

Désacidification et renforcement des papiers très dégradés par les aminosilanes

L'exemple de l'AMDES

Anne-Laurence Dupont¹, Zied Souguir¹, Bertrand Lavédrine¹, Stéphane Ipert², Hervé Cheradame³

1. Introduction

L'acidité produite lors du vieillissement du papier est la principale cause de sa détérioration. La désacidification de masse (Turko 1990, Carter 1996) est souvent retenue pour le traitement de certains types de collections menacées à court ou à moyen terme. Toutefois les procédés industriels actuels ne procurent aucun renforcement mécanique au papier, ce qui, pour les documents très fragilisés, rend ces procédés inadaptés à une solution complète et satisfaisante de préservation à long terme. En effet, de nombreuses collections d'archives et de bibliothèques se sont acidifiées au cours du temps, parfois à un point tel que leur intégrité physique en est affectée. Etant fragiles et cassants, la manipulation de ces documents est très risquée. En l'état actuel des possibilités en matière d'actions de préservation, cette catégorie de documents est par conséquent difficilement communicable au public par les bibliothèques.

Un effort de recherche entrepris depuis quelques années par les équipes cosignataires du présent article a permis de développer un nouveau procédé complet de traitement des papiers acides et fragiles reposant sur l'utilisation de composés organiques polymérisables, les aminoalkylalcoxysilanes (AAAS) ou aminosilanes sous leur appellation abrégée. Ce procédé unique et novateur (Ipert 2005, Ipert 2006, Dupont 2010, Souguir 2011) permet de désacidifier et d'introduire une réserve alcaline (grâce à la fonction amine de la molécule) mais également de renforcer mécaniquement le papier (grâce à leur polymérisation *in situ*) et de le stabiliser face aux processus complexes de vieillissement. De surcroît, il a été démontré que les AAAS conféraient des propriétés fongistatiques au papier (Rakotonirainy 2008). L'utilisation de l'hexaméthylsiloxane (HMDS) – solvant volatil, aprotique et de faible énergie cohésive – pour véhiculer les AAAS dans le papier, limite la dissolution des composés présents (encres et autres médias) ainsi que le gonflement des fibres et assure une bonne stabilité dimensionnelle au papier pendant et après le traitement. Ce solvant est d'ailleurs utilisé par des procédés industriels de désacidification de masse (Papersave® Swiss, Battelle).

Les aminosilanes sont utilisés dans le domaine des matériaux nanocomposites pour la production de matériaux hybrides ou pour la modification de surfaces (Moon 1996, Jacob 2005, Pasqui 2007, North 2010). Dans ce travail, nous avons utilisé le 3-aminopropylmethyldiethoxysilane (AMDES), à double fonctionnalité alcoyle sur l'atome de silice et comportant une fonction amine primaire en bout de chaîne alkyle, pour démontrer l'amélioration des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques de papiers à divers états d'altération. A cette fin, nous avons utilisé un livre ancien (dénommé B), « acide » (pH = 4,7), datant de 1928, constitué d'un mélange de pâte mécanique (50 %) et de pâte chimique (50 %) et un papier pur coton non encollé et non chargé, de pH neutre (dénommé P2).

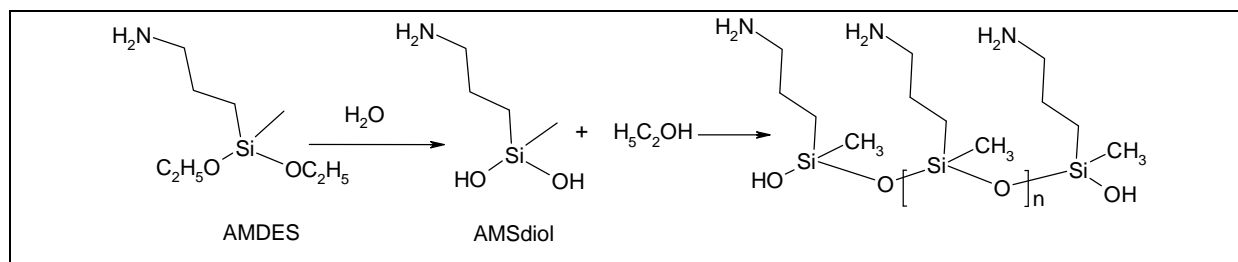


Figure 1. 3-aminopropylmethyldiethoxysilane (AMDES) et séquence réactionnelle aboutissant à la formation de 3-aminopropylmethyldiol (AMSdiol) (hydrolyse) et du poly-AMSdiol (polycondensation).

2. Action des aminosilanes et propriétés des papiers traités

Dans un premier temps, suite au traitement des papiers avec l'AMDES¹, des réserves alcalines importantes² ont été mesurées, montrant l'efficacité du traitement pour désacidifier et déposer une réserve alcaline. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, des augmentations significatives de la résistance à la traction sont observées, démontrant l'effet de renforcement des papiers. En revanche, en ce qui concerne la résistance au double pli, seul le papier pur coton (P2) bénéficie d'une augmentation importante, passant de 65 doubles plis de résistance initiale à 167. Pour le livre B, dont la résistance initiale est seulement de 5 doubles plis, on ne constate pas d'amélioration suite au traitement.

Il est important de signaler que la résistance au double pli est une propriété qu'un procédé de renforcement du papier aura pour objectif d'améliorer car elle reflète mieux que la résistance à la traction coaxiale les contraintes subies par un document lors de sa manipulation. Constatant la difficulté d'améliorer la résistance au double pli de papiers fortement oxydés, une approche plus élaborée a été développée. Elle consiste à préparer pour notre expérimentation des papiers dont l'état de dégradation est plus proche de ceux présents dans les collections.

L'oxydation des papiers induit une diminution de leur résistance en traction et au double pli. En effet, du raccourcissement des chaînes cellulose résulte un affaiblissement des propriétés mécaniques. D'autre part, l'oxydation et la dépolymérisation de la cellulose, qui s'opèrent préférentiellement dans les zones amorphes, aboutissent à une augmentation de la rigidité et rendent le matériau cassant.

Des oxydations du papier à l'hypochlorite de sodium en milieu acide ont été effectuées. Ce traitement chimique conduit à des scissions de la chaîne de cellulose (diminution du degré de polymérisation) ainsi qu'à l'oxydation des fonctions hydroxyles (alcool) en fonctions carbonyles (prédominance d'aldéhydes et cétones) (Lewin 1962, Potthast 2006). Trois papiers P2 ayant des degrés d'oxydation croissants et des degrés de polymérisation décroissants ont ainsi été produits puis traités à l'AMDES³.

Après le traitement, les valeurs de pH des papiers oxydés sont alcalines (pH = 9,7), confirmant l'efficacité de l'AMDES en tant qu'agent de désacidification. Nous avons observé que, lorsque le degré d'oxydation des papiers croît, l'imprégnation (« uptake ») en AMDES diminue. Il semble que ce phénomène soit lié à la baisse de la teneur en eau des papiers : une étude récente a montré que la présence d'eau résiduelle était un facteur favorisant la pénétration des aminosilanes dans les fibres du papier (Souguir 2011). Cette baisse de l'« uptake » pourrait être due également à une plus faible probabilité de formation de liaisons hydrogènes entre l'AMDES et la cellulose, en raison de la

¹ Traitement par immersion pendant 10 minutes sous agitation magnétique dans l'AMDES (solution à 11,7 % dans l'HMDS)

² 30 et 40 meq (OH⁻)/100 g pour des prises en masse (« uptake ») de 6 % et 8 % d'AMDES, respectivement pour B et P2.

³ Suite à une étude d'optimisation, une légère modification des conditions de traitement a été adoptée : immersion pendant 30 minutes sous agitation magnétique dans l'AMDES (solution à 10 % dans l'HMDS).

diminution du nombre de groupements hydroxyles du fait de l'oxydation.

Les essais indiquent un léger jaunissement du papier. Bien que pour le papier P2 référence (non oxydé) ce jaunissement ne soit pas perceptible à l'œil nu (l'écart de couleur ΔE^* - CIELab* - est inférieur à 1) (Marcus 1998), il est un peu plus prononcé ($1 < \Delta E^* < 3$) dans le cas des papiers P2 oxydés, tout en restant acceptable. Nous avons attribué ce jaunissement à une réaction des groupements amines de l'AMDES avec les groupements carbonyles de la cellulose oxydée, formant des bases de Schiff, précurseurs de produits colorés (Hodge 1953, De la Orden 2006, Martinez Urreaga 2006).

Il faut noter qu'à degré d'oxydation équivalent tous les papiers traités à l'AMDES ont des valeurs nominales de résistance en traction et au double pli très supérieures à celles des papiers non traités. Par exemple, le papier modérément oxydé voit sa résistance au double pli augmenter de 33 à 57 doubles plis (+ 42 %) et le papier le plus oxydé de 12 à 36 (+ 67 %), ce qui démontre une résistance accrue des fibres cellulosiques et une meilleure capacité du papier à se déformer. Ce traitement permet aussi un maintien des propriétés d'élongation à la rupture pour les papiers peu et moyennement oxydés par rapport, à la valeur du papier référence (non oxydé), montrant une incidence moindre de la rigidité et une amélioration de la capacité de déformation. Ces résultats traduisent l'amélioration grâce à l'AMDES des liaisons inter et intra fibres dans des papiers dégradés à différents degrés.

3. Conclusions

En conclusion, cette étude montre que l'AMDES permet non seulement de désacidifier et déposer une réserve alcaline dans le papier mais également d'assurer un renforcement mécanique des fibres cellulosiques endommagées. Ceci est attribué à la formation d'oligomères d'AMDES dans le papier. Le mécanisme de ce renforcement a été étudié récemment par les auteurs dans une publication où il a été montré que l'AMDES peut polycondenser *in situ* suite à son hydrolyse grâce à l'eau résiduelle contenue dans le papier (Souguir 2011). Cette caractéristique de la polymérisation des aminosilanes est un atout, et non des moindres, dans le cadre d'un traitement de masse. En effet, puisque c'est l'eau résiduelle qui participe au processus de renforcement, il n'est pas nécessaire de sécher le papier avant le traitement, comme c'est le cas pour plusieurs procédés industriels. D'autre part le composé demeure largement extractible puisqu'un simple lavage à l'eau permet d'éliminer environ 80 % de l'aminosilane du papier. Il a également été démontré que l'AMDES se dépose de façon homogène, non seulement autour et entre les fibres, mais également par pénétration au cœur des fibres. Cela permet une excellente efficacité du traitement, puisque l'acidité du papier se développe principalement à l'intérieur de la fibre cellulosique. Ces caractéristiques montrent là encore un des aspects novateurs du procédé proposé par rapport aux procédés les plus couramment utilisés, pour lesquels le dépôt de la réserve alcaline se fait uniquement en surface des fibres.

En résumé, l'effet bénéfique de l'AMDES a pu être démontré dans le cas de papiers dégradés pour lesquels la résistance au double pli est au moins de 10. Pour les papiers n'atteignant pas cette résistance minimale, l'effet de renforcement est plus modéré. Il faut préciser que pour de tels papiers la cellulose est dans un état de dégradation maximale où pratiquement toutes les zones amorphes sont détruites. Rappelons cependant un inconvénient du traitement en l'état actuel de la recherche, qui est le léger jaunissement des papiers très oxydés observable suite au traitement. Cette question fait l'objet de recherches afin d'optimiser ce procédé de désacidification-renforcement.

1. Anne-Laurence Dupont <aldupont@mnhn.fr>, Zied Souguir <souguir@mnhn.fr>, Bertrand Lavédrine <lavedrine@mnhn.fr> - Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC), Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS USR 3224, Ministère de la culture et de la communication, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris
2. Stéphane Ipert - Centre de conservation du livre, Enclos Saint-Césaire – Impasse des Mourgues, 13200 Arles - <s.ipert@gmail.com>
3. Hervé Cheradame - Université Evry Val d'Essonne, Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, CNRS UMR 8587, Bld. Mitterrand, 91025 Evry cedex - <herve.cheradame@univ-evry.fr>

Remerciements

Nous remercions le Centre interrégional de conservation du livre (CICL) et le Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC) du Ministère de la Culture et de la Communication pour le soutien financier de ce travail. Sabrina Paris et Laetitia Lee du CRCC sont aussi remerciées pour leur assistance technique.

Références

- Carter, H. A. “The Chemistry of Paper Preservation : Part 1. The Aging of Paper and Conservation Techniques”. *Journal of Chemical Education*, 73, (1996), p. 417-420.
- Dupont, A.-L. “Cellulose in Lithium Chloride/*N,N*-Dimethylacetamide, Optimisation of a Dissolution Method Using Paper Substrates and Stability of the Solutions”, *Polymer*, 44 (2003), p. 4117-4126.
- Dupont, A.-L. ; Lavédrine, B. ; Cheradame, H. “Mass Deacidification and Reinforcement of Papers and Books :VI : Study of Aminopropylmethyl-diethoxysilane Treated Papers”, *Polymer Degradation and Stability*, 95, (2010), p. 2300-2308.
- De la Orden, M.U. ; Martínez Urreaga J. “Discoloration of Celluloses Treated With Amino Compounds”, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006), p. 886-893.
- Hodge, J. E. “Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1, (1953), p. 928-943.
- Ipert, S. ; Rousset E. ; Cheradame H. “Mass Deacidification of Papers and Books III : Study of a Paper Strengthening and Deacidification Process with Amino Alkyl Alkoxy Silanes”, *Restaurator*, 26, (2005), p. 250-264.
- Ipert, S. ; Dupont, A. L. ; Lavédrine, B. ; Bégin P. ; Rousset, E. ; Cheradame, H. “Mass Deacidification of Papers and Books IV. A Study of Papers Treated With Aminoalkylalkoxysilanes and Their Resistance to Ageing”, *Polymer Degradation and Stability*, 91, (2006), p. 3448-3455.
- Jacob, M. ; Varughese, K. T. ; Thomas S. “Water Sorption Studies of Hybrid Biofiber-Reinforced Natural Rubber Biocomposites”, *Biomacromolecules*, 6, (2005), p. 2969-2979.
- Lewin, M. ; Epstein ; J.A. “Functional Groups and Degradation of Cotton Oxidized by Hypochlorite”, *Journal of Polymer Science*, 58, (1962), p. 1023-1037.
- Marcus, R.T. “The Measurement of Color”, p. 31-96. in : *Color for Science, Art and Technology*. Amsterdam : Nassau Ed. : Elsevier, 1998.
- Martínez Urreaga, J. ; De la Orden, M. U. “Chemical Interactions and Yellowing in Chitosan-Treated Cellulose”, *European Polymer Journal*, 42, (2006), p.2606–2616.
- Moon, J. H. ; Shin, J. W. ; Kim, S. Y. ; Park, J. W. “Formation of Uniform Aminosilane Thin Layers : an Imine Formation To Measure Relative Surface Density of the Amine Group”, *Langmuir*, 12, (1996), p. 4621-4624.
- North, S. H. ; Lock, E. H. ; Cooper, C. J. ; Franek, J. B. ; Taitt, C. R. ; Walton, S. G. “Plasma-Based Surface Modification of Polystyrene Microtiter Plates for Covalent Immobilization of Biomolecules”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2, (2010), p. 2884–2891.
- Pasqui, D. ; Atrei, A. ; Barbucci, R. “A Novel Strategy To Obtain a Hyaluronan Monolayer on Solid Substrates”, *Biomacromolecules*, 8, (2007), p. 3531-3539.

- Potthast, A. ; Rosenau, T. ; Kosma, P. “Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose”, p.1-48. In : Polysaccharides II / edited by D. Klemm. *Advances in Polymer Science*, 205. Berlin-Heidelberg : Springer, 2006.
- Rakotonirainy, M. S. ; Dupont, A.-L. ; Lavédrine, B. ; Ipert, S. ; Cheradame, H. “Mass Deacidification of Papers and Books: V. Fungistatic Properties of Papers Treated with Aminoalkylalkoxysilanes”, *Journal of Cultural Heritage*, 9, (2008), p. 54-59.
- Souguir, Z. ; Dupont, A.-L. ; d'Espinose de Lacaillerie, J.-B. ; Lavédrine, B., Cheradame, H. “A Chemical and Physicochemical Investigation of an Aminoalkylalkoxysilane as Strengthening Agent for Cellulosic Materials,” *Biomacromolecules*, 12, (2011), p 2082–2091.
- Turko, K. “Mass Deacidification Systems : Planning and Managerial Decision Making”, Washington, D.C. : Association of Research Libraries, 1990.

¹ Anne-Laurence Dupont <aldupont@mnhn.fr> , Zied Souguir <souguir@mnhn.fr> , Bertrand Lavédrine <lavedrine@mnhn.fr> - Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC), Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS USR 3224, Ministère de la culture et de la communication, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris

² . Stéphane Ipert - Centre de conservation du livre, Enclos Saint-Césaire – Impasse des Mourgues, 13200 Arles - <s.ipert@gmail.com>

³ Hervé Cheradame - Université Evry Val d'Essonne, Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, CNRS UMR 8587, Bld. Mitterrand, 91025 Evry cedex - <herve.cheradame@univ-evry.fr>