



**HAL**  
open science

# Essais de mesure de l'aptitude des papiers à l'écriture

Robert Charuel

► **To cite this version:**

Robert Charuel. Essais de mesure de l'aptitude des papiers à l'écriture. Modélisation et simulation. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1956. Français. NNT: . tel-00277383

**HAL Id: tel-00277383**

**<https://theses.hal.science/tel-00277383>**

Submitted on 6 May 2008

**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.

ESSAIS DE MESURE DE L'APTITUDE

DES PAPIERS A L'ECRITURE

par

Robert CHARUEL



ESSAIS DE MESURE  
DE L'APTITUDE DES PAPIERS A L'ECRITURE

par

Robert CHARUEL  
Ingénieur E.F.P.

-0-

2° THESE

présentée le 1956

Propositions données par la Faculté



Le comportement des papiers au contact des liquides est un des problèmes fondamentaux qui se posent à l'utilisateur et aux papetiers devant lui donner satisfaction.

Parmi les liquides mis couramment en contact avec le papier, les plus importants sont l'eau, les corps gras et les hydrocarbures.

Les corps gras et les hydrocarbures sont mis en contact en tant que véhicule des encres offset et typographiques et des encres pour héliogravure.

Quant à l'eau, elle peut être mise en contact avec le papier, soit pour des raisons techniques comme dans le procédé offset ou l'écriture, soit accidentellement comme cela se produit chaque fois qu'un emballage est soumis aux caprices des agents atmosphériques.

Nous étudierons ici essentiellement le comportement des papiers au contact de l'eau et des liquides aqueux tels que les encres d'écriture.

Avant d'aborder l'étude de la mesure de l'aptitude des papiers à l'écriture, nous pensons qu'il est nécessaire d'analyser rapidement les phénomènes entrant en jeu dans le comportement des papiers au contact de l'eau. En effet, d'une part les encres d'écriture sont toujours des solutions aqueuses, d'autre part les méthodes de mesure actuellement utilisées emploient très souvent l'eau comme liquide de comparaison.



## CHAPITRE I

### ACTION DE L'EAU SUR LE PAPIER

---

Il convient, lorsqu'on veut analyser les phénomènes, de bien distinguer l'état physique de l'eau et les conditions de contact du liquide. Nous examinerons successivement l'action de l'eau vapeur, de l'eau liquide stagnante et de l'eau liquide de ruissellement.

#### 1°) Action de la vapeur d'eau.-

La vapeur d'eau diffuse dans le papier comme tout autre gaz, mais son comportement est singularisé par le caractère hygros-copique du papier.

Il subsiste en effet dans une feuille de papier un certain nombre de groupes hydroxyles libres qui fixeront d'abord de l'eau par formation de liaisons hydrogène.

Les groupements OH primaires libres sont de loin les plus réactifs et seront, par conséquent, les premiers saturés. Cependant, si le degré hygrométrique de l'atmosphère ambiante est suffisant, la modification interne de la feuille de papier peut être beaucoup plus importante et l'hydratation peut intéresser aussi les fonctions alcool primaire liées, voire même les fonctions alcool secondaire libres.

Ces phénomènes s'étant produits, la diffusion se poursuivra et s'accompagnera d'une sorption superficielle.

Si l'état hygrométrique de l'atmosphère ambiante est suffisant, on peut, même dans les capillaires fins, avoir une condensation par suite de l'influence relativement importante de la tension superficielle qui diminue la pression de vapeur à la surface très concave d'un liquide (1) (2).

Le comportement d'un papier à la vapeur d'eau pourra être caractérisé par sa perméabilité, et ses isothermes de sorption et désorption.

La porosité à la vapeur d'eau peut être mesurée avec précision, même pour de faibles humidités relatives et à basse température, au moyen d'un hygromètre électrique et de la technique dite du "balayage par les gaz" (3) (4) (5) (6).

## 2°) Action de l'eau liquide stagnante.-

L'expérience courante montre qu'un papier se laisse traverser par l'eau liquide stagnante. On a généralement interprété cette pénétration comme un cheminement capillaire de l'eau dans le papier. Il nous semble à ce sujet nécessaire de préciser un peu le mécanisme. Il y a en effet deux remarques expérimentales qui nous semblent capitales :

- a) le transfert se produit même si le papier n'est pas mouillable,
- b) le liquide n'apparaît pas sur l'autre face.

Considérons en effet un papier moyennement collé à la colophane par exemple et soumettons-le au test de perméabilité à l'eau (pénescopie ou indicateur sec). Ces tests montrent que, dès le début du contact eau-papier, il y a transfert de l'eau d'une face à l'autre.

Or, la mesure de la mouillabilité par la méthode tensio-métrique que nous décrirons ultérieurement montre que, même après un contact avec l'eau d'une durée de 100 heures, l'angle de raccordement est encore supérieur à  $90^\circ$  et que pendant les 10 premières minutes, il est supérieur à  $130^\circ$  (fig. 1, I).

Si on applique l'équation du cheminement capillaire, on aboutit au paradoxe suivant.

La hauteur de l'eau dans le pénescope étant de 4 centimètres, pour expliquer le passage de l'eau, il faudrait au moins un trou dans la feuille dont le rayon serait donné par la formule

$$r = \frac{2\sigma \cos \theta}{hg\rho}$$

où  $h$  est la hauteur d'eau

$r$  le rayon du capillaire

$\sigma$  la tension superficielle de l'eau qui vaut 73 dynes/cm à  $16^\circ\text{C}$

$\theta$  l'angle de raccordement

$\rho$  la masse spécifique de l'eau.

C'est-à-dire que le diamètre du trou devrait être de 44 centièmes de millimètre, ce qui paraît bien gros pour une feuille normale, alors que les mesures d'ascension capillaire donnent, pour un papier buvard, des rayons moyens de l'ordre du  $\mu$ .

Il semble donc que l'on doive faire appel à un mécanisme autre que la pénétration capillaire pour expliquer le transfert de l'eau.

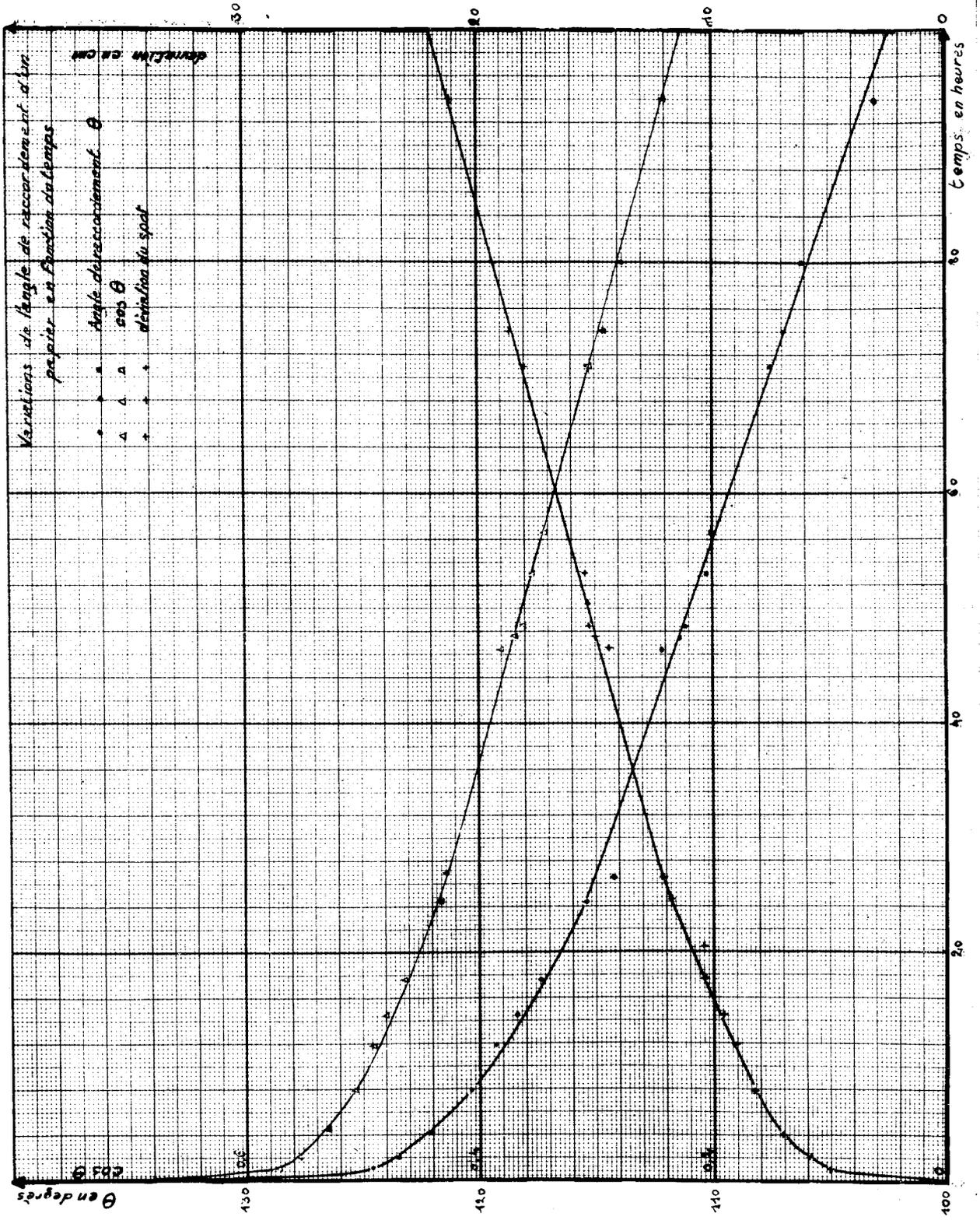


Fig. (1, I)

Il est alors légitime de penser que celui-ci se fait en phase vapeur. L'air contenu dans la feuille se saturant au contact du liquide, le mécanisme décrit ci-dessus, dans le paragraphe concernant l'action de la vapeur d'eau, explique alors le passage de l'eau et les processus d'hydratation de sorption et de condensation capillaire se succéderont comme précédemment.

Il convient alors de remarquer que, par suite de la condensation capillaire, il peut apparaître des zones de continuité de la phase liquide. Dès cet instant, le transfert se fera à l'état liquide. Mais la condensation capillaire ne pouvant se produire que dans les pores les plus fins, le débit des canaux est très faible et le liquide se vaporise dès qu'il atteint la face de la feuille en contact avec l'air. On remarque en effet, expérimentalement, que si l'atmosphère qui se trouve par rapport au liquide de l'autre côté de la feuille n'est pas renouvelée, le transfert cesse dès que la saturation est atteinte.

Nous ferons remarquer encore que ce mécanisme s'applique essentiellement au papier dont l'énergie de mouillage est positive. Pour les papiers dont l'énergie de mouillage est négative, l'interprétation par cheminement capillaire conserve toute sa valeur. (7).

### 3°) Action de l'eau liquide de ruissellement.-

Nous dirons que l'eau est une eau de ruissellement lorsqu'elle est en mouvement par rapport à la feuille de papier. C'est le cas du mouillage de la feuille de papier par le blanchet dans le procédé Offset, du mouillage des faces non horizontales d'un emballage exposé aux intempéries, d'un papier sur lequel une plume dépose de l'encre.

A l'origine, le comportement du papier dépend essentiellement de sa mouillabilité superficielle qui contrôle l'étalement du liquide, alors que dans une seconde phase, suivant la durée du contact du liquide, le phénomène peut plus ou moins se rapprocher de celui décrit dans le paragraphe 2 relatif à l'action de l'eau stagnante.

C'est ainsi que dans le cas de l'impression offset, si le papier n'est pas mouillé par le blanchet, c'est-à-dire si l'adhésion de l'eau sur le papier est nulle, la durée du contact de l'ordre de quelques dixièmes de seconde sur une machine moderne ne permet pas la pénétration du liquide, alors que dans le cas de l'écriture, le dépôt de la solution aqueuse sur la feuille substituera à une action de ruissellement une action de stagnation.

C'est-à-dire que dans le cas de l'écriture, il conviendra que le papier soit mouillé par l'encre de façon qu'il y ait adhésion, mais que l'énergie de mouillage soit suffisamment élevée pour qu'il n'y ait pas d'étalement superficiel du liquide. Le dépôt étant réalisé, il faut alors que la pénétration ne soit pas nulle si l'on veut que l'encre ne poudre pas et qu'elle sèche dans un laps de temps raisonnable.

La technique utilisée encore de nos jours pour conférer ces propriétés aux papiers d'écriture est le collage à la colophane.

Nous ne rappellerons pas ici les théories classiques de la fixation de la résine sur la cellulose (8), nous nous préoccuperons seulement des "tests" utilisés pour qualifier l'aptitude d'un papier à l'écriture.

## CHAPITRE II

### EXAMEN CRITIQUE DES TESTS DE COLLAGE

-----

Il est à remarquer que dans la littérature papetière, on parle constamment de la mesure du collage et non de la mesure d'une propriété physique bien déterminée de la feuille de papier. L'alliance du terme précis de "mesure" avec le terme subjectif et très vague de "collage" dénote à notre avis une analyse insuffisante des phénomènes. Le terme de "collage" en effet représente, pour le papetier traditionnel, tout moyen utilisé pour conférer au papier certaines propriétés vis-à-vis de l'eau.

L'analyse du comportement des papiers au contact de l'eau nous a montré combien étaient complexes les phénomènes mis en jeu et variées les propriétés physiques régissant ces phénomènes.

Il semble en réalité que l'échec des très nombreuses méthodes proposées résulte de ce manque de discrimination des phénomènes.

On a trop souvent insuffisamment discerné la différence qu'il y avait entre l'étalement superficiel, l'imperméabilité à l'eau et à la vapeur d'eau de la même façon que l'on ne distingue pas suffisamment l'imperméabilité et la résistance humide.

Les différents tests de collage ont eu pour but de mesurer, soit le transpercement, soit la mouillabilité de la feuille par le liquide.

Nous examinerons en premier lieu les méthodes prétendant mesurer la pénétration du liquide dans la feuille.

Elles se différencient essentiellement par le liquide employé et la façon de déceler le transpercement.

Les méthodes utilisées peuvent se classer en quatre catégories :

1) Méthodes utilisant la déformation d'une éprouvette pour situer le phénomène dans le temps.

2) Méthodes utilisant une réaction colorée pour déceler le transpercement.

3) Méthodes électriques.

4) Méthodes photométriques.

Nous pouvons déjà critiquer les méthodes électriques (9).

Celles-ci, en effet, décèlent la pénétration du liquide dans la feuille en suivant la variation de la résistance transversale au passage d'un courant (Appareil LUX). Les phénomènes d'ionisation rendent l'interprétation du résultat des plus délicate (10).

Les méthodes photométriques et les méthodes utilisant une réaction colorée peuvent se chiffrer en mesurant la variation de la couleur de la surface de la feuille : variation due soit à une réaction colorée résultant du contact de deux liquides déposés de

part et d'autre de la feuille, soit à la pénétration d'un liquide coloré tel que l'encre. Les mesures photoélectriques des propriétés superficielles d'une feuille de papier sont très délicates (11). D'autre part, on mesure aussi bien les défauts accidentels (trous d'épingle) de la feuille que la pénétration proprement dite.

La méthode de mesure normalisée en France appartient à la première catégorie. C'est la méthode Carson. L'essai consiste à déposer sur l'eau ou l'encre une éprouvette de papier normalisée. L'expérience montre que cette éprouvette s'incurve, son extrémité se relevant au-dessus de l'eau. On admet l'hypothèse suivante :

La pénétration de l'eau par capillarité produit un gonflement du matériau cellulosique. Des tensions internes se développent dans la feuille se traduisant par l'incurvation observée. Lorsque le liquide a atteint la moitié de l'épaisseur de la feuille, les tensions se développent sur la partie symétrique par rapport au plan passant par le centre de la feuille et parallèle à ses faces. L'incurvation diminue alors jusqu'à ce que les tensions donnent deux résultantes égales. On note le temps nécessaire pour obtenir l'incurvation maximum et on admet qu'il correspond à la pénétration du liquide dans la moitié de l'épaisseur. On calcule à partir de cette mesure un indice qui caractérise le collage de la feuille par la formule

$$i = t \left( \frac{100}{p} \right)^2 \quad (1, II)$$

où  $t$  est le temps déterminé par l'essai  
 $p$  le poids en grammes par mètre carré.

Critique de l'essai Carson.-

L'essai Carson avait connu jusqu'à ces dernières années une grande faveur du fait de sa facilité de réalisation. Mais de plus en plus fréquemment, on a trouvé des papiers bien collés ayant un faible degré Carson et vice-versa. (12).

R. SEVE (13) a essayé d'analyser le phénomène. Il suppose que le papier se comporte comme un corps élastique. Il attribue un coefficient d'élasticité  $E_2$  à la matière cellulosique non gonflée et un coefficient d'élasticité  $E_1$  à la matière cellulosique ayant subi un gonflement par hydratation (fig. 1, II). Il désigne par  $\lambda$  le coefficient de gonflement longitudinal du matériau cellulosique. Cette quantité  $\lambda$  est une fonction de  $x$ . En choisissant pour  $\lambda$  et  $E$  des fonctions linéaires de  $x$  satisfaisant aux conditions à l'origine, il démontre que le maximum est obtenu lorsque

$$\frac{e_1}{e_2} = \sqrt{\frac{E_2}{E_1}} \quad (2, II)$$

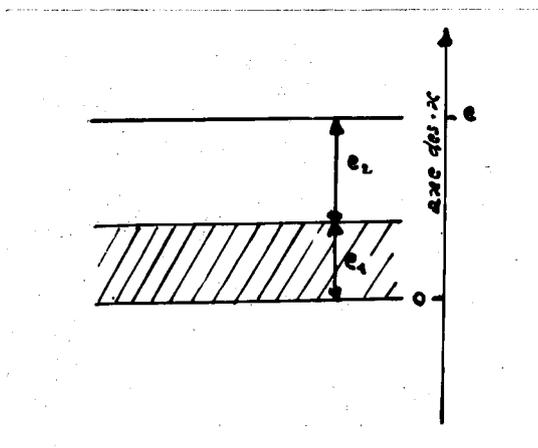


Fig. (1, II)

Il en résulte que le rapport  $\frac{e_1}{e_2}$  qui, dans l'hypothèse Carson, est égal à 1, peut prendre des valeurs très différentes suivant les valeurs de  $E_2$  et de  $E_1$ . Ceci expliquerait que des papiers très bien collés mais ayant un module d'élasticité  $E_1$  faible puissent donner des indices Carson petits.

D'autre part, le phénomène de gonflement impliquant la pénétration du liquide au plus intime des fibres nécessite un certain temps dont il faut majorer le nombre ainsi calculé. Ce temps de gonflement est fonction du degré hygrométrique de l'air dans lequel le papier a été conditionné et de l'état morphologique des fibres. La conclusion que l'auteur tire de son étude est que l'erreur effectuée sur le test Carson est liée à deux faits essentiels :

1) L'incurvation maximum se produit quand une certaine épaisseur critique du papier, variable avec ses propriétés élastiques, est à l'état de gonflement.

2) La durée pour atteindre l'incurvation maximum n'est pas seulement fonction du temps mis par l'eau pour atteindre l'épaisseur critique, mais dépend aussi du temps mis par la cellulose pour gonfler.

Dans cette étude, l'auteur suppose que la pénétration de l'agent de gonflement se fait à l'état liquide par cheminement capillaire suivant une fonction parabolique du temps. Or, comme nous l'avons déjà dit dans l'analyse du comportement des papiers au contact de l'eau, et comme le montreront certains faits expérimentaux exposés ultérieurement, nous pensons que la pénétration de l'agent de gonflement à l'état liquide serait impossible et que le

gonflement est déterminé par sa fixation à l'état vapeur, l'étude du test Cobb conduit à la même conclusion (14). Cette constatation n'enlève rien à la valeur et à l'intérêt de l'analyse mécanique du phénomène d'incurvation mais amènerait à modifier les équations régissant le phénomène.

Ces méthodes ne se préoccupant que de l'absorption dans la feuille, ne peuvent rendre compte du comportement d'un papier d'écriture et devant cet échec, on a été amené à mesurer la mouillabilité superficielle par l'angle de raccordement du liquide sur le solide.

Nous avons essayé d'utiliser ce test normalisé par TAPPI (15, 16, 17, 18). Cette méthode consiste à déposer une goutte d'eau sur une feuille de papier et à étudier son évolution pendant une durée de 55 secondes. La norme précise que les gouttes doivent avoir un volume variant entre  $1/150$  et  $1/200$  de centimètre cube.

L'appareillage utilisé consistait en un support sur lequel étaient déposés l'échantillon de papier et la goutte. Celle-ci était examinée à travers un tube de microscope et projetée sur l'écran d'une chambre de Mohr. L'échantillon de papier et la goutte étaient recouverts d'une cuve de verre à faces parallèles qui les maintenait dans une atmosphère saturée de façon à éliminer toute déformation de la goutte due à l'évaporation. La saturation était obtenue par l'évaporation de l'eau contenue dans une petite nacelle dont la surface liquide était très grande par rapport à celle de la goutte. L'expérience effectuée sur une grande variété de papiers a montré que lorsqu'on dépose une goutte dont le volume est de  $1/130$  de centimètre cube (seringue de Pravaz) la forme de cette goutte est sphérique et que la surface de contact de la goutte sur le papier ne varie pas.

A titre d'exemple, voici les valeurs du diamètre du cercle de contact projeté eau-papier :

Temps en minutes	Diamètre du cercle de contact en cm		
	PAPIER I	PAPIER II	PAPIER III
0	6,7	5,7	10,4
5	6,6	5,9	10,4
10	6,6	5,9	10,4
15	6,6	6	10,4
20	6,6	6	10,4
25	6,6	5,9	disparition de la goutte
30	6,6	5,8	
35	6,6	6	
40	6,6	6	
45	6,55	5,9	
50	6,6	6	
55	6,6	6	
61	6,6	5,9	
66,5	6,6	disparition de la goutte	
70	6,6		
78	6,6		
99,5	6,6		
112,5	6,6		
128	6,3		
145,5	disparition de la goutte		

Le fait que la surface de contact eau-papier ne varie pas est très important et permet d'affirmer que cette méthode ne mesure pas la variation de l'angle de contact mais la diminution du volume de la goutte.

En effet, considérons une goutte de forme sphérique posée sur une feuille de papier horizontale (fig. 2, II) et désignons par

$R$  le rayon de la sphère

$r$  le rayon du parallèle de cote  $h$  par rapport au plan de la feuille

$h_0$  la cote du centre

$H$  la cote du point où le plan tangent est horizontal

$\theta$  l'angle de raccordement mesuré dans l'air

$r_0$  le rayon du cercle de contact liquide-papier.

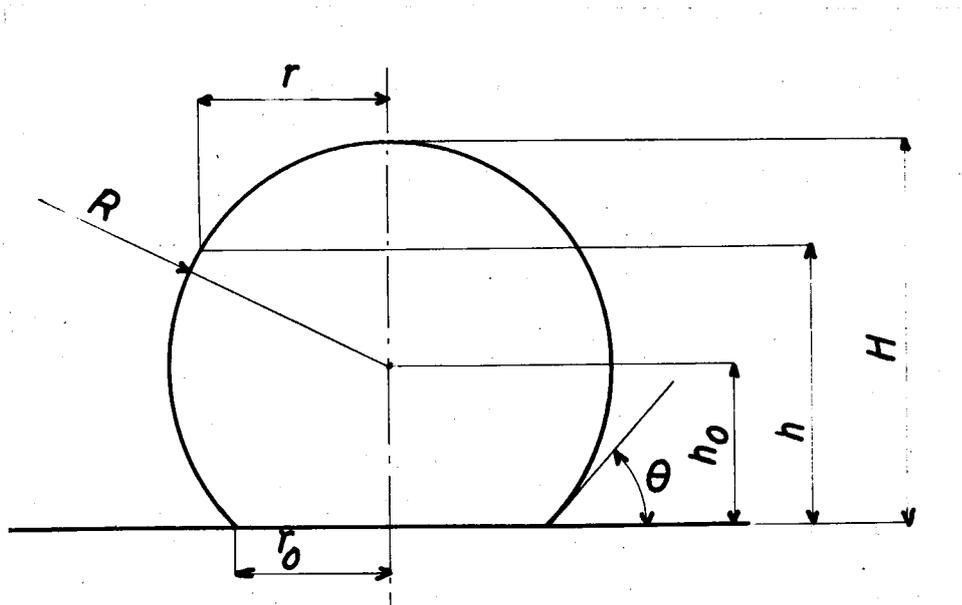


Fig. (2, II)

Le volume de la goutte en fonction de l'angle  $\theta$  s'exprime par la relation

$$V = \frac{\pi R^3}{3} (1 + \cos \theta) [2 + \cos \theta - \cos^2 \theta]$$

la surface de contact liquide-solide est égale à

$$\pi r_0^2 = \pi R^2 \sin^2 \theta$$

d'où l'expression de  $V$  en fonction de  $S$  et de  $\theta$

$$V = \frac{\pi}{3 \sin^3 \theta} \left(\frac{S}{\pi}\right)^{3/2} (1 + \cos \theta)(2 + \cos \theta - \cos^2 \theta)$$

et l'équation donnant  $\theta$

$$\frac{V}{S^{3/2}} = \frac{1 + \cos \theta}{3 \sqrt{\pi} \sin^3 \theta} (2 + \cos \theta - \cos^2 \theta)$$

On voit que  $\theta$  ne dépend que de  $V$  et de  $S$  ; comme l'expérience montre que  $S$  reste constant, il en résulte que  $\theta$  ne dépend que de  $V$  et que par conséquent la mesure ne représente pas la variation de la mouillabilité du matériau mais la diminution du volume de la goutte.

Ce résultat qui peut paraître étonnant a priori est confirmé par les essais de mesure de la mouillabilité du papier au moyen de méthodes tensiométriques.

Il semble donc que les différents tests utilisés pour chiffrer l'aptitude d'un papier à l'écriture se soient révélés

insuffisants parce que, aussi bien dans les tests de pénétration que dans les tests de mouillabilité, les phénomènes ont été insuffisamment analysés.

Comme nous l'avons déjà dit, nous pensons que la propriété physique fondamentale d'un papier d'écriture est sa mouillabilité superficielle régissant la qualité du dépôt de l'encre et la netteté du contour tracé.

A notre avis, la perméabilité à l'eau liquide est beaucoup moins importante pour les raisons suivantes :

1) La quantité de liquide déposée est faible et si la force du papier est suffisante, le liquide se fixera sur les fonctions hydroxyles libres de la cellulose sans qu'il y ait de traces apparentes au verso de la feuille.

2) Une encre d'écriture étant en général une solution aqueuse, le déplacement du pigment ou du colorant par un effet de chromatographie est beaucoup plus lent que celui de l'eau et il n'y a maculage que lorsque la feuille comporte des "trous d'épingle" ou est exceptionnellement mince.

3) D'après le processus de passage de l'eau dans une feuille, que nous avons exposé dans le chapitre I, la seule façon de rendre un papier imperméable à l'eau est de réaliser à sa surface un film continu imperméable. Or, il est impensable, pour des raisons pratiques et économiques, d'envisager une telle structure pour un papier d'écriture ; d'autre part, si on accepte

pour définition du "collage écriture" l'action qui rend un papier apte à l'écriture, d'après les deux paragraphes précédents, l'imperméabilité n'est pas nécessaire.

C'est pourquoi nous nous sommes attachés à appliquer au papier une méthode précise de mesure de la mouillabilité superficielle.

o  
o o

### CHAPITRE III

#### MESURE DE LA MOUILLABILITE SUPERFICIELLE D'UN PAPIER

##### I - MOUILLABILITE ET ADHESION.-

Avant d'aborder les techniques de mesure, nous rappellerons rapidement les différentes notions utilisées dans ce travail (19, 20, 21, 22).

##### a) Conditions de mouillabilité :

Soit  $\epsilon_{11}$  l'énergie de cohésion d'un liquide,  $\epsilon_{12}$  l'énergie d'adhésion de ce liquide sur un solide, le mouillage est régi par le signe de l'expression

$$\epsilon_{11} - 2 \epsilon_{12} \quad (1, III)$$

qui doit être négative.

En effet, pour créer deux liaisons entre le liquide et le solide, il faut rompre une liaison entre deux molécules du liquide. On voit que l'énergie de cohésion du solide n'intervient pas.

Thermodynamiquement, l'équation (1, III) peut s'interpréter de la façon suivante :

Quand un solide vient en contact avec un liquide, le système sera susceptible de changement si l'énergie libre  $F$  peut décroître, c'est-à-dire si  $\Delta F$  est négatif.

Au point de vue thermodynamique à volume et température constants, on peut, en première approximation, écrire l'équation suivante

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (2, III)$$

$F$  énergie libre  
 $U$  énergie interne  
 $S$  entropie

Il y a donc deux facteurs contrôlant  $\Delta F$

- la variation d'énergie interne
- la variation d'entropie.

L'entropie a toujours tendance à augmenter, si bien que  $T \Delta S$  est positif et par conséquent  $-T \Delta S$  négatif.

Le mouillage est ainsi toujours favorisé par le facteur entropie et sa possibilité dépend du signe de  $\Delta U - T \Delta S$ .

Pour obtenir un mouillage, il faut que le liquide soit en contact avec les molécules du solide, ce qui implique un changement d'énergie.

Si les molécules du solide attirent et fixent celles du liquide, il y a dégagement de chaleur et  $\Delta U$  est négatif.

$\Delta U$  agit alors dans le même sens que l'entropie et le mouillage est certain.

Si l'attraction des molécules du solide pour celles du liquide est plus faible que l'attraction des molécules liquides entre elles,  $\Delta U$  est positif et le mouillage dépend du signe de  $\Delta U - T \Delta S$ .

Si, dans un tel cas,  $\Delta U$  est de l'ordre de grandeur de  $T \Delta S$ , un léger apport de chaleur pour élever la température sera suffisant pour assurer le mouillage.

De nombreuses expériences sur la dissolution ont montré que le cas de  $\Delta U$  positif, cas où l'entropie joue un rôle prédominant est beaucoup <sup>plus</sup> ~~moins~~ fréquent qu'on ne paraît le croire (dissolution du caoutchouc dans les hydrocarbures).

b) Energie de mouillage :

On appelle énergie de mouillage l'énergie nécessaire pour étendre le liquide sur l'unité de surface du solide.

Le mouillage impliquant la disparition d'une surface solide et d'une surface liquide égale et l'apparition d'une interface, l'énergie de mouillage sera définie par la balance énergétique suivante :

$$U_w = \Delta U_s + \Delta U_l - \Delta U_{sl} \quad (3, III)$$

ces variations étant rapportées à la surface unité.

Or, si l'on considère les traces sur un plan des trois surfaces au voisinage de la ligne de séparation (fig. 1, III), l'équilibre des forces ayant tendance à contracter les phases permet d'écrire

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta \quad (4, \text{III})$$

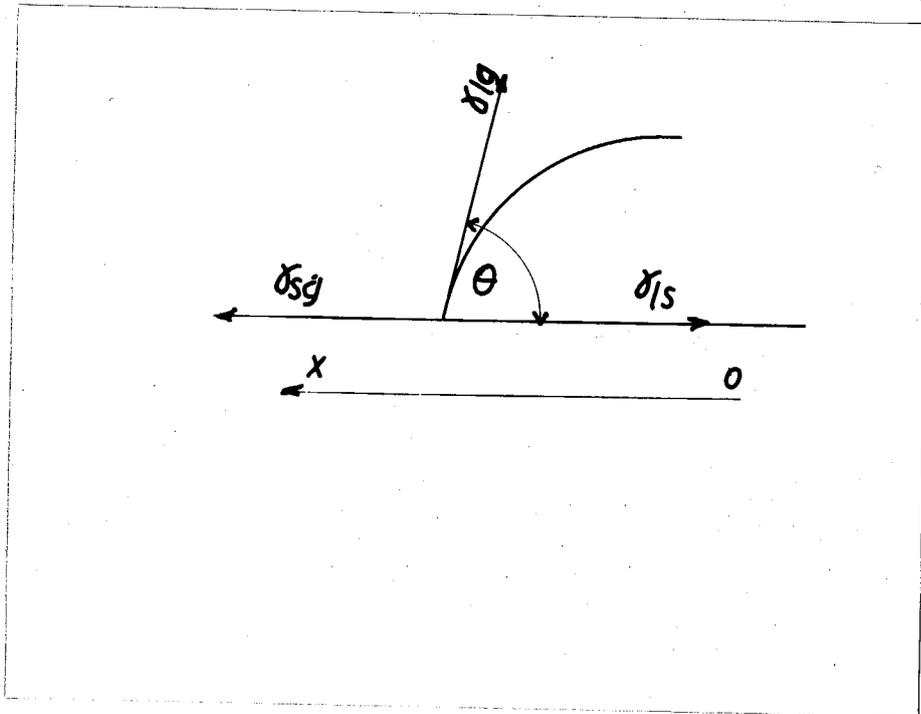


Fig. (1,III)

Le déplacement dans la direction  $ox$  de la ligne de séparation d'une longueur unité entraînera la variation d'énergie

$$U_w = \sigma_{sg} - \sigma_{sl}$$

$$= \sigma_{lg} \cos \theta$$

Dans le système C.G.S., l'énergie de mouillage s'exprimera donc en ergs par centimètre carré par l'expression

$$U_w = \sigma_{lg} \cos \theta \quad (5,III)$$

c) Energie d'adhésion :

On appelle énergie d'adhésion  $W_{ls}$  l'énergie emmagasinée par le système solide-liquide lorsqu'on couvre de liquide un centimètre carré de surface solide.

De cette définition, il s'ensuit que

$$W_{ls} = \sigma_{lg} + \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (6,III)$$

et en tenant compte de la relation (4,III)

$$W_{ls} = \sigma_{lg} (1 + \cos \theta) \quad (7,III)$$

Par suite, si  $n$  est le nombre de contacts par  $\text{cm}^2$ , nous avons

$$W_{1s} = n \varepsilon_{12} \quad (8, \text{III})$$

et

$$\sigma_{1g} = \frac{1}{2} n \varepsilon_{11} \quad (9, \text{III})$$

et par conséquent

$$\cos \theta = 2 \frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} - 1 \quad (10, \text{III})$$

et

$$U_w = n(\varepsilon_{12} - \frac{1}{2} \varepsilon_{11}) \quad (11, \text{III})$$

Sur les deux dernières relations écrites, nous voyons que seules  $\varepsilon_{12}$  et  $\varepsilon_{11}$  jouent un rôle et que l'énergie de cohésion du solide n'intervient pas. Il est important de remarquer que les propriétés de mouillabilité et d'adhésion dépendent du solide par  $\varepsilon_{12}$  et du liquide par  $\varepsilon_{11}$  et que, par conséquent, la mesure de l'aptitude à l'écriture doit être faite avec de l'encre et non avec de l'eau comme cela se fait trop souvent.

On peut calquer sur cette théorie de la mouillabilité une théorie de démouillabilité et définir une énergie de démouillage, mais il faut bien remarquer alors que par suite des modifications de la surface du solide, apportées par le contact du liquide,  $\varepsilon_{12}$  n'a plus la même valeur.

Nous voyons donc que la mouillabilité peut être caractérisée par l'angle de raccordement  $\theta$  mais d'autre part, nous avons vu que la méthode de mesure par la goutte ne constitue pas, dans le cas du papier, une mesure correcte de cet angle. C'est pourquoi nous allons développer une méthode tensiométrique permettant de mesurer l'énergie de mouillage et de dé mouillage.

## II - METHODE TENSIO METRIQUE DE MESURE DE LA MOUILLABILITE D'UN SOLIDE (21) .-

Immerçons une lame solide non parfaitement mouillable dans un liquide. Lorsque le solide arrive au contact du liquide, si on continue à le faire descendre d'un mouvement lent, la surface du liquide se creuse suivant un ménisque cylindrique dont la section droite est une courbe bien déterminée pour un liquide donné à une température donnée (23).

Considérons la figure dans un plan vertical (fig. 2, III) Soit  $\alpha$  l'angle de la tangente à la courbe représentant la surface déformée du liquide avec la trace du plan horizontal du niveau général. Il existe au point M du liquide une surpression donnée par la relation de LAPLACE :

$$A \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

où A est la tension superficielle du liquide.

$R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbure principaux de la surface en M.

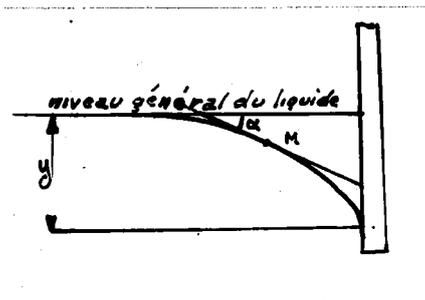


Fig. (2. III)

Si la lame solide est plane et suffisamment large, la surface du liquide se déforme suivant un cylindre et on a  $R_2 = \infty$   
d'où

$$p = \frac{A}{R_1} = A \frac{d\alpha}{ds} = y\rho g$$

où  $s$  représente l'abscisse curviligne  
 $\rho$  la masse spécifique du liquide  
 $g$  l'accélération de la pesanteur.

Or

$$ds = \frac{dy}{\sin \alpha}$$

et par suite

$$y \rho g = A \frac{d\alpha}{dy} \sin \alpha$$

$$y dy = \frac{A}{\rho g} \sin \alpha d\alpha$$

En intégrant, il vient

$$y^2 = \frac{-2A}{\rho g} \cos \alpha + y_0$$

pour  $\alpha = 0$   $y = 0$  donc  $y_0 = \frac{2A}{\rho g}$

l'équation de la directrice du cylindre est donc

$$y^2 = \frac{2A}{\rho g} (1 - \cos \alpha)$$

Si l'on enfonce la lamé de  $dy$  tout revient à déplacer par translation la surface cylindrique  $\sigma$  de  $dx$  (fig. 3, III). On fait donc varier la surface libre du liquide de  $ds - dx$  et son énergie superficielle varie par centimètre de largeur de lame solide de

$$A(ds - dx)$$

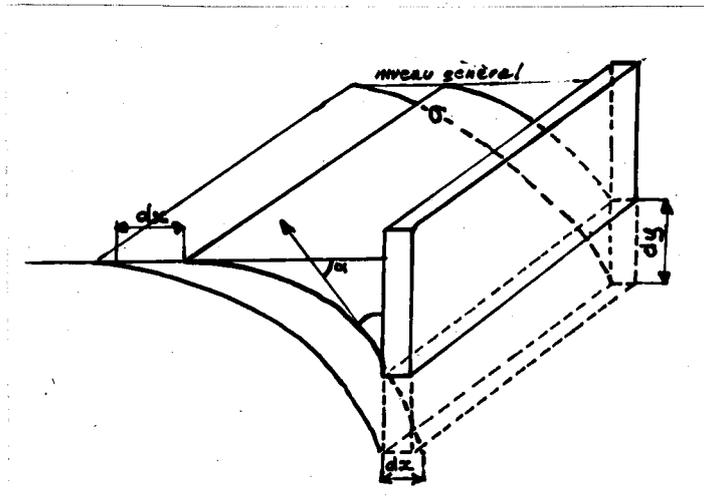


Fig. (3. III)

L'énergie fournie par l'opérateur agissant sur la lame est  $f dy$   $f$  étant la force exercée pour poursuivre l'immersion. On a donc

$$f dy = A(ds - dx)$$

$$f ds \sin \alpha = A(ds - ds \cos \alpha)$$

$$f = \frac{A(1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha}$$

Il arrivera un moment où la surface du liquide cessera de se déformer sous la poussée et la lame pénétrera dans le liquide. Elle se mouillera. La surface du liquide étant désormais immuable, elle exerce sur le solide une force dont la composante verticale est  $A \cos \theta_0$ ,  $\theta_0$  étant la valeur particulière de  $\theta$  correspondant au raccordement. L'énergie qu'il faudra fournir pour mouiller un centimètre carré de lame sera donc

$$A \cos \theta_0 \text{ erg/cm}^2.$$

L'appareil utilisé est un tensiomètre construit au laboratoire (fig. 4, III).

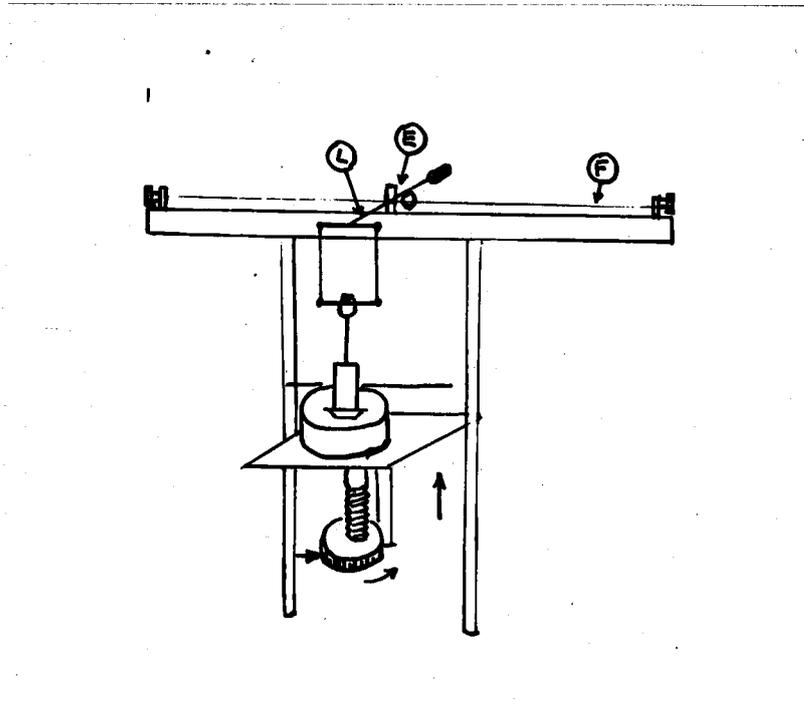


Fig. (4, III)

Il se compose d'un fil de torsion sur lequel est monté un équipage mobile E. Cet équipage est relié par un levier L et un cadre de suspension à la lame de verre. Celle-ci plonge dans une cuve qui peut être déplacée verticalement au moyen d'une vis micrométrique.

Nous avons, en utilisant une lame de verre très propre, mesuré ainsi la tension superficielle de l'eau et de l'encre AFNOR.

L'essai est fait avec de l'eau distillée dont on a essuyé la surface avec une feuille de papier. Le nettoyage de la surface est contrôlé par la mobilité de grains de talc. La cuve est nettoyée par ébullition dans le mélange sulfochromique bouillant pendant 2 heures ainsi que la lame de verre (24).

La lame de verre avait une épaisseur de 0,105 mm et un périmètre de 18 mm. La courbe expérimentale obtenue est figurée sur la fig. 5, III. Elle se compose de trois parties : la partie I qui correspond à la déformation de la surface du liquide et qui est représentée par la fonction

$$f = \frac{\cancel{A} y \sqrt{\rho g (4A - y^2 \rho g)}}{4A - y^2 \rho g}$$

La partie II qui est une zone de raccordement tangentiel et une partie III qui est une droite légèrement inclinée sur l'horizontale. Cette partie III correspond au mouillage de la lame et son inclinaison provient de la poussée d'Archimède. Elle donne comme tension superficielle de l'eau à 16° C, température de l'expérience, la valeur 73,24 qui est à 310<sup>-4</sup> près la valeur

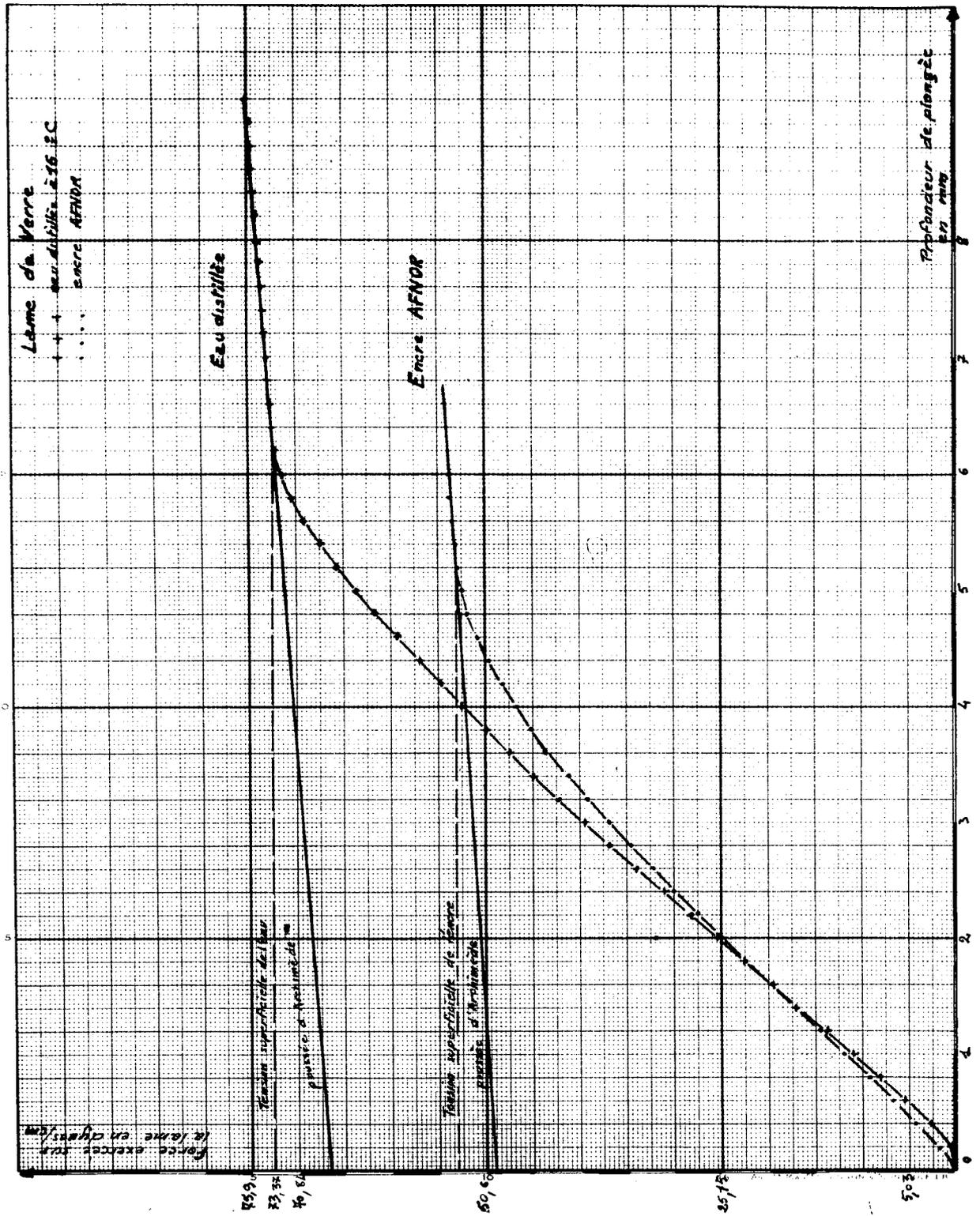


Fig. (5, III)

donnée par les tables (25). La courbe obtenue est en excellent accord avec la théorie. La même courbe a été tracée avec l'encre AFNOR utilisée pour les essais sur le papier.

### III - DEMOUILLAGE D'UN SOLIDE.-

Ce qui a été dit dans le cas du mouillage d'une lame solide peut être répété dans le cas du démoillage. Lorsqu'on retire une lame solide d'un liquide, on commence par déformer la surface liquide qui tendra d'abord à devenir horizontale puis s'élèvera en un ménisque cylindrique au-dessus du plan du niveau général du liquide. Lorsque le travail nécessaire pour déformer la surface liquide deviendra plus grand que le travail nécessaire pour démoiller le solide, la lame émergera du liquide et se démoillera. Un raisonnement analogue à celui exposé ci-dessus montre que la force de déformation du liquide est

$$f = \frac{A(1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha}$$

et le travail de démoillage est

$$A \cos \theta_0 \text{ ergs/cm}^2$$

Il est à remarquer que le démoillage n'est jamais total et qu'il subsiste à la surface du solide un film de molécules d'eau qu'il faudrait éliminer pour obtenir un démoillage parfait. La force à exercer pour "rassembler" ces molécules est une pression à deux dimensions analogue à la pression de saturation d'une couche.

superficielle liquide. Pour obtenir un corps parfaitement sec, il faudra donc exercer par centimètre de largeur de bande, la force

$$f = A \cos \theta_0 + \pi_e$$

en désignant par  $\pi_e$  cette pression.

#### IV - ESSAIS EFFECTUES SUR LE PAPIER.-

Les essais effectués sur le papier étaient de deux sortes.

- UNE PREMIERE SERIE avait pour but de comparer l'aptitude à l'écriture d'un papier et son angle de raccordement avec l'encre utilisée.

Nos essais ont été effectués sur 10 papiers d'écriture. Pour chaque papier, nous avons fait deux essais bien concordants. Ces essais réalisés avec de l'encre AFNOR permettent de déterminer le travail de mouillage et de caractériser la facilité d'étalement du liquide sur la feuille. Les parties des courbes correspondant au palier ne sont pas des droites (fig. 6, III et 7, III). Les valeurs obtenues oscillent au voisinage d'une valeur moyenne. Cette non constance du travail de mouillage provient de l'hétérogénéité superficielle de la feuille. Les essais ont été faits sur des bandes de un centimètre de large, la sensibilité du tensiomètre nous limitant quant à la largeur de la bande d'essai. Il serait préférable d'opérer sur une bande plus large donnant une valeur moyenne qui représenterait mieux les propriétés de la feuille.

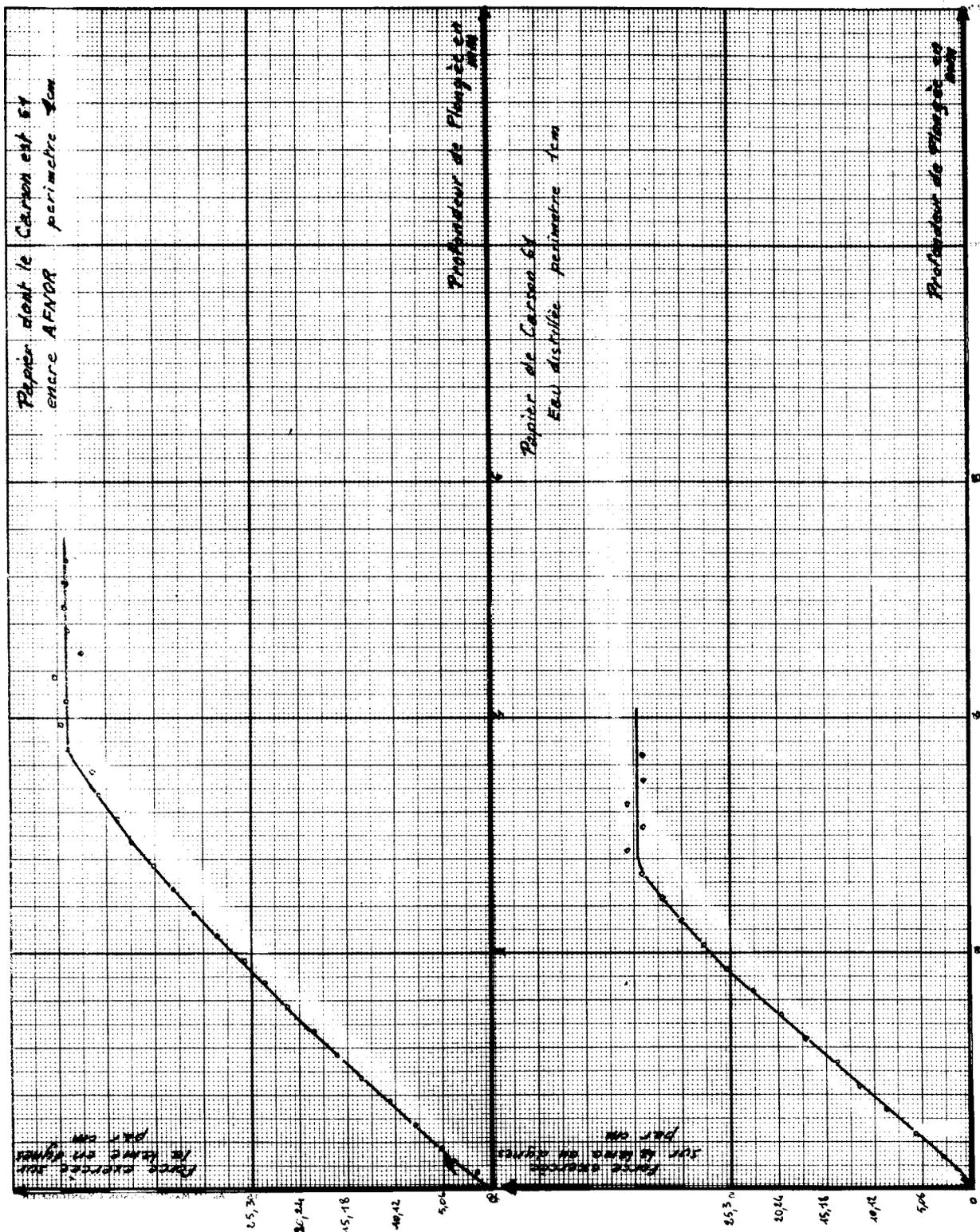


Fig. (6, III)

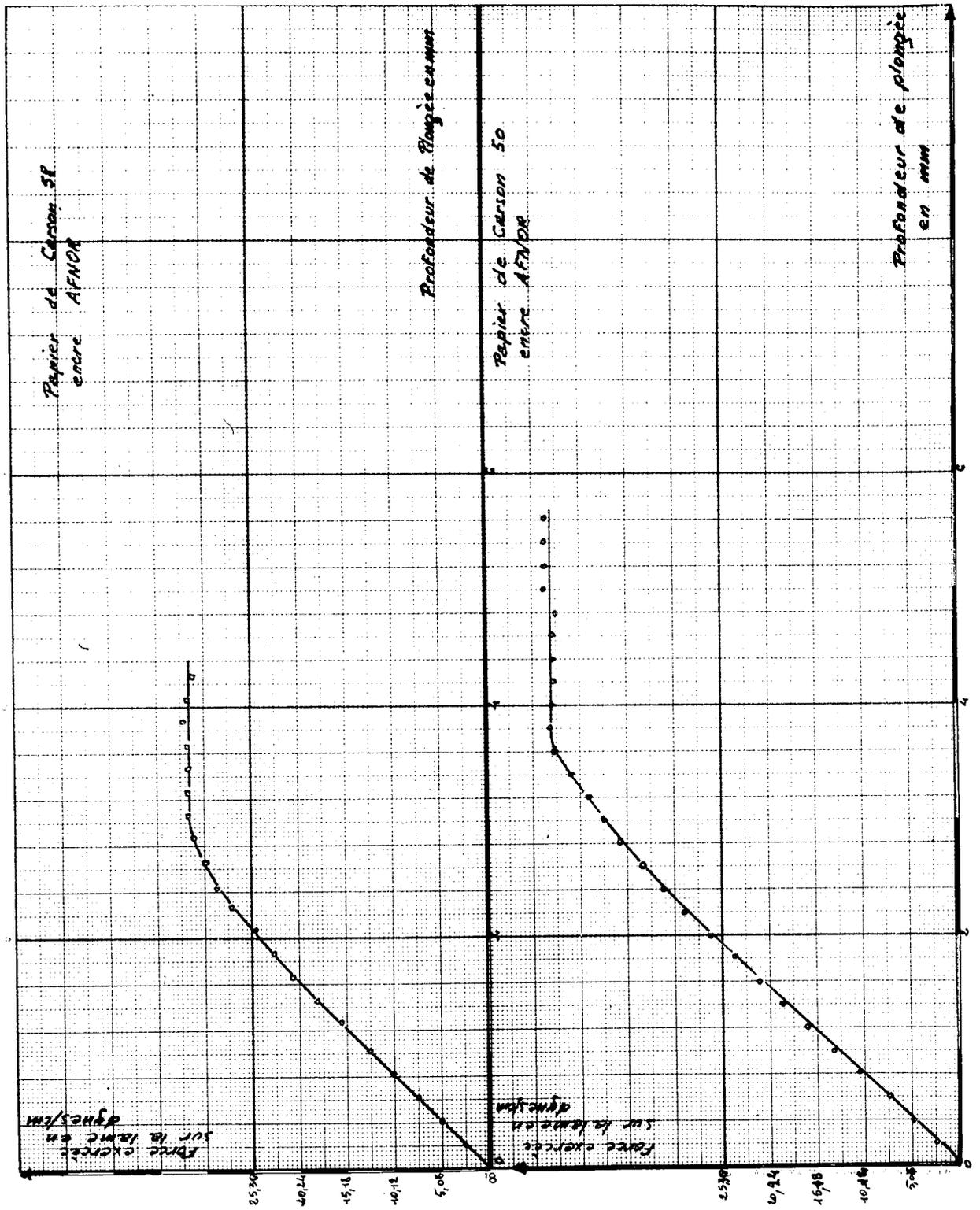


Fig. (7, III)

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Numéro repère du papier	Test écriture	Indice Carson	Travail de mouillage en erg/cm <sup>2</sup>
1	E	20	0
2	E	21	9,7
3	LE	33,5	31,5
4	SE	46	41
5	SE	50	39,6
6	LE	58	27,9
7	SE	61	39,5
8	SE	69	42,3
9	LE	74	39,6
10	LE	79	33

On voit que le classement par indice Carson croissant adopté dans le tableau ci-dessus ne concorde pas avec un classement par travail de mouillage croissant, alors que le classement rudimentaire qui peut être obtenu par le test de l'écriture (7) concorde avec le classement par énergie de mouillage.

En effet, nous avons fait figuré dans la colonne 2 les initiales E, LE, SE signifiant étalement important, léger étalement, pas d'étalement, et on voit que pour qu'il n'y ait pas d'étalement, l'énergie de mouillage doit être au minimum de 39,6 ergs/cm<sup>2</sup>.

Cet essai fournit un nouvel indice caractérisant le collage superficiel. Il a l'intérêt de correspondre à un phénomène physique bien déterminé, ce à quoi ne peut prétendre l'essai Carson.

- LA DEUXIEME SERIE d'essais avait pour but d'étudier la variation de la mouillabilité du papier en fonction du temps de contact avec le liquide considéré. L'essai consistait à immerger partiellement une lame de papier dans de l'eau et à équilibrer la force de répulsion exercée par l'eau par un couple de torsion. L'angle de torsion est mesuré par la méthode de POGGENDORF. Nous avons utilisé un tensiomètre LECOMTE DU NOUY sur le fil duquel nous avons fixé un miroir sphérique. L'anneau de platine est remplacé par la lame de papier. Le liquide utilisé est de l'eau distillée contenue dans un cristalliseur nettoyé par ébullition de deux heures dans le mélange sulfochromique et rincé à l'eau distillée. La surface du liquide est nettoyée. L'ensemble est ensuite recouvert d'une membrane de cellophane dans laquelle une fente est pratiquée pour permettre le passage de l'éprouvette.

Les échantillons de papiers étaient conditionnés à 20° C au-dessus d'eau distillée de façon à atteindre la saturation. Les essais ont été effectués en salle conditionnée. Une pesée de l'échantillon avant et après l'essai montre qu'il n'y a pas d'absorption d'eau par l'éprouvette. Les courbes ci-après représentent la variation de l'angle de raccordement en fonction du temps pour une lame de papier (fig. 1, I) et une lame de colophane (fig. 8, III). La courbe enregistrée pour le papier montre que la variation est très lente et que, même après 100 h., le papier n'est pas encore devenu mouillable. Ce fait permet d'expliquer la raison pour laquelle la surface de contact de la goutte déposée sur une feuille de papier ne varie pas. En effet, le phénomène est exactement analogue à celui enregistré sur le tensiomètre. Il s'agit de l'étalement du liquide sur la surface du papier mais dans le cas de la goutte, le volume de liquide est limité, tandis que dans le cas du tensiomètre, le volume de liquide est illimité.

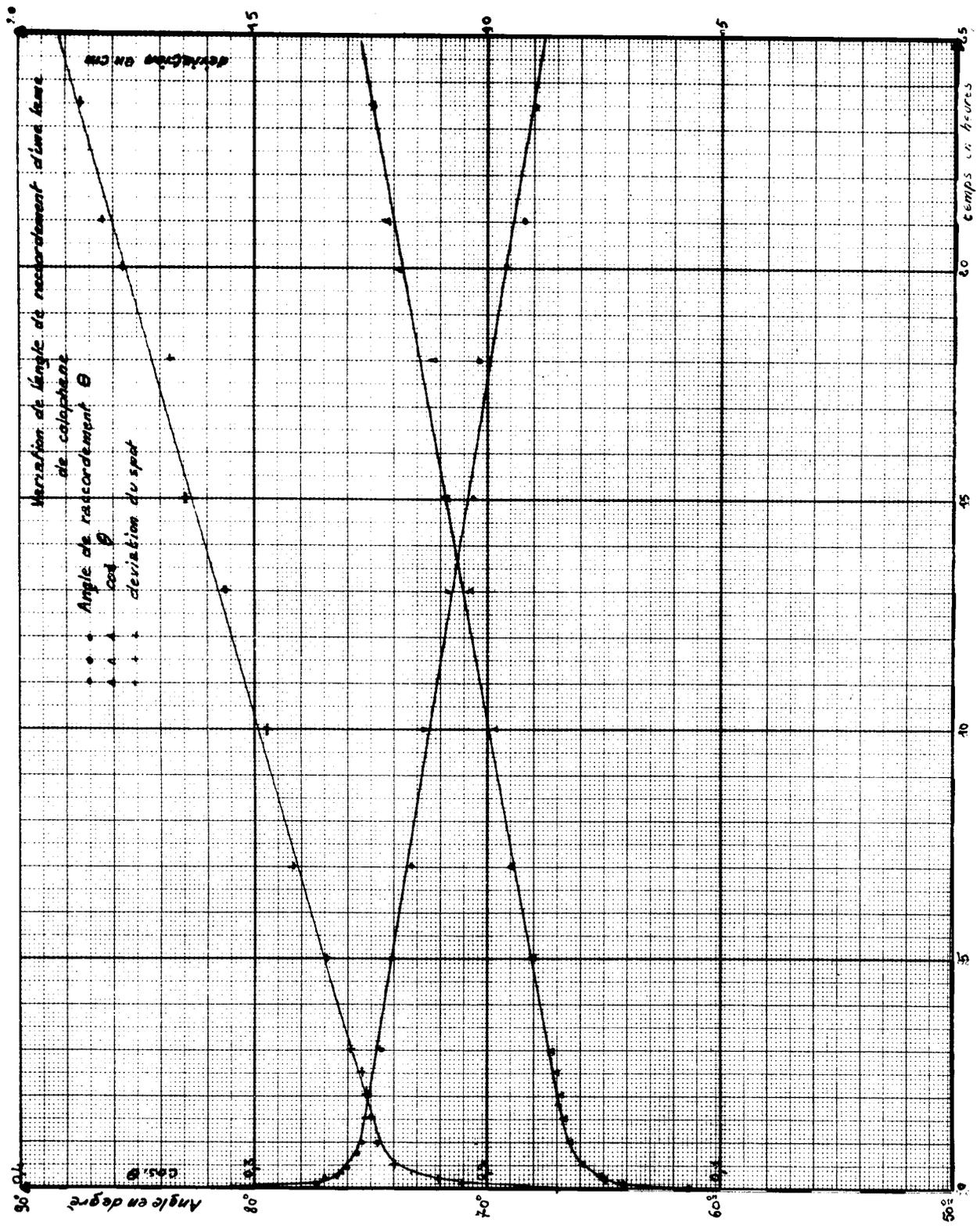


Fig. (8, III)

## C O N C L U S I O N

L'analyse du comportement des papiers au contact des liquides aqueux, fondée sur des travaux antérieurs et sur l'étude tensiométrique de l'évolution de l'angle de raccordement en fonction du temps de contact avec l'eau, conduit à penser que l'on peut caractériser l'aptitude d'un papier à l'écriture par son énergie de mouillage et qu'une bonne mesure de cette grandeur peut être obtenue par la méthode tensiométrique.

D'autre part, l'étude du mouillage de la colophane déposée sur une lame de verre montre que ce matériau est mouillable. On est donc amené à penser que "son" efficacité comme agent de collage résulterait du blocage réciproque des groupements hydrophyles de la cellulose et des acides résiniques.

Les particules de résine introduites dans la pile augmenteraient, par fixation sur la cellulose, l'énergie de mouillage de la surface interne des fibres, si bien que c'est essentiellement l'air présent dans la feuille qui s'oppose au cheminement capillaire, sans pour cela empêcher le transfert de l'eau qui se fait à l'état vapeur aussi longtemps que l'énergie de mouillage est suffisamment élevée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - ESCARD (M.) - Fixation de l'eau dans la cellulose, Bull. A.T.I.P., n° 3, Avril 1951.
- 2 - STAMM (A.J.) - Passage of Materials through Woods Paper Cellulosic Membranes and Fabrics, TAPPI 32, n° 5, p. 193, Mai 1949.
- 3 - WINK (W.A.) et Van den AKKER - Development of a Method for the Measurement of Water Vapor permeability at low temperatures, TAPPI 33, n° 8, p. 84A, Août 1950.
- 4 - WINK (W.A.) et DEARTH (L.R.) - The Hygrometrie Sweep gas method, TAPPI 32, n° 5, p. 232, Mai 1949.
- 5 - HERMANS (P.H.) - Contribution à l'étude physique des fibres cellulosiques, traduit par M. CHENE, Paris, Dunod 1952, 253 pages.
- 6 - SEBORG (C.O.) et coll. - Sorption de la vapeur d'eau par les matériaux qui servent à faire du papier, Ind. Eng. Chem. 28, p. 1245, 1936.
- 7 - CHENE (M.) et MANTELET (P.) - Sur les propriétés capillaires des pâtes et papiers, Ann. Inst. Polytech., n° spécial consacré à la Papeterie, Grenoble, p. 55, 1952.
- 8 - NINCK BLOK (C.J.J.) - Some colloid Chemical aspects of the sizing of paper, Pulp and Paper Mag. of Can., Conv. 1956, 57, n° 3, pp. 208-215.
- 9 - Anonyme - Proceeding of the technical Section - PMA, vol. 28, p. 337, Juin 1947 : Examen des méthodes électriques pour la mesure du degré de collage des papiers.

- 10 - SEVE (R.) - Phénomènes de conductivité électrique dans le papier, Thèse, Grenoble, Ecole Française de Papeterie 1951, 127 pages.
- 11 - SEVE (R.) - Etude théorique sur la blancheur des papiers, La Papeterie, n° 11, Nov. 1948 ; n° 12, Déc. 1948 ; n° 1, Janvier 1949 ; n° 2, Février 1949.
- 12 - CHENE (M.) - Sur la mesure du degré de collage des papiers, Bull. A.T.I.P., n° 3, 1953.
- 13 - SEVE (R.) - Contribution à une théorie de l'essai Carson, Bull. A.T.I.P., n° 1, 1953.
- 14 - COTTRALL (L.G.) et FITNESS (C.O.) - Study of the Cobb sizing test, Pulp and Paper Mag. of Can., 56, n° 3, p. 128, 10 Sept. 1955.
- 15 - TAPPI - Standard and suggested methods, T. 458 m-48.
- 16 - CODWISE (P.W.) - The determination of surface sizing, Technical Association Papers, n° 13, p. 200, 1930.
- 17 - CODWISE (P.W.) - The determination of resistance to wetting of paper and paperboard, Technical Association Papers, n° 22, p. 246, 1939.
- 18 - LAFONTAINE (G.H.) - Surface wettability of paper and the angle of contact test, Paper Trade J., 113, n° 6, p. 29, 7 Août 1941.
- 19 - de BRUYNE (N.A.) et HOUWINK (R.) - Adhesion and adhesives, Amsterdam, Elsevier Publishing Company 1951, 517 pages.
- 20 - BURDON (R.S.) - Tension superficielle et étalement des liquides, Cambridge Monographs on physics, University Press Cambridge, 2° éd., 1949, XIV-92 pages.

- 21 - GUASTALLA (J.) - Contribution à l'étude du mouillage. I Introduction à l'étude tensiométrique du mouillage (liquides purs), Journ. Chim. Phys., tome 49, n° 5, p. 250-261, Mai 1952.
- 22 - COBB (R.M.) et LOWE (D.V.) - Test du Collage et théorie du collage, Paper Trade J., n° 12, 22 Mars 1934.
- 23 - BOUASSE (H.) - Capillarité, Paris, Delagrave 1924, XXI-437 pages.
- 24 - MARCELLIN (A.) - Solutions superficielles, Paris, les Presses Universitaires de France 1931, 163 pages, 86 fig. "Recueil des conférences, rapports de documentation sur la physique".
- 25 - HODGMAN (C.D.) - Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, Chemical Rubber Publishing 1948, 2737 pages.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
CHAPITRE I - ACTION DE L'EAU SUR LE PAPIER .....	2
1°) Action de la vapeur d'eau .....	2
2°) Action de l'eau liquide stagnante .....	3
3°) Action de l'eau liquide de ruissellement ...	6
 CHAPITRE II - EXAMEN CRITIQUE DES TESTS DE COLLAGE .....	 8
Critique de l'essai Carson .....	11
 CHAPITRE III - MESURE DE LA MOUILLABILITE SUPERFICIELLE D'UN PAPIER .....	  19
I - Mouillabilité et adhésion .....	19
a) Conditions de mouillabilité .....	19
b) Energie de mouillage .....	21
c) Energie d'adhésion .....	23
II - Méthode tensiométrique de mesure de la mouilla- bilité d'un solide .....	 25
III - Démouillage d'un solide .....	32
IV - Essais effectués sur le papier .....	33
 CONCLUSION .....	 39
 BIBLIOGRAPHIE .....	 40