o_p+p_w_p)

    p_r_p=p_ca_p+p_wr_p+p_rar_p

    p_ca_r=p_ca_p/p_r_p
    p_w_r=p_wr_p/p_r_p
    p_ra_r=p_rar_p/p_r_p

    return [p_ca_r,p_ra_r,p_w_r,p_a_r]

```

L'état initial du système est calculé pour le papier et la condition d'exposition considérés. On détermine également l'évolution des variables expérimentales (S_{exp} , A_{exp} , RA_{exp} , W_{exp}) dans le temps à partir des mesures de DP, pH, réserve alcaline et teneur en eau présentées au *Chapitre 3*. Les données expérimentales se présentent sous le format d'un fichier texte, nommé « Datas_condition_papier.txt » regroupant les données suivantes : durée d'exposition (en jours), degré de polymérisation en nombre, nombre de scissions (par unité de glucose), pH, teneur en réserve alcaline (%), teneur en eau mesurée en absorption à 30 °C et 50 % HR (%). Les valeurs non mesurées sont arbitrairement fixées à -1.

```

def process_experimental_data(condition, paper):

    #Numerical values
    lodp=100
    m_glu=162
    m_water=18
    rate_calcium_carbonate=5000
    rate_pH_experiment=0.007*10

    #Read text file (experimental data)
    data_file = f'Datas_{condition}_{paper}.txt'
    data_raw = np.genfromtxt(data_file)

    #Get experimental parameters
    paper_parameters = get_paper_parameters(paper)
    exposure_conditions = get_exposure_condition(condition)
    gox = paper_parameters['gox']
    p_o2 = exposure_conditions['p_o2']
    [p_ca_r,p_ra_r,p_w_r,p_a_r]=calculate_proportions(condition, paper)

    #Initialize_processed_data
    data_process = np.full((data.shape[0], 9), np.nan)
    data_process[0,:] = 0
    data_process[:, 0] = data[:, 0]

    #Calculate_experimental_data

    g_0=(1/m_glu)*p_ca_r

    for i in range(data_raw.shape[0]):

        #calculate_s
        if data_raw[i,2] != -1:
            data_process[i,3]=((1/data_raw[i,1])-(1/data_raw[0,1]))*g_0/((1/lodp)-(1/data_raw[0,1]))

        #calculate_A
        if data_raw[i,3] != -1:
            data_process[i,4]=10**(-1*data_raw[i,3])* rate_pH_experiment*p_a_r

        #calculate_RA
        if data_raw[i,4] != -1 and data_raw[0,4]!=0:
            data_process[i,5]=(1/rate_calcium_carbonate)*p_ra_r*data_raw[i,4]/data_raw[0,4]

        #calculate_W
        if data_raw[i,5] != -1:
            data_process[i,6]=(1/m_water)*p_w_r*data_raw[i,5]/data_raw[0,5]

        #calculate_Gox_0
        data_process[0,2]=gox*p_a_r/1000000
        #calculate_G_0
        data_process[0,1]=g_0-gox*p_a_r/1000000
        # calculate_O2
        data_process[:, 7] = p_o2

    return data_process

```

Enfin, la résolution numérique peut être effectuée pour n'importe quel papier et condition d'exposition, prenant en entrée des valeurs fixées manuellement pour constantes cinétiques. La variable `model_fit` retourne en sortie les variables du modèle calculées sur 400.

```

#Choose experimental dataset
condition='OH'
paper='W'

#Process dataset
data = process_data(condition,paper)
t_exp = data[:,0]
y0 = data[0,1:9]

#Initial guess for kinetic constants
khy=94000000
kox=0.00037
kel=0.2
kac=0.000008
kra=370000

#Solve differential equations
p0 = [khy, kox, kel, kac, kra]
t=np.arange(0, 401,1)
model_fit = odeint(model, y0, t, args=tuple(p0))

```

Les constantes cinétiques peuvent également être optimisées automatiquement une à une à l'aide du code suivant. L'optimisation passe par une minimisation de l'erreur entre la concentration en scissions expérimentale S_{exp} et calculée S par la méthode des moindres carrés :

```

def modify_k(name_var,new_k_value,p0):

    khy, kox, kel, kac, kra=p0

    if name_var == 'khy':
        khy=new_k_value
    elif name_var=='kox':
        kox=new_k_value
    elif name_var=='kel':
        kel=new_k_value
    elif name_var=='kac':
        kac=new_k_value
    elif name_var=='kra':
        kra=new_k_value
    else:
        print('Error: No variable named ',name_var)

    new_p0 = [khy, kox, kel, kac, kra]

    return(new_p0)

def calculate_rmse(experimental_x, experimental_y, simulated_x, simulated_y):

    interpolated_simulated_y = np.interp(experimental_x, simulated_x, simulated_y)
    rmse = np.sqrt(np.mean((experimental_y - interpolated_simulated_y)**2))

    return(rmse)

```

```

def optimize_k(to_optimize_k):

    #Optimize to the power of ten
    tab_power_of_ten=np.linspace(-10,10,21)
    optimal_power_of_ten= tab_power_of_ten [1]
    optimal_rsme=1

    for i in tab_power_of_ten:
        testing_k=10**i
        p0 = modify_k(to_optimize_k,testing_k,p0)
        model_fit = odeint(model, y0, t, args=tuple(p0))
        rsme = calculate_rmse(t_exp, data[:, 3], t, model_fit[:, 2])

        if rsme<optimal_rsme:
            optimal_rsme=rsme
            optimal_power_of_ten=testing_k

    #Optimize to one significant digit
    tab_1_digit=np.arange(0.1,10,0.1)
    optimal_k_1=optimal_power_of_ten*tab_1_digit[1]
    optimal_rsme=1

    for i in tab_1_digit:
        testing_k=optimal_power_of_ten*i
        p0 = modify_k(to_optimize_k,testing_k,p0)
        model_fit = odeint(model, y0, t, args=tuple(p0))
        rsme = calculate_rmse(t_exp, data[:, 3], t, model_fit[:, 2])

        if rsme<optimal_rsme:
            optimal_rsme=rsme
            optimal_k_1=testing_k

    #Optimize to two significant digits
    log=np.log(optimal_k_1)/np.log(10)
    power_of_ten=int(log)
    unit=optimal_k_1/10**power_of_ten
    tab_2_digits=np.linspace(unit-1, unit+1,21)

    optimal_k_2= tab_2_digits[0]*10**power_of_ten
    optimal_rsme=1

    for i in tab_2_digits:
        testing_k=i*10**power_of_ten
        p0 = modify_k(to_optimize_k,testing_k,p0)
        model_fit = odeint(model, y0, t, args=tuple(p0))
        rsme = calculate_rmse(t_exp, data[:, 3], t, model_fit[:, 2])

        if rsme<optimal_rsme:
            optimal_rsme=rsme
            optimal_k_2=testing_k

    return(optimal_k_2)

```

Cette optimisation avec une précision de deux chiffres significatifs permet ainsi de calculer la variable `model_fit` :

```

#Kinetic constant optimization
to_optimize_k='khy'
optimized_k=optimize_k(to_optimize_k)
p0 = modify_k(to_optimize_k,optimized_k,p0)
model_fit = odeint(model, y0, t, args=tuple(p0))

```