

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences - Technologie - Santé
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

N° 63-2007

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

David SEDAN

Le 8 novembre 2007

Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite.

Directeurs de Thèse : Agnès SMITH
Thierry CHOTARD
Cécile PAGNOUX

Jury

Rapporteurs :

René GUYONNET Directeur de Recherche, EN des Mines de St Etienne

Jérôme CHEVALIER Professeur des Universités, INSA Lyon

Examineurs :

Pierre KRAUSZ Professeur des Universités, LCSN, Université de Limoges

Ellis GARTNER Principal Scientist, LCR, Lafarge, Lyon

Agnès SMITH Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges

Thierry CHOTARD Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges

Invité :

Cécile PAGNOUX Maître de conférence, HDR, SPCTS, ENSCI, Limoges

Jean-Pierre BONNET Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université de Limoges au sein du Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes (GEMH) E.A. 3278, dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI). C'est pourquoi je remercie Monsieur Jean-Pierre BONNET pour m'avoir non seulement accueilli dans son laboratoire, mais également pour les discussions scientifiques que nous avons pu échanger.

Je voudrais particulièrement remercier mes trois encadrants, Mesdames Agnès SMITH et Cécile PAGNOUX, ainsi que Monsieur Thierry CHOTARD, pour m'avoir suivi au cours de ces trois ans. Je tiens à souligner leur disponibilité, le soutien qu'ils m'ont apporté dans les moments les plus difficiles de cette thèse, leurs idées, leurs expériences et la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie Monsieur René GUYONNET, professeur à l'Ecole des Mines de St-Etienne, ainsi que Monsieur Jérôme CHEVALIER, professeur à l'INSA de Lyon, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteur. De même, je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur Ellis Gartner, Principal Scientist au centre de recherche Lafarge Innovations, pour avoir accepté de faire partie de mon jury, ainsi que Monsieur Pierre KRAUSZ, directeur du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) de Limoges, de m'avoir fait l'honneur de le présider.

J'associe à ces remerciements Monsieur Vincent Gloaguen, professeur au LCSN, ainsi que Mme Thérèse Merle, professeur au SPCTS, de l'Université de Limoges pour leurs aides et les discussions que nous avons eu au cours de ces trois années.

Je remercie tout particulièrement Marianne Le Troëdec pour son savoir et l'aide qu'elle m'a fourni au cours de ce travail, ainsi que pour ses conseils.

Je voudrais également adresser mes remerciements à tous les membres du laboratoire et de l'ENSCI, thésards, permanents, techniciens et secrétaires, qui par

leur participation directe ou indirecte m'ont permis de travailler efficacement. Je voudrais souligner l'ambiance amicale et détendue régnant dans les différents groupes.

Je voudrais remercier tous ceux qui m'ont supporté pendant ces trois années : Richard pour ses explications en DRX avant l'apéro, Mathieu pour son fameux Elan, Nabil pour ses fabuleuses aventures, Jean René pour son merveilleux gâteau breton, Fayza, Pierre, Youssef, Léon et Julien pour m'avoir subit comme co-bureau, Marianne, Marielle et Pierre qui sont arrivées vers la fin mais ont tout de suite contribué à la bonne ambiance du labo et aux pauses café.

Enfin merci à mes parents et à Sandrine qui m'ont apporté le soutien affectif et moral dont j'avais besoin pour conclure ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I : Etat de l’art et matériaux de l’étude

I. La matrice cimentaire 5

- I.1. Définition d’un ciment..... 5
- I.2. Composition du ciment Portland 6
- I.3. Hydratation et prise du ciment Portland (CPA)..... 7

II. Présentation de la fibre de chanvre..... 9

- II.1. Composition chimique 10
 - II.1.1. La cellulose..... 10
 - II.1.2. Les hémicelluloses 11
 - II.1.3. Les pectines 13
 - II.1.4. Les lignines..... 14
- II.2. Morphologie du chanvre 14
 - II.2.1. Description de la tige..... 15
 - II.2.2. La fibre corticale 16
 - II.2.3. Le bois 18

III. Les composites..... 20

IV. Matériaux composites à base de fibres naturelles 21

- IV.1. Enjeux 21
- IV.2. Matrice polymère et fibres végétales 23
- IV.3. Matrice minérale et fibres végétales 25
- IV.4. Matrice cimentaire et fibres végétales 26
 - IV.4.1. Potentiel et compatibilité des fibres avec le ciment..... 26
 - IV.4.2. Influence des fibres sur le temps de prise 29

V. Conclusion 30

VI. Références bibliographiques..... 30

CHAPITRE II : Méthodes expérimentales

I. Caractérisation chimique des fibres 39

I.1. Composition chimique du chanvre 39

I.2. Dosages colorimétriques des glucides 40

 I.2.1. Dosages des oses neutres selon la méthode de Dubois et al..... 41

 I.2.2. Dosage des acides uroniques selon la méthode de Blumenkrantz et Asboe-Hansen 41

I.3. Cristallinité des fibres 42

 I.3.1. Méthode de Segal 43

 I.3.2. Méthode de l'étalon interne 44

II. Caractérisation des propriétés mécaniques du composite..... 46

II.1. Elaboration des échantillons..... 46

II.2. Mesure du module d'Young par échographie ultrasonore 47

II.3. Caractérisation mécanique en flexion 3 points et 4 points..... 49

II.4. Suivi de l'endommagement..... 50

 II.4.1. Mesure de la déformation..... 50

 II.4.2. Emission acoustique 50

III. Autres techniques de caractérisation..... 51

III.1. Autres méthodes utilisées..... 51

III.2. Présentation de quelques méthodes..... 53

 III.2.1. Détermination des temps de début et de fin de prise 53

 III.2.2. Méthodes d'analyses chimiques..... 54

 III.2.2.1. ICP (Induced Coupled Plasma)..... 54

 III.2.2.2. Chromatographie en phase gazeuse : 55

 III.2.2.3. Spectroscopie Infrarouge 56

 III.2.3. Analyses microstructurales et caractérisations thermiques..... 56

 III.2.3.1. Mesure de densité..... 57

 III.2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... 57

 III.2.3.3. Analyses thermiques différentielles 57

IV. Références bibliographiques..... 57

CHAPITRE III : Impact du milieu cimentaire sur les fibres végétales

I. Caractérisation chimique des fibres de chanvre	60
I.1. Analyse par extractions chimiques	60
I.2. Analyse chimique des extraits des fibres de chanvre	61
II. Etude du comportement des fibres en solution.....	62
II.1. Choix des milieux étudiés	62
II.2. Analyse des lixiviats, influence du temps de lixiviation.....	63
II.2.1. Préparation des lixiviats	63
II.2.2. Analyse quantitative des lixiviats.....	63
II.2.2.1. Lixiviation dans l'eau.....	63
II.2.2.2. Lixiviation dans la solution de CaCl ₂	64
II.2.2.3. Lixiviation dans la solution de chlorure d'aluminium	65
II.2.2.4. Lixiviation dans la solution de soude.....	65
II.2.2.5. Lixiviation dans la solution saturée de chaux	66
II.2.3. Analyse des résultats	67
II.2.4. Analyse qualitative	69
II.3. Analyse par spectroscopie infra-rouge	70
II.4. Analyse thermique.....	73
II.5. Diffraction des rayons X des fibres de chanvre	75
III. Etude de l'adsorption d'ions à la surface des fibres	78
III.1. Influence de la nature du cation	78
III.1.1. Influence de la nature des cations en solution.....	79
III.2. Influence du pH.....	83
III.2.1. Choix des solutions	83
III.2.2. Influence des solutions.....	83
IV. Conclusion	88
V. Références bibliographiques	89

CHAPITRE IV : Interactions fibres/matrice. Influence sur les propriétés mécaniques du composite

I. Effet des fibres sur l'hydratation du ciment.....	95
I.1. Influence des fibres sur le temps de prise.....	95
I.2. Caractérisation de l'effet retard	96
II. Etude du comportement mécanique des composites	98
II.1. Effet de la teneur en fibres	99
II.2. Effet du traitement chimique des fibres	108
II.2.1. Choix des prétraitements réalisés sur les fibres.....	108
II.2.2. Influence sur le comportement mécanique des composites	109
II.2.3. Effet du vieillissement.....	111
II.3. Hypothèses sur les mécanismes d'endommagement.....	112
II.3.1. Comportement mécanique des composites en flexion 4 points	113
II.3.2. Les distributions en amplitude en émission acoustique : un moyen pour caractériser l'endommagement.....	116
III. Conclusion	122
IV. Références bibliographiques.....	123
CONCLUSION GENERALE.....	128

Introduction

Au cours de ces dernières années, les matériaux composites fibreux à base de béton ou de ciment ont suscité un certain engouement notamment dans le domaine du bâtiment. En effet, ces matériaux, du fait de leurs propriétés (mécanique, thermique, acoustique etc.), permettent de remplir simultanément différentes fonctions (renfort, isolation, etc.). Toutefois, l'étude de tels matériaux doit de plus en plus, à cause des normes en vigueur, prendre en compte le volet environnemental dans leur développement.

Les composites fibres végétales / matrice cimentaire s'inscrivent parfaitement dans cette démarche de développement durable, que ce soit pour valoriser des ressources naturelles renouvelables, ou, grâce à leur caractère partiellement biodégradable, pour limiter la production de déchets. Les récentes recommandations européennes sur les déchets ultimes sont d'ailleurs très restrictives quant au devenir des matériaux lors de la destruction des édifices. Les bonnes propriétés en terme d'isolation thermique et acoustique de ces matériaux en font également un atout majeur pour réaliser des économies d'énergie substantielles. Le choix du renfort reste cependant très important. Il doit avoir de bonnes propriétés intrinsèques de résistance (module d'élasticité, géométrie etc.), doit être compatible avec la matrice cimentaire avec laquelle il va être associé et doit aussi avoir un coût acceptable.

Ce type de matériau a déjà fait l'objet de nombreuses études permettant d'analyser ses propriétés mécaniques, thermiques mais également acoustiques. La majorité de ces travaux a donc porté très logiquement sur la caractérisation mécanique, au sens général du terme. En fait, peu d'études approfondies semblent avoir été réalisées sur l'influence des interactions physico-chimiques fibres/ciment sur les propriétés mécaniques de tels composites. Aussi, l'originalité du travail de recherche présenté dans ce mémoire réside donc dans le fait d'associer une analyse

précise et rigoureuse portant sur la chimie des interfaces fibre/matrice avec une caractérisation mécanique, afin de mieux appréhender l'influence de la qualité de ces dernières sur les propriétés mécaniques des composites. Plus précisément, notre démarche repose sur la connaissance du comportement des fibres végétales en milieu alcalin afin de déterminer les modifications qu'elles engendrent sur l'hydratation du ciment, ainsi que sur le comportement mécanique de tels composites.

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- le premier chapitre, consacré à l'étude bibliographique et aux matériaux de l'étude, présente d'abord le ciment étudié et ses mécanismes d'hydratation, ainsi que l'architecture chimique du renfort, pour ensuite poursuivre sur le potentiel et les enjeux des matériaux à base de fibres végétales. Un état de l'art des composites à matrice polymère ou minérale, renforcés par des végétaux de type bois / fibres végétales, est ensuite dressé. Une dernière partie est consacrée à l'influence de l'adjonction de telles fibres dans une pâte cimentaire.
- Le second chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi que les moyens d'essais développés spécifiquement lors de ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré à l'impact du milieu cimentaire sur les fibres de chanvre. Il rassemble les résultats sur la caractérisation chimique des fibres de chanvre (morphologie, composition, etc.) ainsi que sur leur comportement dans divers environnements (milieu acide, neutre, ou alcalin).
- Le dernier chapitre porte sur les interactions fibre/matrice et leurs répercussions sur les propriétés mécaniques des composites. Il présente l'influence des fibres de chanvre sur les cinétiques d'hydratation du ciment en milieu dilué et concentré. Dans une seconde partie, les

propriétés mécaniques de ces composites sont étudiées et corrélées avec les interactions physico-chimiques de surface entre les fibres et la matrice cimentaire.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale rassemblant une synthèse des résultats et une présentation des perspectives à envisager lors d'études complémentaires.

CHAPITRE I :Etat de l'art et matériaux de l'étude

I. La matrice cimentaire	5
I.1. Définition d'un ciment.....	5
I.2. Composition du ciment Portland	6
I.3. Hydratation et prise du ciment Portland (CPA).....	7
II. Présentation de la fibre de chanvre.....	9
II.1. Composition chimique	10
II.1.1. La cellulose.....	10
II.1.2. Les hémicelluloses	11
II.1.3. Les pectines	13
II.1.4. Les lignines.....	14
II.2. Morphologie du chanvre	14
II.2.1. Description de la tige.....	15
II.2.2. La fibre corticale	16
II.2.3. Le bois	18
III. Les composites.....	20
IV. Matériaux composites à base de fibres naturelles	21
IV.1. Enjeux	21
IV.2. Matrice polymère et fibres végétales	23
IV.3. Matrice minérale et fibres végétales	25
IV.4. Matrice cimentaire et fibres végétales	26
IV.4.1. Potentiel et compatibilité des fibres avec le ciment.....	26
IV.4.2. Influence des fibres sur le temps de prise	29
V. Conclusion	30
VI. Références bibliographiques.....	30

I. La matrice cimentaire

I.1. Définition d'un ciment

Le ciment est un liant hydraulique. C'est un matériau anhydre finement broyé qui, par simple mélange avec l'eau, développe des hydrates dont l'imbrication rigidifie le matériau granulaire non cohésif de départ en matériau cohésif présentant des propriétés mécaniques élevées [RIC 96]. D'un point de vue minéralogique, le ciment peut être défini comme un mélange d'oxyde basique, CaO, noté C, et d'oxydes acides ou amphotères comme SiO₂, noté S, Al₂O₃, noté A, ou Fe₂O₃, noté F, en notation cimentaire.

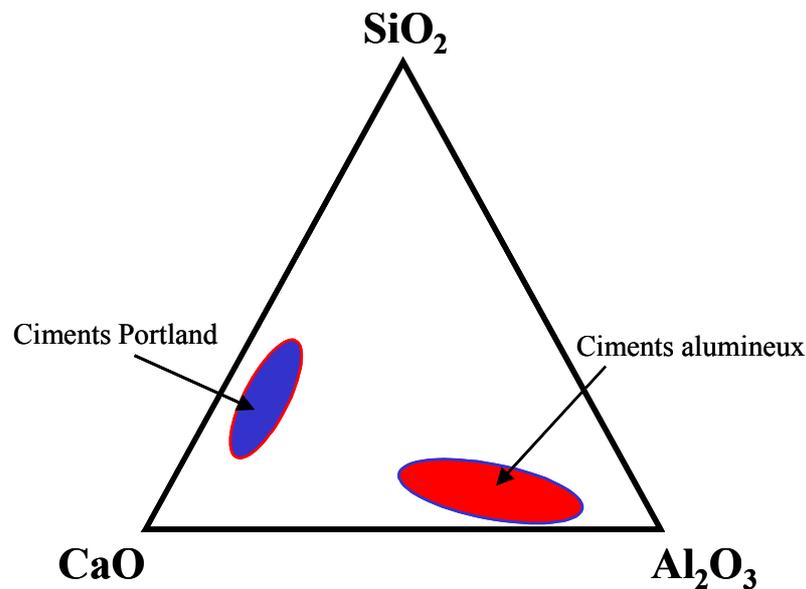


Figure I.1: Diagramme de phase ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃, et repérage des compositions de ciment Portland et de ciment alumineux [SCR 01].

Il existe deux grandes familles de ciment (Fig. I.1) :

- les ciments Portland, constitués majoritairement de silice (SiO₂) et de chaux (CaO) et qui sont utilisés principalement dans les bétons de bâtiment et les ouvrages de génie civil ;
- les ciments alumineux qui se composent essentiellement d'alumine (Al₂O₃) et de chaux. Ils ont été développés au début du 20^{ème} siècle par Bied [BAR 92]. En raison de leur résistance aux attaques chimiques, de leur prise rapide ou de l'absence de chaux libre, ils sont utilisés en génie civil pour la confection de sols industriels, d'ouvrages d'assainissement ou des

prises en service rapides, et dans la réalisation de réfractaires monolithiques utilisés dans l'industrie sidérurgique ou verrière.

Dans ce travail, nous avons utilisé du ciment Portland.

I.2. Composition du ciment Portland

Un ciment Portland de type 52,5R CP2 ⁽¹⁾ est utilisé pour l'élaboration de nos matériaux. Il est préparé à partir d'un mélange de calcaire et d'argile (respectivement 80% et 20% en masse) calciné à 1450°C pour former le clinker. Les granules de clinker, d'un diamètre compris entre 5 et 40mm, sont finement broyées avec addition de gypse (3 à 5% en masse) dont le rôle est de réguler la prise. Les phases minérales qui composent un ciment sont, par ordre d'importance quantitative, des silicates calciques (C₃S, C₂S), des aluminates calciques (C₃A) et alumino-ferrites (C₄AF) (Tab. I.1). Ces phases sont rarement pures. Elles contiennent des impuretés en faible teneur dans leurs réseaux cristallins. Le clinker contient aussi des éléments mineurs (Na₂O, K₂O, MgO, CaO).

Désignation des minéraux purs	Formules	Abréviation cimentière	Dénomination	Pourcentage massique (%)
Silicate tricalcique	3CaO, SiO ₂	C ₃ S	Alite	55 à 70
Silicate bicalcique	2CaO, SiO ₂	C ₂ S	Bélite	10 à 25
Aluminate tricalcique	3CaO, Al ₂ O ₃	C ₃ A	Aluminate tricalcique ou célite	0,5 à 13
Alumino-ferrite de calcium	2CaO, xAl ₂ O ₃ , (1-x)Fe ₂ O ₃	C ₄ A _x F _{1-x} , 0 < x < 0,7	Alumino-ferrite	1 à 15

Tableau I.1: Composition et phases du clinker [SEI 80].

⁽¹⁾ 52,5R : Classe de résistance (résistance en compression en MPa à 28 jours).

CP2 : Catégorie du liant normalisé (indique la composition du liant (Tab. II.1)).

I.3. Hydratation et prise du ciment Portland (CPA)

Le contact du ciment avec l'eau déclenche un mécanisme d'hydratation complexe [SEI 80, JAW 85, VER 89] qui a été étudié pour la première fois par Henri Le Châtelier (1887). Schématiquement, Le Châtelier a décrit trois étapes relatives à la prise du ciment :

- l'adsorption physique et chimique de l'eau par les grains de ciment,
- la dissolution ou solvatation, des grains de ciment ou phases anhydres, en présence d'eau,
- la précipitation des phases hydratées.

Pour décrire l'hydratation du ciment, différents travaux ont été publiés concernant des phases pures comme l'alite, C_3S [ELD 84, TON 91], la bélite, C_2S [BAR 86], l'aluminate tricalcique, C_3A [RAM 92, BRE 76], ou encore la phase alumino-ferritique, C_4AF [RAM 95]. Pour la phase C_3S , dès son mélange avec l'eau, des ions calcium, hydroxydes et silicates passent en solution. La solution devient alors rapidement sursaturée par rapport aux phases hydratées, à savoir l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ encore appelé portlandite, noté CH, ainsi que des hydrates silico-calciques, notés CSH qui sont des composés non stœchiométriques où le rapport C/S varie entre 1,5 et 1,8. Les hydrates CSH ont les propriétés d'un gel.

Au fur et à mesure du temps écoulé après le gâchage ou mélange du ciment avec l'eau, le gel de silicate hydraté et les cristaux de portlandite formés s'enchevêtrent et remplissent les pores intergranulaires. La pâte se rigidifie, le matériau se densifie et devient solide. La couche d'hydrates a tendance à entourer les grains de silicate anhydre ce qui rend plus difficile le contact entre les grains anhydres et l'eau résiduelle. Les réactions d'hydratation de C_3S se poursuivent à des vitesses de plus en plus réduites jusqu'à épuisement de l'eau dans les pores capillaires de la pâte durcie.

L'hydratation de la phase C_2S a été peu étudiée malgré son impact sur la résistance mécanique finale du ciment [ELD 84]. Les mécanismes et les produits d'hydratation du silicate dicalcique sont similaires à ceux dérivés de C_3S . En revanche, son hydratation est généralement plus lente et la production de portlandite plus faible.

L'aluminate tricalcique est une phase extrêmement réactive en présence d'eau. Le C_3A est responsable du phénomène de « prise éclair » qui conduit à la formation d'aluminates hydratés, sans que la tenue mécanique de l'ensemble soit satisfaisante. Afin d'éviter ce phénomène de prise rapide dans un ciment Portland, l'hydratation du C_3A est contrôlée par l'addition d'environ 5% de sulfate de calcium $CaSO_{4,x}H_2O$ ($0 < x \leq 2$). C_3A va réagir avec le gypse pour former différents intermédiaires relativement stables : le TriSulfoAluminate de calcium ou ettringite, de formule

$[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3, 26\text{H}_2\text{O}$ et noté TSA, et le MonoSulfoAluminate de calcium, de formule $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4), 15\text{H}_2\text{O}$ et noté MSA.

La phase ferritique (C_4AF) constitue environ 1 à 15% en masse d'un ciment Portland. Cette phase est en réalité une solution solide dont la composition répond à la formule $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})$ pour x compris entre 0 et 0,7 [RAM 95]. La phase C_4AF adopte le même mécanisme d'hydratation que la phase C_3A . Les réactions sont cependant plus lentes. En présence de gypse, l'hydratation de C_4AF est plus efficacement retardée que celle de C_3A . Il y a formation d'intermédiaires analogues à l'ettringite et au monosulfate [FUK 81].

La réaction d'hydratation du ciment Portland va combiner les réactions d'hydratation des principaux constituants du clinker. Les mécanismes sont complexes du fait des interactions qui se produisent entre les différentes phases au cours du processus d'hydratation [NON 03]. D'une manière générale, la vitesse de réaction, avec l'eau, des différentes phases minérales d'un ciment respecte l'ordre suivant : $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} \approx \text{C}_2\text{S}$.

Dans les premiers instants après la gâchée (0-15min), les éléments les plus solubles (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans la phase aqueuse. Simultanément, les phases les plus réactives (C_3A et C_3S) libèrent des ions calcium, hydroxydes, silicates et aluminates.

Du fait que les silicates et les aluminates sont fortement solubles en milieu alcalin, leurs concentrations vont augmenter avec le pH de la solution tout en restant nettement inférieures à celles des alcalins, du calcium, des hydroxydes et des sulfates.

Suite à cette étape de dissolution des espèces, la formation des hydrates va être gouvernée par un processus de germination. Ce dernier peut se produire de manière homogène à partir de la solution ou de manière hétérogène à l'interface solide-solution. Le temps nécessaire à l'obtention d'un germe de taille critique va dépendre des fluctuations locales de concentration des espèces et des vitesses de précipitation-dissolution des hydrates.

Ensuite, la croissance des hydrates intervient (Fig. I.2) et sa vitesse est gouvernée par les concentrations des espèces au voisinage des sites réactionnels. A ce stade de l'hydratation, les principaux hydrates formés sont les composés CSH et l'ettringite.

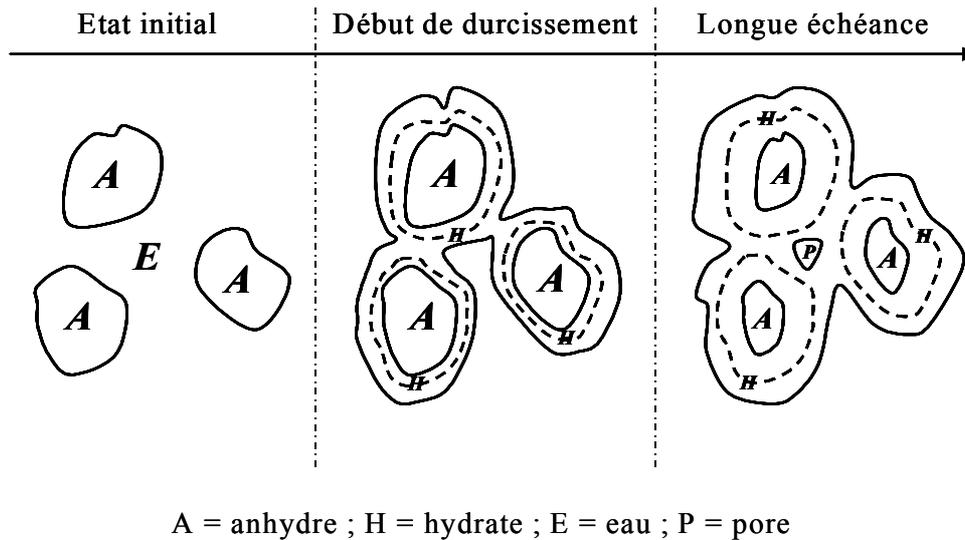


Figure I.2: Représentation simplifiée de l'hydratation des grains de ciment.

De manière analogue aux phases pures, un ciment possède une période d'induction pendant laquelle se forme une faible quantité d'hydrates (ettringite et CSH). Le système présente ensuite une période d'accélération de l'hydratation provoquée par la précipitation de la portlandite. Les hydrates formés sont alors : la portlandite, CSH et l'ettringite. Lorsque la totalité du gypse est consommée, l'ettringite va se dissoudre pour libérer des ions sulfates qui vont réagir avec l'excès de C_3A et former le monosulfoaluminate.

Au cours de l'hydratation du ciment, la pâte se rigidifie puis durcit. Cependant, la prise du ciment n'est pas uniquement liée à la quantité d'hydrates formées. La structuration et la prise peuvent être caractérisées par deux processus distincts : la coagulation et la rigidification [JIA 95]. La coagulation correspond à la formation de contacts entre particules par interactions réversibles. Ce phénomène est principalement déterminé par la concentration en ions calcium présents en solution interstitielle. Une valeur minimale est nécessaire pour que la coagulation ait lieu [JIA 96]. La rigidification des particules coagulées, phénomène irréversible, est assurée par la formation d'hydrates au niveau de la zone de contact. A ce stade, la rigidité de la pâte est proportionnelle à la quantité d'hydrates précipitées.

II. Présentation de la fibre de chanvre

L'étude des interactions entre les fibres de chanvre et les espèces chimiques présentes dans une pâte cimentaire nécessite de connaître la structure et la composition chimique des fibres. La

première partie de ce paragraphe est consacrée à la présentation du renfort fibreux en terme de composition chimique alors que la seconde présente une description macroscopique et microscopique des fibres de chanvre.

II.1. Composition chimique

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Dans le cas de la tige de chanvre, au sein de sa paroi quatre composés majoritaires se distinguent: la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et la lignine.

II.1.1. La cellulose

La cellulose est un polymère qui existe à l'état naturel et qui est particulièrement important puisqu'il est le constituant principal de la masse végétale. L'extraction de la cellulose de co-produits agricoles et forestiers a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études [SAT 02]. Cette extraction est préférentiellement appelée « enrichissement en cellulose » car la matière obtenue est enrichie en cellulose plutôt que d'être constituée de cellulose pure. Présente à l'état presque pur (>90%) dans la fibre de coton, elle est aussi, avec la lignine, l'un des constituants essentiels du bois.

D'un point de vue chimique, la cellulose est une molécule formée de longues chaînes dont le motif de base est le glucose (Fig. I.3). Les molécules cycliques de glucose adoptent la conformation « chaise », qui est plus stable que la conformation « bateau ».

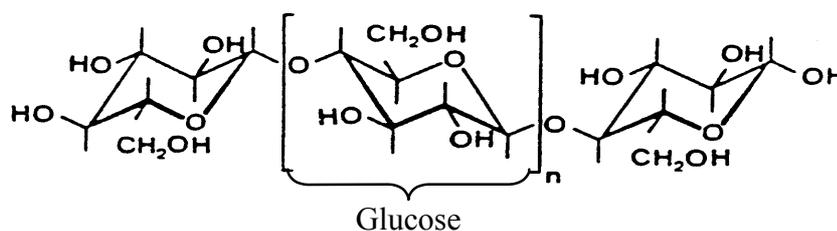


Figure I.3: Structure chimique de la cellulose.

Le nombre de monomères de glucose, ou degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale. Il est par exemple de 26500 pour l'algue valonia, de 10000 pour le coton ou le bouleau, de 9000 pour le chanvre, le lin et le ramie, ou encore de 8000 pour l'épicéa [JOL 03].

La cellulose I (ou cellulose "native") correspond à la cellulose existant à l'état naturel. Sa masse molaire est de l'ordre de $1,5$ à $2,0 \cdot 10^6$ g.mol⁻¹ ; les traitements qu'elle subit pour son extraction réduisent sensiblement cette valeur. Dans la cellulose pure, la structure moléculaire est presque parfaitement régulière car elle ne contient de défauts que dans une unité sur mille environ. Le centre de ces microfibrilles est très cristallin tandis que les chaînes de surface sont de nature plus désordonnée et constituent des zones paracrystallines [MIT 80]. Ces zones, ainsi que les défauts de cristallinité qui surviennent lors de la biosynthèse de la cellulose, forment la phase amorphe de la cellulose. Les microfibrilles de cellulose sont donc constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées.

Toutes les propriétés de la cellulose sont étroitement corrélées à la forte densité des liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes. Malgré la présence multiple de groupements fonctionnels hautement réactifs que sont les hydroxyles, la cellulose réagit difficilement. Les interactions moléculaires intercaténares sont fortes et assurent l'essentiel de la cohésion tout en empêchant la pénétration des réactifs car la rupture de ces interactions est le préalable à toute réaction. La cellulose n'est pas hydrosoluble mais est fortement hydrophile, propriété qui est à l'origine, pour les fibres exploitées, de leur grand confort en tant que fibres textiles. Dans les conditions normales d'utilisation, elle peut contenir jusqu'à 70% d'eau plus ou moins liée. Le remplacement d'une partie des interactions inter-chaînes par des liaisons hydrogènes entre la cellulose et l'eau provoque une plastification du matériau et donc une diminution de ses caractéristiques mécaniques. Alors que la contrainte à la rupture des fibres de cellulose très cristalline peut atteindre 700 MPa à sec, elle peut perdre jusqu'à 30% de sa valeur en atmosphère humide. Toujours grâce à une grande cohésion, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants. Comme tous les polymères qui contiennent de l'oxygène dans la chaîne principale, la cellulose est sensible à l'hydrolyse (fonction cétal ou acétal qui permet cette hydrolyse). En milieu acide par exemple, la coupure des chaînes est aléatoire et, à partir de la cellulose native ($DP \approx 10^4$), sont obtenus progressivement des espèces de degré de polymérisation inférieur puis des oses bien identifiés, jusqu'au glucose.

II.1.2. Les hémicelluloses

A l'état natif, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides, mais ramifiés et contenant des unités saccharidiques de structures moléculaires diverses. Les hémicelluloses sont par définition les polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce sont des polysaccharides

amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques [BAR 80].

Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale. Ces hémicelluloses ont en effet une structure chimique très différente selon l'origine végétale, le type cellulaire, la localisation dans la paroi ou bien encore l'âge des tissus [FRE 84, SHI 91, MAZ 55]. Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, se trouvent les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale est constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose. Ces chaînes peuvent être soit ramifiées par le greffage d'autres unités de sucres ou des groupements acétylés, soit entrecoupées par l'incorporation de sucres dans la chaîne linéaire.

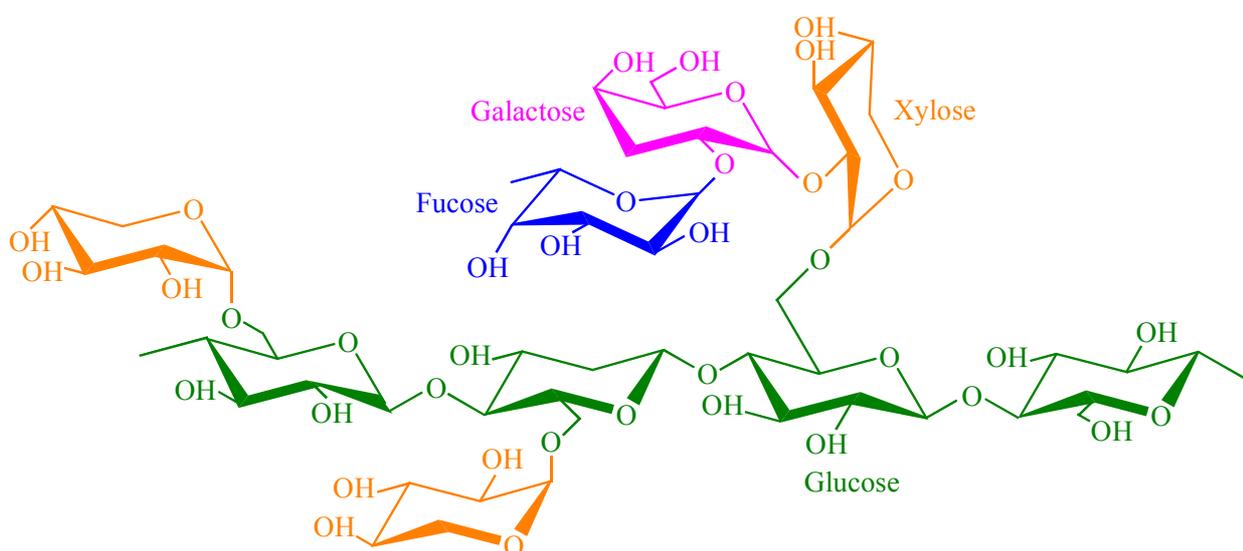


Figure I.4: Structure d'un type de xyloglucane.

La classe d'hémicelluloses la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (Fig. I.4). Ils sont constitués d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fucose [GAS 99, PRA 02]. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents), et ont par conséquent une structure mal définie.

II.1.3. Les pectines

Les pectines sont des polymères de polysaccharides acides, composées d'une chaîne principale d'acide uronique lié en 1-4 (Fig. I.5).

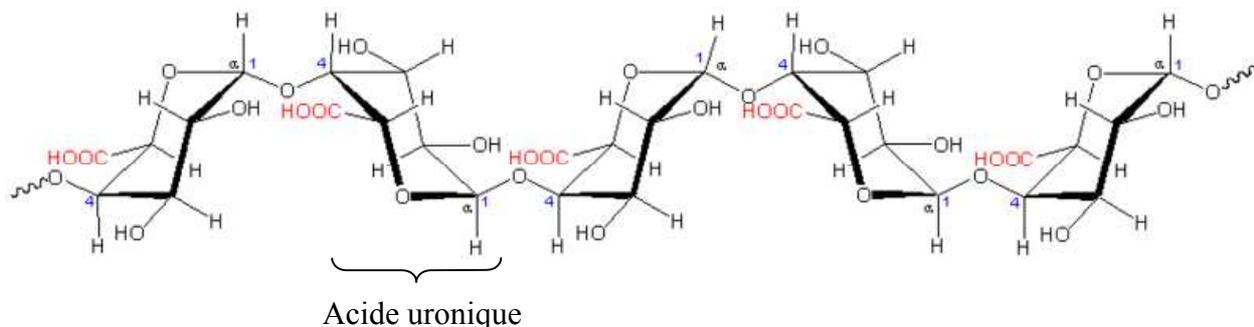


Figure I.5: Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique.

Régulièrement, des molécules de rhamnose s'intercalent entre ces monomères par des liaisons 1-2 et 1-4 [ASP 68, JAR 84]. Certaines de ces unités rhamnose portent des chaînes latérales composées d'oses neutres parmi lesquels le galactose et l'arabinose sont les plus abondants [DEY 84, TOM 76]. Ce type de liaison entre les molécules d'acide uronique et de rhamnose forme des coudes (Fig. I.6). La macromolécule de pectines ressemble à un zig-zag. Cet agencement lui confère des propriétés particulières.

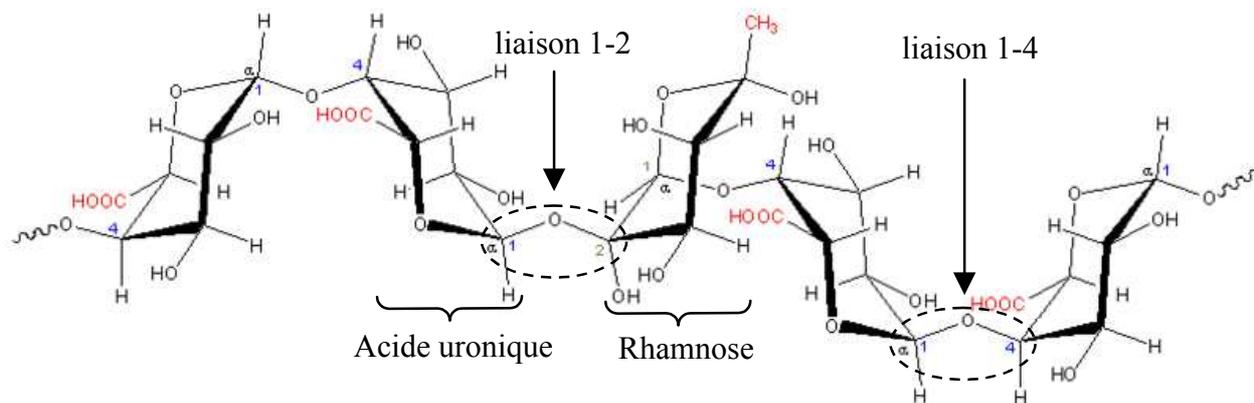


Figure I.6: Formation d'un coude par la présence de rhamnose.

Pour compléter la composition chimique des pectines, il faut préciser qu'il existe des ramifications au niveau des acides uroniques comme au niveau du rhamnose par des molécules (ex : galactane, arabinane, etc.). Cette grande hétérogénéité fait qu'il faut parler des pectines plutôt que de la pectine. Il s'agit donc de molécules complexes.

Les molécules de pectine possèdent des fonctions carboxyles qui les dotent d'une capacité à échanger des ions. Dans le cas de la paroi végétale, ces ions sont surtout le calcium provenant de la circulation apoplasmique. Ces ions bivalents ont la capacité de former des ponts calciques entre deux groupements carboxyles de deux molécules adjacentes de pectines.

II.1.4. Les lignines

La lignine ou « les lignines » sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques [SAK 91] dont la structure dépendant de l'espèce végétal est indiquée sur la figure I.7: l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique.

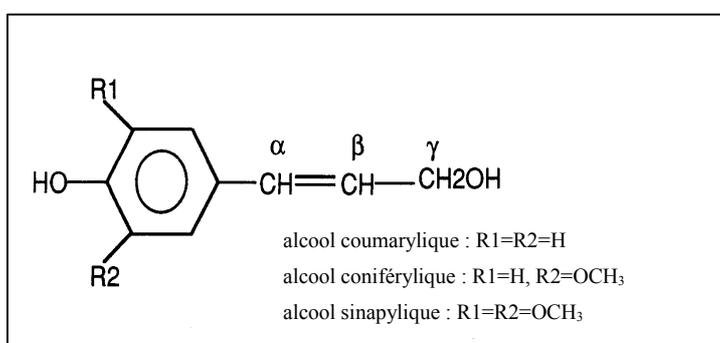


Figure I.7: Formule chimique de l'alcool coumarylique, coniférylique et sinapylique.

Les proportions des différents monomères varient selon l'espèce végétale et la localisation au sein de la paroi [FRE 65, SAK 80]. En effet, la nature de la lignine dans les différentes parties d'une même plante peut être différente.

La structure de la lignine n'est pas encore totalement identifiée. La lignine contribue à la résistance mécanique des parois des cellules de la plante et confère une résistance aux agents pathogènes. A cause de son caractère plutôt hydrophobe, la lignine entraîne une résistance à l'eau et contrôle aussi le transport des solutions ainsi que la teneur en eau des plantes. Enfin, elle participe à la cohésion des fibres dans la partie boisée (ou chènevotte).

II.2. Morphologie du chanvre

Le chanvre (*Cannabis Sativa*) est une plante annuelle dont la hauteur varie de 1 à 3m. Originnaire d'Asie centrale, elle est cultivée dans les pays à climat tempéré d'Europe de l'Est et d'Europe Occidentale (France, Italie, Espagne).

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la description morphologique de la tige de chanvre français qui présente l'avantage d'une productivité accrue en tige et en graines ainsi qu'une maturité homogène de toute la plante [GAR 95].

II.2.1. Description de la tige

L'observation en microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale de tige de chanvre mature montre différentes couches de cellules associées en tissus.

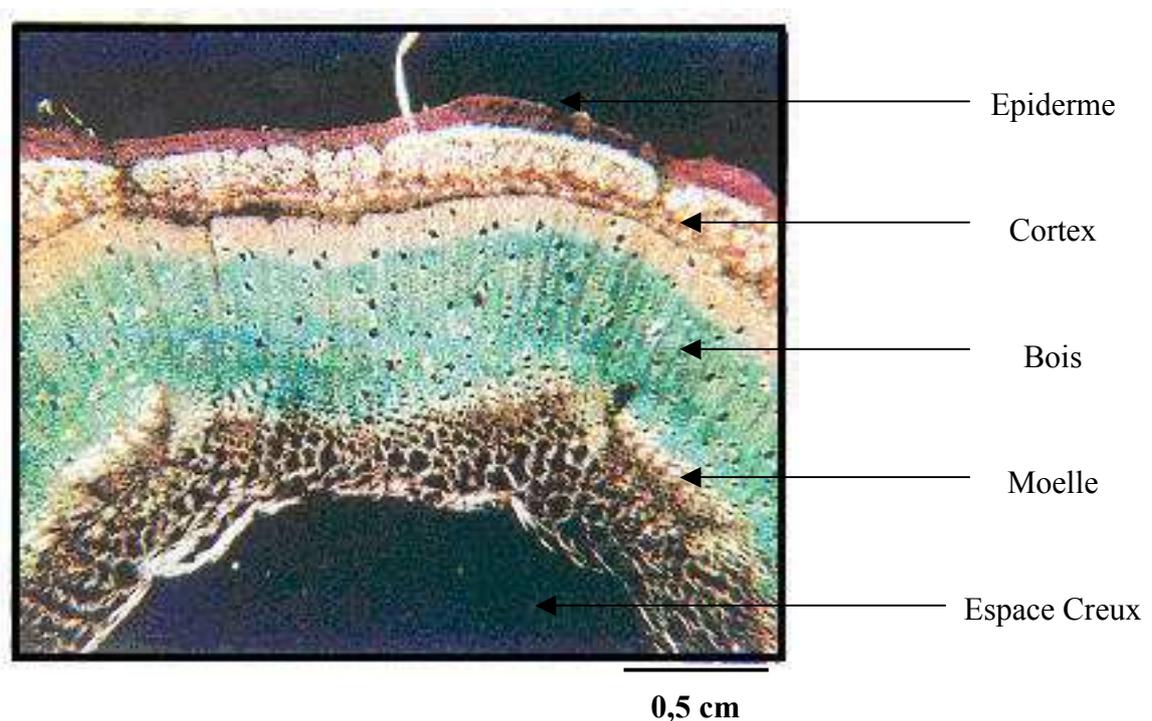


Figure I.8: *Micrographie d'une coupe transversale de tige de chanvre colorée au carmino-vert de Mirande [VIG 95].*

Comme dans la tige du lin [HAR 76] ou dans celle d'une de ses variétés sauvages [LOH 53], cinq parties peuvent être distinguées (Fig. I.8):

- l'épiderme constitué d'une couche de cellules à paroi cellulosique. Il comprend une couche de nature lipidique en dépôt continu qui forme le cuticule. Ce cuticule est imperméable mais s'interrompt par endroits en donnant lieu à des ouvertures appelées stomates ;
- le cortex, qui contient les fibres corticales regroupées en amas (appelés faisceaux), eux-mêmes englobés au sein de divers tissus ;
- le bois ou chènevotte, qui est constitué de cellules de parenchyme, de fibres et de vaisseaux conducteurs ;

- la moelle constituée de parenchyme médullaire ;
- un espace creux au centre de la tige qui peut occuper plus de la moitié du diamètre de la tige chez les plantes âgées.

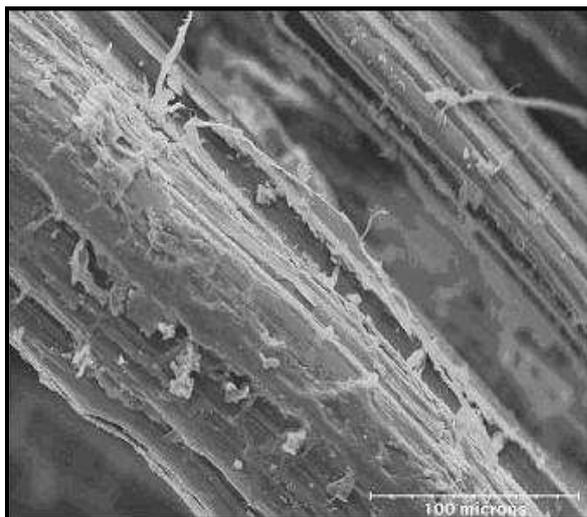
Il a également été mis en évidence que la tige était composée pour 60% en masse par le bois et pour 40% par le cortex (épiderme compris) [TJE 94].

La figure I.8 montre une coupe transversale de tige de chanvre photographiée en microscopie optique après coloration au carminot-vert de Mirande. Comme le montrent Vignon et al. [VIG 95], avec cette technique de coloration, les tissus riches en cellulose vont apparaître colorés en rose et les tissus fortement lignifiés en vert.

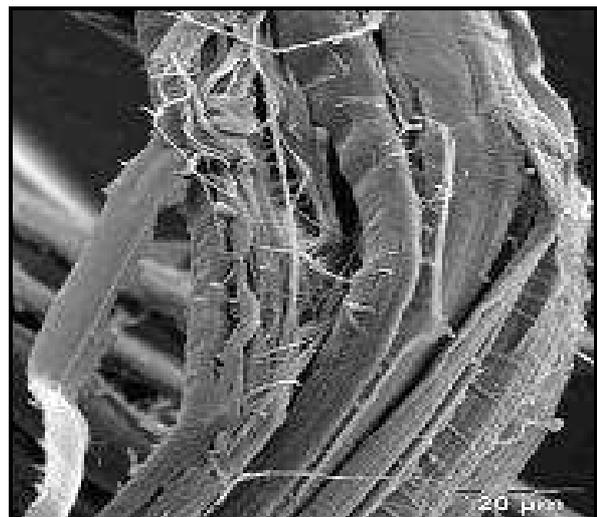
Cette figure montre que l'épiderme, le cortex et la moelle sont de nature cellulosique alors que le bois, coloré en vert intense, se révèle être un tissu très lignifié. Une partie du bois apparaît cependant en rose ; cette partie correspond en fait à des tissus en cours de lignification.

II.2.2. La fibre corticale

Les fibres (Fig. I.9) sont associées en faisceaux de plusieurs fibres dans la zone corticale de la tige. Ces fibres corticales ont été fournies par la Chanvrière de l'Aube, coopérative agricole située à Bar-sur-Aube. Leur section irrégulièrement polygonale possède en leur centre un espace vide appelé lumen qui représente environ les 2/3 du diamètre total. L'épaisseur moyenne de la paroi de ces fibres varie de 5 à 10 μm .



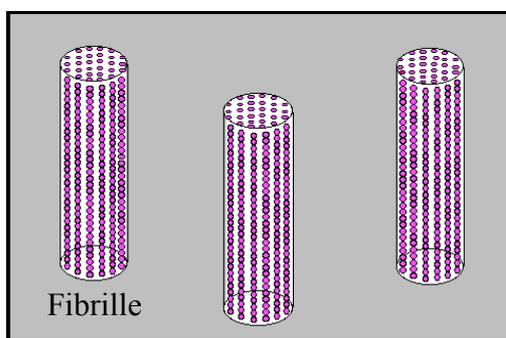
a



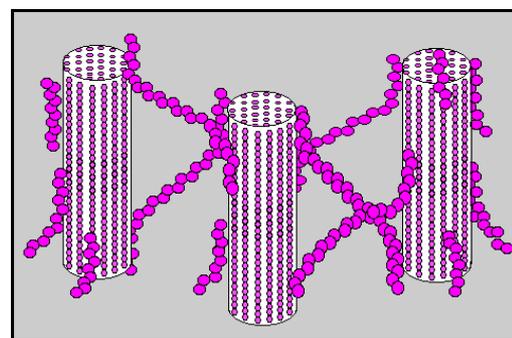
b

Figure I.9: *Micrographies de fibres corticales.*

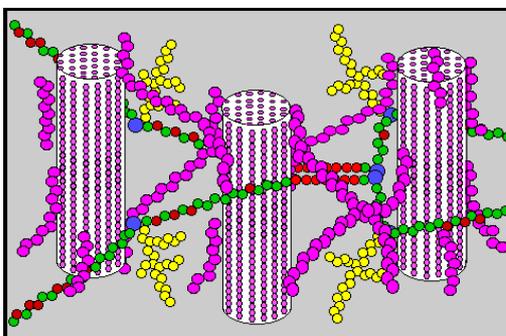
A l'échelle microscopique, l'architecture de ces fibres est complexe. Elles sont en fait constituées par des fibrilles, elles-mêmes formées par des chaînes de cellulose (Fig. I.10a). Les chaînes de cellulose s'associent entre elles de façon parallèle par liaisons hydrogène pour former des microfibrilles dont la section (de l'ordre de quelques nm) est variable selon les espèces végétales [HON 94, DAN 87]. L'enchaînement des unités constitutives de la cellulose induit une rigidité des chaînes qui, alliée à la grande régularité des enchaînements et au développement des liaisons hydrogènes intercaténares, est particulièrement favorable à une cristallinité élevée. La formation de zones cristallines très cohésives est responsable de l'essentiel des propriétés physiques et chimiques de ce matériau.



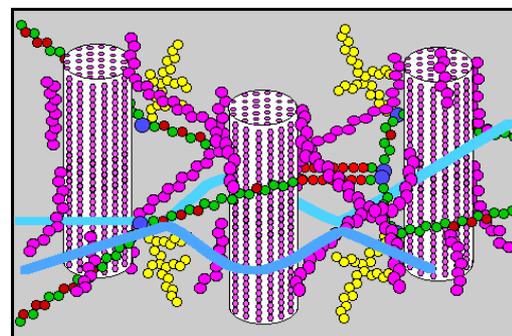
a : Cellulose seule



b : Cellulose et hémicelluloses



c : Cellulose, hémicelluloses et pectines



d : Cellulose, hémicelluloses, pectines et réseau de protéines

Figure I.10: Représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique [PRA 02].

Les microfibrilles sont réunies entre elles par une matrice constituée d'hémicelluloses et de pectines (Fig. I.10b et I.10c). A la fin de la croissance, le réseau polysaccharidique peut être

solidifié par un réseau secondaire de protéines, ce qui augmente encore la complexité de la matrice (Fig. I.10d).

II.2.3. Le bois

Le bois (xylème) assure la conduction de la sève brute des racines vers les organes aériens du végétal. Le bois comprend des éléments conducteurs, caractéristiques de ce tissu, associés à des cellules parenchymateuses et à des fibres ligneuses (Fig. I.11).

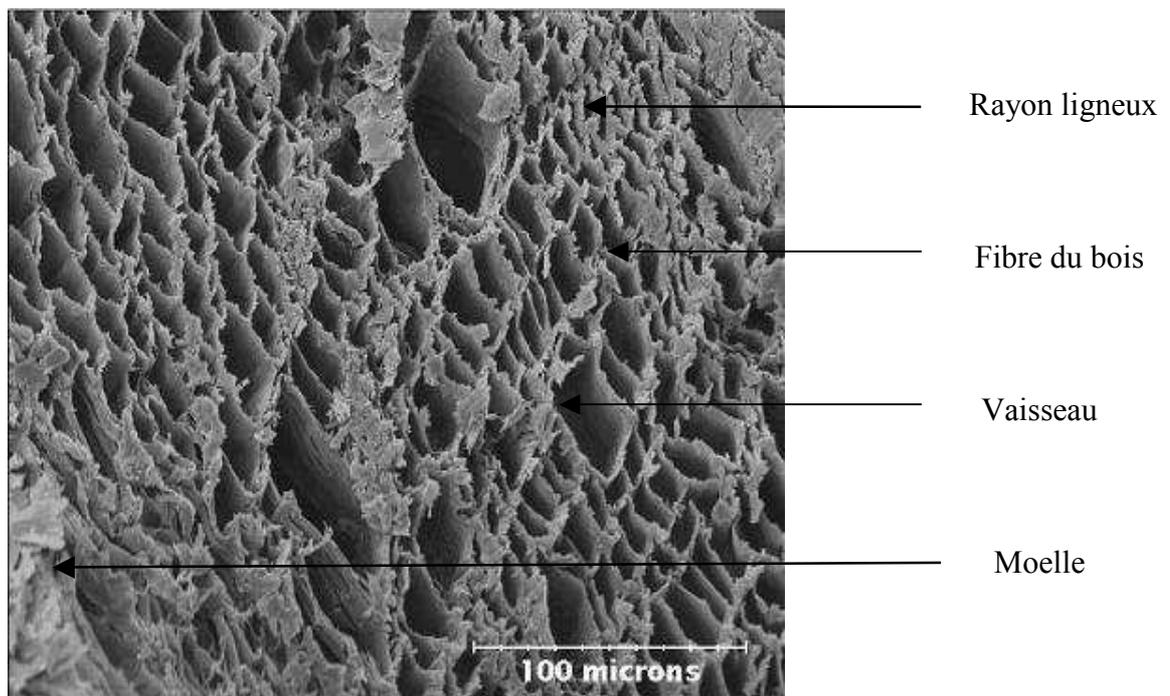


Figure I.11: *Micrographie d'une coupe transversale de la partie boisée d'une tige de chanvre.*

Le tissu conducteur comprend des vaisseaux qui sont les éléments conducteurs caractéristiques des végétaux vasculaires les plus évolués. Ce sont de longs tubes, dont la paroi présente vers l'intérieur, des épaissements lignifiés de dispositions variées (Fig. I.12).

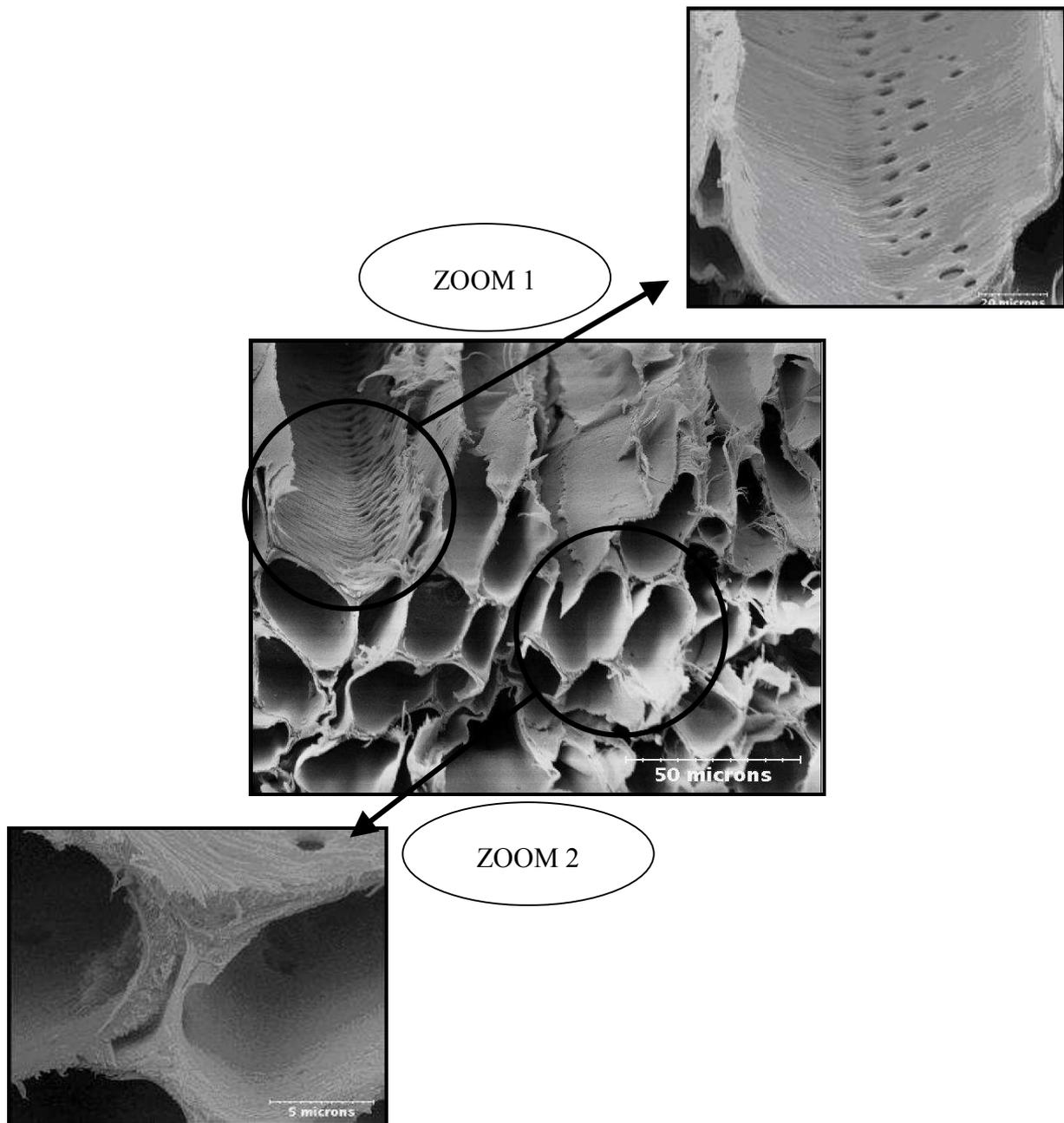


Figure I.12: *Micrographies des tissus conducteurs de la partie bois d'une coupe transversale de tige de chanvre.*

La figure I.12 montre également que tous les vaisseaux sont reliés entre eux par des sortes de « veines » permettant une communication entre ceux-ci.

Les fibres corticales sont 10 à 100 fois plus longues que les fibres du bois, leur diamètre est approximativement le même mais la paroi des fibres corticales est 5 à 10 fois plus épaisse que celle

des fibres du bois [GOV 80]. Ce sont les fibres corticales que nous avons utilisées au cours de cette étude.

III. Les composites

Un composite correspond à l'association de matériaux élémentaires aux caractéristiques complémentaires, en vue de lui conférer, à l'échelle macroscopique et au moins dans certaines directions, un ensemble original de propriétés que les constituants, pris isolément, ne permettent pas d'atteindre. Légèreté et résistance mécanique ou fragilité et ténacité peuvent ainsi être associées. Un des constituants peut remplir la fonction de matrice tandis que l'autre, immergé dans le premier, joue un rôle de renfort. Dans ce type de composite, la matrice (organique ou inorganique) est continue et enrobe une phase distincte, le renfort, qui se présente sous forme de particules ou de fibres plus ou moins longues [GAY 87, ALI 89].

Le domaine des composites est vaste et ceux-ci peuvent être divisés en trois types. La figure I.13 présente une classification schématique des matériaux composites [CAL 01]. Nous y distinguons trois catégories principales : les composites renforcés par des particules, les composites renforcés par des fibres et les composites structuraux. Chacune de ces catégories se divise en au moins deux sous catégories.

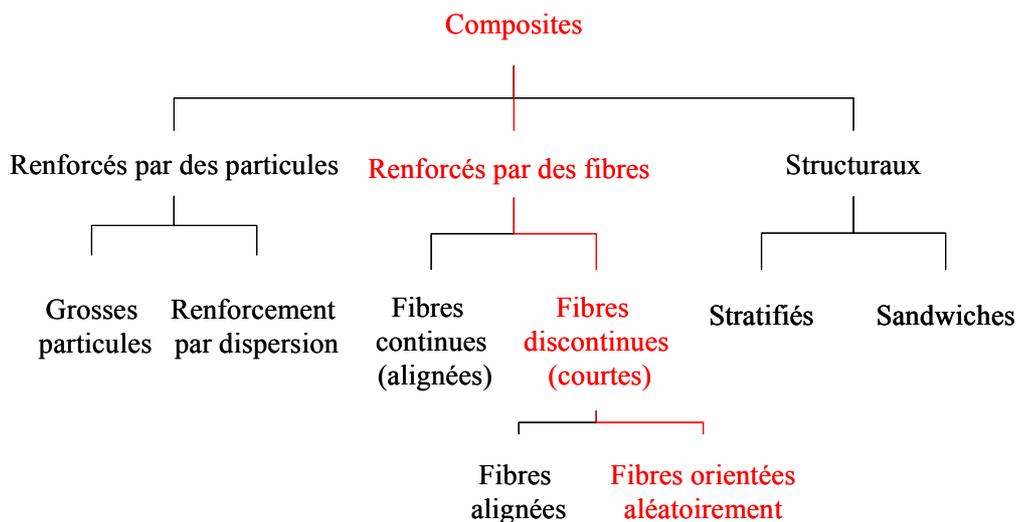


Figure I.13: Classification schématique des différents types de composites [CAL 01].

Le type de composites que nous étudierons au cours de ce travail suit le chemin surligné en rouge sur la figure I.13.

Le but de la fabrication d'un matériau composite est de profiter des propriétés reconnues de chaque composant afin d'en constituer un qui sera mieux adapté à certaines applications. Un composite est un matériau qui essaie de combiner les propriétés de ses composants pour permettre d'améliorer certaines caractéristiques comme la résistance à la rupture, ou la rigidité, pour des composites à usages mécaniques, ou la conductivité électrique dans le cas de composites à vocation électrique [LI 07].

De nombreuses technologies modernes font appel à des matériaux composites dotés de propriétés que ne peuvent pas offrir les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères). Ces technologies trouvent une application dans des domaines tels que l'industrie aérospatiale, la construction automobile, la fabrication d'appareils de plongée ou d'objets sportifs, ou encore des structures minces en béton. Les ingénieurs en aéronautique recherchent de plus en plus des matériaux de construction légers, robustes, rigides et capables de résister aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion : une combinaison de propriétés assez exceptionnelle. Dans le cas des bétons, l'utilisation de composites a permis d'améliorer leur résistance à la traction et leur ductilité (cas des bétons armés).

IV. Matériaux composites à base de fibres naturelles

Parmi les matériaux composites, nous distinguons ceux à matrice polymérique et ceux à matrice minérale. Nous nous attarderons plus spécialement sur les matrices à base de matériaux de grande diffusion, comme « le ciment ». Dans un premier temps, nous allons présenter les enjeux liés à l'utilisation de fibres naturelles.

IV.1. Enjeux

D'une manière générale, l'utilisation de fibres naturelles comme renforts de matériaux composites se justifie pour :

- ✓ valoriser une ressource locale dans des pays industrialisés ou peu industrialisés, les composites à fibres naturelles ouvrant de nouveaux débouchés aux produits agricoles ;

- ✓ développer des matériaux et des technologies prenant en compte l'impact sur l'environnement. Les fibres naturelles sont produites et se recyclent naturellement sur terre depuis des millions d'années (matériaux biodégradables et renouvelables par culture).

Le choix des fibres provenant d'un milieu naturel et présentant des performances mécaniques intéressantes est guidé par :

- ✓ leur origine et leur fonction ;
- ✓ leur disponibilité : une fibre naturelle est considérée comme disponible si le volume de fibres présent sur le marché est suffisant pour réaliser des pièces industrielles. Sa production est liée aux débouchés.
- ✓ leur composition et leur structure souvent complexes. Bien que les matériaux composites soient souvent présentés comme originaux et innovants, le milieu naturel en offre déjà un large panel, que ce soit dans le monde végétal ou dans le monde animal. Une multitude de matériaux naturels, les uns rigides mais légers, comme les coquilles de noix, et les autres souples mais résistants, comme le bois, doivent leurs propriétés mécaniques à leur structure composite.

Un matériau est dit biodégradable s'il est totalement décomposé par des micro-organismes (des bactéries par exemple). Les fibres naturelles sont biodégradables et doivent le rester à la suite des traitements qu'elles subissent pour une application de renfort d'un matériau composite (la vitesse de dégradation peut être, elle, modifiée). Le résultat de cette décomposition est la formation d'eau, de dioxyde de carbone et/ou de méthane et éventuellement de sous-produits non toxiques pour l'environnement.

Ces fibres sont considérées comme neutres vis-à-vis des émissions de CO₂ dans l'atmosphère puisque leur combustion ou leur biodégradation ne produisent qu'une quantité de dioxyde de carbone égale à celle que la plante a absorbé pendant sa croissance. Les objets en composites à fibres naturelles sont donc plus faciles à recycler et, si leur matrice est biodégradable (biopolymères), ils sont compostables après broyage. Les matériaux composites renforcés par des fibres naturelles sont actuellement en cours de développement pour remplacer les matériaux traditionnels ; leurs applications sont encore limitées mais devraient s'élargir dans le futur, notamment dans le domaine de la construction.

Le tableau I.2 présente les avantages et les inconvénients des fibres végétales comme renfort de matériaux composites. La biodégradabilité des fibres peut être considérée comme un avantage ou un

inconvenient. Pour le recyclage, c'est un avantage. Par ailleurs, il n'existe pas de pièces industrielles à durée de vie illimitée, tout matériau étant voué à devenir déchet. L'utilisation de ce type de matériau impose, par une conception réfléchie, de placer la structure en matériaux composites en dehors des conditions de biodégradabilité. Cette démarche est appliquée depuis longtemps pour des ouvrages en bois.

Avantages	
- Faible coût.	- Propriétés mécaniques spécifiques importantes (résistance et rigidité).
- Biodégradabilité.	- Non abrasif pour les outillages.
- Neutre pour l'émission de CO ₂ .	- Demande peu d'énergie pour être produite.
- Pas de résidus après incinération.	- Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres.
- Ressource renouvelable.	- Bon isolant thermique et acoustique.
Inconvénients	
- Absorption d'eau.	- Faible stabilité dimensionnelle.
- Biodégradabilité.	- Faible tenue thermique (200 à 230°C max).
- Fibres anisotropes.	- Variation de qualité en fonction du lieu de croissance, des conditions météorologiques.
- Pour des applications industrielles, nécessité de gestion d'un stock.	- Renfort discontinu.

Tableau I.2: *Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales comme renforts de matériaux composites.*

IV.2. Matrice polymère et fibres végétales

Les composites à matrice polymérique (CMP) sont généralement constitués d'une matrice de résine (substance macromoléculaire formée par polymérisation ou polycondensation) et d'un renfort de fibres. Les matrices communément utilisées dans l'élaboration de composites à fibres naturelles

vont des thermoplastiques, tels le polypropylène et le polyéthylène [VAN 06, HER 05], aux thermodurcissables tel le polyester [ALB 99, DEV 97, MWA 99].

Si nous assistons à un regain d'intérêt pour l'utilisation des fibres végétales comme renforts, cette application existe depuis de nombreuses décennies. En 1908, par exemple, des composites associant une résine phénolique au coton ou au papier ont été développés pour la réalisation industrielle de panneaux et de tubes pour l'électronique. Au cours des années trente, le Celoron (marque Tufnof), constitué de tissu de coton imprégné de résine phénolique, permettait la réalisation d'engrenages et de cames à longue durée de vie. Utilisable dans l'eau, ce matériau a été employé pour la fabrication de paliers d'arbres d'hélice, de pièces d'accastillage pour voiliers (joues de poulies, poupées de winch...) ou dans des disjoncteurs de centrales électriques. Ces produits sont encore aujourd'hui disponibles. En Inde, en 1978, des maisons et un silo ont été conçus à Madras à partir de polyester renforcé par des fibres de jute. Pendant des décennies, les fibres issues des déchets textiles ont renforcé le matériau synthétique de la carrosserie de la « Trabant » en Allemagne de l'Est. Pal [PAL 84], quant à lui, présente la réalisation de barques par moulage au contact, en Inde ; la coque est renforcée par des fibres de verre (en extérieur) et de jute. L'entreprise Mercedes-Benz, enfin, utilise pour son modèle « classe A », un composite renforcé par des fibres de lin et de sisal, destiné aux garnitures intérieures de portières, de dossiers de sièges, aux supports de moquette ou à l'habillage du coffre. Pour cette application, des non-tissés à base de fibres végétales et de fibres thermoplastiques sont transformés par compression en température (TRE Thermoplastique Renforcé Estampable). L'utilisation de ce matériau s'inscrit dans une démarche d'écoconception. Des granulés thermoplastiques (polypropylène, par exemple) renforcés par des fibres naturelles végétales ont été développés pour être utilisés dans différents domaines (cosmétique, automobile, horticulture, électroménager, mobilier urbain, outillage...). En effet, la faible densité, le faible coût, la disponibilité et l'aptitude au recyclage de ces fibres encouragent le développement de nouvelles applications dans les composites. Les études techniques disponibles suggèrent que ces fibres ont un réel avantage concurrentiel face aux fibres de verre [STE 95, MIE 95, JOS 04]. Cependant, les fibres naturelles possèdent une absorption d'humidité élevée, qui peut être un problème majeur. Enfin, l'insertion de fibres hydrophiles dans une matrice hydrophobe n'est pas simple.

Plusieurs études dans le passé ont déjà tenté de modifier les propriétés de surface des fibres de cellulose afin d'améliorer leur adhésion avec une matrice polymérique. Des méthodes variées comme les traitements corona [BEL 94], plasma [FEL 94], alcalin [BIS 91], thermique [SAP 89], la greffe par copolymérisation [FEL 91, MAL 89], le traitement avec des silanes [MIE 95, FEL 94] ou

encore avec d'autres produits chimiques [RAJ 88, ZAD 85, HUA 87] ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice. Cependant, certaines de ces méthodes posent les inconvénients d'utiliser des équipements et/ou des produits chimiques onéreux.

Les fibres naturelles possèdent donc un fort potentiel de développement comme agent de renfort dans les matrices polymères [CAZ 91, JOS 93, HER 97]. L'ensemble de ces études montre également que l'adhésion entre les fibres et la matrice joue un rôle primordial sur les propriétés mécaniques du composite. Il est donc indispensable de connaître les interactions chimiques de surface entre les différents constituants des composites avant de pouvoir réaliser une caractérisation mécanique de l'ensemble.

IV.3. Matrice minérale et fibres végétales

Dans le domaine de l'habitat, le torchis est considéré comme le premier matériau composite de l'histoire. Il est composé d'une matrice plastique (terre) et de renforts (fibres végétales). C'était le matériau de construction des habitations dès le néolithique. Les Celtes l'ont utilisé pour construire les murs de leurs maisons. Le torchis est une technique de construction du type ossature-remplissage. Traditionnellement, l'ossature porteuse principale est constituée de solives en bois, complétée par un clayonnage à base de bois, qui sont de petits morceaux de bois de châtaignier appelés fuseaux, joncs, roseaux ou bambous. Ces fuseaux sont enroulés d'un mélange de terre à l'état plastique auquel sont souvent ajoutées des fibres végétales ou animales. Seule l'ossature joue un rôle structurel. Le mélange en torchis ne détient pas de fonction porteuse. En Europe, le torchis a été remplacé par la technique de la terre-paille qui n'utilise pas de clayonnage. En Amérique latine, de nombreuses constructions humbles sont encore construites avec du torchis sur un clayonnage de bambou ("bahareque" en Colombie). Malheureusement, sous les tropiques, un insecte qui propage la terrible maladie de Chagas se développe dans les murs de torchis et condamne toute promotion de cette technique dans les zones de basse altitude où cet insecte peut prospérer. Enfin, en France, les chantiers dits d'écoconception connaissent un essor considérable lié à une prise de conscience des problèmes environnementaux. Un de ces chantiers, par exemple à La Coquille en Dordogne (24) regroupant des constructions en paille, chanvre ou autres, peut être visité.

Enfin, les fibres végétales tel le chanvre sont utilisées dans le bâtiment et la construction : la fibre pour l'isolation et la chènevotte (partie boisée du chanvre) en mélange avec des chaux ou des liants spécifiques pour confectionner des mortiers, des bétons de chanvre, ou des briques de chanvre. Les bétons de chanvre permettent de réguler l'hydrothermie et de garantir un confort

d'isolation thermique. Une précision doit être apportée sur la désignation « béton de chanvre » qui correspond en fait à des mélanges de type chaux-chènevotte. Ils sont faciles à utiliser et apportent une correction acoustique. La chènevotte peut être exploitée dans tous les domaines de la construction : chapes de réagrèage, murs, doublages, cloisons, isolation de toiture et enduits.

IV.4. Matrice cimentaire et fibres végétales

Depuis l'antiquité, les fibres naturelles ont été utilisées comme renfort dans diverses applications (habitation, poteries...). Cependant, c'est seulement ces vingt dernières années qu'elles suscitent un engouement dans le secteur des composites à base cimentaire, que ce soit dans le domaine du bâtiment ou en science des matériaux [CAN 92].

IV.4.1. Potentiel et compatibilité des fibres avec le ciment

Les fibres végétales comme le sisal, le jute, le lin, le chanvre ou encore le bambou, et les fibres de bois ont été utilisées comme renforts des matrices cimentaires dans les pays en voie de développement, dans le secteur du bâtiment. La résistance en flexion de ces matrices fragiles, telles les mortiers ou les pâtes de ciment, peut être considérablement améliorée grâce aux propriétés mécaniques des fibres (résistance en traction élevée) [OKI 04, SAV 00, AND 79]. De plus, une modification notable dans le comportement du matériau est observée une fois que la matrice s'est rompue : passage d'un comportement fragile à un comportement composite [TOL 03, CAB 92]. Les études publiées sur ces composites portent essentiellement sur leur comportement mécanique. D'une manière générale, les auteurs expriment le taux de renforcement en masse et non en volume.

Andonian et al. [AND 79] ont étudié les propriétés mécaniques de composites renforcés par des fibres de cellulose, en fonction de leur fraction massique. Leurs résultats indiquent une amélioration de la résistance en flexion avec l'augmentation de la teneur en fibres. Ils observent ainsi une résistance maximale en flexion trois points de 26,8 MPa pour une teneur massique en fibres de 6%. Pour des fractions massiques légèrement supérieures (8 à 10%), aucune évolution de la résistance en flexion n'est observée. Le module d'Young quant à lui diminue avec l'augmentation du taux de fibres.

Ledhem et al [LED 96] ont examiné l'effet d'addition de copeaux de bois au composite (ciment + argile). La résistance à la compression du composite diminue avec l'augmentation du taux de copeaux de bois, alors que la résistance en traction augmente avec l'évolution du taux de copeaux

de 0 à 10% en masse. Cette augmentation peut être expliquée par le fait que les copeaux jouent le rôle de fibres dans la matrice. En plus, l'isolation thermique du composite est améliorée et ses variations dimensionnelles mieux maîtrisées.

Savastona et al [SAV 00] ont utilisé du sisal, des copeaux de bananier, ou encore de l'eucalyptus afin de renforcer un composite à matrice cimentaire. Les essais mécaniques indiquent une performance optimale pour une fraction massique d'environ 12%, avec une résistance en flexion d'environ 20 MPa et une énergie à rupture de 1,0 à 1,5 kJ/m². Ils observent également une chute du module de flexion pour tous les mélanges. Par exemple, pour les composites renforcés par l'eucalyptus, ce module varie de 23,5 GPa pour une pâte de ciment à environ 8,3 GPa pour une teneur massique de 12% en eucalyptus (comportement évalué à 28 jours).

Agarwal [AGA 95] a étudié l'effet de la teneur en fibres de bagasse sur les propriétés de composites à base cimentaire. Il observe alors, tout comme les travaux abordant ce thème de recherche, qu'il existe une teneur en fibres optimale. En effet, la résistance en flexion de ces matériaux évolue d'environ 4,5 MPa pour le ciment seul à 9 MPa pour un composite contenant 16% en masse de fibres. Au-delà de cette teneur en fibres, la résistance à la flexion chute. Une diminution de la maniabilité des pâtes avec une hausse de la teneur en fibres dans les mélanges, que l'auteur attribue à une augmentation de l'absorption en eau par ces dernières est également observée.

Blankenhorn et al. [BLA 99] ont travaillé sur des composites contenant des fibres de papier recyclé, de feuillus ainsi que de résineux. La résistance à la flexion est plus élevée que pour le ciment pur. Le composite avec les fibres de feuillus donne les meilleurs résultats de résistance à la flexion. Cela s'explique par le fait que ces fibres sont plus longues que les autres. Ces résultats sont confirmés par d'autres études : les ciments renforcés par des fibres courtes développent de plus faibles résistances que ceux renforcés par des fibres longues [COU 95]. Cependant, avec l'adjonction de fibres, la résistance à la compression du composite diminue par rapport au ciment pur.

Dans une autre étude, Blankenhorn et al. [BLA 94] indiquent une amélioration des propriétés mécaniques du composite, par modification de la matrice cimentaire, et par utilisation du malaxage par cisaillement à grande vitesse. Pour modifier les propriétés de la matrice, les auteurs proposent différents types de ciment. L'utilisation des ciments alcalinisés améliore la maniabilité de la pâte cimentaire et diminue ses délais de prise. L'addition de fumée de silice (en remplacement d'une partie du ciment) améliore également la maniabilité et augmente la résistance à la flexion (évolution

de 15,2 MPa à 22,8 MPa avec l'addition de 6% en masse de fumée de silice). De plus, l'ajout de fumée de silice diminue l'alcalinité de la matrice et donc diminue le degré de dégradation des fibres de bois. Cet aspect a été étudié en détail par Govin [GOV 03]. Les fibres qui contiennent de grande quantité de lignine sont plus sensibles au milieu alcalin de la matrice cimentaire que les fibres contenant une quantité de lignine négligeable. Govin explique ce phénomène par le fait que les lignines et les hémicelluloses sont plus réactives que la cellulose à l'attaque alcaline qui provoque leur dégradation chimique.

L'utilisation d'un malaxeur par cisaillement à grande vitesse augmente la résistance à la flexion du composite (19 MPa par rapport à 11,1 MPa pour le malaxeur à aubes). L'observation par microscopie optique montre qu'un cisaillement à grande vitesse réduit l'agglomération des fibres et les disperse mieux dans la matrice, conduisant à un renforcement plus efficace.

Si la fonction de ces fibres dans une matrice ciment est de réaliser et maintenir la résistance et la ductilité du composite, des modifications de la surface des fibres peuvent s'avérer nécessaires afin d'améliorer leur durabilité dans un milieu cimentaire très alcalin.

Le traitement des fibres de sisal avec des agents tels que le silicate de sodium, le sulfure de sodium, le sulfate de magnésium, des composés à base de cuivre ou de fer ainsi que des sels de baryum et de sulfure a été étudié par Gram [GRA 83]. Cependant, aucun d'entre eux n'a amélioré la durabilité des fibres dans la matrice cimentaire. L'imprégnation des fibres avec des agents hydrophobes a également été envisagée. Exceptés les acides stéarique et formique, qui entraînent un retard du recouvrement des fibres par le ciment, tous les autres traitements (acétate de polyvinyle, huile de silicone, goudron, latex ou asphalte) n'ont pas empêché la minéralisation de la fibre [GRA 83]. L'imprégnation des fibres de sisal avec des composants organiques dérivés du bois, comme les tanins ou les huiles végétales, a été étudiée par Canovas [CAN 92]. Cet auteur indique une légère diminution dans le procédé d'enrobage par la matrice cimentaire, mais la dégradation de la fibre n'est pas complètement évitée.

La réduction de l'alcalinité de la matrice par l'utilisation de matériaux pouzzolaniques a été reportée dans plusieurs études [GRA 83, TOL 97, JOH 90, BER 99]. Les matériaux étudiés incluaient les ciments alumineux et les ciments Portland modifiés par l'ajout de fumée de silice, de cendres ou de pouzzolanes naturels comme la pierre ponce ou la diatomite. Le remplacement de 45% en masse du ciment par de la fumée de silice entraîne une perte de résistance du composite. Une amélioration a cependant été observée lorsqu'un ciment alumineux est utilisé avec des pouzzolanes naturels. Concernant le ciment Portland, aucune amélioration réelle n'a été observée.

Tolêdo-Filho et al. [TOL 03] proposent alors d'immerger préalablement les fibres dans de la fumée de silice et de remplacer une partie du ciment Portland par de la fumée de silice non dense ou de la poussière de hauts fourneaux.

IV.4.2. Influence des fibres sur le temps de prise

Un allongement du temps de prise des ciments est noté dès les années 60 lors de leur association avec du bois [WEA 67, BIB 68]. Une inhibition totale de la prise est également parfois observée, les mélanges restant indéfiniment à l'état pâteux. L'étude de la compatibilité du bois ou des fibres végétales avec le ciment est difficile du fait de l'hétérogénéité des végétaux.

Un certain nombre d'études ont mis en évidence le fait que la période d'abattage ou de récolte des fibres peut jouer un rôle sur la prise du ciment [BIB 68, WEA 64, REA 85]. Cela suggère que selon la composition des fibres ou du bois, qui dépend de la période de récolte et de la nature des terrains de culture, les retards de prise seront plus ou moins importants. Du fait de la complexité de la composition chimique des fibres, la méthode consistant à suivre l'influence, sur l'hydratation du ciment, de chaque constituant des fibres pris séparément est souvent utilisée.

Wilding et al. [WIL 84] ont entrepris la classification d'adjuvants organiques et inorganiques selon leur influence, accélératrice ou retardatrice, sur la prise du ciment, en suivant l'hydratation par calorimétrie isotherme. Leurs conclusions semblent indiquer que toutes les molécules organiques induisent des retards, et que parmi elles, les adjuvants phénoliques avec des groupes hydroxyle adjacents sont de puissants retardateurs. D'autres molécules telles que l'acide citrique, le catéchol et l'acide salicylique ont la faculté de former des complexes avec des ions calcium.

Dès 1986, Simatupang et al., en étudiant la dégradation du glucose, de la cellobiose et du bois au contact d'une pâte de ciment Portland, approfondissent les mécanismes d'interaction [SIM 86, SIM 88]. L'augmentation du temps de prise du ciment est attribuée à une solubilisation partielle des hémicelluloses au cours de l'interaction entre la pâte et le bois. D'après Reading [REA 85], les alcalins, issus de la dissolution du ciment, peuvent attaquer les hémicelluloses et les convertir en oligosaccharides solubles qui inhiberaient le durcissement du ciment. Cette hypothèse a été émise par Fischer et al. qui affirment que les substances nuisibles à la prise du ciment sont les carbohydrates solubles obtenus par diffusion des sucres du bois vers le milieu cimentaire et leur dégradation en acides sacchariniques [FIS 74].

Arsene et al. ont préparé des composites fibres de bagasse/ciment, avec une distribution aléatoire des fibres dans le composite [ARS 01]. Ils ont étudié l'influence de divers paramètres sur

la prise du matériau composite bagasse/ciment : la nature des constituants végétaux de la fibre de bagasse, le traitement thermique de la fibre (bagasse rétifiée entre 175-250°C) ou le traitement chimique d'hydrolyse par l'acide chlorhydrique, le taux massique de fibres de bagasse dans le composite et le pourcentage d'eau ajoutée. Cette étude montre l'effet retardateur de la lignine sur la prise du matériau composite et le comportement du composite devient quasiment le même que celui du ciment classique ou composite cellulose/ciment pour de faibles teneurs en fibres de bagasse rétifiées à 200°C.

En conséquence, il semble difficile de maîtriser la composition chimique des fibres naturelles (conditions de récolte, lieux de culture ...) et donc de contrôler la prise du composite ciment.

V. Conclusion

La plupart des travaux, effectués dans le domaine des composites ciment-fibres végétales, concernent la caractérisation mécanique de ces matériaux. Néanmoins, ces dernières années, des études ont tenté de modifier la surface de ces végétaux afin d'améliorer leur durabilité au sein de la matrice cimentaire ainsi que leur compatibilité avec celle-ci (comme dans le cas des matrices polymères). Une autre solution a été de diminuer l'alcalinité de la matrice afin de réduire les interactions entre les fibres et leur environnement. Ces deux traitements essaient de pallier le procédé de minéralisation des fibres sans l'empêcher totalement. Concernant les retards de prise du ciment provoqués par la fibre végétale, les explications apportées sont souvent complexes et parfois contradictoires. Il est alors nécessaire d'approfondir les mécanismes intervenant lors de l'hydratation du ciment au contact des fibres. Au cours de l'hydratation du ciment, des phénomènes physico-chimiques se produisent au niveau de l'interface fibre-matrice. L'hydratation des constituants du ciment et la formation des hydrates en sont certainement modifiées. La littérature est vague à ce sujet, malgré des conséquences sur la maîtrise du procédé de fabrication.

VI. Références bibliographiques

[AGA 95] L.K. Agarwall, "Bagasse-reinforced cement composites", *Cement and Concrete Composites*, 1995, Vol. 17, pp. 107-112.

- [ALB 99] A. De Albuquerque, K. Joseph, L. Hecker de Carvalho et J. Morais d'Almeida, "Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites", *Composites Science and Technology*, 1999, pp. 833-844.
- [ALI 89] G. Aliprandi, « Matériaux réfractaires et céramiques techniques », Edition Septima, Paris, France, 1989, pp. 489-519.
- [AND 79] R. Andonian, Y.W. Mai et B. Cotterill, "Strength and fracture properties of cellulose fiber reinforced cement composites", *Journal of Cement Composites*, 1979, pp. 151-158.
- [ARS 01] M. Arsene, K. Bilba et A. Ouensanga, "Influence des constituants de la fibre de bagasse sur la prise du matériau composite bagasse/ciment", *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2001, pp. 7-20.
- [ASP 68] G.O. Aspinall, J.W.T. Craig et J.L. Whyte, "Lemon peel pectin I: fractionation and partial hydrolysis of water soluble pectins", *Carbohydrate Research*, Vol. 7, 1968, pp. 442-452.
- [BAR 80] Barnoud, « Les polymères végétaux », Edition Monties, Bordas, 1980.
- [BAR 86] P. Barret et D. Bertrandie, "Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents : Ca_3SiO_5 and $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ", *Journal de Chimie Physique*, 1986, pp. 765-775.
- [BAR 92] J. Baron et J.P. Olivier, « La durabilité des bétons », collection de l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques , 1992, pp. 431-453.
- [BEL 94] M.N. Belgacem, P. Bataille et S. Sapeiha, "Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, p. 379.
- [BER 99] Z. Berhane, "Performance of natural fibre reinforced mortar roofing tiles", *Materials and Structures*, 1999, pp. 347-352.
- [BIB 68] E.J. Biblis et C.F. Lo, "Effect on the setting of southern pine-cement mixture", *Forest Products Journal*, 1968, pp. 28-34.
- [BIS 91] E.T.N. Bisanda et M.P. Ansell, "The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites", *Composites Science and Technology*, 1991, p.167.
- [BLA 94] P.R. Blankenhorn, P. Lobosky, M. Dicola, et L.R. Stover, "Compressive strength of hardwood cement composites", *Forest Products Journal*, 1994, Vol. 44, pp. 59-62.

- [BLA 99] P.R. Blankenhorn, M.R. Silsbee, B.D. Blankenhorn et M. Dicola, "Temperature and moisture effect on selected properties of wood fiber-cement composites", *Cement and Concrete Research*, 1999, Vol. 29, pp. 737-741.
- [BRE 76] E. Breval, "C₃A hydration", *Cement and Concrete Research*, 1976, pp. 129-138.
- [CAB 92] R. Cabrillac, Etude comparative des bétons de fibres métalliques, de verre et de bambou, 1992, *Béton* 290, 504, pp. 18-27.
- [CAL 01] W.D. Callister Jr., « Science et Génie des matériaux », Edition Dunod, Mont-Royal, Québec, 2001, p. 463.
- [CAN 92] S.K. Canovas, "New economical solutions for improvement of durability of portland cement mortars reinforced with sisal fibres", *Materials and Structures*, 1992, pp. 417-422.
- [CAZ 91] M. Cazaurang-Martinez, P. Herrera-Franco, I. Gonzales-Chi et M. Aguilar-Vega, "Physically and mechanical properties of henequen fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, pp. 749-756.
- [COU 95] R.S.P. Coutts et Y. Ni, "Autoclaved bamboo pulped fibre reinforced cement", *Cement and Concrete Composites*, 1995, Vol. 17, pp. 99-106.
- [DAN 87] J.R. Daniel, Cellulose, structure and properties, dans « Encyclopedia of polymer science and ingeneering », Edition Wiley-Interscience Publication, Vol. 3, 1987, pp. 91-123.
- [DEV 97] L. Devi, S. Bhagawan et S. Thomas, "Mechanical properties of pinneapple leaf fibre-reinforced polyester composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, pp. 1379-1748.
- [DEY 84] P.M. Dey et K. Brison, "Plant cell walls", *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Vol. 42, 1984, pp. 265-382.
- [ELD 84] I. Older, S. Abdul-Maula, "Possibilities of quantitative determination of the Aft-(etringite) and Afm-(monosulfate) phases in hydrated cement pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 14, 1984, pp. 133-141.
- [FEL 91] J.M. Felix et P. Gatenholm, "Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 42, 1991, p. 609.
- [FEL 94] J.M. Felix, C.M.G. Carlsson et P. Gatenholm, "Adhesion characteristics of oxygen plasma-treated rayon fibers", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1994, p. 163.

- [FIS 74] V.F. Fischer, O. Wienhaus, M. Ryssel et J. Oldbrecht, "The water-soluble carbohydrates of wood and their influence on the production of lightweight wood-wools boards", *Holztechnologie*, 1974, pp. 12-19.
- [FRE 65] K. Freudenberg, "Lignin :its constitution and formation from p-hydroxycinnamyl alcohols", *Science*, Vol. 148, 1965, pp. 595-600.
- [FRE 84] D. Frengel et G. Wegener, «Wood chemistry ultrastructure and reactions», Edition K.V. Sarkanen et G.H. Ludwig, Wiley Interscience, 1984, p. 106.
- [FUK 81] M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon et R. Kondo, "Mechanisms and kinetics of C4AF hydration with gypsum", *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, 1981, pp. 407-414.
- [GAR 95] C. Garcia-Jaldon, « Caractérisation morphologique et chimique du chanvre (Cannabis Sativa)/Prétraitement à la vapeur et valorisation », Thèse de l'Université de Grenoble I, 1992.
- [GAS 99] J. Gassan, "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Progress in Polymer Science*, 1999, pp. 221-274.
- [GAY 87] D. Gay, « Matériaux composites », Edition Hermès, Paris, France, 1987, pp.30-38.
- [GOV 80] Mc Govern J.N., dans " Kirk-Othmer encyclopedya Chemical Technology"-3^{ème} édition- Fibers, vegetable, Edition Grayson, Vol. 10, 1980, pp. 182-198.
- [GOV 04] A. Govin, « Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment/Modification de l'hydratation du ciment par le bois », Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2004.
- [GRA 83] H.E. Gram, "Durability of natural fibres in concrete", Swedish Cement and Concrete Research Institute, *Research Fo. 1:83*, Stockholm, 1983, 255.
- [HAR 76] H. Hara, "Study of the morphology of paper-making flax", *Japan Tappi*, Vol. 30, 1976, pp. 37-41.
- [HER 97] P. Herrera-Franco, A. Valadez-Gonzalez et M. Cervantes-Uc, "Development and characterization of a HDPE-sand-natural fiber composite", *Composites Part B*, 1997, pp. 331-343.
- [HER 05] P.J. Herrera-Franco et A. Valadez-Gonzalez, "A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites", *Composites Part B*, 2005, pp. 597-608.
- [HON 94] D.N.S. Hon, "Cellulose : a random walk along its historical path", *Cellulose*, Vol. 1, 1994, pp. 1-25.

- [HUA 87] L. Hua, P. Zadorecki et P. Flodin, "Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (2) Surface analysis", *Polymer Composites*, Vol. 8, 1987, pp. 199-202.
- [JAR 84] M.C. Jarvis, "Structure and properties of pectin gels in plant cell walls", *Plant, Cell and Environment*, 1984, Vol. 7, pp. 153-163.
- [JAW 85] I. Jawed, J. Skalny et J.F. Young, "Structure and performance of cements", *Hydratation of Portland Cement Structure and Performance of Cements*, 1985, pp. 237-317.
- [JIA 95] S.P. Jiang, J.C. Mutin et A. Nonat, "Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting. Part I. The fundamental processes involved during the cement setting", *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, 1995, pp. 779-789.
- [JIA 96] S.P. Jiang, J.C. Mutin et A. Nonat, "Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting. Part II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process", *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, 1996, pp. 491-500.
- [JOH 90] V.M. John, V. Agopyan et A. Derolle, « Durability of blast furnace-slag-based cement mortar reinforced with coir fibres », In: Second International Symposium on vegetable plants and their fibres as Building Materials, RILEM Proc. 7, Chapman and Hall, London (1990), pp. 87-97.
- [JOL 03] N. Joly, Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose, Thèse de l'Université de Limoges, Chimie des Substances Naturelles, 2003.
- [JOS 93] K. Joseph, S. Thomas, C. Pavithran et M. Brahmakumar, "Tensile properties of short-sisal fiber-reinforced polyethylen composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, pp. 1731-1739.
- [JOS 04] S.V. Joshi, L.T. Drzal, A.K. Mohanty et S. Arora, "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites", *Composites Part A*, 2004, pp. 371-376.
- [LED 96] A. Ledhem, "Etude des paramètres de fabrication d'un composite argile/ciment/bois", *Materials and Structures*, 1996, Vol. 29.
- [LI 07] J. Li, L. Vaisman, G. Marom et J.K. Kim, "Br treated graphite nanoplatelets for improved electrical conductivity of polymer composites", *Carbon*, Vol. 45, 2007, pp. 744-750.
- [LOH 53] B.K. Lohani et B. Biswas, "Examination of the bast fibre of Cannabis sativa, lin (wild variety)", *The Textile Manufacturer*, 1953, pp. 329-332.

- [MAL 89] D. Maldas, B.V. Kokta et C. Daneault, "Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fibres-polystyrene composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.37, 1989, pp. 751-775.
- [MAZ 55] A.K. Mazumdar, "A note on the hemicelluloses of some bast fibers", *Journal of Scientific and Industrial Research*, Vol. 14B, 1955, pp. 542-544.
- [MIE 95] K.P. Mieck, A. Nechwatal et C. Knobelsdorf, "Reinforcement of polypropylene by annual plant fibers: optimisation of the coupling agent efficiency", *Composite Interfaces*, Vol. 7, 1995, p. 73.
- [MIT 80] G.B. Mitra et P.S. Mukherjee, "X-Ray diffraction study of fibrous polymers / Degree of paracrystallinity a new parameter for characterizing fibrous polymers", *Polymer*, Vol. 21, 1980, pp. 1403-1409.
- [MWA 99] L. Mwaikambo et E. Bisanda, "The performance of cotton/kapok fabric-polyester composites", *Polymer Testing*, 1999, pp. 181-198.
- [NON 03] A. Nonat, «Hydratation et prise des liants hydrauliques». Partie I et II, Physique, Chimie et Mécanique des Matériaux Cimentaires, Ecole Thématique ATHIL, 2003.
- [OKI 04] E.Y.A. Okino, M.R. De Souza, A.E. Santana, M.V.S. Alves, M.E. De Sousa et D.E. Teixeira, "Cement bonded wood particleboard with a mixture of eucalyptus and rubberwood", *Cement and Concrete Composites*, 2004, pp. 729-734.
- [PAL 84] P.K. Pal, "Jute reinforced plastics : a low cost composite material", *Plastics and rubber processing and applications*, 1984, pp. 215-219.
- [PRA 02] R. Prat, M. Mosiniak et J.C. Roland, « La paroi primaire de la cellule végétale », cours de biochimie de l'université Pierre et Marie Curie de Paris (2002).
- [RAJ 88] R.G. Raj, B.V. Kokta, D. Maldas et C. Daneault, "Use of wood fibers in thermoplastic composites. Isocyanate as a binding agent for polyethylen-wood fiber composites", *Polymer Composites*, Vol. 9, 1988, pp. 404-411.
- [RAM 92] V.S. Ramachadran et M.S. Lowery, "Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement", *Termochimica Acta*, 1992, pp. 373-387.
- [RAM 95] V.S. Ramachadran, « Concrete Science », Concrete admixture Handbook, Second Edition, Noyes Publication, 1995, pp. 12-13.

- [REA 85] T.J. Reading, "Deleterious effects of wood forms on concrete surfaces", *Concrete International*, 1985, pp. 57-62.
- [RIC 96] N. Richard, « Structure et propriétés des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium », Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 1996.
- [SAK 80] K. Sakakibara, "A structural model of softwood lignin", *Wood Science and Technology*, Vol. 14, 1980, pp. 89-100.
- [SAK 91] A. Sakakibara, Chemistry of lignin, dans « Wood and cellulosic chemistry », Edition D. N-S. Hon et N. Shiraishi, 1991, pp. 113-175.
- [SAP 89] S. Sapiéha, J.F. Pupo et H. Schreiber, "Thermal degradation of cellulose containing composites during processing", *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, p. 233.
- [SAT 02] C. Satge, « Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides », Thèse de l'Université de Limoges, Chimie des Substances Naturelles, 2002.
- [SAV 00] J.H. Savastano, P.G. Warden et R.S.P. Coutts, "Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites", *Cement and Concrete Composites*, 2000, pp. 379-384.
- [SCR 01] K.L. Scrivener, « Historical and present day applications of calcium aluminate cements », Calcium Aluminate Cements, Edition R.J. Mangabhai et F.P. Glasser, 2001, pp. 3-23.
- [SEI 80] G. Seidel, H. Huckuf et J. Stark, « Technologie des ciments, chaux et plâtres, processus et installations de cuisson » Paris : septima, 1980.
- [SHI 91] K. Shimizu, Chemistry of hemicelluloses, dans « Wood and cellulosic chemistry », Edition D. N-S. Hon et N. Shiraishi, 1991, pp. 177-214.
- [SIM 86] M.H. Simatupang, "Degradation reactions of glucose, cellobiose, and wood under the influence of Portlan cement paste", *Holzforschung*, 1986, pp. 149-155.
- [SIM 88] M.H. Simatupang, H. Lange, A. Kasim et N. Sedding, "Influence of wood species on the setting of cement and gypsum", International Congres on fiber and particleboard bonded with inorganic binders, 1988, pp. 33-42.
- [STE 95] T. Sterzynski, B. Triki et S. Zelazny, "Influence of fiber surface treatment on the creep behavior of jute fiber-reinforced polypropylene", *Polymer*, 1995, p. 468.
- [TJE 94] B.F. Tjeerdsma, F.H.A. Zomers, E.C. Wilkinson et S. Alvarez, "Modelling organosolv pulping of hemp", *Holzforschung*, Vol. 48, 1994, pp. 415-422.

- [TOL 97] R.D. Tolêdo Filho, « Natural fibre reinforced mortar composites: experimental characterisation », PhD thesis, DEC-PUC-Rio, Brazil, 1997, p. 472.
- [TOL 03] R.D. Tolêdo Filho, K. Ghavami, G.L. England et K. Scrivener, "Development of vegetable fibre mortar composites of improved durability", *Cement and Concrete Composites*, 2003, pp.185-196.
- [TOM 76] R. Toman, S. Karacsonyi et M. Kubackova, "Studies on pectin present in the bark of white willows (*Salix alba* L.) : structure of acidic and neutral oligosaccharides obtained by partial acid hydrolysis", *Cellulose Chemistry and Technology*, Vol. 10, 1976, pp. 561-565.
- [TON 91] Y. Tong, H. Du, L. Fei, "Comparison between the hydration processes of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate", *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, 1991, pp. 509-514.
- [VAN 06] I. Van de Weyenberg, T. Chi Truong, B. Vangrimde et I. Verpoest, "Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline treatment", *Composites Part A*, 2006, pp. 1368-1376.
- [VER 89] C. Vernet, Evolution de la microstructure des hydrates des ciments, Aspects théoriques, Dans : 8^{ème} congrès International Journal of Cement composites and lightweight concrete, Vol. 11, 1989, pp. 11-19.
- [VIG 95] M.R. Vignon, C. Garcia-Jaldon et D. Dupeyre, "Steam explosion of woody hemp chènevotte", *International Journal of Biology Macromolecular*, Vol. 17, 1995, pp. 395-404.
- [WEA 64] R.C. Weatherwax et H. Tarkow, "Effect of wood on the setting of Portland cement", *Forest Products Journal*, 1964, pp. 567-570.
- [WEA 67] R.C. Weatherwax et H. Tarkow, "Effect of wood on the setting of Portland cement: decayed wood as an inhibitor", *Forest Products Journal*, 1967, pp. 30-32.
- [WIL 84] C.R. Wilding, A. Walter et D.D. Double, "A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry", *Cement and Concrete Research*, 1984, pp. 185-194.
- [ZAD 85] P. Zadorecki et P. Flodin, "Surface modification of cellulose fibers. The effect of cellulose fibers treatment on the performance of cellulose-polyester composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, 1985, pp. 3971-3983.

CHAPITRE II : Méthodes expérimentales

I. Caractérisation chimique des fibres	39
I.1. Composition chimique du chanvre	39
I.2. Dosages colorimétriques des glucides	40
I.2.1. Dosages des oses neutres selon la méthode de Dubois et al.....	41
I.2.2. Dosage des acides uroniques selon la méthode de Blumenkrantz et Asboe-Hansen	41
I.3. Cristallinité des fibres	42
I.3.1. Méthode de Segal	43
I.3.2. Méthode de l'étalon interne	44
II. Caractérisation des propriétés mécaniques du composite.....	46
II.1. Elaboration des échantillons.....	46
II.2. Mesure du module d'Young par échographie ultrasonore	47
II.3. Caractérisation mécanique en flexion 3 points et 4 points.....	49
II.4. Suivi de l'endommagement.....	50
II.4.1. Mesure de la déformation.....	50
II.4.2. Emission acoustique	50
III. Autres techniques de caractérisation.....	51
III.1. Autres méthodes utilisées.....	51
III.2. Présentation de quelques méthodes.....	53
III.2.1. Détermination des temps de début et de fin de prise	53
III.2.2. Méthodes d'analyses chimiques.....	54
III.2.2.1. ICP (Induced Coupled Plasma).....	54
III.2.2.2. Chromatographie en phase gazeuse :	55
III.2.2.3. Spectroscopie Infrarouge	56
III.2.3. Analyses microstructurales et caractérisations thermiques.....	56
III.2.3.1. Mesure de densité.....	57
III.2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
III.2.3.3. Analyses thermiques différentielles	57
IV. Références bibliographiques.....	57

Cette partie décrit les protocoles de caractérisation chimique des fibres, les méthodes de caractérisation mécanique du composite ainsi que les autres techniques mises en œuvre au cours de ce travail.

I. Caractérisation chimique des fibres

Pour caractériser chimiquement les fibres de chanvre, l'extraction des différents polysaccharides les constituant a été réalisée. Leur réactivité chimique dans divers milieux a été étudiée en identifiant leurs produits de dégradation ou encore en suivant l'évolution de leur taux de cristallinité.

I.1. Composition chimique du chanvre

Afin de connaître la composition chimique du chanvre, une succession d'extractions ont permis d'isoler les différentes substances contenues dans le matériau (graisses et cires, pectines, hémicelluloses et lignines). Les protocoles sont décrits dans la littérature [MOI 05, GAR 95]. Les différentes étapes sont indiquées sur la figure II.1. De ces expériences, les pourcentages en cires et graisses, ainsi que ceux des pectines, des hémicelluloses et de la cellulose ont été calculés.

Les fibres préalablement broyées (10g matériau sec) à 500 μ m sont extraites par 400mL d'éthanol à 80% dans un erlenmeyer sous agitation à 80°C à reflux pendant 20min afin d'éliminer les graisses et les cires. Le matériau dégraissé est alors extrait deux fois par de l'eau à 100°C (200mL, 10 min), puis par une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium à 1% en masse chauffée à reflux à 85°C (300mL, 2h) pour éliminer les pectines. Les lignines sont ensuite extraites par deux extractions dans un mélange (400mL) de chlorite de sodium et d'acide acétique glacial (80°C, 1h), sous agitation. La lignine étant totalement dégradée par ce traitement, elle ne peut pas être récupérée. Les hémicelluloses sont solubilisées par une solution de potasse à 24% en masse à 25°C (400mL, 24h), puis par une solution de soude à 4,3% massique à 25°C (400mL, 24h), sous agitation. Après extraction à la soude, le résidu cellulosique obtenu est estimé comme suit :

$$\% \text{ cellulose} = 100\% - \% (\text{cires} + \text{graisses} + \text{pectines} + \text{lignines} + \text{hémicelluloses})$$

Suite à ces extractions, le matériau insoluble restant est alors considéré comme le résidu cellulosique. Le pourcentage massique de chaque fraction peut être calculé. La nature de chaque

sucre neutre et acide composant chaque fraction est ensuite déterminée par chromatographie en phase gazeuse, CPG [GAR 95].

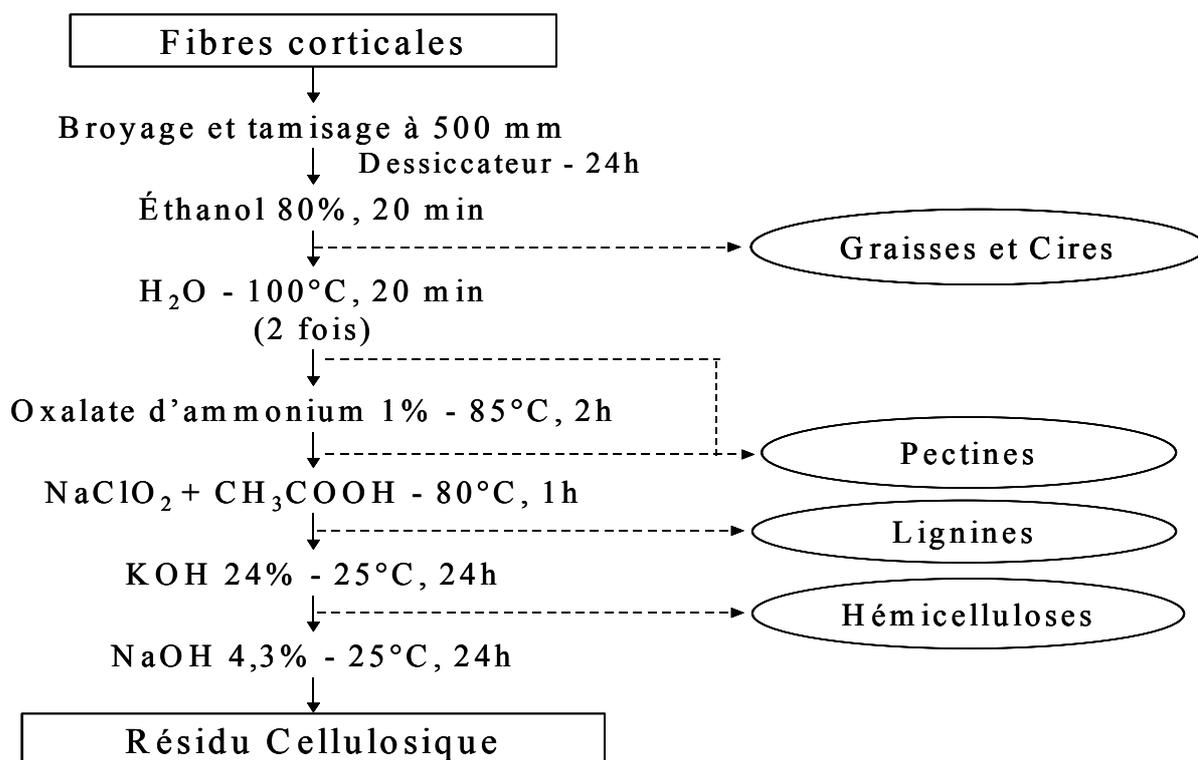


Figure II.1: Schéma d'extraction des composants chimiques des fibres corticales de chanvre [GAR 95].

Des échantillons de fibres (=10g) ayant été immergés dans diverses solutions (100mL), présentées dans le chapitre III, seront analysés par cette méthode afin de déterminer la nature des lixiviats au bout de 24 heures. Des analyses complémentaires, utilisant la spectrophotométrie UV [DUB 56, BLU 73], ont permis de suivre l'évolution des produits de dégradation des fibres au cours du temps dans de tels environnements. Cependant, ces analyses ne permettent qu'un dosage de l'ensemble des sucres neutres et acides sans distinction. Bien que cette méthode soit moins riche en informations que la chromatographie, elle permet néanmoins de comparer les résultats obtenus.

I.2. Dosages colorimétriques des glucides

L'ensemble de ces dosages est réalisé par la méthode de spectrophotométrie UV. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type UVIKON 930 UV/VIS (Kontran Instrument). Cet appareil permet la mesure de l'absorbance d'une substance en solution limpide à une longueur d'onde donnée. L'absorbance est proportionnelle à la concentration des substances en solution si

l'on se place à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance à doser.

I.2.1. Dosages des oses neutres selon la méthode de Dubois et al.

Le dosage des oses neutres a été effectué selon la méthode de Dubois et al. [DUB 56]. Les réactifs utilisés dans ce dosage sont :

- ✓ de l'acide sulfurique concentré, et
- ✓ une solution aqueuse de phénol à 5.10^{-2} mol.l⁻¹.

Trois tubes à hémolyse sont préparés en introduisant 200 µl d'eau distillée (constituant le « blanc »), de chaque étalon et de solutions à doser afin d'atténuer les erreurs du dosage colorimétrique. Les sucres étalons sont choisis en fonction de la connaissance de l'échantillon à analyser et des sucres principaux constituant l'échantillon (Glucose (Glc), Xylose (Xyl), Acide galacturonique (Gal A), Galactose (Gal), Acide Glucuronique (Glc A) etc.). Pour le dosage des oses neutres, l'étalon d'ose neutre (le glucose) est en faible quantité (de 25, 50, 100 µg/ml) et l'acide uronique (acide galacturonique) est en grande quantité (de 50, 100, 200 µg/ml). 200 µl de phénol sont introduits dans chaque tube, et le tout est mélangé à l'aide d'un vortex. 1 ml d'acide sulfurique est alors brutalement ajouté puis mélangé de manière identique. Les tubes sont ensuite placés dans un bain d'eau à 100°C afin d'hydrolyser leur contenu, puis refroidis dans de l'eau glacée. Les tubes sont alors maintenus pendant 30 minutes à l'abri de la lumière (car au bout de 30 minutes la couleur se stabilise).

Sur le contenu de chaque tube, une mesure d'absorbance est effectuée à une longueur d'onde de 492 nm en utilisant le blanc pour obtenir le zéro d'absorbance. A partir de la valeur moyenne de la solution à doser, on se reporte à une courbe d'étalonnage établie à l'aide des mesures réalisées sur les témoins (quantités connues de glucose et d'acide galacturonique) afin d'obtenir la concentration en oses neutres.

I.2.2. Dosage des acides uroniques selon la méthode de Blumenkrantz et Asboe-Hansen

Le dosage des sucres acides a été effectué selon la méthode de P.N. Blumenkrantz et G. Asboe-Hansen [BLU 73]. Pour ce dosage on prépare :

- ✓ une « solution A » qui est une solution de MHDP (méta hydroxy-diphényle phénol) à $15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans laquelle est ajoutée une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Cette solution est maintenue sous agitation pendant une nuit, puis conservée à 4°C dans l'obscurité, et
- ✓ une « solution B » qui est une solution de tétraborate de sodium $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans de l'acide sulfurique concentré.

Trois tubes à hémolyse sont préparés en introduisant 200 μl de chaque étalon et de solutions à doser afin d'atténuer les erreurs du dosage colorimétrique. Pour le dosage des sucres acides, l'étalon d'ose neutre, qui est le glucose, est en grande quantité (50, 100, 200 $\mu\text{g/ml}$) et l'acide uronique (acide galacturonique) est en faible quantité (25, 50, 100 $\mu\text{g/ml}$). Un « blanc » est également élaboré à partir de 200 μl d'eau déminéralisée. Au cours de cette manipulation, les tubes sont placés dans un bain de glace. 1,25 ml de solution B sont ajoutés le long de la paroi des tubes, puis mélangés au vortex. Une fois préparés, ces tubes sont placés dans un bain d'eau à 100°C durant 5 minutes afin d'hydrolyser leur contenu, puis ils sont refroidis sous l'eau froide. 20 μl de la solution A sont introduits dans chaque tube, à température ambiante, et mélangés à l'aide d'un vortex. On maintient alors tous les tubes pendant 30 minutes à l'abri de la lumière.

Sur le contenu de chaque tube, une mesure d'absorbance est effectuée à une longueur d'onde de 520 nm, en utilisant le blanc pour obtenir le zéro d'absorbance. A partir de la valeur moyenne de la solution à doser, on se reporte à une courbe d'étalonnage établie à l'aide des mesures réalisées sur les témoins (quantités connues de glucose et d'acide galacturonique) afin d'obtenir la concentration en acides uroniques.

I.3. Cristallinité des fibres

Afin d'analyser l'influence de l'environnement (matrice cimentaire ou traitements préalables des fibres) sur la cristallinité des fibres, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées. Un diffractomètre de type Debye-Sherrer, avec une source équipée d'une anode en cuivre et un monochromateur placé avant l'échantillon, a été utilisé. L'échantillon est plan. Il est étudié en réflexion. Les rayons diffractés sont collectés par un détecteur courbe à localisation INEL CPS 120. Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les informations obtenues ont été collectées pour des angles de diffraction 2θ compris entre $0,2$ et 115° , pendant 30 minutes.

Les échantillons sont constitués de fibres coupées à une taille d'environ 500 μ m à l'aide d'un broyeur à couteaux, puis pressées sous forme de pastilles grâce à une matrice de 16mm de diamètre et sous une pression de 35MPa.

Un diffractogramme type de fibres est présenté sur la figure II.2. Seule la zone contenant les pics de diffraction est présentée, c'est-à-dire pour des angles de Bragg (2θ) compris entre 10° et 40°. L'indice de cristallinité (I_c), permet d'apprécier la quantité de cellulose cristalline. Il a été déterminé par deux méthodes : la méthode de Segal [SEG 58], et celle de l'étalon interne [ZHA 00].

I.3.1. Méthode de Segal

De nombreuses études citent la méthode de Segal afin d'estimer l'indice de cristallinité des fibres naturelles [THY 05, OUA 05]. Cet indice, I_c , est déterminé d'après l'équation (1), en utilisant les intensités des raies 002 (I_{002} , $2\theta = 22,7^\circ$), et 110 (I_{AM} , $2\theta = 18^\circ$) (Fig. II.2). I_{002} représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que I_{AM} représente seulement la partie amorphe.

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (1)$$

Cette méthode suppose que la contribution de la partie amorphe soit la même à 18° qu'à 22,7°, et que la cellulose cristalline ne contribue pas à l'intensité diffractée à 18° [SEG 58]. Cette détermination de l'indice de cristallinité reste cependant discutable car elle ne prend en compte que les intensités des raies et non l'intensité intégrée des pics de diffraction. En effet, en 1958 les possibilités d'analyse [SEG 58] des diffractogrammes étaient plus limitées qu'aujourd'hui ; bien que cette méthode reste actuellement encore très employée dans de nombreux travaux [THY 05, OUA 05].

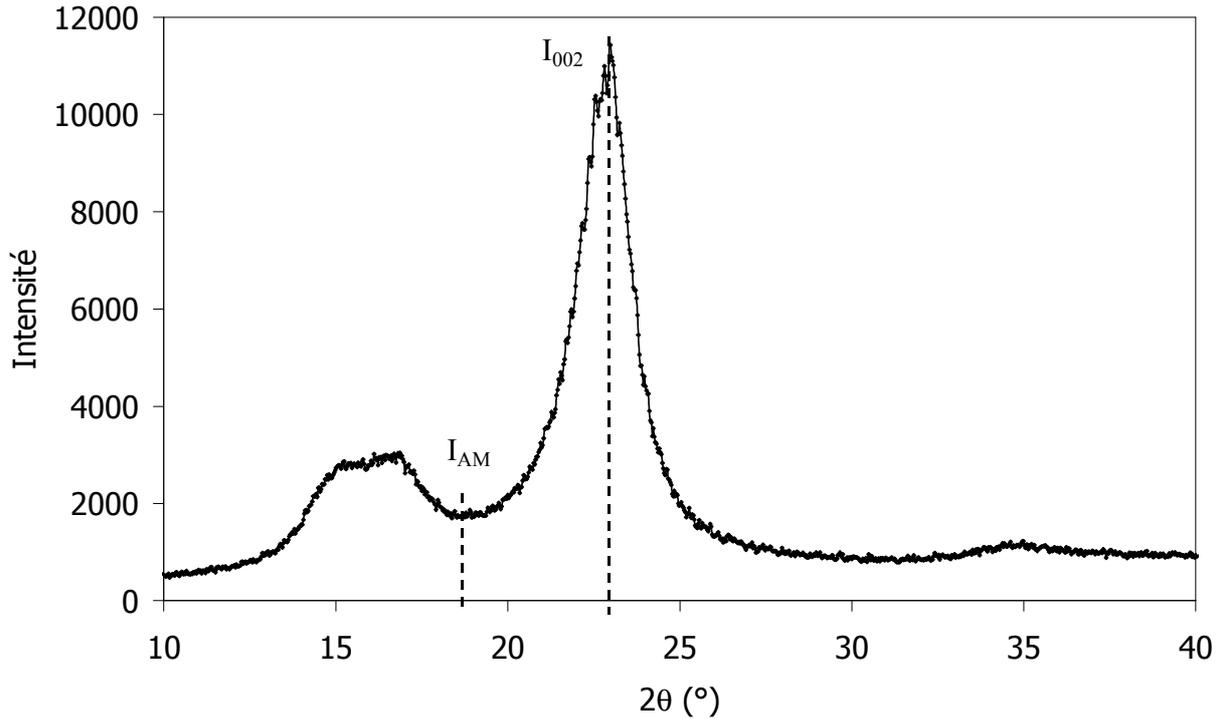


Figure II.2: *Diffraetogramme type d'une fibre de chanvre entre 10 et 40°. I_{am} correspond à l'intensité diffractée à $2\theta = 18$; I_{002} est l'intensité diffractée à $2\theta = 22,7^\circ$.*

I.3.2. Méthode de l'étalon interne

D'après la théorie cinématique de la diffraction des rayons X, l'intensité intégrée des pics de diffraction d'une phase est directement proportionnelle à la quantité volumique de la phase correspondante, présente dans le mélange qui est supposé homogène. L'intensité d'une raie dépend également de la structure cristalline de la phase et de la famille de plans cristallographiques concernés. En prenant en compte la configuration du diffractomètre, l'intensité intégrée d'une raie (hkl), I_{int} (aire située sous le pic de diffraction et centrée sur la raie (hkl) de la famille de plans correspondante), est donnée par l'équation suivante :

$$I_{int,hkl} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2(2\beta) \cos^2(2\theta_{hkl})}{1 + \cos^2(2\beta)} \right) \left(\frac{1}{16\pi R \sin^2(\theta_{hkl}) \cos(\theta_{hkl})} \right) \left(\frac{\lambda^3 n_{hkl} |F_{hkl}|^2}{V_c^2} \right) AD\Omega \quad (2)$$

I_0 est l'intensité du faisceau incident, e , m et c sont respectivement la charge et la masse de l'électron et la vitesse de la lumière, θ_{hkl} l'angle de Bragg de la famille de plans d'indices de Miller hkl, β_{hkl} l'angle de Bragg du monochromateur, R la distance échantillon-détecteur, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, n_{hkl} le facteur de multiplicité, F_{hkl} le facteur de structure, V_c le

volume de la maille élémentaire, A le coefficient d'absorption massique moyen du mélange, D le facteur de Debye traduisant l'agitation thermique des atomes autour de leur position d'équilibre, et Ω le volume de phase diffractant.

Les intensités des raies de la phase à doser, la cellulose I, sont rapportées aux intensités de celles d'un matériau standard, l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), introduit en quantité connue dans le mélange. L'indice de cristallinité de l'échantillon est alors déterminé à partir d'une courbe de calibration obtenue par mélange d'un échantillon de référence (cellulose microcristalline, Avicel) avec le standard. Cette courbe représente le rapport des intensités des phases dosées en fonction du rapport massique des éléments introduits.

La mesure des rapports d'intensité est plus précise si les intensités sont mesurées sur des raies intenses des deux phases (Fig. II.3), et si les coefficients d'absorption de la phase à doser et du standard sont proches. La qualité des résultats est également dépendante de la pesée des échantillons, que ce soit pour la courbe de calibration ou pour l'ajout du standard interne dans le mélange à doser. Les mélanges sont composés ici de 280mg de fibres traitées ou non, ainsi que de 120mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous forme de poudre constituant l'étalon interne.

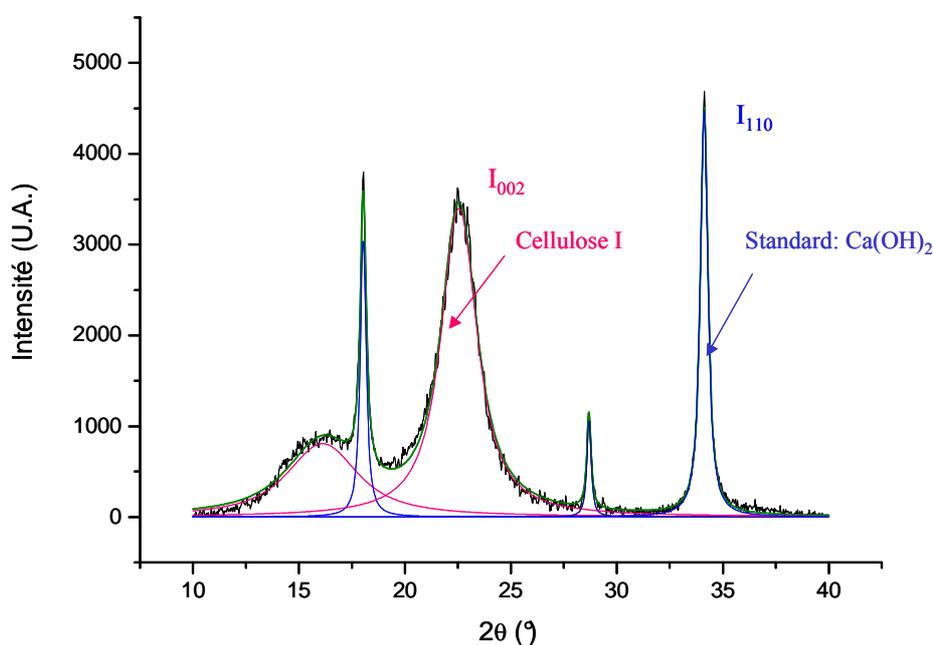


Figure II.3: *Diffractogramme type du mélange standard ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) + fibres, simulé par des fonctions de Voigt à l'aide du logiciel Peakoc [MAS].*

Afin de limiter le plus possible le phénomène d'orientation préférentielle, qui serait une source d'erreur pour les mesures, les fibres ont été préalablement broyées avant d'être ajoutées au standard.

L'orientation préférentielle correspond à la tendance des cristallites à s'orienter selon une direction cristallographique privilégiée. L'intensité de chacune des raies étant proportionnelle au volume des cristallites en position de Bragg pour la famille des plans cristallographiques concernée, si une famille de plans est statistiquement plus souvent en position de Bragg que les autres familles, l'intensité de la raie de diffraction correspondante sera exacerbée. Ceci induira par conséquent une erreur sur le dosage des phases en présence. Des mesures sur des pastilles de même nature ont alors indiqué que le protocole de préparation des échantillons permettait bien de limiter ce phénomène.

II. Caractérisation des propriétés mécaniques du composite

Pour caractériser la rigidité des matériaux durcis, les propriétés d'élasticités ont été déterminées par la technique d'échographie ultrasonore. Le comportement mécanique a été évalué en flexion 3 points et 4 points. La technique d'émission acoustique a également été mise en oeuvre afin de déterminer le suivi de l'endommagement de ces composites pendant les essais.

II.1. Elaboration des échantillons

Avant la réalisation des pâtes, les fibres sont prédécoupées en brins d'environ 2 cm de longueur puis séparées dans un blender de laboratoire à vitesse variable (Waring Laboratory, Torrington, USA). La distribution finale de la longueur des fibres se situe entre 10mm et 20mm. Cette préparation est nécessaire afin d'obtenir ensuite une répartition homogène des fibres dans les pâtes de ciment. La préparation des mélanges s'effectue en ajoutant les fibres pré-découpées au ciment dans un malaxeur de laboratoire (Figure II.4 ; Perrier Controlab, type B0026/F, France) pendant 2 minutes. L'eau est ensuite versée. Dans tous les cas, le rapport Eau/Ciment (E/C) est de 0,5.



Figure II.4: *Malaxeur ayant servis à l'élaboration des échantillons.*

II.2. Mesure du module d'Young par échographie ultrasonore

La méthode d'échographie ultrasonore en milieu infini a été utilisée afin de déterminer les propriétés d'élasticité des composites. Ces essais ont été réalisés à température ambiante. La condition du milieu infini stipule que la longueur d'onde λ du signal émis doit être très petite devant les dimensions du milieu dans lequel il se propage. La condition d'hétérogénéité de ce milieu vis à vis de l'onde doit être également remplie. Pour ce faire, il est impératif que la longueur d'onde λ soit très grande devant la taille des hétérogénéités du milieu. Dans notre cas, et compte tenu des différentes dimensions du milieu et des fibres (10 à 20 mm), la fréquence des transducteurs a été choisie à 500kHz. De brèves impulsions sont propagées à travers l'échantillon. Ces ondes sont émises par un transducteur de type Panametric Sofranel. Cette technique permet de mesurer le temps de vol lié à la vitesse des ondes ultrasonores. L'utilisation d'une cale « retard » en plexiglas entre l'échantillon et l'émetteur permet d'éloigner les échos de la zone de champ proche, source d'erreur pour les mesures de temps. Le montage expérimental est décrit en figure II.5.

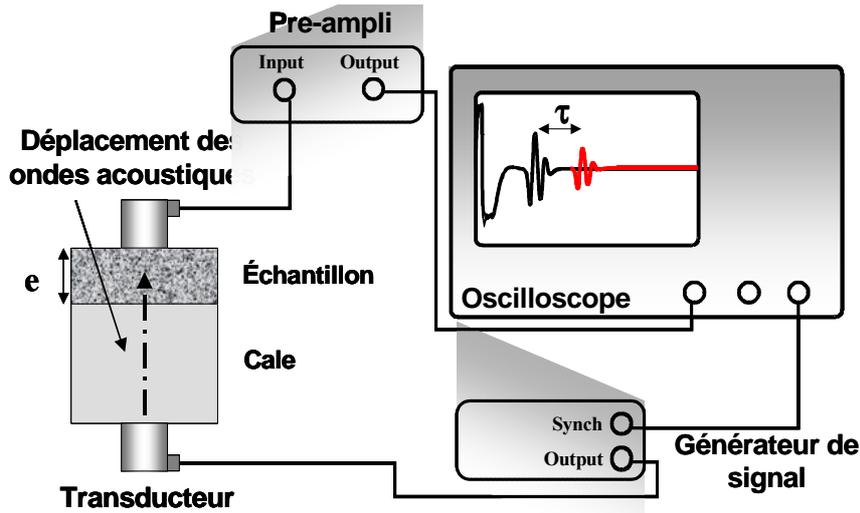


Figure II.5: Dispositif expérimental de mesure en milieu infini par transmission.

Pour accéder respectivement aux vitesses de propagation des ondes US longitudinales (V_L) et transversales (V_T), un couplant visqueux assure un contact le plus parfait possible entre les transducteurs et le milieu concerné. L'intervalle de temps entre 2 échos (τ) correspond au temps de propagation de l'onde dans l'échantillon. Les valeurs de τ_L (ondes longitudinales) et τ_T (ondes transverses) ainsi que la masse volumique apparente (ρ) et l'épaisseur du matériau (e) permettent de calculer les propriétés d'élasticité à partir des expressions suivantes :

$$V_L = \frac{e}{\tau_L} \qquad V_T = \frac{e}{\tau_T} \qquad (3)$$

Les modules d'Young (E) et de cisaillement (G) sont alors calculés d'après les équations (4) et (5) :

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \qquad (4)$$

$$G = \rho V_T^2 \qquad (5)$$

Enfin, le coefficient de Poisson est déterminée d'après l'équation (6) :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \qquad (6)$$

II.3. Caractérisation mécanique en flexion 3 points et 4 points

Des essais de flexion trois points et quatre points ont été effectués sur des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 40x40x160 mm³. Ces essais ont été réalisés sur un appareil de type EZ 20 Lloyd Instrument de marque AMETEK, en accord avec la norme AFNOR NF-EN-993-6. Des éprouvettes ont été préparées suivant le protocole donné précédemment. A l'issue de la prise, les échantillons sont recouverts d'un film plastique afin d'éviter toute évaporation d'eau, et ensuite stockés dans une salle climatisée à 20±2°C et 50±5% d'humidité relative. Les essais en flexion ont été entrepris à 28 jours après le gâchage avec une vitesse de déplacement de traverse de 0,1mm.min⁻¹. Les valeurs de la force et de déplacement de traverse sont enregistrées simultanément.

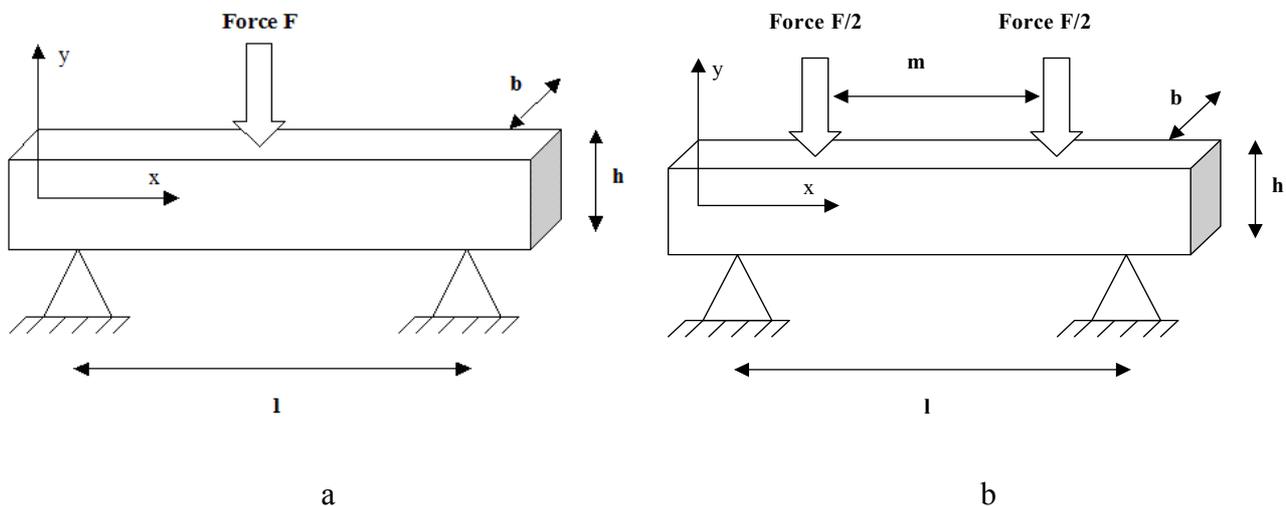


Figure II.6: Schéma du montage de flexion 3 points (a) et 4 points (b).

L'éprouvette repose sur deux appuis simples, distants de l , et la charge, F , est appliquée soit au centre de l'échantillon (flexion 3 points), soit en deux points distants de m (flexion 4 points : $m=l/2$), symétriques par rapport au milieu de la travée (Fig. II.6). La longueur, l , entre appuis est dans les deux cas de 140 mm. Les composites, de section $b \times h$ étant supposés homogènes, la contrainte normale de traction σ_{xx} appliquée sur la section de la poutre prismatique sera déterminée par l'équation :

- en flexion 3 points :

$$\sigma_{xx} = \frac{3 Fl}{2 bh^2} \quad (7)$$

- en flexion 4 points :

$$\sigma_{xx} = \frac{3}{2} \frac{F(l-m)}{bh^2} \quad (8)$$

Concernant les essais en flexion 3 points, seule la courbe $\sigma = f(\delta)$ a été tracée, où δ est le déplacement, qui permet de décrire qualitativement le comportement mécanique du matériau en flexion. Lors des essais de flexion 4 points, des jauges de déformation sont placées au niveau de la face tendue et de la face comprimée afin d'évaluer la déformation ε . Il est à noter que de part la géométrie des éprouvettes ($l/b < 4$) le taux de cisaillement est considérable au centre de l'éprouvette.

La flexion 4 points exige un montage soigneusement conçu. Elle présente l'avantage d'une distribution uniforme des contraintes normales entre les points d'application de la charge et garantit, dans cet intervalle, une rupture gouvernée par le défaut le plus critique.

Pour la détermination de la charge à la rupture, et pour chaque formulation de composite, au moins 12 échantillons ont été testés.

II.4. Suivi de l'endommagement

II.4.1. Mesure de la déformation

La déformation a été mesurée avec des jauges de déformation collées sur les faces supérieure et inférieure des éprouvettes. Les jauges utilisées sont fabriquées par la société HBM (1-LY41-10/120), elles ont une longueur de 30 mm et une résistance de $120 \Omega \pm 0,3\%$. Elles sont reliées à un amplificateur 4 voies (Spider 8) par un montage en demi-pont. Une sous-couche de colle commercialisée par HBM, de type X60, est appliquée sur les éprouvettes avant de coller les jauges pour boucher les porosités et avoir une surface lisse.

II.4.2. Emission acoustique

L'Emission acoustique (E.A.) est le phénomène de génération d'ondes élastiques transitoires résultant de micro-déplacements locaux internes à un matériau, sous l'effet d'une sollicitation. Pour un chargement mécanique, le matériau s'endommage. Ceci se traduit par l'apparition d'instabilités locales. Ces dernières engendrent une redistribution de l'énergie emmagasinée entre la zone endommagée et les zones environnantes.

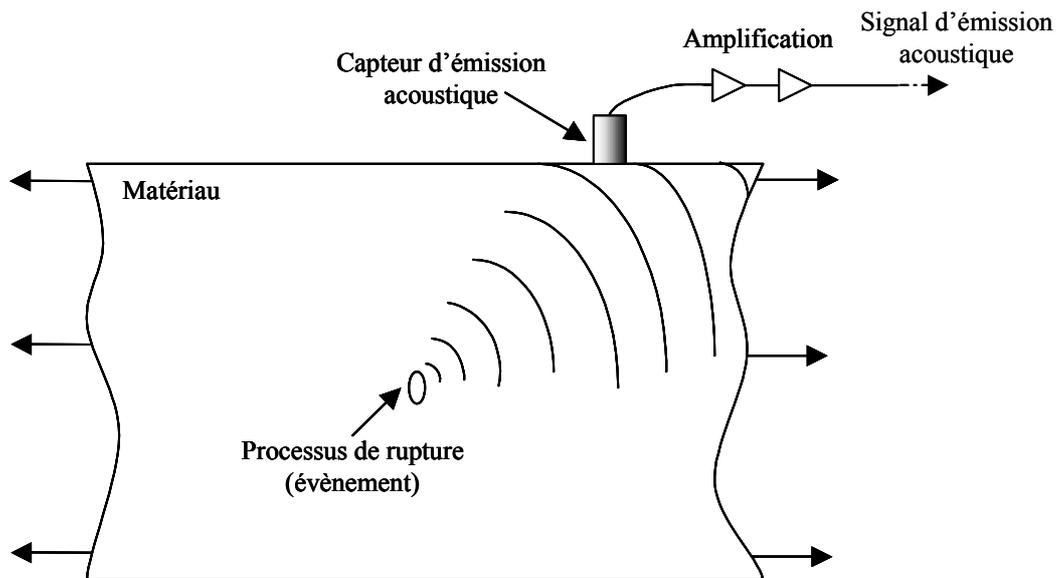


Figure II.7: Principe de l'émission acoustique.

Lors de cette redistribution, la différence des énergies entre l'état initial et l'état actuel est dissipée sous forme d'une onde élastique transitoire. Cette dernière se propage dans le matériau. Elle sera détectée en surface par un capteur piézo-électrique, ayant une fonction de transfert $C(f)$, puis transformée en un signal électrique (Fig. II.7).

Les processus de rupture des matériaux composites créent localement des discontinuités, des déformations et des contraintes. Ce sont des sources d'ondes qui se propagent dans le matériau. Deux types de signaux peuvent se mesurer : l'émission continue et l'émission salve, qui fera l'objet de cette étude. Après le traitement effectué par la chaîne acoustique, les caractéristiques suivantes peuvent être mesurées : l'amplitude maximale, le nombre de coups, la durée du signal, le temps de montée, l'énergie et la fréquence. Le comptage du nombre de salves ou du nombre d'alternances au-dessus d'un seuil déterminé reste la méthode de traitement la plus couramment utilisée à cause de sa facilité de mise en œuvre.

III. Autres techniques de caractérisation

III.1. Autres méthodes utilisées

Les autres méthodes utilisées sont présentées dans le Tableau II.1.

Type de Caractérisation	Méthode	Type d'échantillon
Détermination du temps de début de prise	Prisomètre Vicat	Pâte de ciment
Analyse Chimique : Détermination des produits de dégradation des fibres en solution et des composants chimiques à l'interface fibre-matrice.	ICP (Inductive Coupled Plasma) Iris Plasma Spectrometer de marque Thermo Jarrel	Solutions
	Microanalyse EDS couplée au MEB de type Cambridge Stereoscan S260	Fibres seules ou fibres incluses dans la matrice cimentaire
	Chromatographie en phase gazeuse sur un chromatographe de type Perichrom (colonne capillaire Chrompack CPSIL-5CB, 0.32 mm x 50 m)	Solutions
	Spectroscopie Infra-Rouge Appareil de type Perkin Elmer (Spectrum one)	Fibres broyées, mélangées à du KBr et pressées sous forme de pastilles
Analyses micro structurales	Pycnomètre à hélium pour la détermination de la densité (micrometrics accupyc 1330)	Echantillons massifs et fibres
	Microscopie électronique à balayage (MEB de type Cambridge Stereoscan S260)	Fibres ou fibres incluses dans la matrice cimentaire
Analyse thermique	Analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (SETARAM Scientific & industrial equipment série Setsys 24)	Echantillons pulvérulents et fibres broyées

Tableau II.1: Techniques de caractérisation.

III.2. Présentation de quelques méthodes

III.2.1. Détermination des temps de début et de fin de prise

La détermination du temps de début de prise se fait avec l'appareil de Vicat. Cet appareil est composé d'une partie mobile, pesant 300 g, équipée d'une aiguille de 1,13 mm et d'un support fixe (Figure II.8). La suspension à base de ciment est coulée dans un moule tronconique placé sur une plaque de verre. Pour la mesure du temps de début de prise, l'aiguille est amenée à la surface de l'échantillon et relâchée sans vitesse initiale. La partie mobile permet ainsi la pénétration verticale de l'aiguille dans la suspension. Le temps séparant l'instant zéro (mise en contact de l'eau et du ciment) et le temps où la distance entre l'aiguille et le fond du moule est de 4 ± 1 mm, est choisi comme étant le temps de début de prise du ciment à 5 minutes près. Pour la détermination du temps de fin de prise, le moule contenant l'échantillon est retourné de façon que les essais soient réalisés sur la face du moule préalablement en contact avec la plaque de verre. Le temps de fin de prise est celui au bout duquel l'aiguille munie maintenant d'un accessoire annulaire ne s'enfonce plus que de 0,5 mm (norme NF EN 196-3).

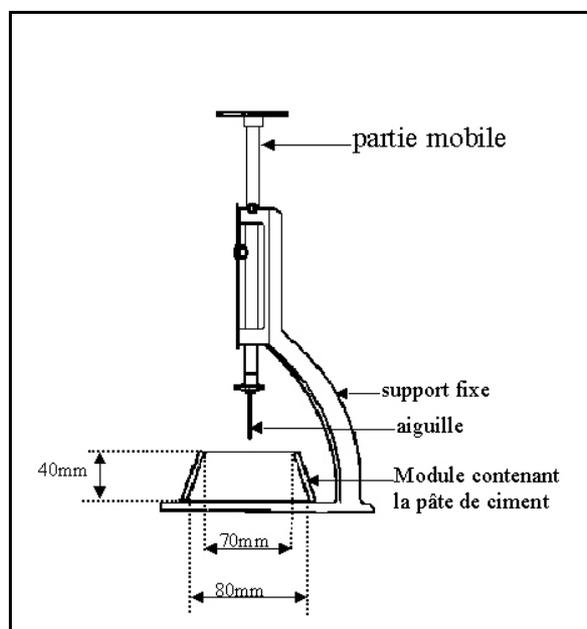


Figure II.8: Appareil de Vicat.

III.2.2. Méthodes d'analyses chimiques

III.2.2.1. ICP (Induced Coupled Plasma)

Les mesures des concentrations en éléments (par exemple calcium, aluminium, silicium ...) dans les solutions analysées dans le cadre de ces travaux ont été réalisées par spectrométrie atomique d'émission. Cette technique utilise une source plasma d'argon partiellement ionisé à très haute température (5 à 6000°C) comme moyen d'excitation. L'appareil du laboratoire, de référence Iris, est commercialisé par la société Thermo Jarrel (Cheshire, Angleterre). Les éléments à doser peuvent être introduits à partir de solutions ou de suspensions de particules fines ($< 1\mu\text{m}$). Les molécules sont dissociées suivant le processus d'excitation décrit en figure II.9.

Les atomes libérés sont excités : un ou plusieurs électrons migrent à des niveaux d'énergie supérieurs (E_2) dans lesquels ils sont instables. Ces électrons retournent spontanément à leur niveau fondamental (E_1), soit directement, soit par des arrêts momentanés à des niveaux d'énergie intermédiaires. Ainsi, de nombreuses longueurs d'ondes spécifiques peuvent être émises à partir d'un niveau d'excitation donné. Certaines se produisent plus fréquemment que d'autres et donnent lieu à des lignes spectrales plus intenses. Les raies sensibles pour l'analyse sont choisies en fonction de la concentration de la solution de l'élément à doser dans l'échantillon.

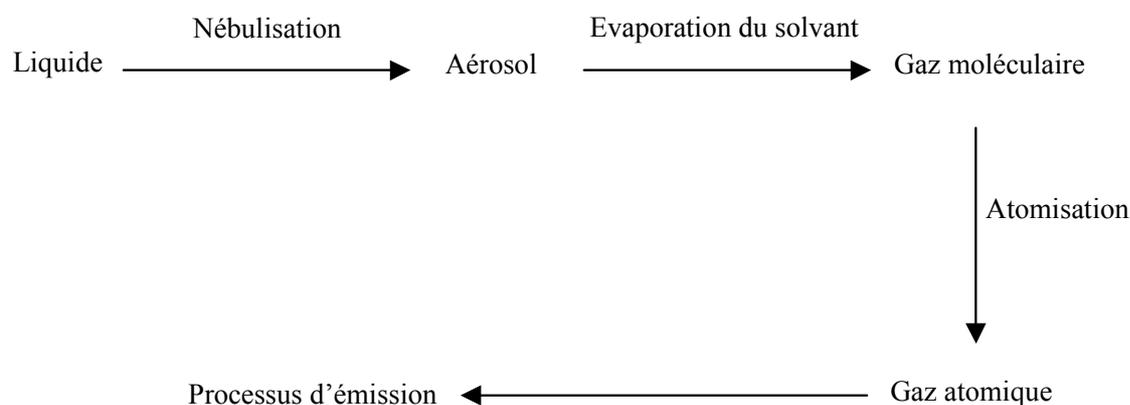


Figure II.9: *Processus d'excitation*

L'intensité, I , des raies est proportionnelle à la concentration, C , de l'élément dans le plasma. Si, aux faibles concentrations, $I = f(C)$ est une droite, aux fortes concentrations, des écarts dus à la réabsorption de la radiation émise par les atomes dispersés dans le plasma sont observés. Les mesures sont donc effectuées avec des solutions diluées pour lesquelles la concentration à doser est inférieure à 1g.l^{-1} .

La droite d'étalonnage est établie avec deux points expérimentaux :

- ✓ le point zéro est obtenu à partir de l'analyse du solvant ;
- ✓ le deuxième point de cette droite est réalisé à l'aide d'une solution étalon d'une concentration $1000 \pm 0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ de l'élément à doser.

L'une des difficultés des dosages par ICP est liée à la nécessité de mettre le matériau en solution. Tout doit donc être fait pour éviter les contaminations par d'autres éléments, la dissolution incomplète et la perte de matière.

III.2.2.2. Chromatographie en phase gazeuse :

L'échantillon (un liquide volatil) est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une micro seringue qui va traverser une pastille en caoutchouc, appelée septum, pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur. L'injecteur est traversé par les gaz porteurs et chauffé à une température appropriée à la vaporisation de l'échantillon. Les quantités injectées peuvent varier de 0,2 à 5 μl .

Une fois volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz porteur (ou gaz vecteur) à travers la colonne et se détacher les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. La phase stationnaire va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés (appelés solutés). Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne. La grandeur expérimentale brute est appelée temps de rétention. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximal du soluté au niveau du détecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (élution), il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. Il est possible de travailler en isotherme, c'est-à-dire avec une température fixe durant toute l'analyse, ou avec une température variable.

A la sortie de la colonne, les composés rencontrent un organe essentiel qui est appelé détecteur. Cet appareil évalue en continu la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux. La nature des constituants est donnée par le temps au bout duquel apparaît le pic. Pour mettre en relation le temps et la nature chimique, on se sert d'un échantillon de référence. A la sortie, le chromatogramme va fournir une série de pics plus ou moins séparés, plus ou moins grands et plus ou moins larges. La surface d'un

pic est proportionnelle à la quantité de produit représentée par ce pic. En mesurant la surface de chaque pic et en la rapportant à la surface totale de tous les pics, on détermine le pourcentage de chacun des composants contenus dans le produit (méthode de mesure par normalisation). Le détecteur envoie un signal électronique vers un enregistreur qui dessinera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité. L'ensemble des pics est appelé chromatogramme.

Le chromatographe utilisé dans cette étude est de type Perichrom (Saulx le Chartreux, France) et possède un détecteur à ionisation de flamme. La colonne capillaire (CPSIL-5CB, Chrompack, 0.32 mm x 50 m, Palo Alto, U.S.A.) est placée dans un four pour maintenir une température suffisante afin de garder les solutés en phase gazeuse pendant l'analyse. La programmation en température suit le cycle suivant : 120°C-240°C à 2°C.min⁻¹. Le gaz porteur utilisé est l'azote à 0,5 atm.

III.2.2.3. Spectroscopie Infrarouge

Les mesures de spectroscopie infrarouge (I.R.) ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer (Spectrum one, Boston, U.S.A). La source est un globeau (SiC) dont le module est celui du corps noir, lequel est par définition, susceptible d'absorber complètement le rayonnement qu'il reçoit. Le contrôle du déplacement d'un miroir se fait à l'aide d'un laser He-Ne de longueur d'onde $\lambda=632,8\text{nm}$ (rouge) alors que l'autre miroir est fixe. Pour appliquer cette technique dans le cas d'échantillons solides, il est nécessaire, au préalable, de mélanger une petite quantité de l'échantillon finement broyé à un composé transparent dans le domaine spectral étudié (5000-450 cm⁻¹). A cette fin, nous employons le bromure de potassium (KBr). Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles en mélangeant 5 % en masse de fibres préalablement broyées (traitées ou non) à 95 % en masse de KBr. La spectroscopie I.R. est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement I.R. excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit alors à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

III.2.3. Analyses microstructurales et caractérisations thermiques

III.2.3.1. Mesure de densité

Un pycnomètre à Hélium de type Accupic 1330 Micrometrics (Creil, France) a été utilisé afin de réaliser des mesures de masse volumique sur des matériaux massifs, pulvérulents ou fibreux. Le pycnomètre fournit la mesure du volume et la masse est obtenue par pesée préalable.

III.2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage de type Cambridge Stereoscan S260 a été utilisé afin de caractériser la morphologie des fibres de chanvre et observer les interfaces fibre-matrice. Avant toute observation, les échantillons (massifs ou fibreux) sont collés directement sur un film carbone sur le porte-échantillon. Une fine couche de platine est ensuite déposée dans un évaporateur sous vide. Ce dépôt assure la conductivité électronique lorsque les échantillons sont soumis au bombardement du faisceau d'électrons. Les grossissements peuvent aller jusqu'à 30 000 fois.

III.2.3.3. Analyses thermiques différentielles

L'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), a été réalisée à l'aide d'un équipement SETARAM Scientific & industrial serie Setsys 24, sous balayage d'air jusqu'à 1000°C, le matériau de référence étant l'alumine calcinée. Toutes les caractérisations ont été menées sur des échantillons pulvérulents ou fibreux avec une rampe de température de 5°C/min.

IV. Références bibliographiques

[BLU 73] N. Blumenkrantz et G. Asboe-Hansen, "New Method for quantitative determination of uronic acids", *Analytical Biochemistry*, , Vol. 54, 1973, pp. 484-489.

[DUB 56] M. Dubois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers et F. Smith, "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Analytical Chemistry*, Vol. 28, 1956, 350-356.

[GAR 95] C. Garcia-Jaldon, « Caractérisation morphologique et chimique du chanvre (Cannabis Sativa)/Prétraitement à la vapeur et valorisation », Thèse de l'Université de Grenoble I, 1992.

[MAS] O. Masson, "Peakoc, Profile fitting computer program", *SPCTS*, Limoges, France.

[MOI 05] C. Moine, « Extraction, caractérisation structurale et valorisation d'une famille d'hémicelluloses du bois. Obtention de matériaux plastiques par modification des xylanes », Thèse de l'Université de Limoges, Chimie des Substances Naturelles, 2005.

[OUA 05] S. Ouajai et R.A. Shanks, "Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatment", *Polymer Degradation and Stability*, 2005, Vol. 89, 327-335.

[SEG 58] L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin Jr., and C.M. Conrad, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose using the X-Ray Diffractometer", *Textile Research Journal*, 1958, pp. 786-794.

[THY 05] A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A.B. Thomsen et K. Stahl, "On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres", *Cellulose*, 2005, Vol. 12, pp. 563-576.

[ZHA 00] J. Zhang et D.P. Kamdem, "X-Ray diffraction as an analytical method in wood preservatives", *Holzforshung*, 2000, Vol. 54, pp. 27-32.

CHAPITRE III : Impact du milieu cimentaire sur les fibres végétales

I. Caractérisation chimique des fibres de chanvre	60
I.1. Analyse par extractions chimiques	60
I.2. Analyse chimique des extraits des fibres de chanvre	61
II. Etude du comportement des fibres en solution.....	62
II.1. Choix des milieux étudiés	62
II.2. Analyse des lixiviats, influence du temps de lixiviation.....	63
II.2.1. Préparation des lixiviats	63
II.2.2. Analyse quantitative des lixiviats.....	63
II.2.2.1. Lixiviation dans l'eau.....	63
II.2.2.2. Lixiviation dans la solution de CaCl ₂	64
II.2.2.3. Lixiviation dans la solution de chlorure d'aluminium	65
II.2.2.4. Lixiviation dans la solution de soude.....	65
II.2.2.5. Lixiviation dans la solution saturée de chaux	66
II.2.3. Analyse des résultats	67
II.2.4. Analyse qualitative	69
II.3. Analyse par spectroscopie infra-rouge	70
II.4. Analyse thermique.....	73
II.5. Diffraction des rayons X des fibres de chanvre	75
III. Etude de l'adsorption d'ions à la surface des fibres	78
III.1. Influence de la nature du cation	78
III.1.1. Influence de la nature des cations en solution.....	79
III.2. Influence du pH.....	83
III.2.1. Choix des solutions	83
III.2.2. Influence des solutions.....	83
IV. Conclusion	88
V. Références bibliographiques	89
IV. Références bibliographiques.....	123

Afin d'élucider les mécanismes d'interaction entre la matrice cimentaire et les fibres de chanvre, il est important de connaître leur composition en polysaccharides ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques. Après avoir caractérisé chimiquement ces fibres, nous étudierons au cours de ce chapitre leur comportement dans différents milieux.

I. Caractérisation chimique des fibres de chanvre

I.1. Analyse par extractions chimiques

Nous pouvons constater d'après le schéma de la figure II.1, que chaque étape d'extraction réalisée sur les filasses, conduit à un extractible et à un insoluble appelé "résidus cellulosiques" (ici considéré comme étant la cellulose).

	Cellulose	Hémicelluloses	Pectines	Lignines	Autres (graisses, cires, protéines...)
Fibres de chanvre	56,1	10,9	20,1	6,0	6,9
Chênevotte [GAR 98]	48,0	12,0	6,0	28,0	6,0

Tableau III.1: *Composition chimique des fibres et du bois de chanvre (% en masse par rapport à la masse initiale du matériau sec).*

Les résultats de l'analyse de la composition chimique des fibres de chanvre sont présentés dans la tableau III.1. Dans ce même tableau, la composition de la chènevotte issue de la littérature a été reportée. D'après ces résultats, les fibres et le bois de chanvre sont constitués majoritairement de cellulose et se différencient essentiellement par leurs pourcentages de lignines et de pectines. En effet, le bois de chanvre contient 28% de lignine alors que les fibres n'en renferment que 6,0 %. A l'inverse, les quantités pectiques sont importantes (20,1%) au sein des fibres alors qu'il n'y en a que 6,0 % dans le bois.

La composition chimique du chanvre, telle qu'elle est donnée dans la littérature [DHA 07, GUM 07, KOS 06], présente certaines variations par rapport aux chiffres issus de nos extractions. De façon générale, et pour les valeurs concernant les fibres de chanvre, les auteurs affichent un pourcentage de cellulose plus élevé et une teneur en pectines plus faibles que ce que nous trouvons. Quant à la composition du bois de chanvre [BOS 75], elle n'est pas clairement établie. Ces

variations sont liées à la nature du matériau étudié, à son origine géographique, à sa date de récolte, ainsi qu'aux techniques de dosage qui diffèrent et qui ne sont pas toujours détaillées [BED 79]. Des mesures supplémentaires sur des fibres de la même provenance nous ont permis de vérifier la validité de nos résultats [GAR 98].

I.2. Analyse chimique des extraits des fibres de chanvre

Le tableau III.2 présente les résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des différentes fractions, isolées lors de l'extraction des principaux constituants des fibres de chanvre (pectines, hémicelluloses, résidu cellulosique). Les polysaccharides constitutifs des lignines n'ont pas été dosés car ils sont totalement dégradés lors de l'extraction. Il a par ailleurs été supposé ici que le résidu cellulosique était constitué essentiellement de cellulose et donc de glucose. Il est en effet mentionné dans la littérature que la cellulose est constituée majoritairement d'unités glucose [BLE 99].

Type d'ose	Pectines		Hémicelluloses		Résidu Cellulosique		Teneurs massique et molaire cumulées		% massique et molaire cumulés	
	g (10^{-3})	Mol (10^{-3})	g (10^{-3})	Mol (10^{-3})	g (10^{-3})	Mol (10^{-3})	g (10^{-3})	Mol (10^{-3})	% mas.	% mol.
Glucose	21,5	0,12	19,3	0,11	561,0	3,12	601,8	3,35	69,1	68,6
Xylose	6,5	0,04	41,6	0,28	0	0	48,1	0,32	5,5	6,5
Rhamnose	25,1	0,15	9,4	0,06	0	0	34,5	0,21	4,0	4,3
Galactose	22,1	0,12	10,0	0,06	0	0	32,1	0,18	3,7	3,7
Mannose	11,0	0,06	11,8	0,07	0	0	22,8	0,13	2,6	2,6
Arabinose	12,7	0,08	3,7	0,02	0	0	16,4	0,10	1,9	2,0
Fucose	0,5	0	1,3	0,01	0	0	1,8	0,01	0,2	0,2
Acide Galacturonique	90,7	0,47	10,0	0,05	0	0	100,7	0,52	11,6	10,7
Acide Glucuronique	10,9	0,06	1,9	0,01	0	0	12,8	0,07	1,4	1,4
Total	201,0	1,1	109,0	0,67	561,0	3,12	871	4,89	100	100

Tableau III.2: Teneur massique et molaire en sucres neutres et en acides uroniques (calculée pour les principaux constituants des fibres de chanvre (pour 1 g de fibre)).

Les deux dernières colonnes du tableau III.2 correspondent à la teneur et au pourcentage massique et molaire cumulés des trois composés majoritaires, représentant 87,1% de la composition massique des fibres de chanvre. Ces résultats nous montrent que le glucose (provenant majoritairement de la cellulose) ainsi que les acides galacturoniques (provenant majoritairement des pectines) sont les deux composants essentiels des fibres.

II. Etude du comportement des fibres en solution

II.1. Choix des milieux étudiés

Afin de comprendre le comportement des fibres au sein de la matrice cimentaire, une eau de chaux saturée a été utilisée. En effet, par son alcalinité et sa concentration élevée en ions calcium, ce milieu s'apparente à une pâte cimentaire diluée. La solution de chaux saturée a été obtenue par la dissolution d'une poudre d'hydroxyde de calcium de pureté égale à 96 % (avec un diamètre moyen des agglomérats de $5,74\mu\text{m}$). Cette poudre, commercialisée par la société MERCK, a une limite de solubilité de $1,70\text{g/L}$ à 20°C . 2g d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont donc introduits dans 1l d'eau osmosée (précaution prise afin d'avoir une solution effectivement saturée), contenue dans un flacon en PVC. Le flacon est hermétiquement fermé et placé sous balayage d'azote pour éviter la carbonatation lors de l'agitation. L'ensemble est soumis à une agitation pendant 30 minutes. La solution est récupérée et filtrée deux fois sur Büchner à l'aide d'un papier filtre dont les pores ont un diamètre de $3\mu\text{m}$. Le filtrat récupéré est transvasé dans un flacon de polyéthylène et conservé dans une boîte à gants sous azote sec. Cette solution de chaux saturée a une concentration de calcium en solution égale à $2,2 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$, et un pH de 12,6.

Un traitement avec une solution de soude va permettre de comparer l'impact sur les fibres d'un traitement basique (comme celui à l'eau de chaux) en l'absence d'ions calcium. Il permet de découpler l'effet du pH de l'effet du cation. La solution de soude a été obtenue par dissolution de 30g de pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH , commercialisé par la société Merck, dans 500ml d'eau osmosée afin de réaliser une solution de NaOH à 6% massique. Mwaikambo et Ansell observent que la résistance en traction des fibres de chanvre est optimale pour ce traitement [MWA 03]. Pour des concentrations plus élevées, la structure moléculaire de la cellulose est modifiée (rupture des chaînes de cellulose), ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques.

Il est également apparu intéressant d'étudier le comportement des fibres dans un milieu non alcalin et contenant des ions calcium. Pour cela, nous avons choisi d'élaborer une solution de chlorure de calcium (pH ≈ 6) ayant une concentration en calcium identique à celle de la solution saturée de chaux ($2,2 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$). $1,47\text{g}$ de chlorure de calcium CaCl_2 , commercialisée par la société Merck, sont donc introduits dans 500ml d'eau osmosée.

Enfin, une solution de chlorure d'aluminium à 1g/L est également élaborée afin d'observer l'impact du milieu acide (pH $\approx 3,8$) sur le comportement des fibres, ainsi que des ions Al^{3+} . La solution d' AlCl_3 a été obtenue en mélangeant $0,5\text{g}$ de chlorure d'aluminium, commercialisée par la

société Prolabo, dans 500 ml d'eau osmosée. Une solution contenant des ions Al^{3+} a été retenue car ces ions peuvent former, une fois en milieu basique, l'hydroxyde d'aluminium, qui est connu pour participer à la prise des ciments alumineux.

II.2. Analyse des lixiviats, influence du temps de lixiviation

II.2.1. Préparation des lixiviats

Les fibres (1g) macèrent pendant des durées fixes (15 minutes à 48 heures) dans une solution (500mL). Selon le cas, il s'agit de l'eau, de la solution de $CaCl_2$, de la solution d' $AlCl_3$, de la solution de soude ou de l'eau de chaux. Une identification et une quantification des produits de lixiviation du chanvre selon le milieu dans lequel les fibres sont introduites peuvent alors être réalisées soit par spectrophotométrie UV, soit par analyse CPG.

II.2.2. Analyse quantitative des lixiviats

Des mesures ont été réalisées par spectrophotométrie UV afin d'établir une analyse quantitative des produits lixiviés. Cette technique permet de doser l'ensemble des oses (sucres) neutres et des acides uroniques solubilisés sans les identifier individuellement. L'évolution de la quantité de ces produits a été suivie au cours du temps (de 15 minutes à 48 heures) afin d'étudier leur cinétique de lixiviation. Cette étude a été réalisée pour une durée maximale de 48 heures car, au delà, des champignons ou des bactéries se développent rapidement dans les solutions.

II.2.2.1. Lixiviation dans l'eau

Le tableau III.3 indique l'évolution de la quantité de produits solubilisés dans l'eau en fonction du temps. Il apparaît que la quantité d'oses neutres et d'acides uroniques lixiviés évolue légèrement de 85,3mg à 139,75mg, jusqu'à environ 24h. Cependant, le taux de sucres ou d'acides détectés en solution reste faible devant la teneur initiale en polysaccharides (Tab. III.1).

Temps	Oses neutres (mg)	Acides uroniques (mg)	Total (mg)
15 min	45,85	39,45	85,3
30 min	74,35	35,1	109,45
1h00	79,05	31,5	110,55
2h00	91,0	33,9	124,9
24h00	96,35	43,4	139,75
48h00	73,3	31,05	104,35

Tableau III.3: Evolution des masses de produits lixiviés ($\pm 5\%$) au cours du temps dans de l'eau pour 1g de fibres.

II.2.2.2. Lixiviation dans la solution de CaCl_2

Le tableau III.4 présente l'évolution de la quantité des produits lixiviés dans la solution de CaCl_2 en fonction du temps. Ces résultats indiquent que la quantité de sucres augmente au cours du temps jusqu'à 24h, et décroît ensuite légèrement. La quantité d'acides augmente continuellement. Toutefois, la masse de produits lixiviés reste là aussi faible par rapport à la composition initiale des fibres.

Temps	Oses neutres (mg)	Acides uroniques (mg)	Total (mg)
15 min	57,7	24,4	82,1
30 min	108,7	24,55	133,25
1h00	108,15	25,5	133,75
2h00	113,3	19,35	132,65
24h00	120,35	29,7	150,05
48h00	99,25	30,75	130,0

Tableau III.4: Evolution des masses de produits lixiviés ($\pm 5\%$) au cours du temps dans une solution de CaCl_2 pour 1g de fibres.

Ce cas montre que pour un pH faiblement acide ($\approx 6,0$), proche du cas de l'eau, aucune réelle lixiviation des polysaccharides contenus dans les fibres n'est observée.

II.2.2.3. Lixiviation dans la solution de chlorure d'aluminium

Le tableau III.5 indique l'évolution de la quantité de produits solubilisés dans la solution de chlorure d'aluminium en fonction du temps. Il apparaît que la quantité d'oses neutres ou d'acides uroniques lixiviés évolue peu au cours du temps. Ces résultats indiquent que la quantité de sucres augmente jusqu'à environ 2h, et décroît ensuite légèrement. L'évolution de la quantité d'acides en solution suit la même tendance. La quantité totale de lixiviats reste cependant très faible devant la teneur initiale en polysaccharides (Tab. III.1). Ce phénomène pourrait alors être dû comme le reporte Bouchard et al [BOU 92], au pH acide de la solution d'analyse (pH acide) qui entraînerait une dégradation des polysaccharides par hydrolyse acide.

Temps	Oses neutres (mg)	Acides uroniques (mg)	Total (mg)
15 min	18,8	7,3	26,1
30 min	15,5	7,6	23,1
1h00	14,4	8,1	22,5
2h00	26,5	12,1	38,6
24h00	20,5	5,9	26,4
48h00	15,5	6,2	21,7

Tableau III.5: Evolution des masses de produits lixiviés ($\pm 5\%$) au cours du temps dans une solution de $AlCl_3$ pour 1g de fibres.

II.2.2.4. Lixiviation dans la solution de soude

Le tableau III.6 présente la quantité de produits lixiviés au cours du temps dans une solution de soude. Plusieurs phénomènes peuvent être observés. Tout d'abord, la quantité de sucres croît de 56,05mg à 77,95mg entre 15min et 2h. A 24h et 48h, la quantité d'oses neutres chute à 53,45 puis 45,05mg. Concernant les acides, la quantité lixiviée augmente avec le temps.

Temps	Oses neutres (mg)	Acides uroniques (mg)	Total (mg)
15 min	56,05	5,4	60,45
30 min	70,55	6,95	77,5
1h00	76,55	6,85	83,4
2h00	77,95	7,25	85,2
24h00	53,45	10,55	64
48h00	45,05	11,7	56,75

Tableau III.6: *Evolution des masses de produits lixiviés ($\pm 5\%$) au cours du temps dans une solution de NaOH pour 1g de fibres.*

Nous constatons toutefois que la quantité totale de lixiviats est plus faible que dans l'eau ou dans la solution de CaCl_2 . Une explication à ce phénomène est la diminution de la quantité en oses neutres détectés en solution. Ceux-ci pourraient alors être dégradés du fait des conditions d'analyses sévères (durée de contact et pH élevés). En effet, les polysaccharides des fibres de chanvre s'hydrolysent et se solubilisent en milieu alcalin [XIA 01].

Les sucres seraient alors dégradés pour former d'autres produits organiques non décelables par cette méthode d'analyse, ce qui expliquerait le faible taux de polysaccharides en solution.

II.2.2.5. Lixiviation dans la solution saturée de chaux

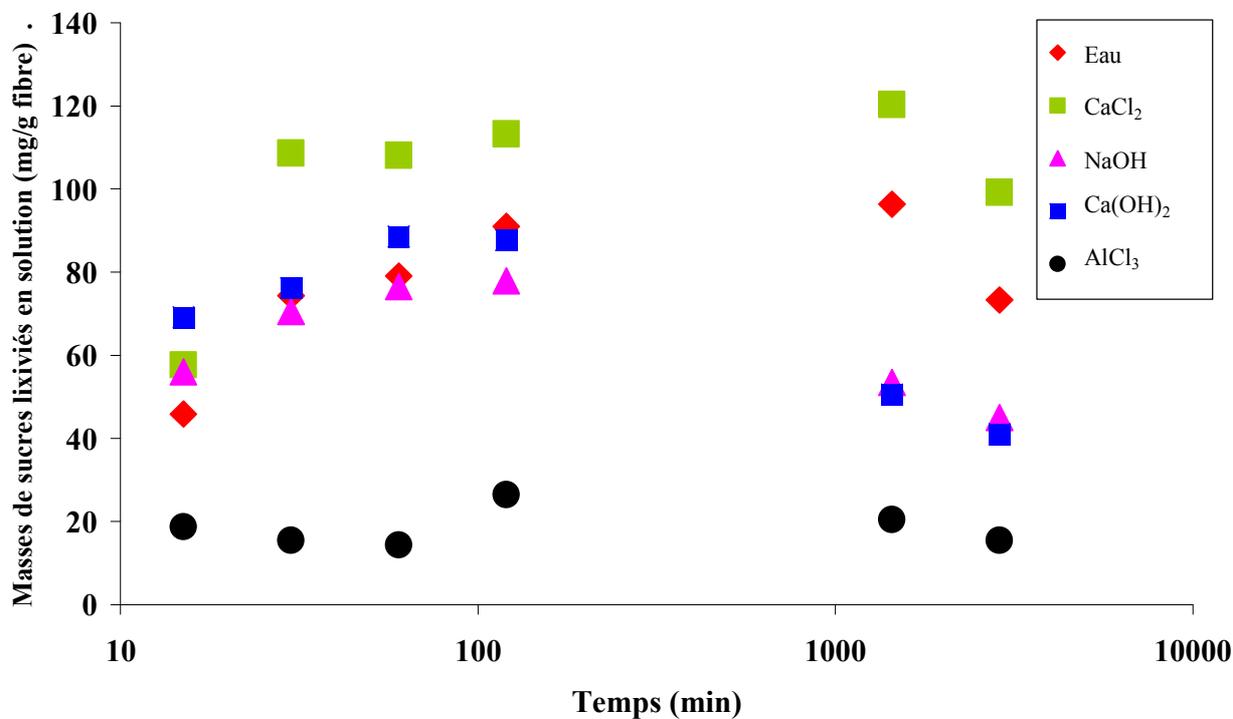
Le tableau III.7 indique l'évolution de la quantité de produits lixiviés au cours du temps dans une solution d'eau de chaux saturée. Comme pour la solution de soude, deux phases peuvent être observées. Dans un premier temps, de 15min à 2h00, la quantité en oses neutres augmente en solution de 69,15mg à 87,75mg, puis elle chute à 50,6mg à 24h00 et à 41,05mg à 48h00. Quant aux acides solubilisés, leur concentration s'accroît légèrement au cours du temps. Ce milieu très alcalin, comme celui de NaOH, pourrait alors dégrader les polysaccharides contenus dans les fibres de chanvre à partir d'un certains temps de contact qui serait ici d'environ 24h00. Ceci expliquerait ainsi le faible taux de produits lixiviés détectés en solution.

Temps	Oses neutres (mg)	Acides uroniques (mg)	Total (mg)
15 min	69,15	19,95	89,1
30 min	76,2	25,65	101,85
1h00	88,6	24,9	113,5
2h00	87,75	27,95	115,7
24h00	50,6	32,75	83,35
48h00	41,05	37,25	78,3

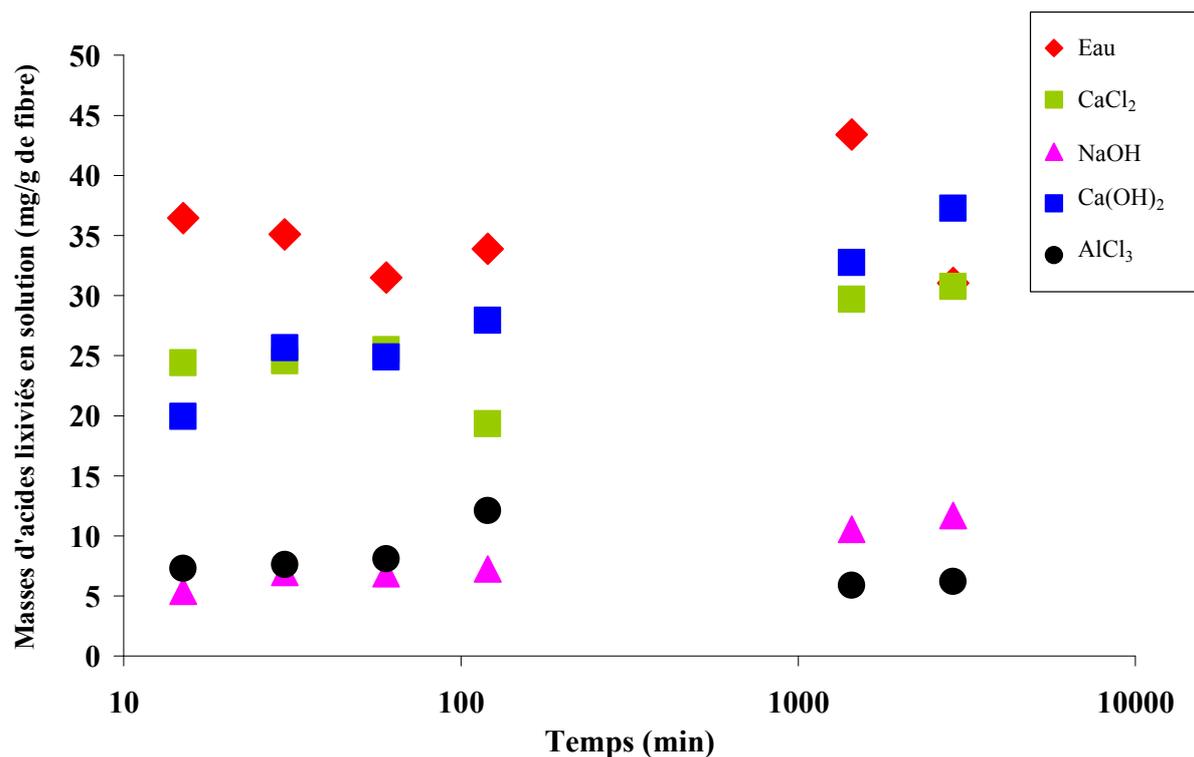
Tableau III.7: Evolution des masses de produits lixiviés ($\pm 5\%$) au cours du temps dans une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour 1g de fibres.

II.2.3. Analyse des résultats

La figure III.1 présente l'évolution de la quantité de polysaccharides solubilisés dans les différentes solutions au cours du temps.



a



b

Figure III.1: Evolution de la quantité en oses neutres (a) et acides uroniques (b) solubilisés dans les différentes solutions à température ambiante.

D'après la figure III.1, il semble donc que les fibres de chanvre soient assez stables, que ce soit dans un environnement acide, légèrement acide ou très alcalin, à température ambiante. En effet, très peu de polysaccharides sont présents dans les solutions après immersion des fibres. Pourchez et al. ont étudié la stabilité alcaline d'éther de cellulose [POU 06]. Leurs résultats indiquent de très faibles concentrations de lixiviats en milieu alcalin. Govin et al. font le même constat en laissant macérer pendant 24 heures du peuplier naturel dans de la chaux [GOV 04]. Les produits lixiviés dans les milieux à pH neutre ou faiblement acide correspondent en fait au passage en solution des extractibles telles les graisses, les cires, ou encore les sucres circulants (molécules de faibles poids moléculaires). Néanmoins, l'analyse des sucres et acides solubilisés en solution acide ou alcaline indique une teneur plus faible en lixiviats que pour les solutions à pH neutre ou légèrement acide, comme l'eau et la solution de CaCl₂. Il se peut que des conditions sévères d'immersion (durée de contact et pH fortement acide ou basique) dégradent les sucres et les acides pour former d'autres produits organiques non décelables par cette méthode d'analyse.

Dans des conditions sévères et acides, Bouchard et al. [BOU 92] ont mis en évidence des dégradations par hydrolyse acide, ce qui pourrait expliquer la faible quantité de polysaccharides

détectés dans la solution d' AlCl_3 . Des conditions basiques fortes pourraient également entraîner des dégradations. Govin et al. [GOV 04] se sont intéressés à l'analyse chimique des lixiviats du peuplier naturel, plus proche de la composition chimique de la chènevotte. Ils observent alors un abaissement des taux de glucose, de xylose et de mannose dans les bois lixiviés en milieu alcalin et valident ainsi l'hypothèse de l'hydrolyse alcaline des polysaccharides.

Ces résultats indiquent également que la quantité de produits lixiviés au cours du temps évolue peu en milieu neutre. Néanmoins, lorsque ces produits sont placés dans un milieu agressif (pH élevé), les oses subissent une dégradation au bout d'un certains temps, ce qui peut justifier les chutes de leur concentration enregistrées dès 24h00 d'immersion. Pour réellement connaître l'évolution de la dégradation des fibres en milieu alcalin, il faudrait par conséquent s'intéresser à leur comportement sur des durées plus longues. Ces expériences sont délicates à réaliser car des champignons ou des bactéries se développent rapidement dans les solutions et sont visibles à l'œil nu au bout de quelques jours. Il faudrait donc introduire des produits (antibiotiques) évitant le développement de telles bactéries dans les solutions étudiées.

Pour conclure, l'analyse par spectrophotométrie UV montre que le taux de sucres ou d'acides lixiviés reste faible devant la teneur initiale en polysaccharides des fibres, et cela quel que soit le milieu étudié (alcalin, neutre, légèrement acide, ou acide).

II.2.4. Analyse qualitative

Au-delà de l'analyse quantitative réalisée en spectrophotométrie UV, une étude qualitative des lixiviats a été effectuée par CPG (dérivatisation des sucres à l'aide d'un dérivé silié) [GAR 95]. Elle devrait nous permettre une analyse plus précise de la nature chimique des lixiviats.

Traitement chimique	Glucose	Fucose	Xylose	Rhamnose	Galactose	Mannose	Arabinose	Acide Galacturonique	Acide Glucuronique
H_2O	41,4	0,4	4,6	8,2	12,3	12,2	13,2	3,3	4,4
CaCl_2	34,9	10,7	2,6	9,0	17,6	2,5	4,4	10,2	8,1
NaOH	52,6	0	9,5	0	6,4	22,4	5,6	1,7	1,8
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	64,8	0	4,7	4,8	7,0	7,3	8,2	2,1	1,1
AlCl_3	38,4	2,6	5,7	4,2	18,6	9,2	9,0	10,7	1,6

Tableau III.8: Nature et teneur molaire (% mol.) des sucres et acides lixiviés après 24 heures d'immersion dans différentes solutions.

Les mesures par chromatographie en phase gazeuse sont réalisées sur des échantillons immergés pendant 24 heures dans les différentes solutions. L'analyse CPG permet de déterminer la nature des sucres ou acides solubilisés dans les milieux, et sont présentés dans le tableau III.8.

Le glucose est le composant majoritaire des produits solubilisés pour toutes les solutions étudiées. Le galactose, le mannose, l'arabinose, ainsi que le fucose pour la solution de CaCl_2 , sont également répertoriés comme lixiviats, mais en plus faibles proportions. Concernant les acides uroniques, leur part dans les produits solubilisés reste mineure, exception faite pour la solution de chlorure de calcium.

II.3. Analyse par spectroscopie infra-rouge

Une étude par spectroscopie Infra-Rouge a été réalisée afin d'étudier l'influence des différents milieux sur la composition chimique des fibres. Les fonctions les plus fréquemment rencontrées dans l'étude des polysaccharides par spectrométrie infra-rouge sont rassemblées dans le tableau III.9.

Les spectres infra-rouge des fibres de chanvre vierges ou ayant subi un traitement sont données en figure III.2. Un des principaux effets des traitements alcalins, que ce soit avec NaOH ou Ca(OH)_2 , est la réduction de l'intensité du signal des groupements carbonyles C=O (1732cm^{-1}), caractéristique des hémicelluloses [HIM 02]. Une explication est une hydrolyse partielle des hémicelluloses en milieu alcalin [PIM 94], caractérisée par la rupture des liaisons C-O-C entre deux monomères, ce qui augmenterait alors dans la solution la concentration en oligosaccharides de poids moléculaires inférieurs et libérerait des sucres simples sous leur forme acide. Quant aux lignines contenues dans les fibres de chanvre, aucun des traitements ne semble les dégrader, l'intensité du pic à 1505cm^{-1} ou à 1240cm^{-1} n'évoluant pas. Govin et al. observent également que le milieu alcalin produit une légère dégradation des hémicelluloses du bois, alors que les lignines ne semblent pas être modifiées [GOV 04].

Bande (cm ⁻¹)	Attribution majeure	Source
3125-3600	liaison O-H	Polysaccharides
2885	C-H (élongation symétrique)	Polysaccharides
2850	CH ₂ (élongation symétrique)	Graisses
1730-1760	Groupe ester C=O (élongation symétrique)	Xylanes (hémicelluloses)
1630-1670	H ₂ O absorbée	Eau
1505	C=C cycle aromatique (élongation symétrique)	Lignines
1425	Déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique	Pectines, lignines, hémicelluloses, pectates de calcium
1375	Déformation dans le plan de groupe CH ₂	Polysaccharides
1335	C-O cycle aliphatique	Cellulose
1240	Déformation des groupes acétyles (xylanes)	Lignine
1162	C-O-C (élongation antisymétrique)	Cellulose, hémicelluloses
895	Vibration des liaisons glycosidiques	Polysaccharides
670	C-OH de déformation	Cellulose

Tableau III.9: Principales bandes d'absorption infra-rouge du bois et des dérivés cellulosiques [KURO 98, GRO 89].

Concernant les pectines, les pics caractéristiques se situent dans la zone entre 1750 et 1230cm⁻¹. Certaines études différencient les pics associées aux pectines [HIM 02] :

- les pectines estérifiées ont 3 pics caractéristiques à 1748 , 1445 et 1234cm^{-1} . Ces 3 pics sont en fait difficile à séparer des signaux relatifs aux autres constituants.
- les pectates de calcium résultent de la présence d'un signal à 1615cm^{-1} et d'une large bande à 1425cm^{-1} . Le premier pic est très difficile à dissocier du signal de l'eau. Il en va de même pour le pic à 1425cm^{-1} également caractéristique des liaisons CH présentes dans toutes les molécules organiques.

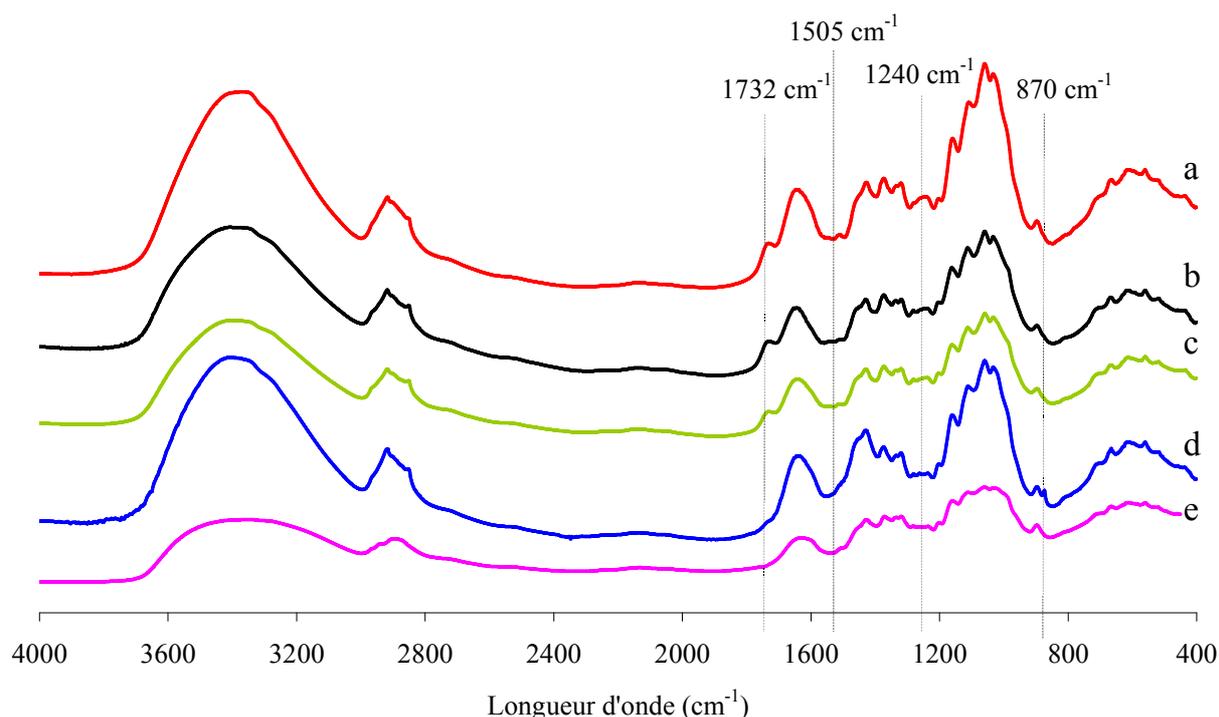


Figure III.2: Spectres infra-rouge de 4000cm^{-1} à 400cm^{-1} des fibres brutes (a), et des fibres traitées avec AlCl_3 (b), CaCl_2 (c), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d) et NaOH (e).

Les spectres IR réalisés dans cette étude ne permettent pas de déceler une modification chimique éventuelle des pectines.

Enfin, sur le spectre correspondant aux fibres traitées avec une solution saturée de chaux, un pic à 870cm^{-1} est observé alors qu'il n'apparaît pour aucun des autres traitements. Cette bande d'absorption correspondrait aux groupements carbonate CO_3^{2-} [CRO 07] qui pourraient se développer en surface des microfibrilles.

II.4. Analyse thermique

Les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées afin de comparer l'influence des traitements sur les fibres ainsi que sur leurs constituants notamment la cellulose et la pectine (Fig. III.3). Toutes les courbes (indépendamment des traitements chimiques) comportent un premier pic exothermique qui n'est pas présenté ici entre 50 et 175°C, dû à l'évaporation des molécules d'eau (eau de structure).

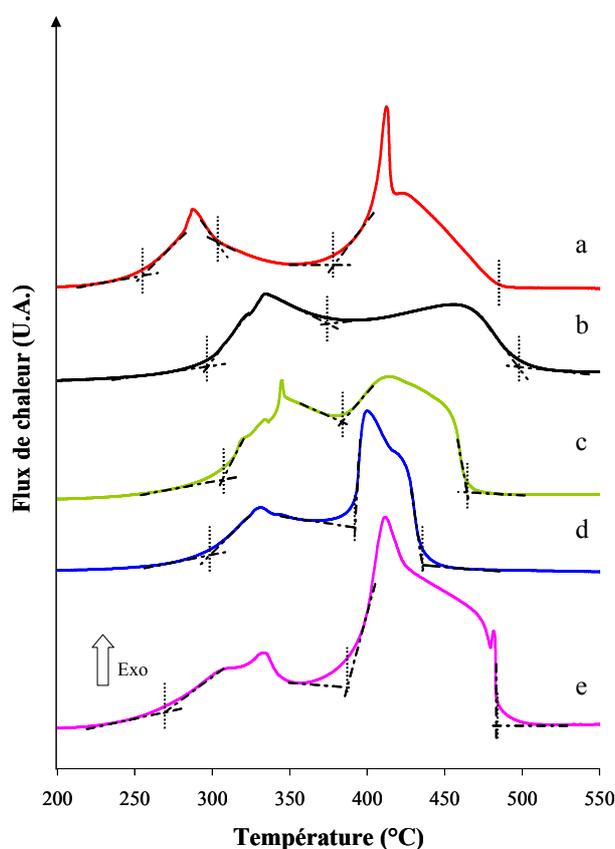


Figure III.3: *Analyse thermique différentielle des fibres brutes (a), et des fibres traitées avec $AlCl_3$ (b), $CaCl_2$ (c), $Ca(OH)_2$ (d) et $NaOH$ (e).*

De nombreuses études utilisent l'analyse thermique comme une technique de caractérisation pour suivre la modification chimique de la composition des fibres [FIS 02, SEF 95, PAP 95]. Selon ces études, la cellulose se dégraderait entre 300 et 420°C, alors que les pectines et les hémicelluloses seraient dégradées entre 250 et 320°C. Selon les auteurs, les lignines se décomposeraient vers 200°C [AKI 67], ou au-delà de 400°C [OUA 05]. Il subsiste donc un désaccord au niveau de la température de décomposition des lignines qui pourrait s'expliquer par la complexité de leur structure chimique.

Trois réactions exothermiques sont observées pour les fibres brutes et les fibres traitées. Ces phénomènes indiquent tous une décomposition des fibres au-delà de 200°C. En effet, la région entre 150 et 240°C ne montre aucune réaction exo ou endothermique, ce qui indique que les fibres sont stables à ces températures. Cependant, Peter et Still [PET 79] suggèrent qu'entre ces températures a lieu une dégradation graduelle qui inclut une dépolymérisation, une hydrolyse, une oxydation, une déshydratation et une décarboxylation. Ces phénomènes entraînent alors par la suite la décomposition des fibres.

A partir du premier pic exothermique, les fibres traitées, quel que soit le traitement appliqué, sont thermiquement plus stables que les fibres brutes qui présentent une température de dégradation inférieure. Le premier pic situé entre 250 et 320°C est attribué à la dépolymérisation thermique des hémicelluloses et des pectines. Pour les traitements avec CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et AlCl_3 , la température de début de décomposition se situe autour de 300-310°C et a donc lieu à une température supérieure (50 à 60°C) par rapport aux fibres brutes. Ceci n'est pas le cas pour le traitement en milieu NaOH , pour lequel la température de début de dégradation n'est supérieure que d'environ 10 à 20°C par rapport à celle des fibres non traitées. La décomposition de la cellulose s'opère entre 390 et 420°C. Néanmoins, pour le traitement avec AlCl_3 , le pic situé aux alentours de 400°C et relatif à la décomposition de la cellulose est difficilement observable. Il semblerait par conséquent que ce traitement acide puisse agir sur la composition chimique de la cellulose contenue dans les fibres. Enfin, selon le raisonnement d'Ouajai et Shanks [OUA 05], le dernier phénomène situé à plus haute température pourrait être expliqué par la dégradation des lignines. Cependant, ceci ne reste qu'une hypothèse.

L'ensemble des traitements augmentent donc la température de début de dégradation et améliorent ainsi la stabilité thermique des fibres. Les résultats obtenus en spectroscopie IR pourraient alors être corrélés à cette observation en considérant que les hémicelluloses sont solubilisées en milieu alcalin. Cependant, ce n'est pas le cas pour les milieux AlCl_3 et CaCl_2 . Par conséquent, la solubilisation des hémicelluloses n'explique pas l'amélioration de la stabilité thermique. Une hypothèse est que, lors de l'introduction des fibres dans les différents milieux, les sucres dits « circulants » c'est-à-dire situés en surface, ainsi que les graisses et les cires pourraient passer en solution. Le départ de ces composants se dégradant aux basses températures, expliquerait alors pourquoi des fibres débarrassées de ces constituants se décomposeraient à des températures plus élevées. Ce décalage en température pourrait également être expliqué par une modification de la structure des molécules organiques qui seraient thermiquement plus stables.

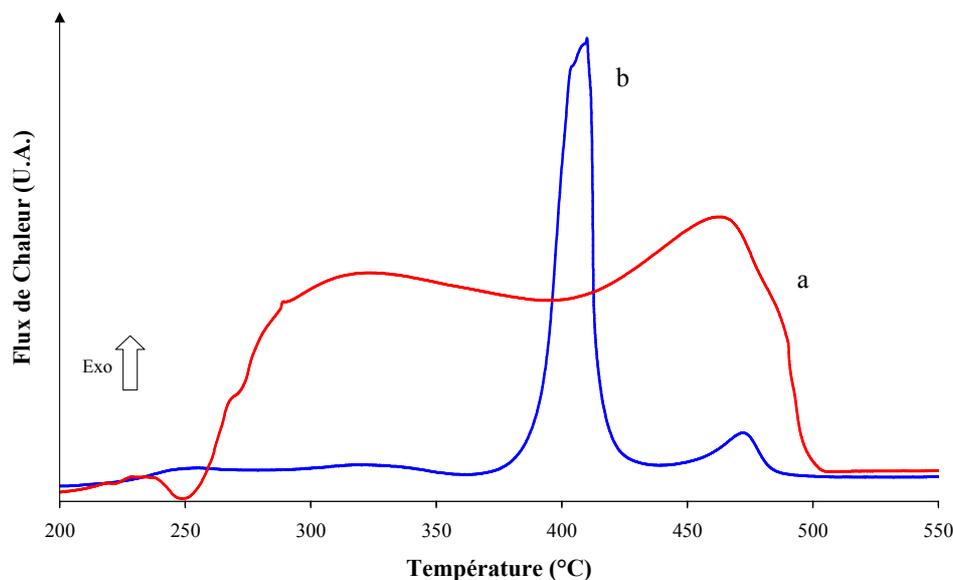


Figure III.4: *Analyse thermique différentielle de pectines (a), et de pectines traitées avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b).*

La figure III.4 présente l'effet de la solution saturée de chaux sur la décomposition thermique des pectines en terme d'analyse thermique. Comme il a été précisé précédemment, les pectines commencent à se dégrader vers 250°C. Cependant, leur plage thermique de dégradation est comprise entre 250 et 470°C, et ne s'arrête pas comme l'observent les études citées précédemment à 320°C. Cet exemple illustre bien qu'il subsiste encore des méconnaissances concernant le comportement thermique des fibres et de leurs constituants. Par ailleurs, il ressort de cette expérimentation que la solution saturée de chaux a un effet notable sur les pectines. En effet, l'immersion des pectines dans ce milieu a considérablement modifié leur comportement (Fig. III.4) : elle semble avoir augmenté leur température de début de dégradation et réduit la plage de décomposition thermique. L'interaction du milieu calcique avec les fibres, et donc avec les pectines du chanvre, sera étudiée dans la suite de ce travail.

II.5. Diffraction des rayons X des fibres de chanvre

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres. Dans le domaine des végétaux, les études ont été menées principalement sur de la sciure, du chanvre, du lin ou encore du sisal [FAN 80, MWA 99, ZAF 02].

La cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, le plus connu étant la cellulose I encore appelée cellulose native, constituant la partie cristalline de la cellulose [VDW 06]. Les différents diffractogrammes des fibres brutes et traitées avec des solutions à base de AlCl_3 , CaCl_2 , CaOH_2 et

NaOH sont présentés en figure III.5. Ils présentent tous un pic cristallin majeur pour un angle 2θ compris entre 22 et 23° , qui correspond au plan cristallographique (002) de la cellulose I. Les deux autres pics présents à $2\theta = 15,2^\circ$ et $2\theta = 16,8^\circ$ correspondent respectivement aux plans cristallographiques $(\bar{1}10)$ et (110). Pour un pourcentage élevé en cellulose I (forte cristallinité), ces deux pics sont assez marqués et distincts l'un de l'autre. A l'inverse, lorsque les fibres contiennent un pourcentage élevé de matériaux amorphes (lignines, pectines, hémicelluloses et cellulose amorphe), ils n'en forment plus qu'un seul [TSE 05].

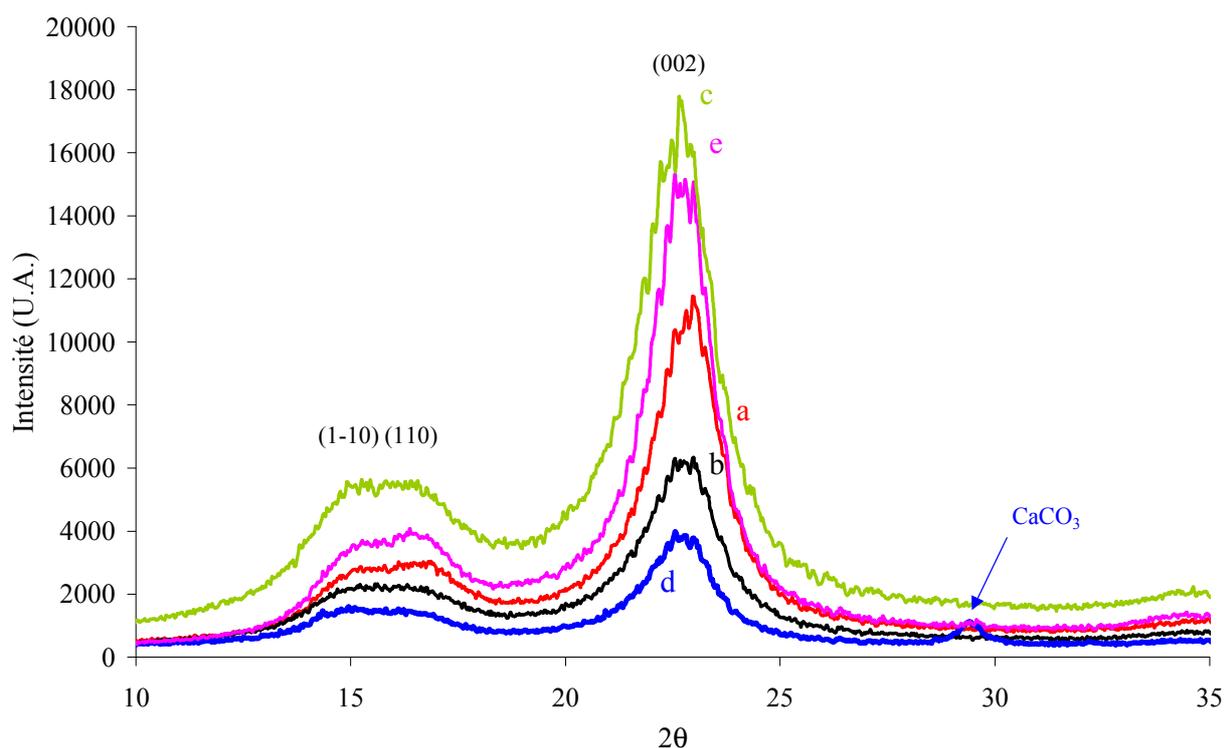


Figure III.5: *Diffractogramme des fibres brutes (a), et des fibres traitées avec $AlCl_3$ (b), $CaCl_2$ (c), $Ca(OH)_2$ (d) et $NaOH$ (e).*

Le tableau III.10 présente les indices de cristallinité obtenus en utilisant la méthode de Segal, ainsi que celle de l'étalon interne. Ces deux modes de détermination de I_c , que ce soit par la méthode de Segal ou celle de l'étalon interne, semblent traduire un phénomène identique. L'indice de cristallinité augmente avec le traitement à la soude. Cet indice enregistre une diminution significative (méthode de l'étalon interne) après un traitement avec une solution de $AlCl_3$. Les traitements avec les solutions de $CaCl_2$ ou $Ca(OH)_2$ réduisent légèrement cet indice. La lixiviation dans la soude tend par conséquent à augmenter cet indice. Il est à noter que la méthode de l'étalon interne permet d'obtenir des écarts beaucoup plus significatifs que la méthode de Segal.

La réaction entre la cellulose et la soude est décrite par la réaction (1) [MWA 99] :



Selon Van de Weyenberg et al. [VDW 06, FEN 83], les ions sodium Na^+ se placent dans l'unité cellulaire de la cellulose, ce qui pourrait augmenter ainsi les paramètres de maille. Cependant, ce phénomène d'augmentation des paramètres de maille n'est pas visible sur nos diffractogrammes (Fig. III.5). En effet, la position en 2θ des pics de diffraction n'est pas déplacée de façon significative. De plus, à cause de la largeur du pic présent à $2\theta = 22,7^\circ$, il est difficile d'observer des variations en 2θ et donc des modifications de paramètres de maille.

Le traitement alcalin, par son pH élevé, va permettre de réduire la quantité de matériaux amorphes présent dans les fibres (solubilisation des hémicelluloses, graisses cires), ce qui va également augmenter le taux de cristallinité. D'après la littérature, de plus fortes concentrations en soude induisent une transformation de cellulose I en cellulose II amorphe, et réduisent ainsi la cristallinité des fibres [OUA 05].

Traitement chimique	Indice de cristallinité (%)	
	Segal ($\pm 10\%$)	Etalon interne ($\pm 5\%$)
Fibres brutes	81	59
AlCl_3	77	48
CaCl_2	80	58
NaOH	85	81
Ca(OH)_2	78	57

Tableau III.10: Influence des traitements sur l'indice de cristallinité des fibres de chanvre.

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer l'effet de la soude [GOV 06] :

- Le traitement alcalin hydrolyse les parties amorphes de la cellulose présentes dans les fibres, et augmente ainsi la quantité de cellulose cristalline.
- Le milieu alcalin dépolymérise la cellulose. La cellulose résiduelle est alors constituée de chaînes plus courtes. Ces dernières, plus mobiles, se réarrangent plus facilement.

La première hypothèse paraît être la plus probable. Au cours de la fabrication de la pulpe à papier par le procédé alcalin, une augmentation de l'indice de cristallinité est observée. Elle est attribuée à la dépolymérisation des parties les moins cristallisées de la cellulose, puis à la solubilisation de fragments à bas poids moléculaire [SJO 93, GUM 03]. D'après Knill et al. [KNI 03], pour des températures inférieures à 170°C , les liaisons glycosidiques de la cellulose sont stables en milieu alcalin. Cependant, les auteurs confirment qu'une dégradation partielle peut

intervenir, provoquant une diminution du degré de polymérisation de la cellulose et une dissolution de courtes chaînes issues de la dégradation des parties amorphes.

La lixiviation dans la soude permet par conséquent d'augmenter I_c du fait de l'alcalinité du milieu. Cette hausse de cristallinité des fibres s'accompagne d'une augmentation de leur module d'Young [MWA 03]. Cependant, le traitement avec la solution saturée de chaux diminue ce même indice, malgré son pH élevé. Les effets de ces deux traitements ne sont donc pas identiques. Après le traitement avec la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ un pic de diffraction à $2\theta = 29,4^\circ$, caractéristique de la calcite (CaCO_3), est présent (Fig. III.5). Il illustre une interaction fibre/calcium. Un pH plus basique ou encore la présence de cations différents, pouvant interagir avec les fibres, pourraient donc être responsables de la diminution de I_c .

Après un traitement avec la solution de AlCl_3 , une diminution significative de l'indice de cristallinité des fibres apparaît par la méthode de l'étalon interne (Tab. III.10). Dans la partie précédente, il est apparu par analyse thermique que ce traitement influence considérablement la composition chimique de la cellulose. Par analogie à ce que rapporte Govin pour un milieu alcalin [GOV 06], une immersion en milieu acide induirait une dépolymérisation de la cellulose, par rupture de liaisons entre les molécules de glucose [OLA 01], ce qui augmenterait la part des parties amorphes et réduirait ainsi l'indice de cristallinité de la cellulose.

III. Etude de l'adsorption d'ions à la surface des fibres

La nature des interactions physico-chimiques entre les fibres de chanvre et la matrice cimentaire sera étudiée dans cette partie. Le milieu cimentaire est caractérisé par une forte alcalinité et une teneur élevée en ions calcium. Dans un premier temps, l'influence de la nature du cation (Ca^{2+} ou Na^+) sera observée. Nous nous intéresserons ensuite à la forte alcalinité de la matrice.

III.1. Influence de la nature du cation

Deux solutions ayant un pH élevé ont été utilisées. La nature des cations sera donc ici le principal facteur différenciant les deux solutions alcalines. Il s'agit d'une solution de soude (6% massique) et d'une solution saturée de chaux.

III.1.1. Influence de la nature des cations en solution

De nombreuses études ont porté sur l'influence du traitement alcalin et en particulier du traitement à la soude sur les fibres naturelles [GOD 06, SRE 03]. Elles relatent la modification des caractéristiques physiques et chimiques des fibres.

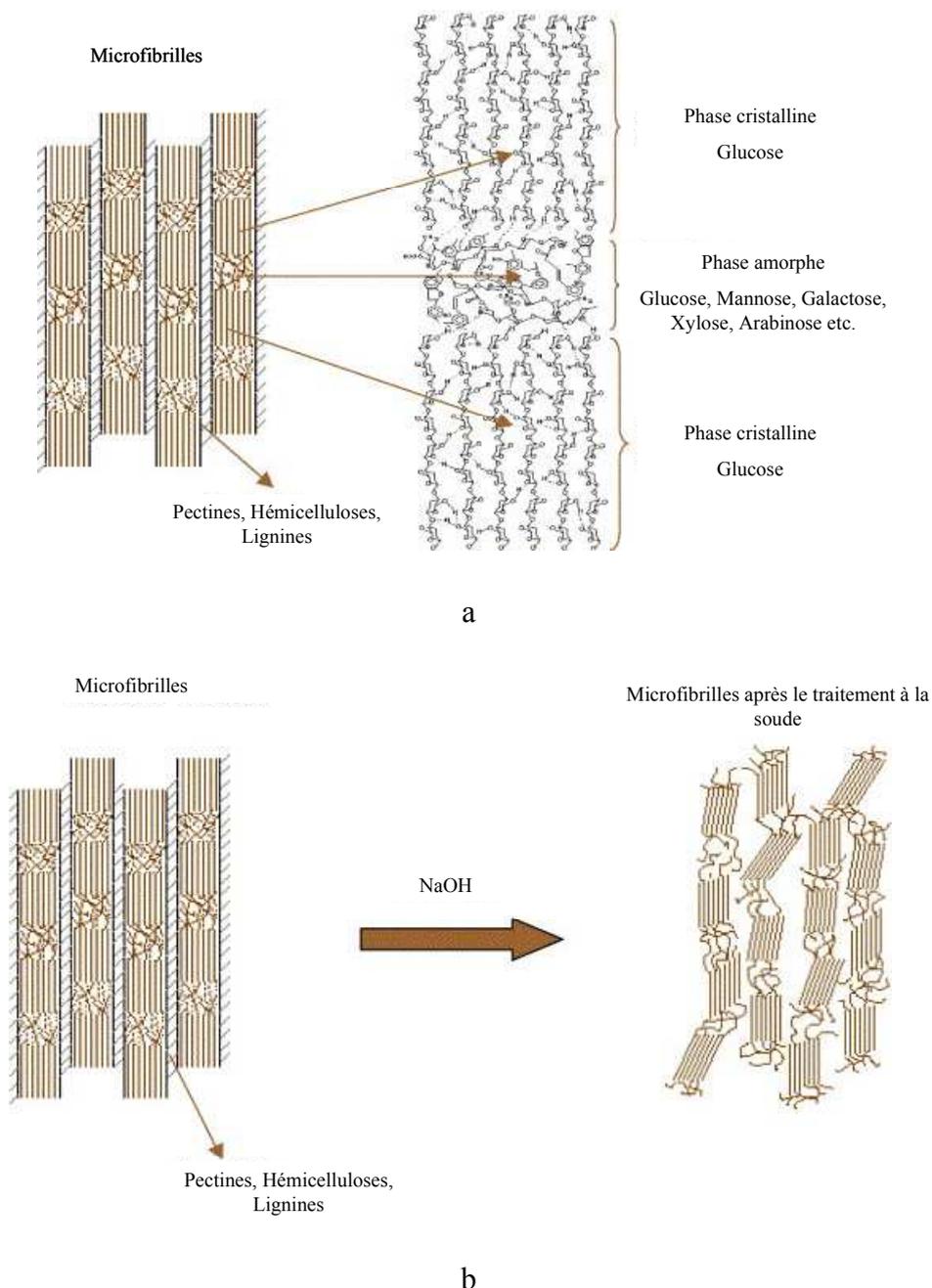


Figure III.6: Constitution des microfibrilles (a) et changements structuraux par traitement alcalin (b) [GOD 06].

Les chaînes de cellulose au sein des microfibrilles perdent localement leur structure cristalline, et les microfibrilles sont beaucoup moins liées entre elles (Fig. III.6). Une alcalinité encore plus élevée peut alors être responsable de la conversion de la cellulose I en cellulose II, et donc d'une chute de la cristallinité des fibres [FEN 83, DIN 02]. Les analyses par spectroscopie IR ont également permis de mettre en évidence la solubilisation des constituants des parties amorphes [BAR 76, CAZ 90, MOH 07]. Les études par diffraction des rayons X montrent alors que la cristallinité des fibres est améliorée [TSE 05, PIC 07].

Les changements morphologiques des fibres peuvent être observés par microscopie électronique à balayage. La figure III.7 présente des fibres brutes et traitées pendant 24 heures dans la solution de soude à température ambiante. La surface des fibres brutes est recouverte par les graisses, les cires ou encore des polysaccharides tels que les lignines, hémicelluloses ou pectines (Fig. III.7a).

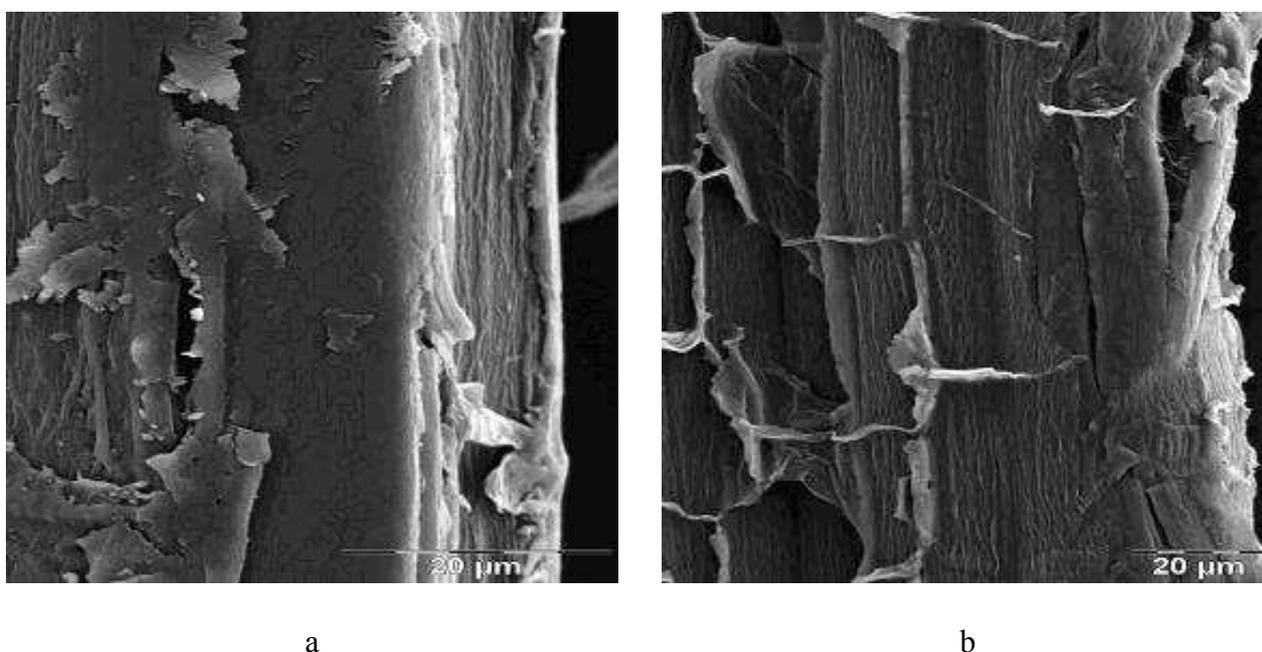


Figure III.7: *Micrographies de fibres brutes (a) et traitées avec une solution de soude pendant 24 heures (b).*

Les fibres ayant subi le traitement à la soude ne comportent plus ces « sucres de surface ». Par conséquent, comme les résultats précédents l'indiquent (DRX, IR, CPG...), l'alcalinité du milieu « nettoie » les fibres en surface en dégradant leurs constituants amorphes. D'autres études montrent également que les fibres traitées ont un diamètre inférieur et que leur rugosité de surface est plus importante [HER 05, GEO 01].

La figure III.8 présente des micrographies de fibres de chanvre avant (a) et après leur immersion pendant 24 heures dans une solution saturée de chaux (b).

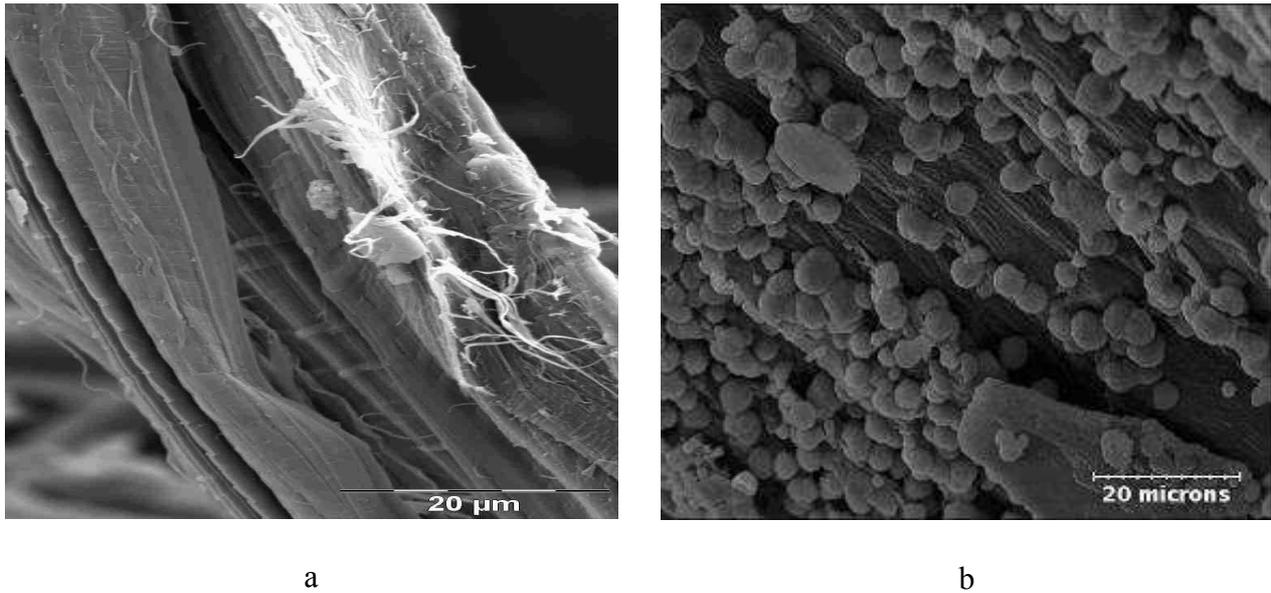


Figure III.8: *Fibres de chanvre avant (a) et après leur immersion pendant 24 heures dans une solution saturée en chaux (b).*

Après immersion dans une solution saturée de chaux ou dans une solution diluée, des nodules sphériques se fixent sur les fibres de chanvre (Fig. III.8b) ; ce qui n'est pas le cas pour la chènevotte. Dans le but de déterminer la nature chimique de ces nodules, une microanalyse EDS est réalisée sur des zones recouvertes ou non de ces nodules (Fig. III.9).

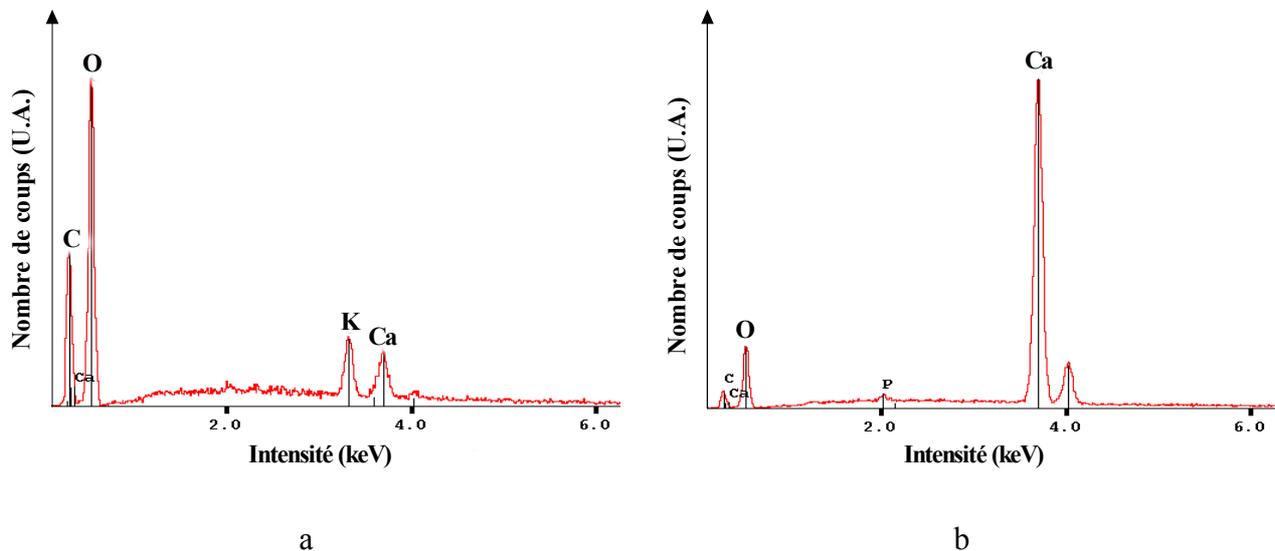


Figure III.9: *Microanalyse de la composition chimique d'une zone de filasse de chanvre (a) non recouverte par les particules et (b) recouverte par les particules.*

Les fibres brutes sont constituées majoritairement de carbone, d'oxygène mais également de potassium (Fig. III.9a). La présence de potassium au sein de ces dernières est due à l'utilisation d'engrais lors de leur culture. Le potassium s'introduit ainsi dans les tiges de chanvre lors de leur croissance. Les spectres obtenus mettent également en évidence que les particules qui s'agglomèrent à la surface des fibres de chanvre, après immersion dans une solution de chaux, sont de nature calcique (Fig. III.9). Cela suggère que les composants chimiques présents dans les fibres peuvent « fixer » le calcium.

Afin de confirmer ces observations, des analyses par dosage chimique des cations présents en solution ont été réalisées par ICP. 500mg de fibres ont été introduites dans 50mL de solution de soude à 500mg/L ou d'eau de chaux saturée. La concentration en NaOH est ici plus faible pour les raisons exprimées dans l'annexe 3. Un échantillon témoin est également réalisé pour chaque traitement. Les concentrations en ions Na^+ ou Ca^{2+} sont mesurées 24h après l'immersion des fibres (Fig. III.10).

Il apparaît qu'après l'introduction des fibres, et pour un temps d'immersion de 24h00, la concentration du surnageant en ions Na^+ chute très peu (de $21,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ à $21,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$), alors que la concentration en Ca^{2+} varie de $19,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ à $14,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ pour la solution saturée de chaux. Les composants des fibres n'adsorbent donc que très peu de sodium contrairement à ce qu'observe Van de Weyenberg et al. [VDW 06], mais ils fixent les ions Ca^{2+} .

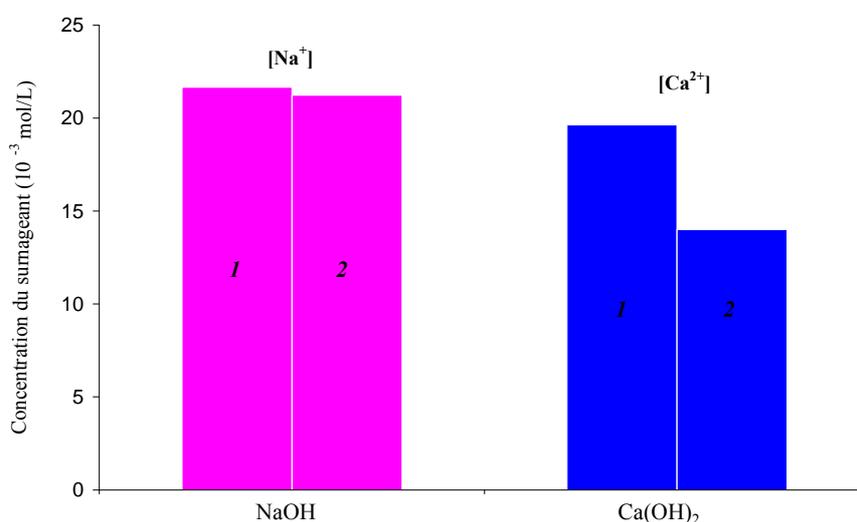


Figure III.10: Evolution de la concentration en cations dans le surnageant des solutions alcalines avant (1) et après immersion (2) des fibres pendant 24h00.

III.2. Influence du pH

III.2.1. Choix des solutions

Afin de déterminer l'influence du pH sur la fixation des particules de calcium sur les fibres, deux solutions ont été utilisées. Il s'agit d'une eau de chaux saturée et d'une solution de chlorure de calcium CaCl_2 . Ces milieux possèdent une concentration identique en calcium ($2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$), mais un pH alcalin pour la solution de Ca(OH)_2 ($\text{pH} \approx 12,6$), et légèrement acide pour CaCl_2 ($\text{pH} \approx 6,0$). L'interaction des fibres avec une solution acide de chlorure d'aluminium AlCl_3 à $1,0 \text{ g/L}$ ($\text{pH} \approx 3,8$) a également été étudiée.

III.2.2. Influence des solutions

La figure III.11 présente une micrographie de fibres ayant été immergées dans la solution de chlorure de calcium durant 24h00.

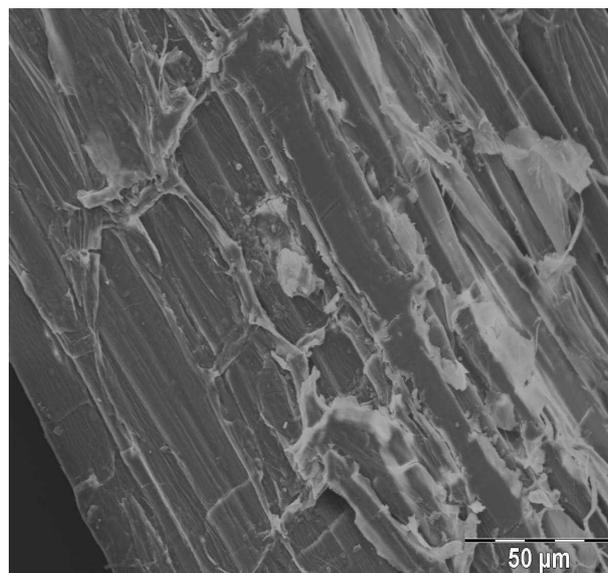


Figure III.11: *Fibre de chanvre immergée pendant 24h00 dans la solution de CaCl_2 .*

Comme l'indiquent les analyses précédentes (Fig. III.2 et III.3), les impuretés situées en surface (graisses, cires) des fibres semblent bien être ici solubilisées. Cependant, contrairement à la solution saturée de chaux, il semblerait d'après la figure III.11 qu'aucune particule de calcium ne soit fixée à la surface des fibres. Afin de confirmer cette hypothèse une microanalyse de la surface du chanvre est réalisée (Fig. III.12).

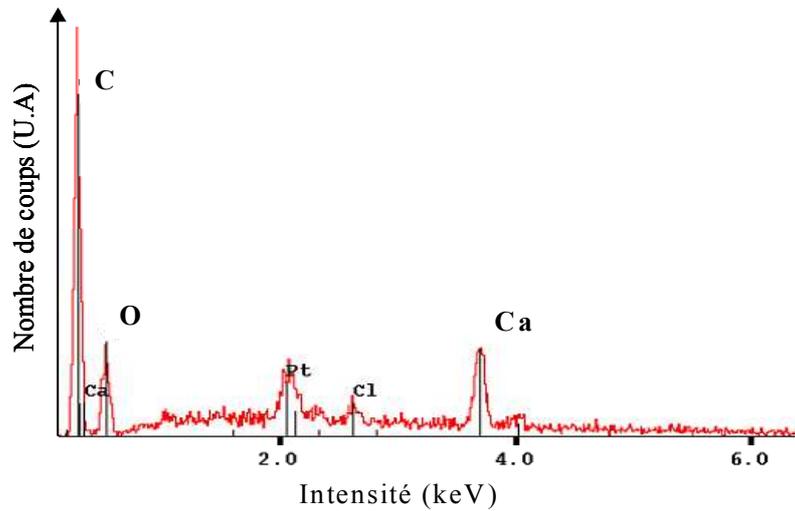


Figure III.12: *Microanalyse de la composition chimique de la surface de fibres de chanvre immergées dans une solution de CaCl_2 durant 24h00.*

Cette microanalyse indique que du calcium ainsi qu'une faible quantité de chlorure est fixée en surface des fibres. Le platine Pt détecté sur le spectre est dû au dépôt préalablement réalisée. Penel et al. [PEN 99] observent que du calcium provenant d'une solution de CaCl_2 forme en présence de pectines un gel de pectate de calcium. Un dosage par ICP est donc réalisé afin de déterminer dans quel type de solution la fixation des ions calcium par les fibres est prédominante. Les résultats sont indiqués en figure III.13.

Les dosages réalisés (500mg de fibres dans 50mL de solution) indiquent que la quantité de calcium présent dans les solutions après immersion des fibres pendant 24h00 est plus importante dans le cas de la solution de chlorure de calcium que dans le cas de la solution saturée de chaux. Ce phénomène traduit le fait que les fibres fixent une plus grande quantité de calcium en milieu basique. L'alcalinité du milieu favoriserait donc les interactions entre le calcium et les composants du chanvre.

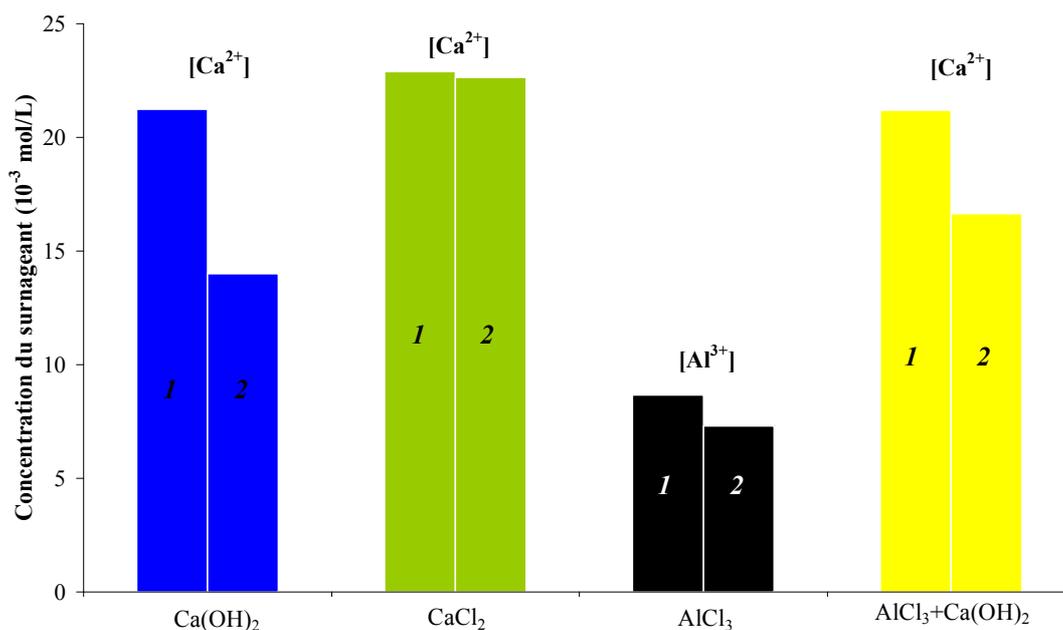


Figure III.13: Evolution de la concentration en ions calcium et aluminium avant (1) et après immersion des fibres pendant 24h00 (2) dans la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de CaCl_2 , d' AlCl_3 et d' $\text{AlCl}_3+\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec l'introduction des fibres à 24h00.

L'aluminium est connu pour être un élément toxique pour les plantes lors de leur croissance [MIM 05]. Il se lie principalement aux fonctions anioniques situées sur les pectines. La figure III.14 présente une micrographie ainsi qu'une microanalyse EDS de surface de fibres ayant été placées dans un environnement d' AlCl_3 pendant 24h00.

Après immersion dans un environnement de chlorure d'aluminium les fibres semblent nettoyées des impuretés en surface comme le montrent les analyses chimiques précédentes (Fig. III.2 et III.3). De plus, la microanalyse EDS de la composition chimique de surface des fibres indique bien, comme dans l'étude de Mimmo et al. [MIM 05] ou de Bernhard et al. [BER 03], que de l'aluminium se fixe sur les fibres. Il apparaît alors par analyse ICP que la concentration initiale de $8,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ en aluminium chute légèrement à $7,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ (Fig. III.13). Les constituants des fibres, et en particulier la pectine comme le suggèrent ces derniers, semblent fixer de l'aluminium. Ils montrent en effet que pour un pH compris entre 3,5 et 4,0 une forte quantité d'aluminium réagit avec la pectine pour former un gel de pectate d'aluminium. Notre travail montre néanmoins que la quantité d'aluminium fixé par les fibres reste assez faible. Des fibres pré-traitées dans la solution de AlCl_3 ont alors été immergées ensuite dans une eau saturée de chaux afin de déterminer si la fixation de l'aluminium permettait de bloquer ou de réduire celle du calcium. Les analyses ICP montrent alors que l'aluminium fixé sur les fibres atténue l'adsorption du calcium par le chanvre en milieu alcalin sans pour autant l'empêcher totalement (Fig. III.13).

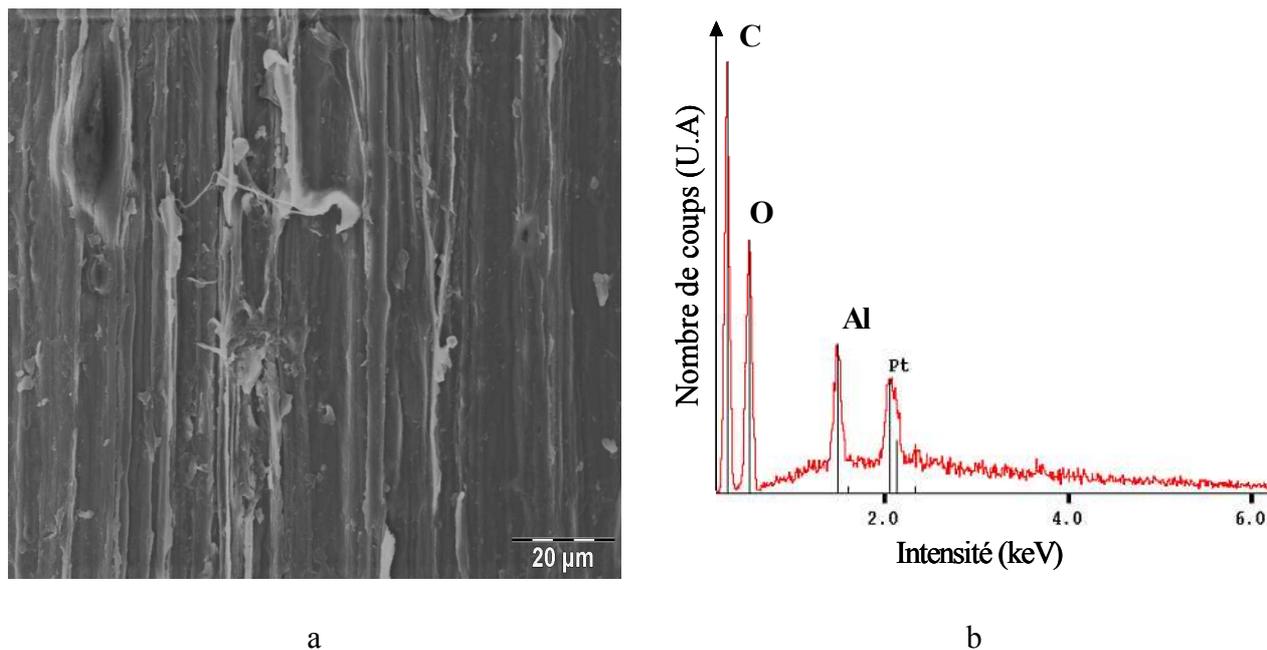


Figure III.14: *Micrographie (a) et microanalyse EDS (b) de fibres immergées durant 24h00 dans une solution de $AlCl_3$.*

L'affinité des ions calcium pour les fibres doit être due au pouvoir chélateur de la pectine vis à vis du cation. D'une part, les fibres de chanvre utilisées contiennent un pourcentage élevé de pectines (20,1%) et, d'autre part, les pectines sont d'excellents chélateurs de cations et en particulier du calcium. Des analyses ICP effectuées sur de la pectine immergée dans une solution saturée de chaux (Eau/Pectine = 20) permettent de conforter cette hypothèse. Dans ce cas, en partant d'une solution de chaux initiale de concentration en calcium d'environ $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, la solution finale contient une concentration en calcium d'environ $4,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ après immersion de la pectine dans la solution. Le calcium est donc bien « piégé » par la pectine. Le composé formé est du pectate de calcium [GIL 03]. En effet, lorsque deux portions de chaînes pectidiques constituées d'acide galacturonique non méthylé sont en présence de calcium, elles peuvent se lier selon le mode présenté sur la figure III.15.

Du calcium bivalent, entouré de molécules d'eau, peut se lier à des atomes d'oxygène électronégatifs et assurer la liaison entre deux chaînes de pectines. Si cette fixation du calcium est répétée entre les deux chaînes, une structure très stable dite en "boîte à œufs" ou "egg box" est obtenue [PRA 02]. Des chaînes peuvent ainsi se lier et les pectines forment alors un gel de pectate de calcium. Cette gélification peut s'interrompre et les pectines devenir fluides si on enlève le calcium, avec par exemple un complexant du calcium tel que l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) [STU 05].

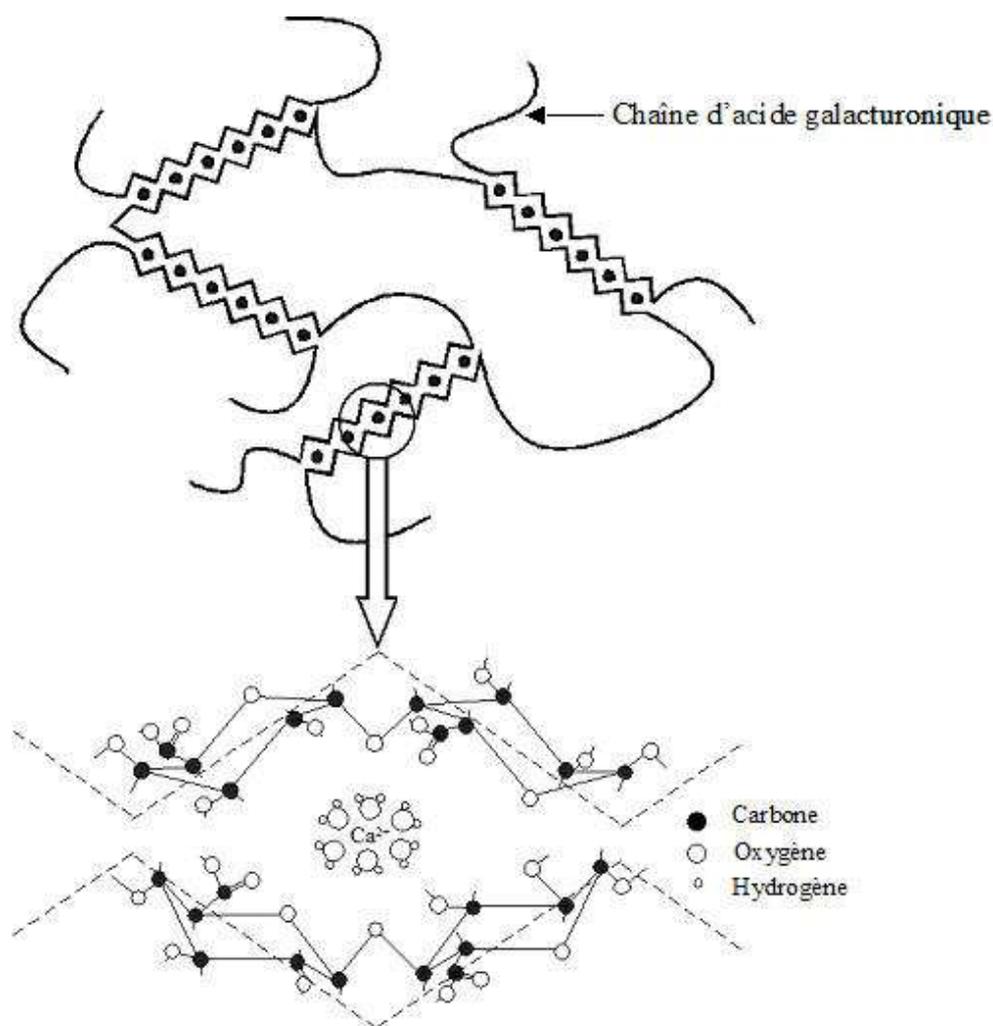


Figure III.15: Formation du pectate de calcium, structure de la « boîte à œufs ».

Néanmoins, nos fibres adsorbent le calcium en solution uniquement à un pH élevé. Dans le système étudié, les pectines des fibres se trouvent sous forme solide. Il ne peut pas se produire de réaction de chélation, rencontrée lorsqu'à la fois le calcium et les pectines sont en solution. La structure chimique de l'acide galacturonique est composée principalement de groupements carboxylate et alcool. En milieu alcalin, ces fonctions sont majoritairement ionisées, c'est-à-dire que ce sont les formes basiques qui prédominent. Dans ces conditions de pH, la surface des fibres pourrait être électriquement chargée négativement, les ions calcium avec leur sphère d'hydratation pourraient alors former des liaisons avec ces groupes ionisés pour donner naissance à un complexe en surface des fibres. De façon analogue, dans le domaine des suspensions aqueuses d'oxydes, les molécules qui complexent les cations métalliques en solution ont tendance à s'adsorber à la surface de l'oxyde correspondant [LAU 01]. En milieu acide (solution CaCl_2 , pH = 6 ; et AlCl_3 , pH = 3,8), l'intensité des interactions électrostatiques serait fortement diminuée car les fonctions acides et

alcool de l'acide galacturonique ne sont pas ionisées, ce qui expliquerait la faible affinité des cations Ca^{2+} et Al^{3+} pour les fibres. Dans le cas de la solution de soude, le sodium est électrostatiquement attiré, mais il ne forme pas de liaison chimique car ce n'est pas un complexant de la pectine.

IV. Conclusion

L'incorporation de fibres végétales dans une matrice cimentaire nécessite une connaissance préalable de la réaction des fibres dans un tel milieu. Afin d'étudier leur comportement, différents traitements ont été appliqués (solutions à base de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , CaCl_2 et AlCl_3).

Les analyses effectuées révèlent que les fibres de chanvre sont riches en cellulose et en pectines. La spectrophotométrie UV, ainsi que les analyses CPG mettent en évidence que le taux de sucres ou d'acides lixiviés reste faible devant la teneur initiale en polysaccharides des fibres, et ceci quelque soit le milieu étudié (alcalin, neutre ou acide). En milieu alcalin ou acide, les sucres et acides lixiviés sont probablement dégradés.

L'étude menée par spectrométrie IR du chanvre révèle une dégradation des hémicelluloses par le milieu alcalin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ et NaOH). Les spectres IR ne nous permettent cependant pas de déceler d'autres modifications chimiques des constituants du chanvre. Il apparaît néanmoins que des groupements carbonate se développent en surface des fibres après un traitement avec une solution saturée de chaux. Le calcium présent en solution pourrait donc interagir avec les fibres.

Les analyses thermiques différentielles indiquent une augmentation de la température de début de dégradation et par conséquent une amélioration de la stabilité thermique des fibres pour l'ensemble des traitements, due à une lixiviation des sucres de surface. Ces analyses révèlent également une forte interaction entre la pectine et le calcium présents dans la solution saturée de chaux.

L'augmentation de l'indice de cristallinité de la cellulose, après traitement à la soude, correspond à une solubilisation partielle des parties amorphes de la cellulose en milieu alcalin. Il apparaît également, après traitement avec la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, un pic de diffraction à $2\theta = 29,4^\circ$ caractéristique de la calcite (CaCO_3) confirmant l'interaction fibre/calcium observée par spectrométrie IR.

Les analyses ICP et MEB révèlent que les fibres de chanvre, en milieu chaux, fixent une quantité importante de calcium sur leur surface. Cependant, ce phénomène d'adsorption n'est pas

observé lorsqu'elles sont immergées dans une solution de chlorure de calcium. L'alcalinité du milieu favoriserait donc les interactions entre le calcium et les constituants du chanvre. Les fibres « piègent » donc le calcium en milieu basique.

Ces modifications de surface pourraient par conséquent jouer un rôle majeur dans la liaison entre le ciment et les fibres de chanvre lors de l'élaboration de tels matériaux, et ainsi influencer considérablement leurs propriétés mécaniques. La dernière partie de ce travail va concerner la caractérisation mécanique de mélanges de ciment avec ces fibres, brutes ou traitées.

V. Références bibliographiques

- [AKI 67] K. Akita et M. Kase, "Determination of kinetic parameters for pyrolysis of cellulose and cellulose treated with ammonium phosphate by differential thermal analysis and thermal analysis and thermal gravimetric analysis", *Journal of Polymer Science*, 1967, Part A, pp. 833-848.
- [BAR 76] B.C. Barkakaty, "Some structural aspects of sisal fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 1976, Vol. 20, pp. 2921-2940.
- [BED 79] R. Bedetti, R. Ciarroca et N. Ciaralli, "Chemical characteristics of seven hemp varieties", *Cellulosa Carta*, Vol. 30, 1979, pp. 25-34.
- [BER 03] J. Bernhard Wehr, N.W. Menzies et P.C. Blamey, "Model studies on the role of citrate, malate and pectin esterification on the enzymatic degradation of Al- and Ca- pectate gels: possible applications for Al-tolerance", *Plant Physiology and Biochemistry*, 2003, Vol. 41, pp. 1007-1010.
- [BLE 99] A.K. Bledzki et J. Gassan, "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Progress in Polymer Science*, Vol. 24, 1999, pp. 221-274.
- [BOS 75] A. Bosia, "New primary material for paper, mechanical pulp from hards", *Paper*, Vol. 36, 1975, pp. 43-47.
- [BOU 92] J. Bouchard, R.P. Overend, E. Chornet et M.R. Van Calsteren, "Mechanism of dilute acid hydrolysis of cellulose accounting for its degradation in the solid state", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 1992, Vol. 12, pp. 335-354.
- [CAZ 90] M.N. Cazaurang, S. Peraza et C.A. Cruz-Ramos, "Dissolving-grade pulps from henequen fibres", *Cellulose Chemical Technology*, 1990, Vol. 24, pp. 629-638.

- [CRO 07] P. Cromme, C. Zolfrank, L. Müller, F.A. Müller et P. Greil, "Biomimetic mineralisation of apatites on Ca^{2+} activated cellulose templates", *Materials Science and Engineering*, 2007, Vol. 27, pp. 1-7.
- [DHA 07] H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang et M.O.W. Richardson, "Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 67, 2007, pp. 1674-1683.
- [DIN 02] E. Dinand, M. Vignon, H. Chanzy et L. Heux, "Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I to cellulose II", *Cellulose*, 2002, pp. 7-18.
- [FAN 80] L.T. Fan, Y.H. Lee et D.H. Beardmore, "Mechanism of enzymatic hydrolysis of cellulose: effect of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis", *Biotechnology and Bioengineering*, 1980, Vol. 22, pp. 177-199.
- [FEN 83] D. Fengel et G. Wegener, « Derivatives of cellulose », *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, Berlin: de Gruyter, 1983, pp. 66-105.
- [FIS 02] T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack et D. Kellogg, "Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, Vol. 62, pp. 331-349.
- [GAR 95] C. Garcia-Jaldon, « Caractérisation morphologique et chimique du chanvre (*Cannabis Sativa*)/Prétraitement à la vapeur et valorisation », Thèse de l'Université de Grenoble I, 1992.
- [GAR 98] C. Garcia-Jaldon, D. Dupeyre et M.R. Vignon, "Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 14, 1998, pp. 251-260.
- [GEO 01] J. George, M.S. Sreekala et S. Thomas, "A review of interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites", *Polymer Engineering Science*, 2001, Vol. 41, pp. 1471-1485.
- [GIL 03] P.M. Gilseman, R.K. Richardson et E.R. Morris, "Associative and segregative interactions between gelatin and low-methoxy pectin : Part 2- co-gelation in the presence of Ca^{2+} ", *Food Hydrocolloids*, 2003, Vol. 17, pp. 739-749.
- [GOD 06] K. Goda, M.S. Sreekal, A. Gomes, T. Kaji et J. Ohgi, "Improvement of plant based natural fibres for toughening green composites – Effect of load application during mercerisation of ramie fibres", *Composites Part A*, 2006.

- [GOV 04] A. Govin, « Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment/Modification de l'hydratation du ciment par le bois », Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2004.
- [GOV 06] A. Govin, A. Peschard, et R. Guyonnet, "Modification of cement hydration at early ages by natural and heated wood ", *Cement and Concrete Composites*, 2006, Vol. 28, pp. 12-20.
- [GRO 89] A. Grobe, « Polymer Handbook », Editions J. Bandrup et E.H. Immergut, New York, 1989, pp. 117-170.
- [GUM 03] E. Gümüşkaya, M. Usta et H. Kirci, "The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters", *Polymer Degradation and Stability*, 2003, Vol. 81, pp. 559-564.
- [GUM 07] E. Gümüşkaya, M. Usta et M. Balaban, "Carbohydrate components and crystalline structure of organosolv hemp (*Cannabis Sativa L.*) bast fibers pulp", *Bioresource Technology*, Vol. 98, 2007, pp. 491-497.
- [HER 05] P.J. Herrera Franco et A. Valadez Gonzales, "A study of the mechanical properties of short natural fibers reinforced composites", *Composites Part B*, 2005, Vol. 36, pp. 597-608.
- [HIM 02] D.S. Himmelsbach, S. Khalili et D.E. Akin, "The use of FT-IR microspectroscopic mapping to study the effects of enzymatic retting of flax stems", *Journal of the science of food and agriculture*, 2002, Vol. 82, pp. 685-696.
- [KNI 03] C.J. Knill et J.F. Kennedy, "Degradation of cellulose under alkaline conditions", *Carbohydrate Polymers*, 2003, Vol. 51, pp. 281-300.
- [KOS 06] M. Kostic, B. Pejic et P. Skundric, "Quality of chemically modified hemp fibres", *Bioresource Technology*, in press, 2006.
- [KUO 98] M.L. Kuo, F.F. McClelland, S. Luo, P.L. Chien, R.D. Walker et C.Y. Hse, "Application of infrared photoacoustic spectroscopy for wood samples", *Wood and Fiber Science*, 1998, Vol. 20, pp. 132-145.
- [LAU 01] R. Laucournet, C. Pagnoux, T. Chartier et J.F. Baumard, "Catechol derivatives and anion onto alumina surface in aqueous media : influence on the electrokinetic properties", *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, Vol. 21, pp. 869-878.
- [MIM 05] T. Mimmo, C. Marzadori, D. Montecchio et C. Gessa, "Characterisation of Ca- and Al-pectate gels by thermal analysis and FT-IR spectroscopy", *Carbohydrate Research*, 2005, Vol. 340, 2510-2519.

- [MOH 07] A.M. Mohd Edeerozey, H. Md. Akil, A.B. Azha et M.I. Zainal Arifir, "Chemical modification of kenaf fibres", *Materials Letters*, 2007, Vol. 61, pp. 2023-2025.
- [MWA 99] L.Y. Mwaikambo et M.P. Ansell, "The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, pp. 108-116.
- [MWA 03] L.Y. Mwaikambo et M.P. Ansell, "Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites", *Composites Science and Technology*, 2003, Vol. 63, pp. 1297-1305.
- [OLA 01] N. Olaru, A. Andriescu et L. Olaru, "On the hydrolysis of cellulose acetate in toluene/acetic acid/ water system", *European Polymer Journal*, 2001, Vol. 37, pp. 865-867.
- [OUA 05] S. Ouajai, R.A. Shanks, "Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments", *Polymer Degradation and Stability*, 2005, Vol. 89, pp. 327-335.
- [PAP 95] A.A. Pappa, N.E. Tzamtzis, M.K. Statheropoulos et G.K. Parissakis, "Thermal analysis of Pinus halepensis pine-needles and their main components in the presence of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ", *Thermochimica Acta*, 1995, Vol. 261, pp. 165-173.
- [PEN 99] C. Penel, P. Van Cutsem et H. Greppin, "Interactions of a plant with oligogalacturonides in the presence of calcium ions", *Photochemistry*, 1999, Vol. 51, pp. 193-198.
- [PET 79] R. Peters et R. Still, "Some aspects of the degradation of polymers used in textile applications", *Applied Fibre Science*, 1979, Vol. 2, pp. 321-340.
- [PIC 07] K.L. Pickering, G.W. Beckermann, S.N. Alam et N.J. Foreman, "Optimising industrial hemp fibre for composites", *Composites Part A*, 2007, Vol. 38, pp. 461-468.
- [PIM 94] P. Pimentia, J. Chandellier, M. Rubaud, F. Dutruel et H. Nicole, "Etude de faisabilité des procédés à base de bétons de bois", *Cahier du CSTB 2703*, Janvier-Février 1994.
- [POU 06] J. Pourchez, A. Govin, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot et B. Ruot, "Alkaline stability of cellulose ethers and impact on their degradation products on cement hydration", *Cement and Concrete Research*, 2006, Vol. 36, pp. 1252-1256.
- [PRA 02] R. Prat, M. Mosiniak et J.C. Roland, "*La paroi primaire de la cellule végétale*", cours de biochimie de l'université Pierre et Marie Curie de Paris (2002).
- [SEF 95] M.Z. Sefain, M.H. Fadl, N.A. El-Wakil et M.S.A. El-Salam, "Thermal behaviour of linen and chemically treated linen fibres", *Polymer Degradation and Stability*, 1995, Vol. 50, pp. 195-198.

- [SJO 93] E. Sjöström, « Wood Chemistry, Fundamentals and applications », Second edition, Academic Press, 1993, pp. 204-224.
- [SRE 03] M.S. Sreekala et S. Thomas, "Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres", *Composites Science and Technology*, 2003, Vol. 63, pp. 861-869.
- [STU 05] T. Stuart, Q. Liu, M. Hughes, R.D. McCall, H.S.S. Sharma et A. Norton, "Structural biocomposites from flax – Part I : Effect of bio-technical fibre modification on composite properties", *Composites Part. A*, 2005, pp. 1-12.
- [TSE 05] V. Tserki, N.E. Zafeiropoulos, F. Simon et C. Panayiotou, "A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres", *Composites Part A*, 2005, Vol. 36, pp. 1110-1118.
- [VDW 06] I. Van de Weyenberg, T. Chi Truong, B. Vangrimde et I. Verpoest, "Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment", *Composites Part A*, 2006, Vol. 37, pp. 1368-1376.
- [XIA 01] B. Xiao, X.F. Sun et R.C. Sun, "Chemical, structural and thermal characterization of alkali soluble lignins and hemicellulose and cellulose from maize stem", *Polymer Degradation Stability*, 2001, Vol. 74, pp. 307-319.
- [ZAF 02] N.E. Zafeiropoulos, D.R. Williams, C.A. Baillie et F.L. Matthews, "Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite material. Part.I. Development and investigation of surface treatments", *Composites Part A*, 2002, pp. 1083-1093.

CHAPITRE IV :Interactions fibres/matrice.

Influence sur les propriétés mécaniques du composite.

I. Effet des fibres sur l'hydratation du ciment.....	95
I.1. Influence des fibres sur le temps de prise.....	95
I.2. Caractérisation de l'effet retard	96
II. Etude du comportement mécanique des composites.....	98
II.1. Effet de la teneur en fibres	99
II.2. Effet du traitement chimique des fibres	108
II.2.1. Choix des prétraitements réalisés sur les fibres.....	108
II.2.2. Influence sur le comportement mécanique des composites	109
II.2.3. Effet du vieillissement.....	111
II.3. Hypothèses sur les mécanismes d'endommagement.....	112
II.3.1. Comportement mécanique des composites en flexion 4 points	113
II.3.2. Les distributions en amplitude en émission acoustique : un moyen pour caractériser l'endommagement.....	116
III. Conclusion	122
IV. Références bibliographiques.....	123

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que les fibres de chanvre interagissaient fortement avec un environnement s'apparentant au milieu cimentaire. Nous nous efforcerons, dans cette partie, de comprendre l'influence de l'addition des fibres sur le comportement des pâtes cimentaires. Ce chapitre est également destiné à montrer la faisabilité de l'élaboration des composites fibreux à matrice cimentaire ainsi que l'amélioration des propriétés mécaniques par rapport à celle de la matrice seule, en particulier à 28 jours. Après une analyse de l'influence des fibres sur l'hydratation des pâtes cimentaires, nous poursuivrons sur les propriétés mécaniques de ces matériaux.

I. Effet des fibres sur l'hydratation du ciment

I.1. Influence des fibres sur le temps de prise

Un appareil d'essai Vicat est utilisé afin de déterminer les temps de début et de fin de prise des pâtes de ciment contenant ou non des fibres. Le test de Vicat est réalisé sur des mélanges eau/ciment, mais également sur des mélanges eau/ciment/fibres. Dans ce cas, le pourcentage volumique de fibres de chanvre est de 2%, et le rapport massique Eau/Ciment est de 0,5.

Temps de prise \ Mélanges	Ciment et eau	Ciment, eau et fibres
	Début (± 10 min)	350 min
Fin (± 10 min)	400 min	460 min

Tableau IV.1: Résultats de l'essai Vicat.

L'introduction des fibres de chanvre dans les pâtes de ciment retarde le début du temps de prise d'environ 70 minutes (Tab. IV.1). La durée totale de la prise reste inchangée dans les deux cas et est de l'ordre de 60 minutes. Un petit volume de fibres de chanvre suffit donc à retarder le temps de début de prise. Des résultats semblables ont été présentés dans la littérature avec d'autres essences de végétaux (bois ou fibres) [SIN 00, SUD 06]. Il est à noter cependant que, dans ce travail, aucun retard de prise n'a été observé lorsque la chènevotte est introduite dans la pâte cimentaire.

Des essais avec des taux de fibres supérieurs ont été réalisés et ont également présenté ces mêmes retards. Langlet et al. [LAN 07] ont mis en évidence que l'augmentation de la teneur en fibres au sein de la pâte cimentaire retardait de plus en plus la prise, jusqu'à des taux pour lesquels ils n'observaient plus aucune prise. Cependant, il est difficile de réaliser un test Vicat avec de tels échantillons. Des difficultés d'enfoncement de l'aiguille Vicat ont été constatées.

I.2. Caractérisation de l'effet retard

Afin de caractériser le retard de prise, des échantillons dilués de ciment Portland (Eau/Ciment = 2) ont été mélangés avec différents taux de fibres. Après 30 minutes, la phase aqueuse est extraite et les concentrations en ions calcium, silicium, aluminium et fer sont déterminées par analyse chimique ICP. Ces mesures confirment les observations selon lesquels les fibres « fixent » les ions calcium à leur surface. En effet, la concentration en calcium (Fig. IV.1) dans le surnageant diminue avec l'augmentation du taux de fibres. On observe également une assez forte hausse de la concentration en ions silicium. Celle en ions aluminium et fer est légèrement augmentée.

Ces résultats montrent une modification du rapport chaux-silice C/S (CaO/SiO_2) en solution en fonction du taux de fibres. Durant le début de l'hydratation d'une pâte de ciment avec un rapport E/C de 2, le ratio C/S est de l'ordre de 1300 [THO 81, THO 83]. Cependant, lorsque 7% en volume de fibres sont introduits dans la pâte de ciment et après un temps d'immersion de 30 minutes, le rapport C/S chute à 60.

Ces résultats pourraient expliquer les retards de prise observés avec l'introduction des fibres dans la pâte cimentaire. Effectivement, il est apparu que les fibres de part leurs constituants pouvaient fixer des ions calcium. La pectine contenue dans ces dernières pourrait alors réagir avec les ions calcium comme on l'a vu dans le chapitre III et serait ainsi responsable de la chute de la concentration de ces ions dans la solution de chaux et par conséquent dans la pâte de ciment.

Les pectines sont donc de bons chélateurs de calcium. En parallèle à ce phénomène, la concentration en ions silicium augmente (Fig. IV.1). La concentration en calcium est trop faible pour permettre la précipitation et par conséquent la formation d'un gel de silicate de calcium hydraté (CSH). En permettant la fixation du calcium sur les fibres, la pectine inhibe la formation des gels silico-calciques qui sont les produits majeurs d'hydratation du ciment Portland [DOU 80].

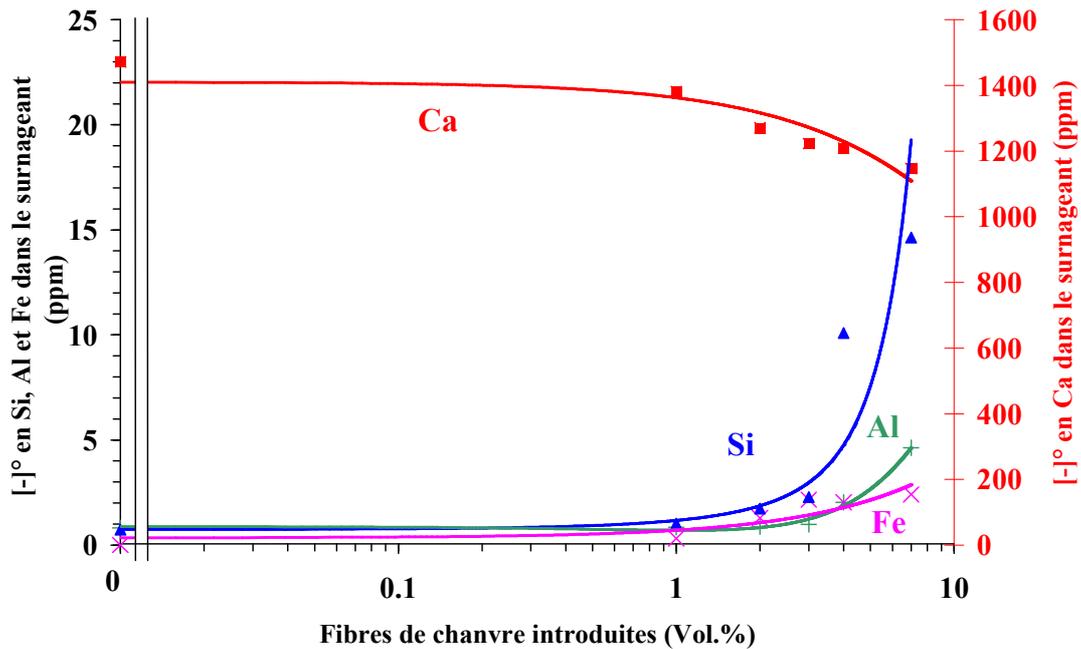


Figure IV.1: Evolution de la concentration en calcium, silicium, aluminium et fer dans le surnageant en fonction de la quantité de fibres introduites dans la pâte de ciment ($Eau/Ciment=2$, mesures réalisées 30 minutes après le mélange des constituants).

Les résultats présentés dans le chapitre III ont mis en évidence que la quantité des produits de dégradation des fibres de chanvre, sous forme de sucres neutres ou d'acides, en milieu alcalin et riche en calcium était faible. Néanmoins, des études portant sur les effets des polysaccharides sur l'hydratation du ciment [GOV 04], ou encore sur les modifications de l'hydratation du ciment par le bois [PES 03] indiquent clairement un pouvoir retardateur des polysaccharides lixivifiés. Ces auteurs montrent qu'il n'est pas possible de retenir un mécanisme unique, et que la concentration en ions calcium et la complexation de ces ions avec des molécules organiques ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte pour caractériser l'effet retard. Ils indiquent également que les extractibles du peuplier possèdent un rôle trois fois moins important que celui des produits de dégradation dans le processus de retard d'hydratation. Ils observent ainsi que l'introduction de tels constituants agit, d'une part, sur la précipitation de la Portlandite et, d'autre part, sur la polymérisation des CSH. Biblis et al. [BIB 68] mentionnent que le temps de prise pourrait être lié à la quantité de sucres solubilisés. Simatupang et al., et Miller et al. [SIM 86, MIL 91] attribuent cet effet inhibiteur des sucres sur la prise du ciment à la solubilisation des hémicelluloses en milieu alcalin. Fischer et al. [FIS 74] proposent que le retard de prise est dû à la dégradation alcaline de sucres solubles sous forme d'acides sacchariniques. Enfin, Whister et al. [WHI 58] suggèrent que

les polysaccharides des végétaux subissent une hydrolyse alcaline, produisant une forte quantité d'acides organiques, connus pour être des agents retardateurs de prise [RAM 92].

La composition chimique des végétaux n'étant pas identique, il est possible que les mécanismes entre ciment et adjuvants diffèrent d'une étude à l'autre, ou encore que chaque polysaccharide pris isolément n'interagisse pas de la même manière avec le milieu cimentaire que lorsqu'ils sont tous inclus au sein de la fibre végétale. Selon de nombreuses études [BIB 68, MIL 91, SAN 60], les effets des sucres contenus dans les végétaux sur le temps de prise du ciment peuvent dépendre de plusieurs facteurs comme la situation géographique, le lieu de culture, la saison de récolte, le type de l'espèce ainsi que de la composition chimique du végétal.

II. Etude du comportement mécanique des composites

Les propriétés mécaniques dans un composite dépendent principalement de la teneur en fibres, de leur orientation, mais aussi de la qualité du transfert de charge à l'interface fibre-matrice. La nature des interactions physico-chimiques au travers de la résistance de cette interface joue également un rôle important. Ceci est particulièrement vérifié pour les composites renforcés par des fibres courtes du fait de la multiplication des interfaces. Le transfert d'efforts entre la fibre et la matrice a lieu au niveau de leur interface et joue un rôle essentiel dans le comportement du composite. Cet effet est amplifié par la répartition aléatoire des fibres dans le composite. L'adhésion interfaciale est une combinaison de trois phénomènes agissant simultanément à des degrés différents [BRA 95] :

- interpénétration mécanique entre la pâte de ciment et la surface des fibres,
- adhésion physique,
- adhésion chimique.

Il est donc important de s'intéresser à l'interaction fibre-matrice en terme d'adhésion et également d'étudier l'influence de la teneur en fibre du composite sur ses propriétés mécaniques. Le tableau IV.2 indique les propriétés mécaniques de la matrice et du renfort fibreux. On observe que les fibres de chanvre possèdent une forte résistance en traction et un module d'Young plus élevé que celui de la matrice.

	Module d'Young E (GPa)	Résistance en traction R (MPa)
Matrice cimentaire	17,3	4,9
Fibres de chanvre [MWA 03, PIC 06]	38-58	591-857

Tableau IV.2: Propriétés mécaniques de la matrice cimentaire et de son renfort fibreux.

II.1. Effet de la teneur en fibres

Un montage de flexion 3 points a été utilisé afin de caractériser le comportement mécanique des composites et notamment l'effet de la teneur en fibres sur les propriétés mécaniques mesurées à 28 jours (Fig. IV.2).



Figure IV.2: Eprouvette et montage de flexion 3 points.

Concernant le comportement en flexion, la figure IV.3 présente l'évolution de la force appliquée en fonction du déplacement de traverse au centre de l'éprouvette pour un échantillon de ciment pur et pour une éprouvette à fraction volumique de fibres égale à 16%. Deux types de comportement sont observés. Le premier (1) correspond à l'échantillon de ciment pur et se caractérise par un

comportement linéaire et fragile avant rupture. Le second (2), relatif au ciment renforcé, se traduit par un comportement linéaire jusqu'à la reprise de charge, puis par l'apparition d'une non linéarité marquée jusqu'au pic suivi d'un comportement adoucissant post-pic.

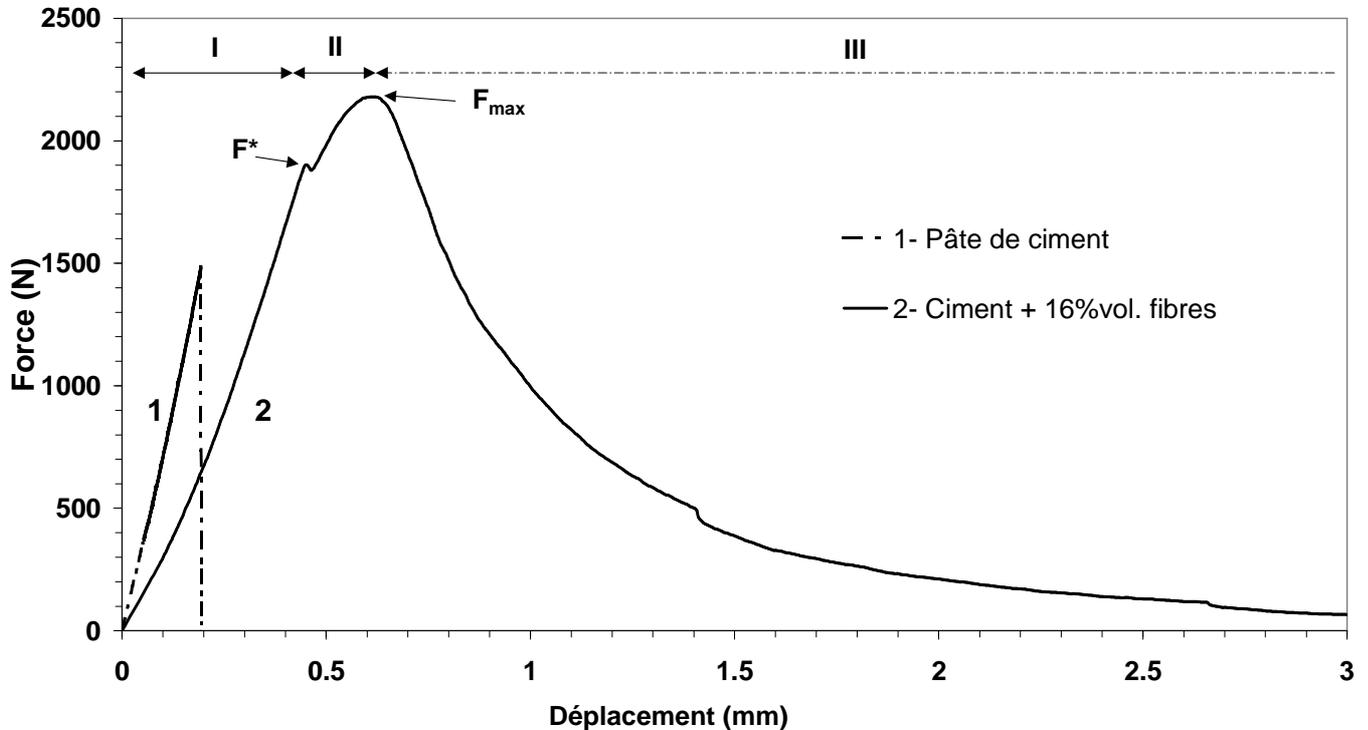


Figure IV.3: Courbes du comportement typique d'un échantillon de ciment pur (1), et d'un composite ciment/fibres (2) en flexion 3 points.

Pour le composite, on distingue trois régions principales et deux points caractéristiques : F^* à partir duquel on observe une légère chute de charge correspondant probablement au point de premier endommagement macroscopique du composite, et F_{\max} qui correspond à la force maximale appliquée.

La phase I [O- F^*] est celle où le comportement du matériau est quasi-linéaire ; elle s'apparente au comportement du ciment pur, ce qui traduit une charge supportée majoritairement par la matrice qui est progressivement transférée aux fibres. La région II, à partir de F^* , caractérise la première chute de charge, certes assez faible, et l'apparition d'un comportement non linéaire suivant une reprise de la charge par les fibres. Cette reprise de charge traduit probablement une bonne adhésion à l'interface fibre-matrice. Cependant, la non-linéarité observée dans l'évolution de la force traduit très probablement un endommagement qui progresse jusqu'à F_{\max} . Le rôle des fibres dans cette partie consiste principalement à limiter la progression de la macrofissure [ROS 87]. Un effet de

pontage par les fibres en arrière de la fissure est à privilégier. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par des mesures de courbes R ou par une comparaison de la complaisance d'échantillons entaillés et fissurés. Les images présentées en figure IV.4 permettent d'observer le recouvrement pratiquement total des fibres par des particules identifiées par micro-analyse comme étant d'origine calcique. La formation de cette « enveloppe » calcique est particulièrement visible sur la figure IV.4b où l'on montre une fibre recouverte d'une zone épaisse de particules de calcium ($\approx 16\mu\text{m}$). Cette zone intermédiaire, à l'interface entre la matrice et les fibres, va permettre de transmettre la charge et par conséquent d'améliorer la résistance mécanique du composite.

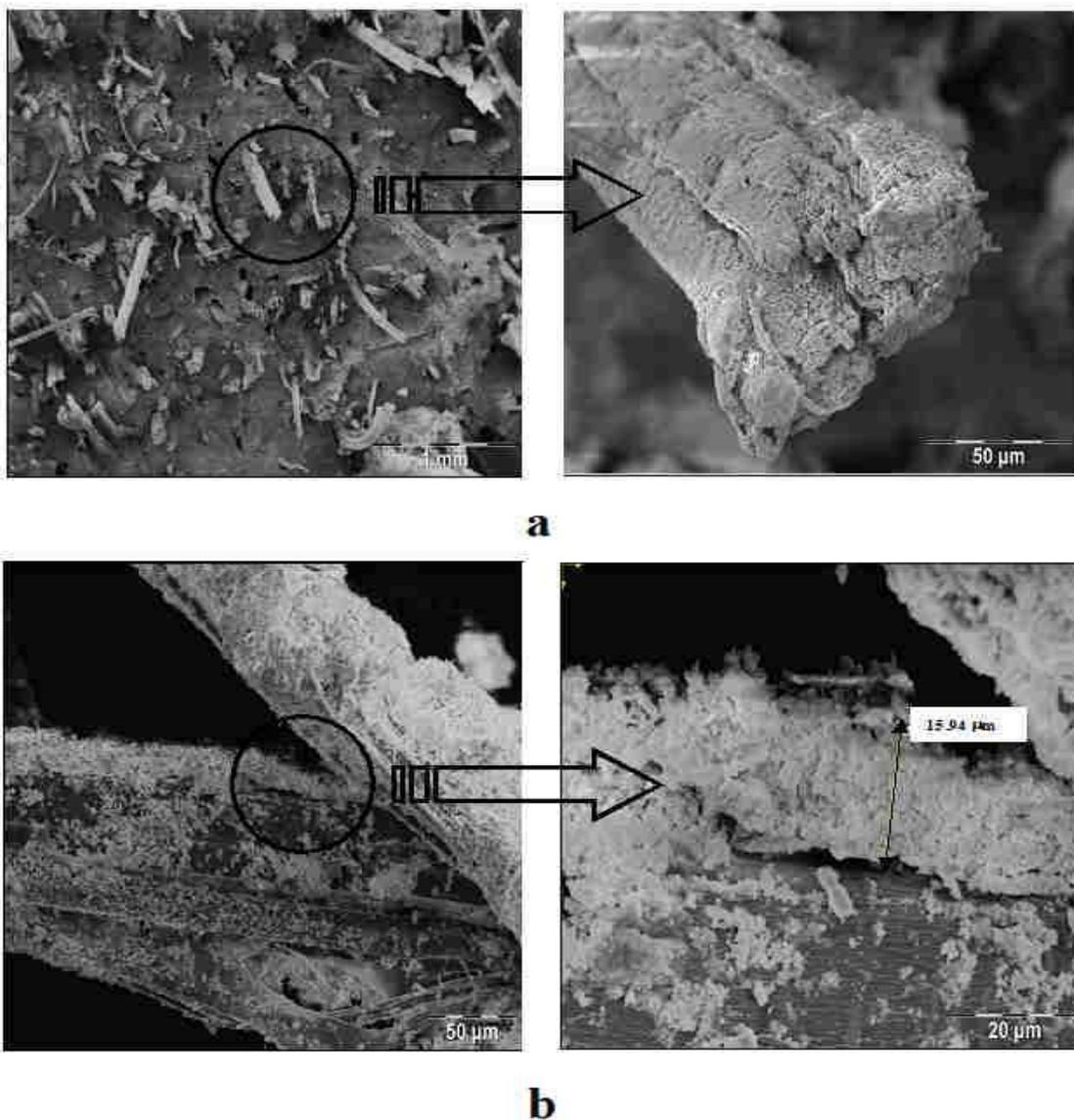


Figure IV.4: Micrographies MEB de fibres (16 % vol.) dans la matrice cimentaire après rupture de l'échantillon.

A l'issue de cette phase II, la force maximale F_{\max} appliquée à l'échantillon est atteinte. C'est le début de la région III. Cette phase est intéressante à plusieurs titres, car, contrairement à l'échantillon de ciment pur montrant une chute brutale de la charge, le composite présente une chute de charge contrôlée. Cette dernière peut être associée à une rupture progressive des interfaces fibres-matrice suivie d'un déchaussement, et d'une rupture des fibres (Fig. IV.5).

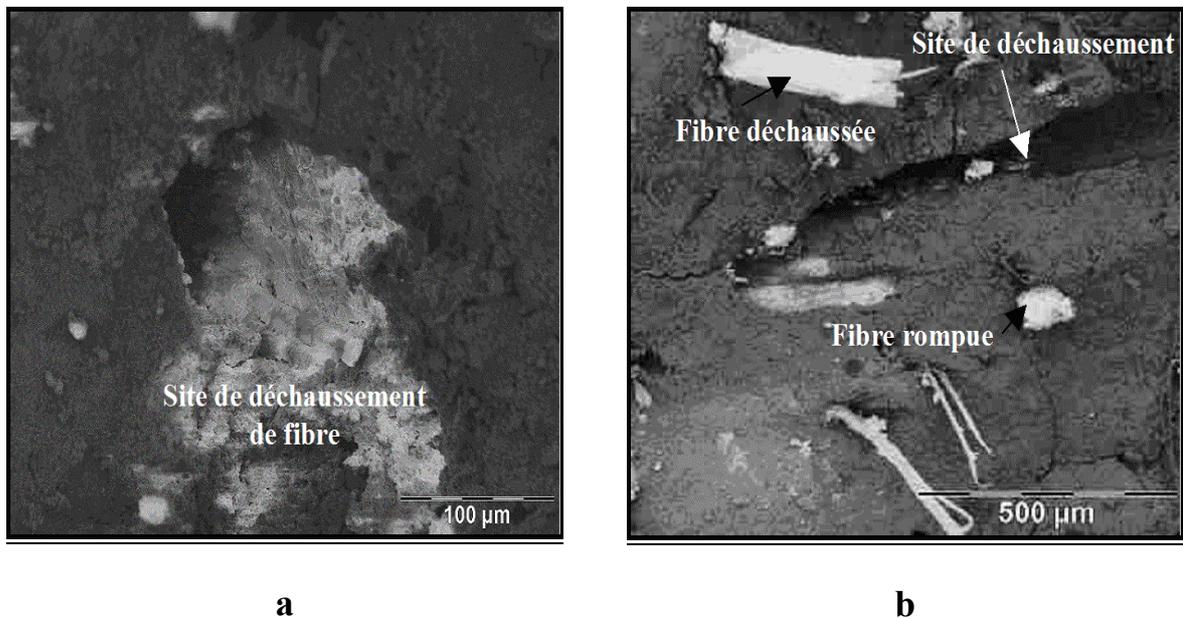


Figure IV.5: Micrographies MEB du composite en région III illustrant le déchaussement (a) et la rupture des fibres (b).

La figure IV.6 résume les différentes étapes décrites ci-dessus.

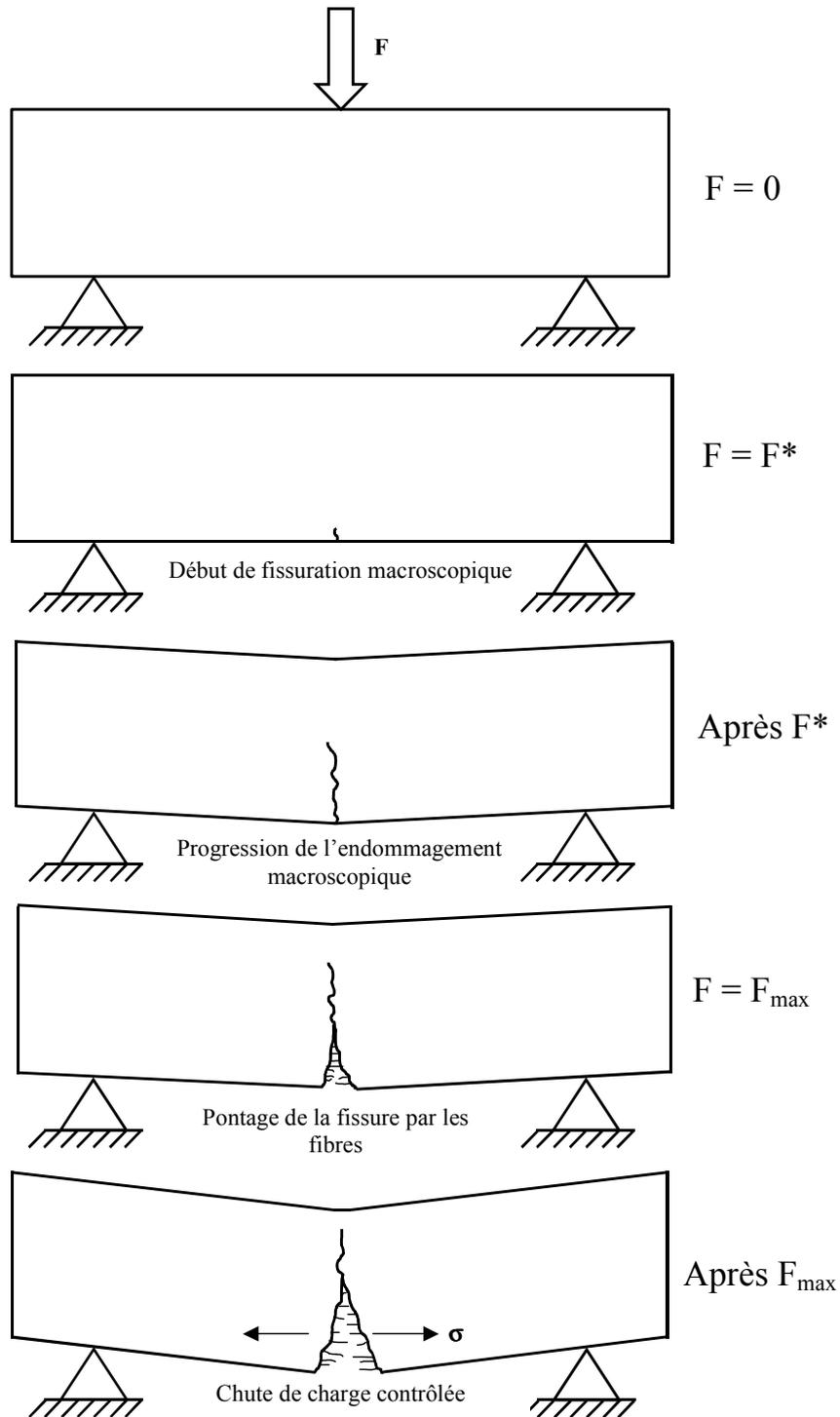


Figure IV.6: Evolution du comportement mécanique du composite ciment-fibres en flexion 3 points.

Le tableau IV.3 présente les résultats des essais mécaniques de flexion pour des fractions volumiques de fibres allant de 0 à 20%. La rigidité expérimentale est obtenue par régression linéaire de la courbe charge / déplacement (Fig. IV.7).

Fraction volumique de fibre (vol.%)	σ_{\max} (MPa)	Dispersion (%)	Rigidité expérimentale (kN/mm)		Chute de rigidité après F* (%)
			avant F*	après F*	
0 (pâte de ciment)	4,9	17,7	8,04	-	-
7	5,0	11,9	5,32	4,78	10,1
10	5,9	11,7	5,29	4,63	11,9
16	6,8	10,8	5,26	4,86	8,2
20	4,0	14,8	4,37	3,41	22,0

Tableau IV.3: Résultats obtenus en flexion 3 points en fonction de la teneur en fibres.

Dans un premier temps, si l'on compare les composites entre eux, on remarque que la résistance maximale en flexion est obtenue pour une fraction volumique optimale de 16%. Cette propriété a déjà été observée pour des composites à matrice organique [NAM 06]. Swamy et al. [SWA 74] ont montré très tôt que la résistance en flexion d'un béton de fibres augmentait avec la longueur et avec la fraction volumique des fibres mais qu'au-delà de certaines valeurs critiques, celle-ci diminuait très rapidement.

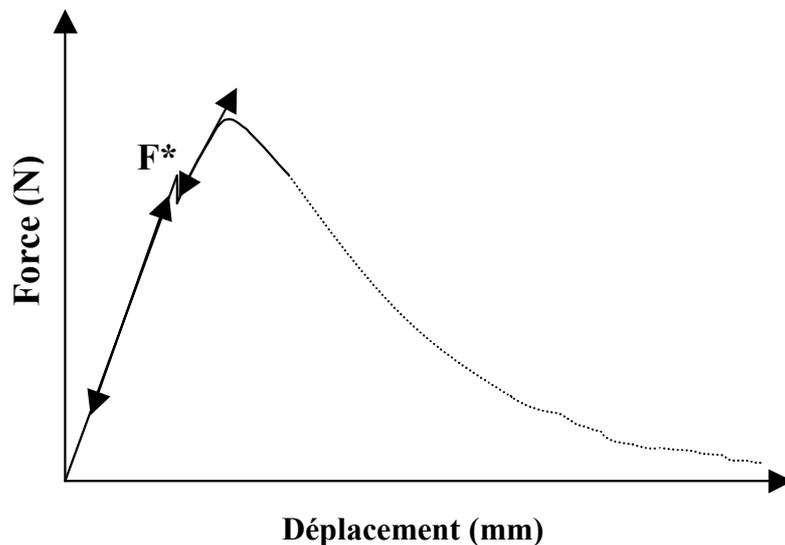


Figure IV.7: Détermination de la rigidité expérimentale.

Les paramètres géométriques de la fibre (rapport longueur/diamètre) agissent ainsi sur plusieurs aspects du matériau. Lorsque la longueur ou le diamètre de la fibre augmentent, l'ancrage dans la matrice a tendance à augmenter. Cependant, la géométrie va avoir une influence sur la facilité de mise en œuvre : plus la longueur de la fibre sera importante, plus les difficultés de mise en œuvre

seront grandes (formation de pelotes dans le mélange) [SWA 74, CUY 77, PAI 93]. Les conséquences de ces difficultés seront, d'une part, une augmentation de la porosité du composite et, d'autre part, la diminution de la cohésion fibre-matrice.

Naaman et al. [NAA 74] ont montré que l'efficacité de chaque fibre diminue avec l'augmentation de la fraction volumique. La contrainte à la rupture ne sera donc pas forcément directement proportionnelle au taux de fibres [ROS 90] (Fig. IV.6), même si certains auteurs [SWA 74] le constatent dans certains cas spécifiques.

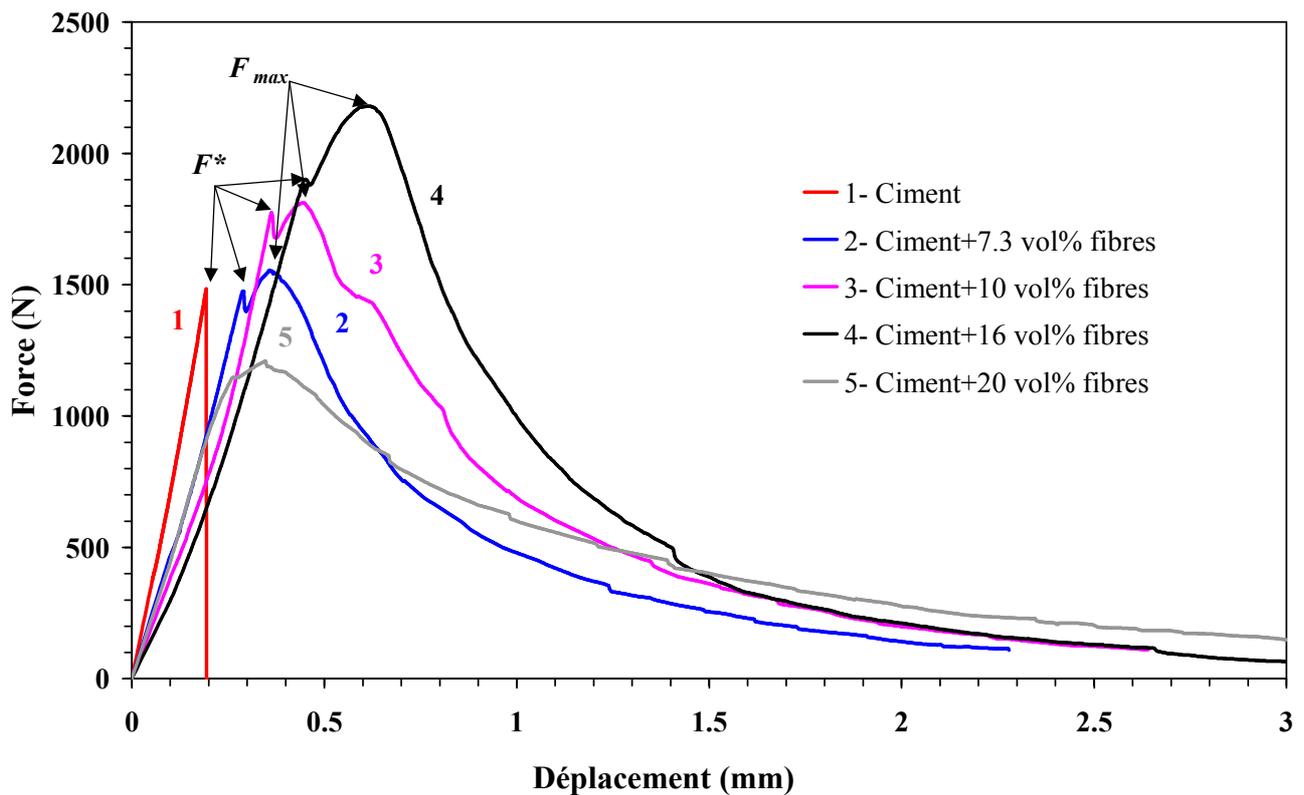


Figure IV.8: Influence de la teneur en fibres sur les propriétés mécaniques des composites.

Jusqu'à 16%, on observe une augmentation régulière des propriétés mécaniques due à une quantité d'interface fibre-matrice plus importante (Fig. IV.8). En plus de la multiplication des interfaces fibre-matrice, plus leur adhésion sera efficace, plus le transfert de charge sera de bonne qualité et plus la résistance du composite sera élevée. Au-delà de 16% l'homogénéisation du mélange étant plus difficile, les fibres ne sont plus toutes liées les unes aux autres par la matrice et on observe une chute des propriétés mécaniques.

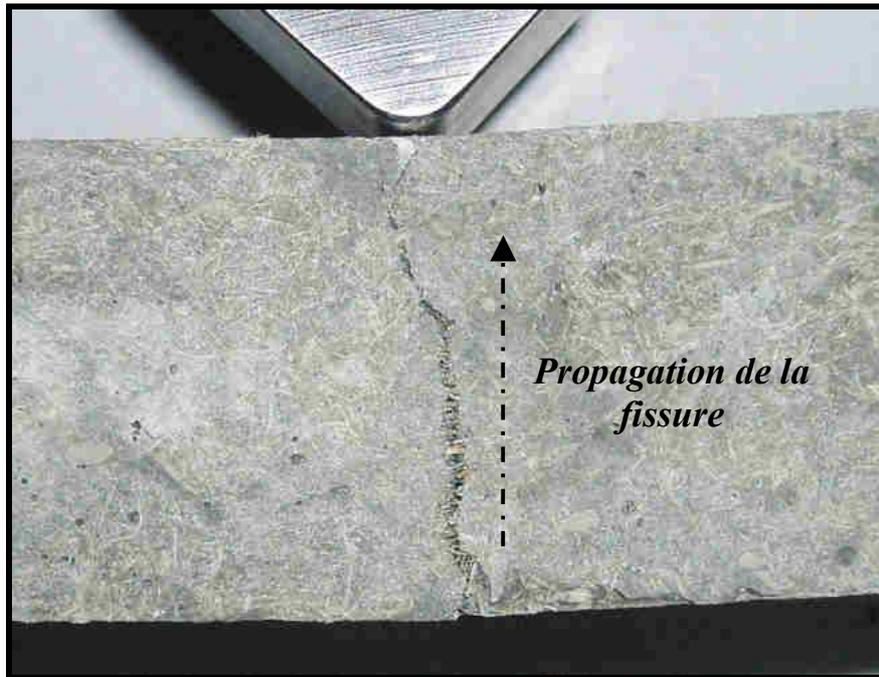


Figure IV.9: *Propagation de la fissure dans le composite lors d'un essai de flexion 3 points.*

Si l'on compare maintenant les propriétés mécaniques du composite à celles obtenues pour le ciment seul, on observe une amélioration de la contrainte à rupture pouvant aller jusqu'à 40% associée à une chute assez importante de la rigidité (Tab. IV.3).

La baisse de la rigidité enregistrée après F^* est révélatrice de la progression d'un endommagement macroscopique dans l'échantillon. En effet, la fissure apparue immédiatement après F^* se propage dans la section du composite. Cette partie de la courbe correspond à l'ouverture d'une fissure pontée par les fibres (Fig. IV.9). Le rôle de ces dernières est alors prépondérant puisque, contrairement au ciment seul, elles permettent au matériau renforcé de supporter après la rupture de la matrice un chargement mécanique non négligeable (Fig. IV.8).

On remarque que les lèvres de cette fissure restent liées par des fibres (Fig. IV.9). Ce phénomène de pontage permet de limiter la chute de rigidité et notamment pour l'échantillon correspondant au taux optimal de fibres (Tab. IV.3).

Les courbes force-déplacement obtenues en flexion 3 points ne permettent pas de déterminer le module d'Young des composites ou de la matrice cimentaire. Cependant, le calcul de la rigidité expérimentale peut nous donner une idée de l'influence de la fraction volumique des fibres sur les propriétés d'élasticité des matériaux étudiés (Tab. IV.3). Afin de confirmer cette tendance, les propriétés d'élasticité du composite (E , G , ν) ont été déterminées en échographie ultrasonore en milieu infini. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau IV.4.

Fraction volumique en fibres (vol.%)	E (GPa)	G (GPa)	ν
0 (pâte de ciment)	$17,5 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,1$	$0,249 \pm 0,010$
7	$15,2 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,1$	$0,218 \pm 0,010$
10	$14,1 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	$0,252 \pm 0,006$
16	$12,9 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,1$	$0,215 \pm 0,002$
20	$8,6 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,2$	$0,253 \pm 0,015$

Tableau IV.4: Influence de la teneur en fibres sur les propriétés d'élasticité des composites.

Le module d'Young des matériaux renforcés par les fibres évolue bien de la même façon que la rigidité expérimentale calculée précédemment. La figure IV.10 présente l'évolution de la contrainte maximale de flexion mais également celle de E en fonction de la teneur en fibres. Jusqu'à une teneur optimale de 16% en volume de fibres une chute de la rigidité du composite et donc de E est observée, s'accompagnant d'une augmentation de la contrainte à rupture du composite comme il est apparu auparavant (Tab. IV.3). Le matériau obtenu est alors plus souple et plus résistant.

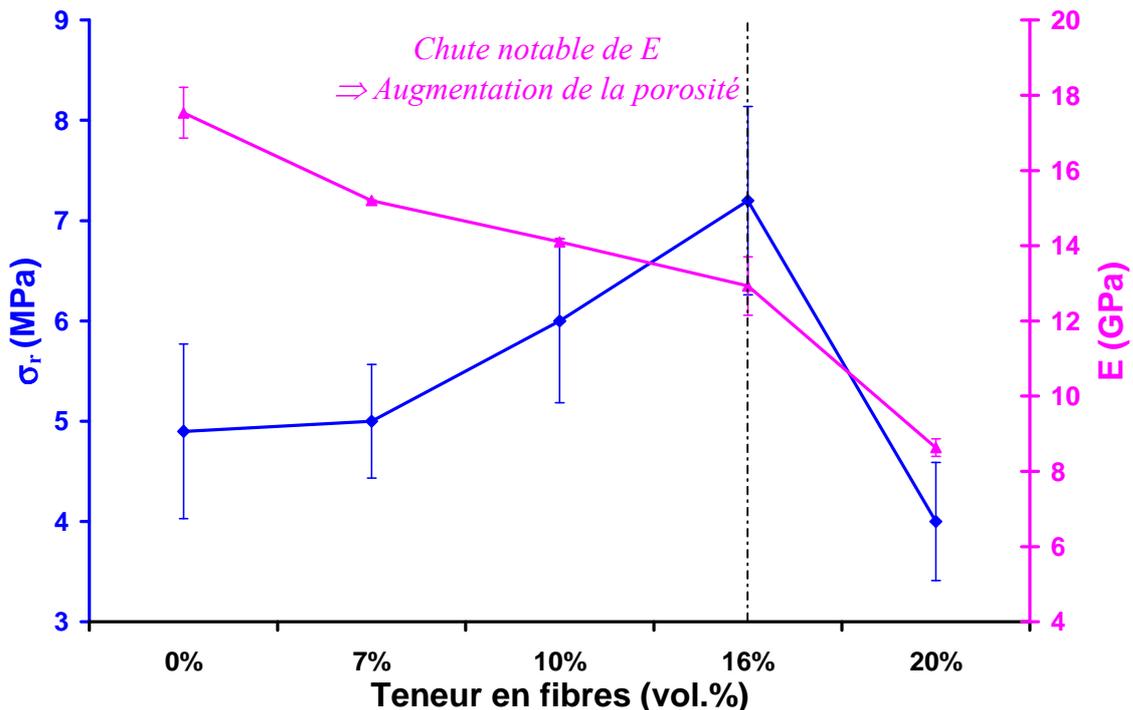


Figure IV.10: Evolution de $\sigma_{rupture}$ et de E en fonction de la teneur en fibre.

II.2. Effet du traitement chimique des fibres

L'influence des prétraitements chimiques des fibres sur les modifications du comportement mécanique des composites va être étudiée dans la suite de ce travail.

II.2.1. Choix des prétraitements réalisés sur les fibres

Afin de modifier et d'améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice, les fibres ont été soumises à différents traitements chimiques. Différents composites ont donc été élaborés à partir de fibres traitées avec une solution de soude (noté FIBNA) ; avec une solution de chlorure d'aluminium (notée FIBAL) ; et enfin avec une solution saturée de chaux, notée (FIBCA). Le composite contenant des fibres non traitées est noté FIB.

L'hydroxyde de sodium (NaOH) est le traitement chimique le plus utilisé dans l'industrie papetière afin de blanchir et/ou de nettoyer la surface des fibres. Ce traitement est choisi dans le but de modifier la morphologie des fibres ainsi que d'améliorer leurs propriétés mécaniques (module et résistance à la traction) [SHA 04]. De plus, il est efficace et peu onéreux. Le second traitement avec la solution d' AlCl_3 a été choisi afin de comparer les effets entre un traitement alcalin et un traitement acide sur la surface des fibres [SED 07a], et par conséquent sur leur adhésion dans la matrice cimentaire. Enfin, le dernier traitement dans un milieu saturée de chaux est effectué afin d'étudier le comportement de fibres qui auraient préalablement adsorbé des ions calcium sur leur surface. Ce dernier cas va ainsi nous permettre d'évaluer l'influence de l'interface calcique sur le comportement mécanique des composites.

Concernant le premier traitement, les fibres ont été immergées dans une solution de NaOH 6% massique, dans un bain d'eau maintenu à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ durant 48h. Les fibres sont ensuite rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée contenant $10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ d'acide acétique afin de neutraliser l'excès de NaOH. Elles sont enfin lavées avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de rinçage ait un pH neutre. Les fibres sont ensuite placées dans une étuve à 60°C pendant 48h. Mwaikambo et al. [MWA 02] ont montré que la résistance à la traction des fibres était optimisée pour un tel traitement alcalin.

Les fibres sont également traitées avec une solution d' AlCl_3 à 1g/L, et de Ca(OH)_2 à 1,7g/L, à température ambiante, et ensuite rincées à l'eau distillée. Dans les deux cas ainsi que pour les fibres non traitées (notées FIB), elles sont séchées dans une étuve à 60°C pendant 48h.

II.2.2. Influence sur le comportement mécanique des composites

Les composites étudiés dans cette partie contiennent le taux de fibres optimal déterminé précédemment (16% vol.) dans ces conditions d'élaboration. Le tableau IV.5 présente l'influence des traitements chimiques des fibres sur les propriétés mécaniques des composites.

Matériau	σ_{\max} (Mpa)	Dispersion (%)	E (GPa)	G (GPa)	ν
Pâte de ciment	4,9	17,7	$17,5 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,1$	$0,249 \pm 0,010$
FIB	6,8	10,8	$12,9 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,1$	$0,215 \pm 0,002$
FIBNA	9,5	4,1	$13,1 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,1$	$0,230 \pm 0,001$
FIBAL	7,3	7,0	$12,7 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,1$	$0,238 \pm 0,004$
FIBCA	2,6	18,9			

Tableau IV.5: Influence du traitement des fibres sur les propriétés mécaniques des composites.

Le tableau IV.5 indique que les traitements réalisés sur les fibres entraînent des modifications considérables sur les propriétés mécaniques des composites pour une même teneur en fibres. La résistance en flexion est ainsi améliorée respectivement d'environ 39% et de 7% pour les composites de type FIBNA et FIBAL par rapport au matériau contenant les fibres brutes (FIB). Si l'on compare ce gain de résistance en flexion par rapport à la pâte de ciment, il est alors de 94% et de 49% pour les composites de type FIBNA et FIBAL. Concernant les fibres prétraitées dans la solution saturée de chaux, il apparaît que leur introduction dans les pâtes cimentaires se traduit par une chute considérable des propriétés mécaniques du composite. Il se pourrait alors que le calcium fixé en surface des fibres, avant l'ajout de celles-ci dans la matrice cimentaire, influe sur l'interface fibre-matrice. La zone intermédiaire, effectuant la liaison entre la matrice et les fibres, serait alors altérée et ne permettrait pas de transfert de charge, et plus encore réduirait les propriétés intrinsèques de la matrice elle-même. De plus, les mesures des propriétés d'élasticité des matériaux de type FIBCA n'ont pas pu être réalisées du fait de problèmes expérimentaux liés à une structure trop hétérogène.

La figure IV.11 illustre bien cette augmentation de résistance en flexion pour les composites renforcés par les fibres traitées avec NaOH ou AlCl₃, ainsi que la chute des propriétés mécaniques pour les matériaux de type FIBCA. Le comportement mécanique de ces composites est similaire à ceux contenant des fibres brutes. Les résultats concernant les fibres prétraitées en milieu chaux ne

seront pas discutés dans la suite de cette étude du fait de la perte des propriétés mécaniques qu'elles entraînent sur les composites.

Les matériaux de type FIBNA et FIBAL présentent quant à eux à la fois des valeurs F^* et F_{\max} plus élevées. Ces traitements chimiques semblent donc améliorer l'adhésion interfaciale entre la matrice et son renfort, et facilite ainsi le transfert de charge fibre/matrice.

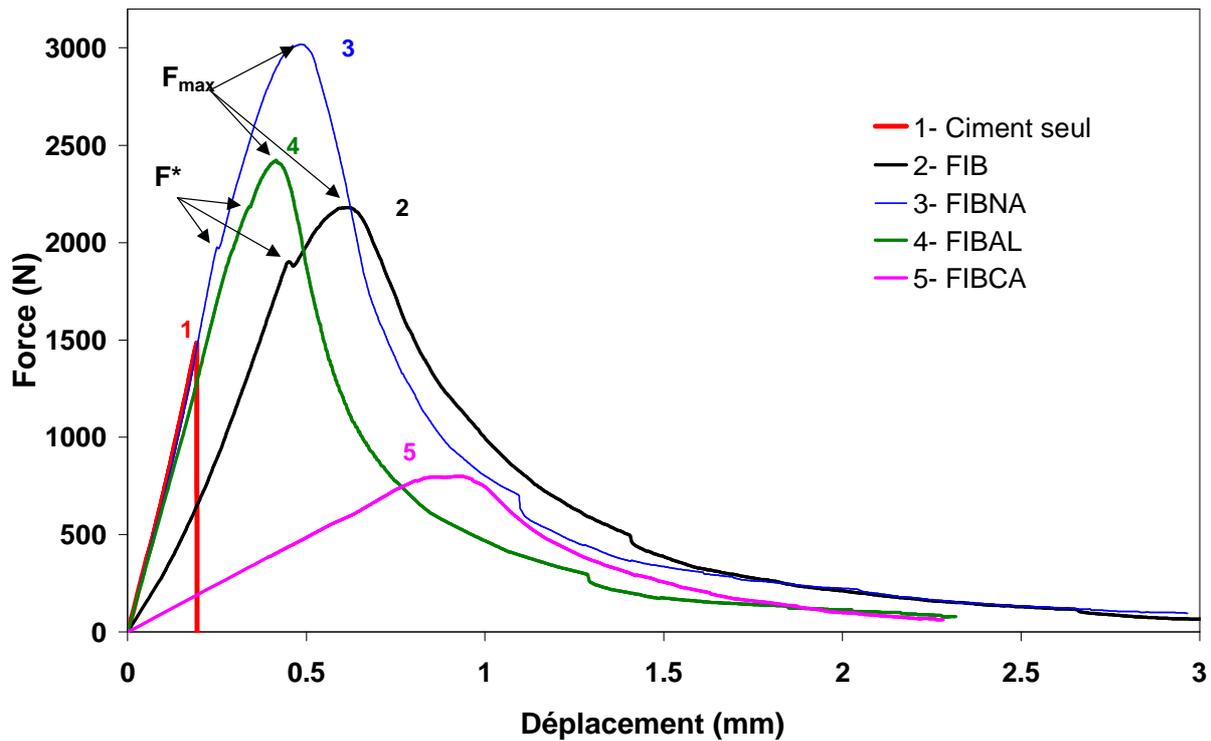


Figure IV.11: Courbes force-déplacement en flexion 3 points de la matrice seule (1) et des composites de type FIB (2), FIBNA (3), FIBAL (4) et FIBCA (5).

Dans le chapitre III, nous avons vu que le traitement avec la solution aqueuse de NaOH dégrade les hémicelluloses, les graisses ainsi que les impuretés situées à la surface des fibres. Leur surface est donc chimiquement plus homogène. Ce traitement augmente également la rugosité de surface des fibres [SED 07a, VAL 99]. Ces changements dans la morphologie des fibres ainsi que dans leur composition chimique participent à un meilleur contact entre les fibres et la matrice, et permettent d'obtenir des propriétés mécaniques plus élevées (Tab. IV.6). De plus, Mwaikambo et Gassan [MWA 02, GAS 99]. ont montré qu'un traitement avec une solution de soude à 6% massique permet de nettoyer les fibres en surface et ainsi d'optimiser la résistance à la traction des fibres. Par conséquent, le gain de résistance en flexion dans le cas des composites de type FIBNA pourrait être

non seulement attribué à l'amélioration de l'adhésion à l'interface, mais aussi à l'augmentation de la résistance en traction des fibres.

Concernant les fibres traitées avec la solution d' AlCl_3 , les effets du traitement sur les propriétés mécanique du composite sont moins forts. Le traitement avec AlCl_3 permet seulement de dégrader les impuretés, ou les graisses à la surface des fibres, et a donc peu d'effet sur la morphologie des fibres même si une faible adsorption de cations Al^{3+} peut être observée sur celles-ci [SED 07a]. Cette simple lixiviation de surface montre bien que l'adhésion entre la matrice cimentaire et les fibres constitue un paramètre clé.

Les valeurs des propriétés d'élasticité (E , G , ν), mesurées à 28 jours, sont présentées dans le tableau IV.5. Si l'on prend en compte les erreurs expérimentales, il apparaît que les modules d'Young des composites de type FIB, FIBNA ($13,1 \pm 0,3 \text{ GPa}$) et FIBAL ($12,7 \pm 0,1 \text{ GPa}$) sont sensiblement équivalents. Par conséquent, si les traitements ne modifient pas le module d'Young, ils permettent néanmoins d'accroître considérablement la résistance en flexion des composites, et spécialement en ce qui concerne ceux de type FIBNA.

II.2.3. Effet du vieillissement

Comme énoncé précédemment, les phénomènes d'adhésion aux interfaces fibre-matrice jouent un rôle essentiel sur les propriétés des matériaux composites. De telles interfaces sont en effet le siège de phénomènes physico-chimiques complexes dus aux interactions entre la matrice cimentaire et les fibres de chanvre, conduisant ici à la formation d'une véritable interphase de nature calcique (Fig. IV.4). Cette interphase va alors supporter les contraintes mécaniques et permettre la transmission des efforts de la matrice aux fibres. L'évolution de la nature de l'interphase va, par conséquent, influencer sur le comportement mécanique des composites. La figure IV.12 présente un exemple de courbes force-déplacement en flexion 3 points pour les composites traités ou non, et ayant un vieillissement de douze mois.

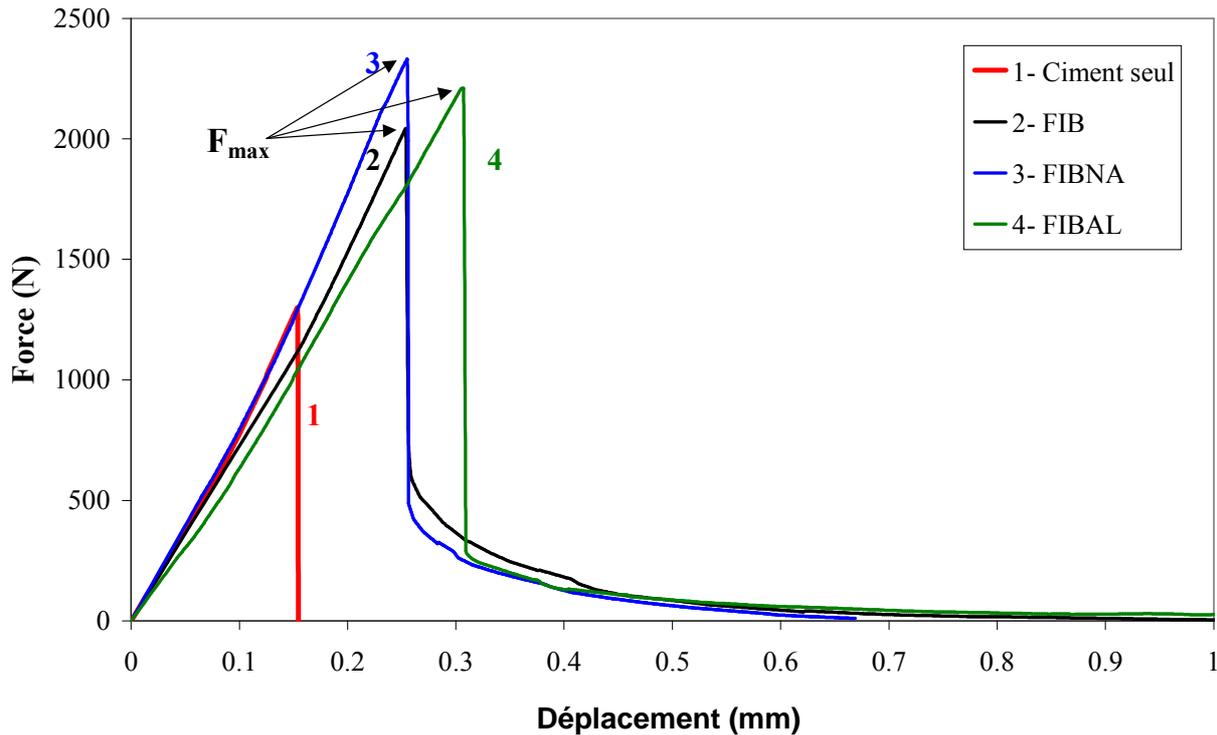


Figure IV.12: Comportement mécanique en flexion 3 points, à 12 mois, de la matrice seule (1) et des composites de type FIB (2), FIBNA (3) et FIBAL (4).

Il apparaît que le comportement mécanique des composites FIB, FIBNA et FIBAL est considérablement modifié après 12 mois de vieillissement. Sur ces courbes, le point F^* n'est plus visible. En effet, seul le point indiquant la rupture du matériau, F_{\max} , est présent. Les contraintes à rupture obtenues après 12 mois de vieillissement restent sensiblement identiques à celles à 28 jours. La zone post-pic ne présente plus, quant à elle, une chute contrôlée de la charge, mais plutôt une chute brutale, comme dans le cas de l'échantillon de ciment.

La modification du comportement mécanique de ces composites pourrait s'expliquer par l'évolution de la nature de l'interphase et des fibres elles-mêmes. En effet, le processus de calcification des fibres observé déjà à 28 jours (Fig. IV.4) pourrait se poursuivre au cours du temps et créer ainsi une liaison de plus en plus forte entre les fibres et la matrice cimentaire. Le comportement mécanique du composite devient donc fragile avec un contrôle tardif de la charge.

II.3. Hypothèses sur les mécanismes d'endommagement

Afin de mieux comprendre le comportement endommageable des composites élaborés, des essais en flexion 4 points ont été effectués (Fig. IV.13) sur les mêmes éprouvettes que celles

utilisées en flexion 3 points. Ces essais permettent, grâce à une instrumentation spécifique (annexe 6), d'obtenir la loi de comportement en flexion pure $\sigma = f(\epsilon)$.

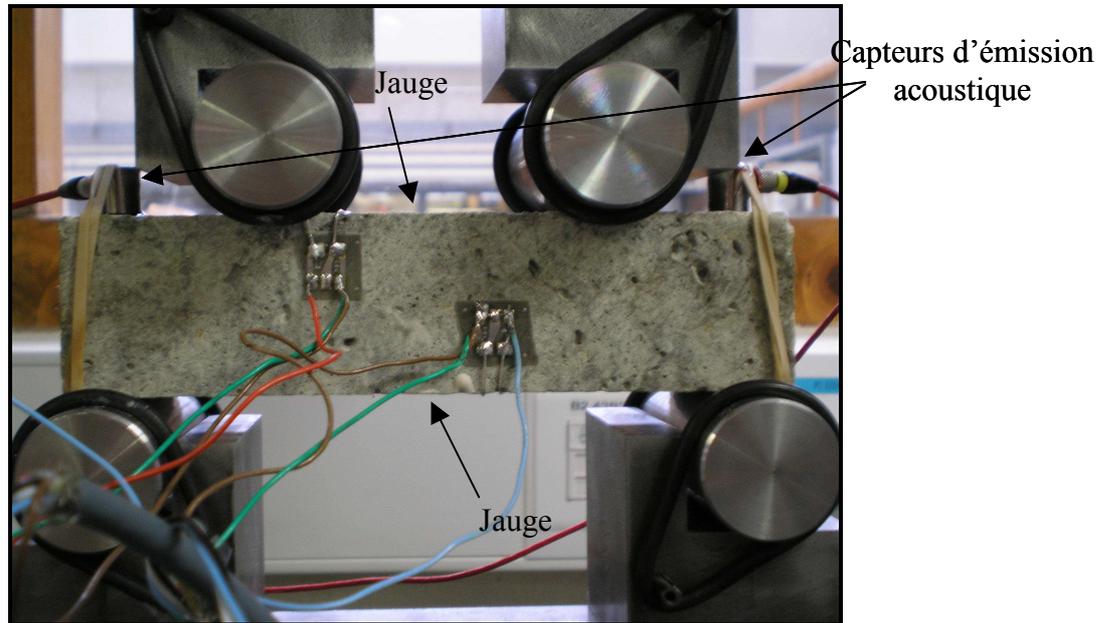


Figure IV.13: Montage de flexion 4 points couplé à des jauges de déformation et à des capteurs d'émission acoustique.

L'évolution de l'endommagement pendant l'essai a été suivie grâce à la technique d'émission acoustique. Les deux capteurs, situés sur la face supérieure de l'échantillon, permettent de suivre l'activité acoustique générée par l'amorçage et la propagation de l'endommagement au sein du matériau. Ainsi, le comportement mécanique peut être relié à l'activité acoustique afin d'établir des hypothèses sur les mécanismes d'endommagement de nos composites. Seuls les échantillons de type FIB et FIBNA, pris à 28 jours, seront étudiés dans cette partie.

II.3.1. Comportement mécanique des composites en flexion 4 points

La figure IV.14 présente un exemple de courbe contrainte-déformation obtenue en flexion 4 points.

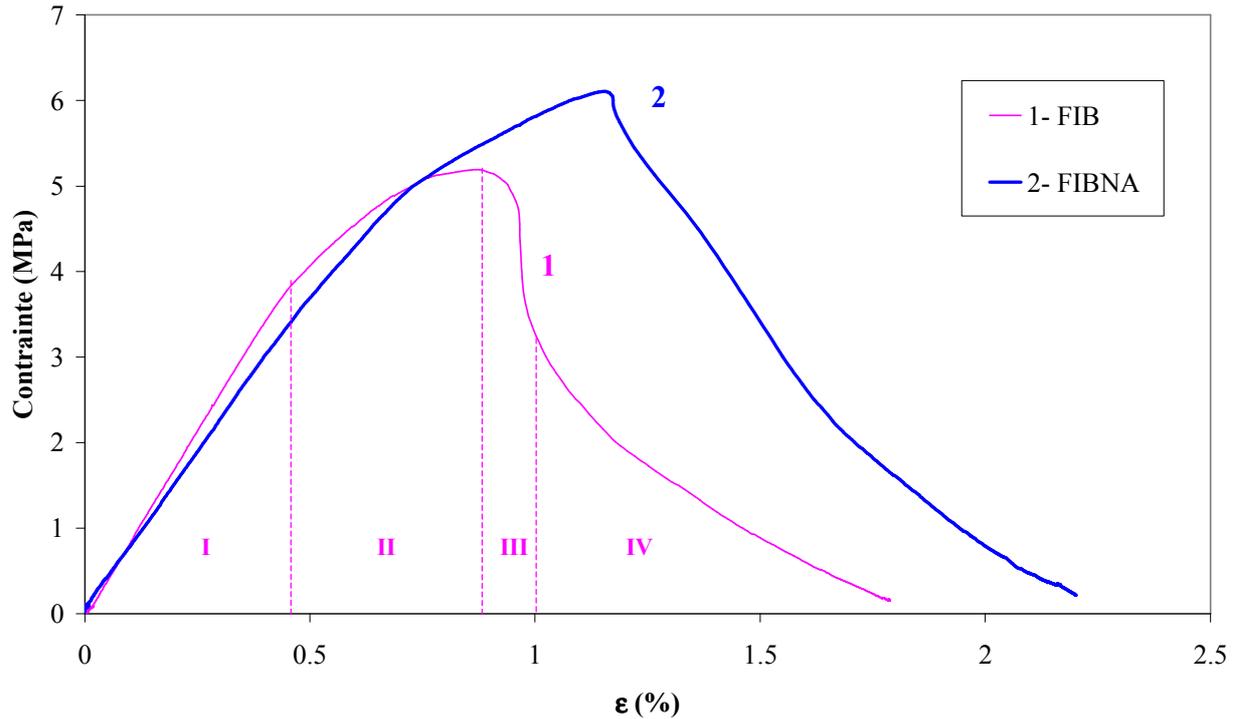


Figure IV.14: *Comportement mécanique en flexion 4 points de composites de type FIB et FIBNA, à 28 jours.*

Dans le cas de composites à matrice cimentaire renforcés par des fibres et sollicités en flexion 4 points, quatre phases peuvent être définies [CAS 95] :

- phase I : comportement quasi élastique : les fibres n'interviennent pas et seules les propriétés de la matrice gouvernent le comportement. Une microfissuration diffuse de la matrice apparaît (Fig. IV.15), se traduisant par le changement de pente de la courbe (E diminue). Cette phase prend fin lorsque la contrainte limite en traction de la matrice est atteinte.

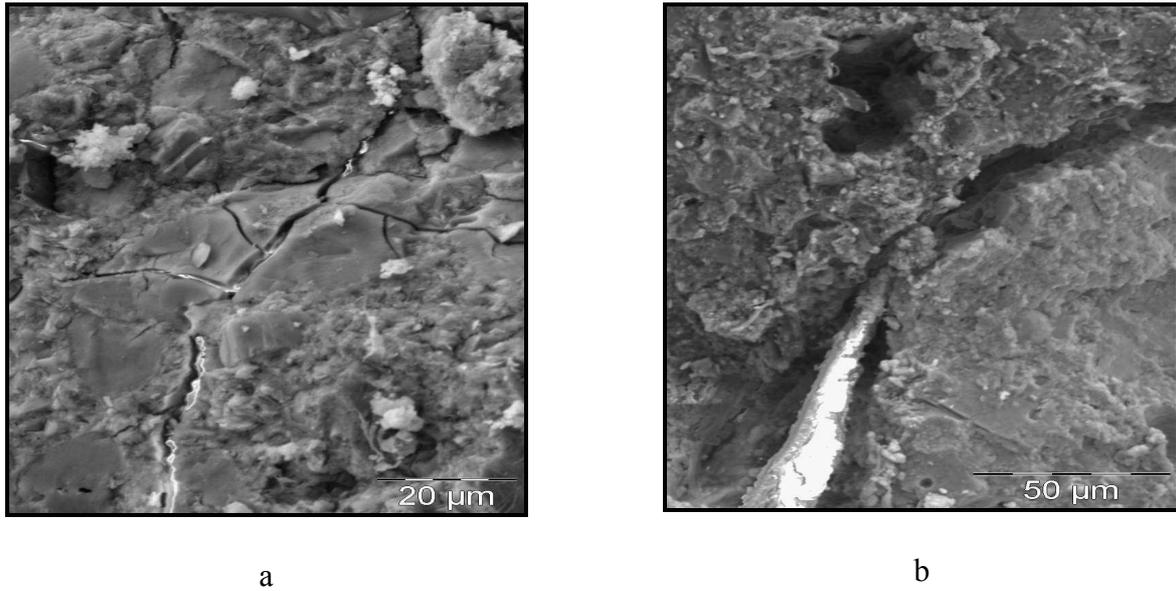


Figure IV.15: *Microfissuration de la matrice (a) et pontage des macrofissures par les fibres (b) après un essai de flexion 4 points sur un composite de type FIB.*

- Phase II : développement des microfissures et localisation conduisant à la formation de macrofissures (Fig. IV.15a et b). Dans le cas d'une matrice non renforcée, cette étape conduit à la rupture de l'éprouvette.

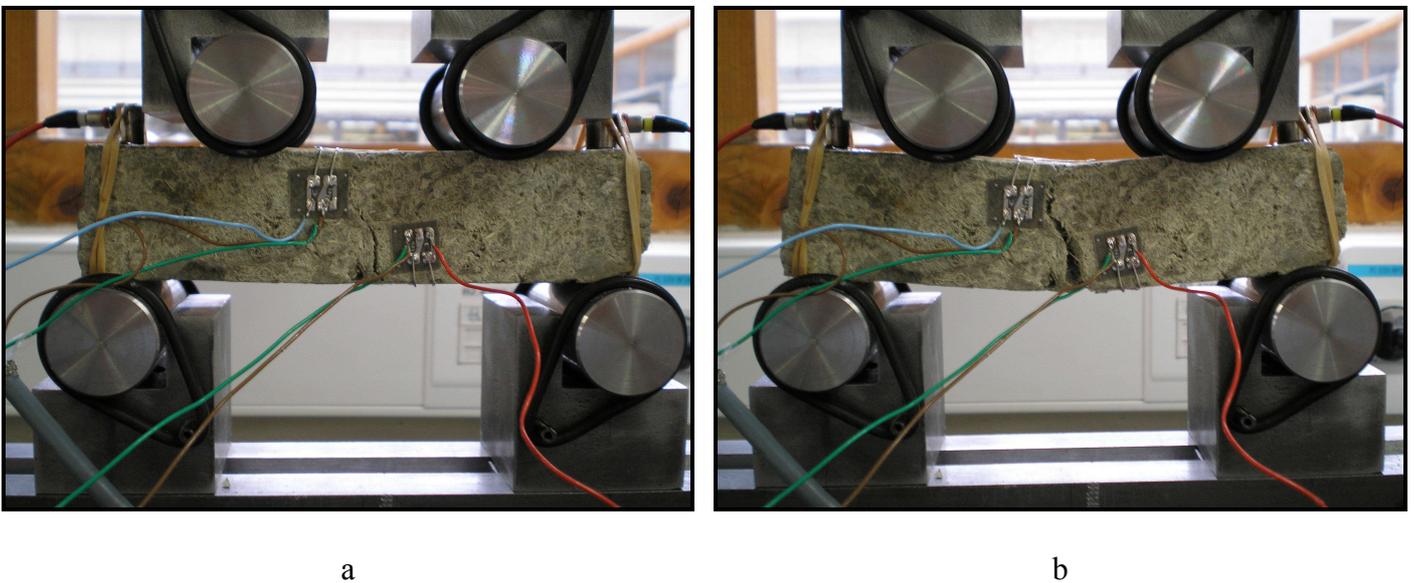


Figure IV.16: *Propagation de la macrofissure principale pontée par les fibres (a), puis ouverture importante de la macrofissure jusqu'à la rupture finale du composite FIB (b).*

- Phase III : les macrofissures se propagent : pontage des fibres en arrière de la macrofissure qui jouent leur rôle d'obstacle.
- Phase IV : la macrofissure principale s'ouvre de manière définitive (Fig. IV.16), ce qui correspond à une dégradation du renforcement et à une chute importante de la contrainte sur le diagramme $\sigma = f(\epsilon)$.

La contrainte à la rupture pour l'ensemble des tests réalisés est donnée dans le tableau IV.6. Les courbes contrainte-déformation nous permettent également de calculer le module d'Young des composites étudiés, à savoir FIB et FIBNA, à partir de leur pente à l'origine (zone élastique).

Composites	σ_{\max} (MPa)	E (GPa)
FIB	$5,65 \pm 0,6$	$8,97 \pm 0,3$
FIBNA	$5,70 \pm 0,4$	$7,41 \pm 0,2$

Tableau IV.6: *Contrainte à la rupture et module d'Young des composites FIB et FIBNA en flexion 4 points, à 28 jours.*

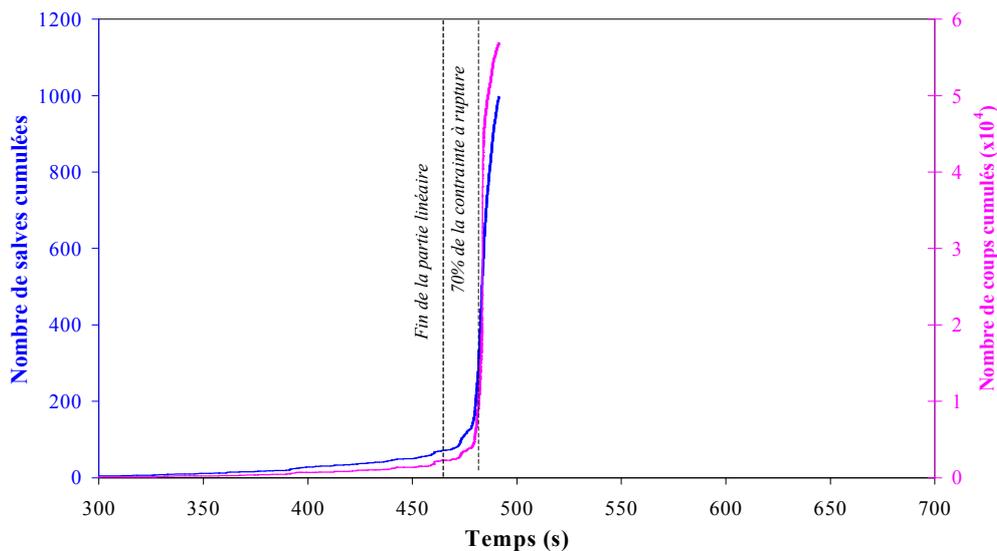
On remarque que les résultats à la rupture en flexion 4 points sont, d'une part, sensiblement identiques entre le composite à fibres traitées et non traitées, et d'autre part, inférieurs aux valeurs obtenues à 28 jours en flexion 3 points. Cet écart est très probablement lié à la différence de sollicitation appliquée au composite lors de ces deux essais. En effet, en flexion 3 points, l'échantillon, compte-tenu de sa géométrie (rapport L/h faible) subit la superposition d'un moment fléchissant induisant, dans sa section, des contraintes normales (compression en zone supérieure et traction en zone inférieure) et un effort tranchant générant, quant à lui, des contraintes tangentielles (cisaillement dans le plan perpendiculaire à la direction de chargement). En flexion 4 points, les sections de la partie centrale de l'éprouvette (où se produit la rupture) sont uniquement sollicitées en contraintes normales (compression et traction). En considérant la répartition aléatoire des fibres dans la section du composite, on peut raisonnablement penser que la plus grande valeur constatée pour la contrainte à la rupture en flexion 3 points est due à une plus grande résistance au cisaillement du composite et notamment de l'interface fibre/matrice.

II.3.2. Les distributions en amplitude en émission acoustique : un moyen pour caractériser l'endommagement

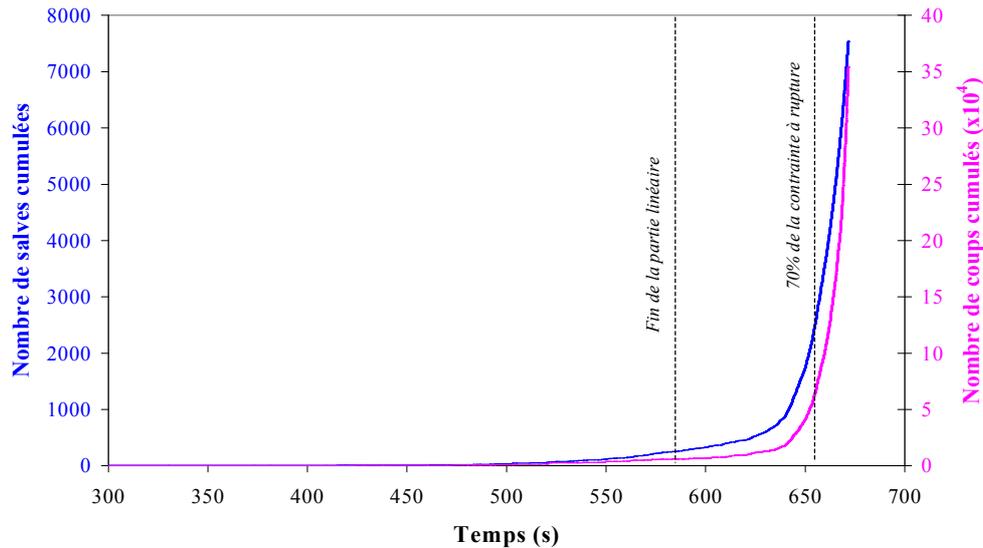
Grâce à l'instrumentation de nos éprouvettes par deux capteurs d'émission acoustique, nous avons donc pu suivre l'évolution de l'endommagement de nos composites lors d'essais de flexion 4

points. Le grand nombre de signaux enregistrés ainsi que la complexité des mécanismes intervenant au sein du matériau rendent difficiles l'analyse des résultats. Plusieurs possibilités s'offrent toutefois à nous pour permettre, d'une part, le suivi de l'endommagement, et d'autre part, de tenter de caractériser les phénomènes responsables de ce dernier. L'objectif de cette partie est donc d'étudier les relations pouvant exister entre les amplitudes des signaux acquis et les mécanismes d'endommagement dans les composites FIB et FIBNA. Les résultats obtenus dans la littérature montrent ainsi que l'amplitude des signaux dépend de l'énergie libérée et des caractéristiques dynamiques du processus [BER 86, PON 84, BAR 94].

La première façon d'analyser les résultats consiste à considérer l'évolution de certains paramètres d'émission acoustique au cours de l'essai. Les plus couramment utilisés sont le nombre de salves et de coups cumulés en fonction du temps. La figure IV.17 représente le nombre de salves et de coups cumulés au cours du temps pour un essai de flexion sur des composites de type FIB et FIBNA.



a

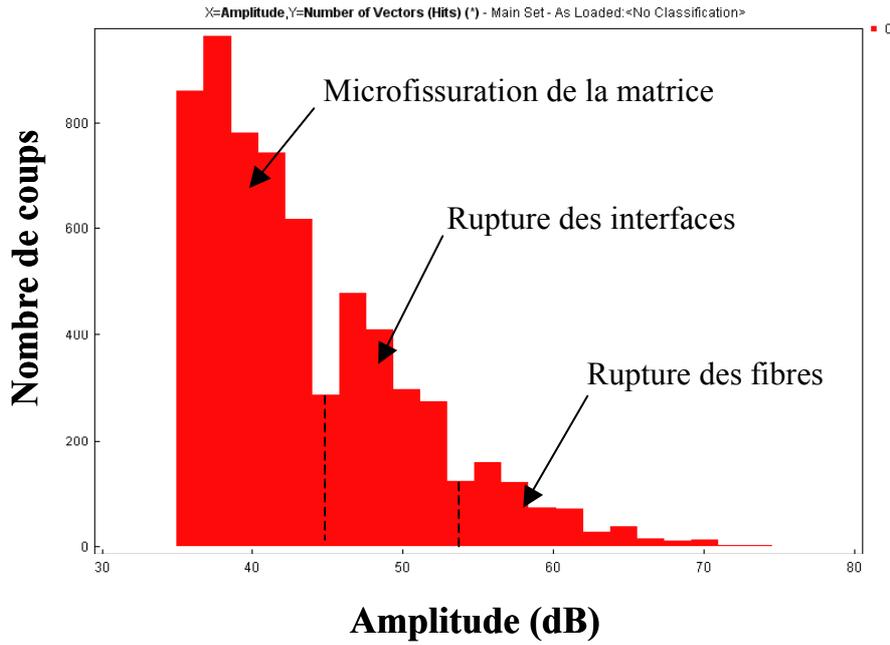


b

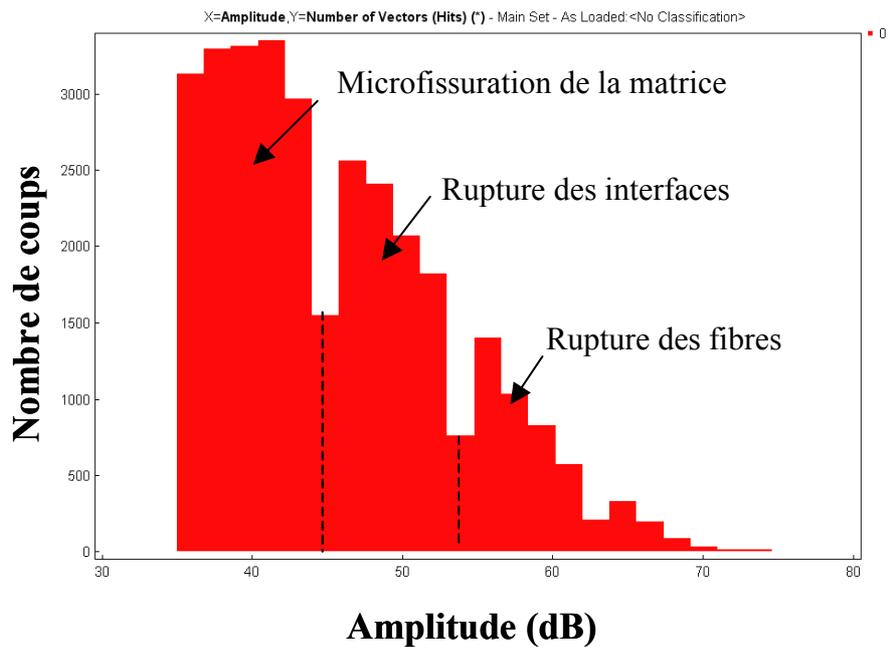
Figure IV.17: Nombre de salves et de coups cumulés au cours du temps pour un essai de flexion 4 points sur les composites FIB (a) et FIBNA (b).

L'évolution du nombre de salves et celle du nombre de coups cumulés sont à peu près identiques au cours du temps. Une augmentation de l'activité acoustique (nombre de salves cumulées), en étroite relation avec le développement de l'endommagement, est observée au fur et à mesure que la contrainte appliquée au matériau augmente. De plus, il apparaît que le taux de comptage, correspondant au nombre de coups par unité de temps dans la partie la plus active, est nettement plus important pour les composites FIBNA. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la sollicitation plus importante que subit l'interface du fait du bon transfert de charge qu'il assure avec la matrice.

La figure IV.18 présente la distribution d'amplitude des composites de type FIB et FIBNA. A la fin des années 70, Wadim [WAD 78], avait déjà réussi à associer certaines plages d'amplitude à des mécanismes d'endommagement identifiés dans des composites à matrice organique. Les amplitudes allant de 30 à 100dB, l'auteur attribuait les plages de faible amplitude (30-45dB) à des phénomènes de microfissuration de la matrice, puis de 45 à environ 55dB à des mécanismes de rupture des interfaces et enfin au delà de 55dB à des ruptures de fibre. D'autres auteurs [BAR 94, BEN 96, CHO 97] ont affiné cette classification en attribuant des plages intermédiaires aux phénomènes de frottement précédant la rupture (soit des interfaces, soit des fibres). En se basant sur ce type d'analyse, nous avons cherché à comparer les résultats obtenus pour nos deux composites. La figure IV.18 présente les histogrammes des amplitudes des salves enregistrées.



a



b

Figure IV.18: *Distribution d'amplitude des composites de type FIB (a) et FIBNA (b) en flexion 4 points, en fonction du nombre de coups.*

Il semblerait, suivant les hypothèses de Wadim [WAD 78], que la part de microfissuration matricielle soit plus importante dans les composites FIB que dans les FIBNA (Tab IV.7). A

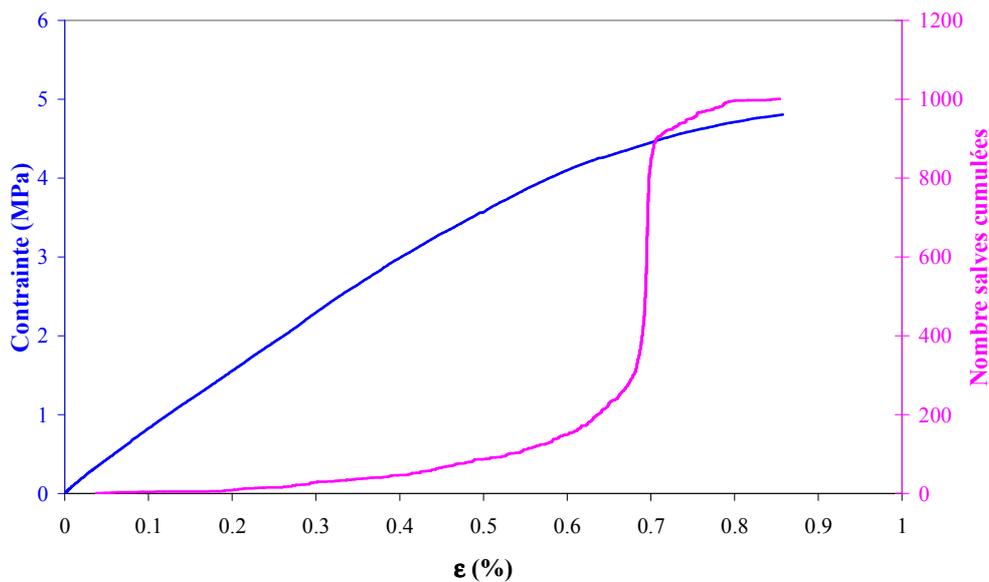
l'inverse, la contribution des mécanismes d'endommagement des interfaces ainsi que les phénomènes de rupture des fibres semblent plus importants pour le matériau FIBNA.

Plage d'amplitudes	35-45dB	45-55dB	>55dB
FIB	60,4%	24,7%	14,9%
FIBNA	51,8%	31,8%	16,4%

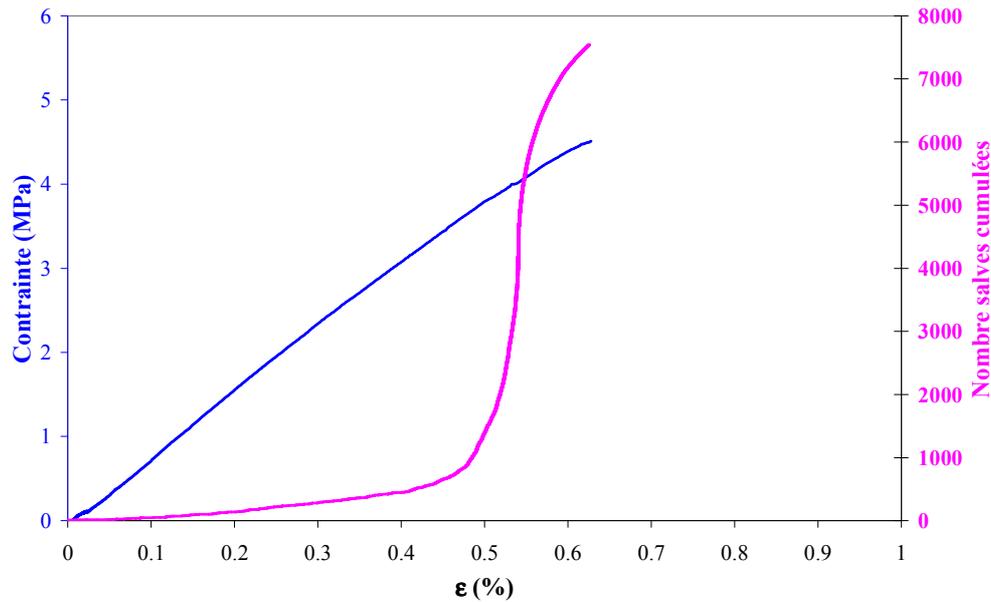
Tableau IV.7: Proportions des salves dans les différentes plages d'amplitude considérées.

Les résultats présentés dans le tableau IV.7 indiquent la part de chacune des zones proposées par Wadim pour classer les mécanismes d'endommagement des composites. La plus grande proportion des salves dans la gamme 45-55dB, pour le composite FIBNA, tend à confirmer que les interfaces s'endommagent de manière plus importante. Ceci est très probablement lié au fait que, compte tenu du traitement effectué sur les fibres, et ayant amélioré manifestement la résistance globale des interfaces, ces derniers sont d'avantage sollicités du fait du bon transfert de charge qu'ils effectuent. Il n'est donc pas surprenant de constater une activité et un taux de comptage EA plus élevés pour ce matériau.

La figure IV.19 représente l'évolution de la contrainte et d'un des paramètres d'émission acoustique (nombre de salves cumulées) en fonction de la déformation. L'activité acoustique ne s'initie réellement que lorsque la déformation non linéaire de l'échantillon débute, c'est à dire après la partie élastique.



a



b

Figure IV.19: Evolution de la contrainte et du nombre de salves cumulées en fonction de la déformation pour les composites de type FIB (a) et FIBNA (b).

Ces courbes sont représentatives du comportement des matériaux sur plusieurs essais. On remarque que le nombre de salves cumulées est beaucoup plus important pour les composites contenant des fibres préalablement traitées avec la solution de soude que ceux incluant des fibres brutes. Ce phénomène traduirait ainsi une modification de l'interface fibre-matrice au sein des composites. L'augmentation de l'activité acoustique pour les composites de type FIBNA par rapport aux FIB pourrait être corrélée à une modification morphologique et chimique des fibres entraînant un changement de l'interface fibre-matrice, mais également de leurs propriétés mécaniques [MWA 02]. Il apparaît donc que la rupture des interfaces ainsi que celle des fibres dans les composites FIBNA (Fig. IV.20) auraient une contribution plus importante dans l'endommagement des composites que dans le cas des matériaux de type FIB.

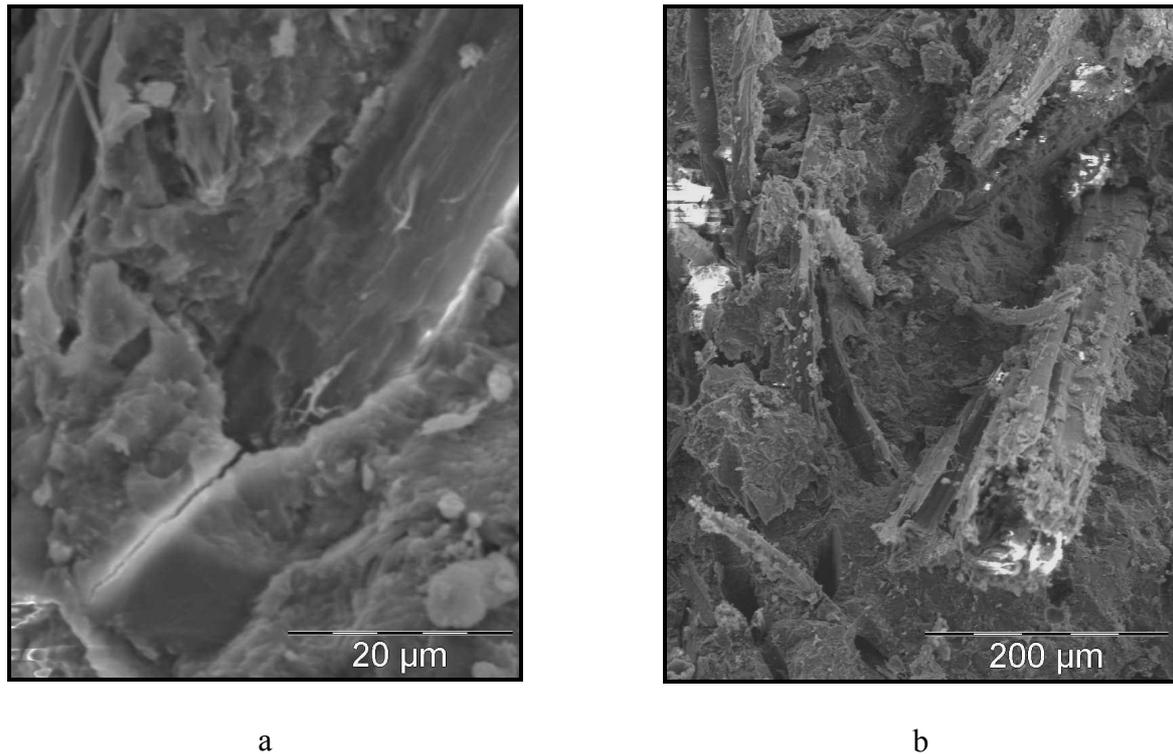


Figure IV.20: Rupture de l'interface fibre-matrice (a) et rupture de fibre (b) après un essai en flexion 4 points sur un composite de type FIBNA.

III. Conclusion

Dans le chapitre III, nous avons mis en évidence le phénomène de fixation du calcium sur la surface des fibres de chanvre, et ceci de manière importante. Cette fixation par les pectines inhibe la croissance des CSH et est probablement responsable des retards de prise observés dans les pâtes de ciment.

Le chapitre IV nous a permis de caractériser le comportement mécanique des composites élaborés, en termes de rigidité et de résistance. Le comportement est de type composite avec reprise de charge avant F_{\max} et chute de charge contrôlée (adoucissement) en post-pic.

Dans un premier temps, une étude a conduit à l'obtention d'un taux de fibre idéal (16%) pour optimiser les propriétés mécaniques de nos matériaux. Une amélioration d'environ 40% de la contrainte à rupture pour cette fraction volumique de 16% est d'ailleurs constatée par rapport à celle d'un ciment seul. On observe cependant une réduction importante de la rigidité des composites, comparée au ciment pur. L'amélioration de la résistance mécanique (augmentation de σ_r) est très

probablement liée à la formation d'une interphase calcique sur la fibre permettant un bon transfert de charge fibre/matrice. Ces composites possèdent donc une plus grande souplesse associée à une plus grande résistance en flexion.

Les traitements chimiques réalisés sur les fibres semblent améliorer l'adhésion interfaciale entre la matrice et son renfort, exception faite du traitement avec la solution saturée de chaux. Le composite contenant les fibres pré-traitées dans une solution de soude à 6% massique présente la contrainte à rupture la plus élevée. Ce gain peut être non seulement attribué à l'amélioration de l'adhésion à l'interface fibre/matrice, mais aussi très probablement à l'augmentation de la résistance des fibres. Toutefois, on notera un effet marqué du vieillissement sur ces composites à douze mois. Le comportement mécanique est modifié et évolue vers un comportement fragile en conservant cependant ses caractéristiques de rigidité et de résistance.

Dans un second temps, les essais instrumentés de flexion 4 points, couplés à la technique d'émission acoustique, ont permis de proposer plusieurs hypothèses concernant les mécanismes d'endommagement, conduisant à la rupture du matériau. Il apparaît que, dans le cas des FIBNA, l'activité acoustique liée à l'endommagement des interfaces et des fibres est beaucoup plus importante que dans le cas des composites contenant des fibres non traitées. Ces observations semblent confirmer la modification de l'interface fibre-matrice, pour les matériaux FIBNA, ce qui expliquerait les propriétés mécaniques plus élevées de ce matériau.

IV. Références bibliographiques

[BAR 94] S. Barre et M.L. Benzeggah, "On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass fiber reinforced polypropylene", *Composites Science and Technology*, 1994, Vol. 52, pp. 369-376.

[BEN 96] S. Benmedkhene, « Etude phénoménologique du comportement à l'impact des matériaux composites », Thèse de l'Université Technologique de Compiègne, Spécialité : Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur, 1996.

[BER 86] J.M. Berthelot et J. Razi, "Caractériser des mécanismes de rupture dans les matériaux composites à l'aide de l'amplitude des signaux d'émission acoustique", JNC5/AMAC, Paris, 1986, pp. 519-534.

[BIB 68] E.J. Biblis, et C.F. Lo, "Effect on the setting of southern pine-cement mixture", *Forest Products Journal*, 1968, Vol. 18, pp. 28-34.

- [BRA 95] A.M. Brandt, "Cement based composites Materials", *Mechanical properties and performance*, Editions E&FN Spon, 1995, Londres.
- [CAS 95] P. Casanova, « Bétons renforcés de fibres métalliques : du matériau à la structure », Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1995.
- [CHO 97] T. Chotard, « Caractérisation de l'endommagement à l'impact de composites pultrudés verre/polyesters », Thèse de l'Université Technologique de Compiègne, Spécialité : Mécanique appliquée, acoustique et matériaux, 1997.
- [CUY 77] T. Cuykens et J. Venstermans, "Béton renforcé de fibres en acier", *Centre Scientifique et Technique de la Construction*, 1977, pp. 2-19.
- [DOU 80] D.D. Double, N.L. Thomas et D.A. Jameson, Proc, 7th International Congress of Cement Chemistry, Paris, 1980, Vol. 2, p. 256.
- [FIS 74] V.F. Fischer, O. Wihaus, M. Ryssel, J. Oldrecht, "The water soluble carbohydrates of wood and their influence on the production of lightweight wood-wools boards", *Holztechnologie*, 1974, Vol. 15, pp. 9-12.
- [GAS 99] J. Gassan et A.K. Bledzki, "Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres", *Composites Science and Technology*, 1999, Vol. 59, pp. 1303-1309.
- [GOP 87] V.S. Gopalaratnam et S.P. Shah, "Tensile failure of steel fibre reinforced mortar", *Journal of Engineering Mechanics*, 1987, Vol. 113, pp. 635-652.
- [GOV 04] A. Govin, « Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment. Modification du ciment par le bois », Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, 2004.
- [LAN 07] T. Langlet, E. Aamr-Daya, A. Bennazzouk, R.M. Dheilily, et M. Quéneudec, "The suitability of utilising flax by-product materials for lightweight cement composites", *Construction and Building Materials*, 2007, en presse.
- [MIL 91] D.P. Miller, et A.A. Moslemi, "Wood-cement composites : species and heartwood-sapwood effects on hydration and tensile strength", *Forest Products Journal*, 1991, Vol. 41, pp. 9-14.
- [MWA 02] L.Y. Mwaikambo et M. Ansell, "Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalisiation", *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, Vol. 84, pp. 2222-2234.
- [MWA 03] Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., "Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites", *Composites Science and Technology*, 2003, Vol. 63, pp. 1297-1305.
- [NAA 74] A.E. Naaman, F. Moavenzadeh et F.J. McGarry, "Probabilistic analysis of fiber-reinforced concrete", *Journal of the Engineering Mechanics Divison*, 1974, Vol. 100, pp. 397-413.

- [NAM 06] L. Nam-Jeong et J. Jyongsik, “The effect of fibre-content gradient on the mechanical properties of glass-fibre-mat/polypropylene composites”, *Composites Science and Technology*, 2000, Vol. 60, pp. 209-217.
- [PAI 93] A.M. Paillère, “Le béton de fibres métalliques. Etat actuel des connaissances”, *Annales de l’Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics*, 1993, pp. 39-68.
- [PES 03] A. Peschard, « Aspects physico-chimiques de l’interaction ciment-polysaccharides dans les enduits. Effets des polysaccharides sur l’hydratation du ciment », Thèse de l’Ecole des Mines de Saint Etienne, 2003.
- [PIC 06] K.L. Pickering, G.W. Beckermann, S.N. Alam et N.J. Foreman, “Optimising industrial hemp fibre for composites”, *Composites Part A*, 2007, Vol. 38, pp. 461-468.
- [PON 84] B. Ponsot et D. Valentin, “Suivi par émission acoustique de l’endommagement des composites unidirectionnels carbone résine : le rôle de la matrice”, *JNC 4*, Paris, 1984, pp. 173-190.
- [RAM 92] V.S. Ramachadran, et M.S. Lowery, “Conduction calorimetric investigation of the effects of retarders on the hydration of Portland cement”, *Thermochim Acta*, 1992, Vol. 195, pp. 373-387.
- [ROS 87] P. Rossi, A. Acker et Y. Maller, “Effect of steel fibres at two different stages: the material and the structure”, *Materials and Structure*, 1987, Vol. 20, pp. 436-439.
- [ROS 90] P. Rossi, et N. Harrouche, “Mix design and mechanical behaviour of some steel-fibre-material and structure”, *Materials and Structure*, 1990, Vol. 23, pp. 256-266.
- [SAN 60] W. Sandermann, H.J. Preusser, et W. Schwiens, “The effect of wood extractives on the setting of cement-bonded wood materials”, *Holzforschung*, 1960, Vol. 14, pp. 70-77.
- [SED 07a] D. Sedan, C. Pagnoux, T. Chotard, A. Smith, D. Lejolly, V. Gloaguen et P. Krausz, “Effect of calcium rich and alkaline solutions on the chemical behaviour of hemp fibres”, *Journal of Material Science*, 2007, sous presse.
- [SED 07b] D. Sedan, C. Pagnoux, A. Smith et T. Chotard, “Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: Influence of the fibre/matrix interaction”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, sous presse.
- [SHA 04] H.A. Sharifa et M.P. Ansell, “The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites”, *Composites Science and Technology*, 2004, Vol. 64, pp. 1219-1238.
- [SIM 86] M.H. Simatupang, “Abbaureaktion von glucose, cellobiose und holz unter dem einfluss von portlandzementmörtel”, *Holzforschung*, 1986, Vol. 40, pp. 149-155.
- [SIN 00] N.B. Singh, V.D. Singh, R. Sarit, “Hydratation of bagasse ash blended portland cement”, *Cement and Concrete Research*, 2000, Vol. 30, pp. 1485-1488.

[SUD 06] R. Sudin, et N. Swamy, "Bamboo and wood fibre cement composites for sustainable infrastructure regeneration", *Journal of Material Science*, 2006, Vol. 41, pp. 6917-6924.

[SWA 74] R.N. Swamy et P.S. Mangat, "Influence of fiber geometry on the properties of steel fiber reinforced concrete", *Cement and Concrete Research*, 1974, Vol. 4, pp.451-465.

[THO 81] N.L. Thomas et D.D. Double, "Calcium and silicon concentrations in solution during the early hydration of portland cement and tricalcium silicate", *Cement and Concrete Research*, 1981, Vol. 11, p. 675-687.

[THO 83] N.L. Thomas et J.D. Birchall, "The retarding action of sugars on cement hydration", *Cement and Concrete Research*, 1983, Vol. 13, pp. 830-842.

[VAL 99] A. Valadez-Gonzales, J.M. Cervantes-Uc, R. Olayo et P.J. Herrera-Franco, "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites", *Composites Part B*, 1999, Vol. 30, pp. 309-320.

[WAD 78] J.R. Wadim, "Acoustic Emission Application", Dunegan Enevco, San Juan Capistrano, CA, 1978.

[WHI 58] R.L. Whister, et J.N. BeMiller, "Alkaline degradation of polysaccharides", *Advance Carbohydrate Chemical Biochemistry*, 1958, Vol. 13, pp. 28.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de l'association de fibres de chanvre avec du ciment, ainsi que leurs impacts sur les propriétés mécaniques des composites élaborés.

Dans la première partie de cette étude, nous avons pu observer que l'élaboration de tels matériaux suscitait un intérêt de plus en plus important, tant sur le plan industriel que scientifique. Cet engouement est lié à des raisons à la fois économiques et environnementales. La majorité des études dédiées aux composites ciment / fibres végétales sont consacrées à leur caractérisation mécanique, thermique ou acoustique. Toutefois, ces travaux s'intéressent peu aux phénomènes physico-chimiques de surface agissant à l'interface fibre / matrice. L'influence de ces interactions a pourtant un effet notable sur les propriétés mécaniques de tels composites. Ces dernières années, des études ont permis cependant de modifier la surface des fibres végétales afin d'améliorer leur compatibilité avec la matrice cimentaire et leur durabilité. Ces travaux reposent sur une limitation du processus de minéralisation de ces dernières sans pour autant l'inhiber totalement. Par ailleurs, concernant les retards de prise provoqués par la décomposition de la fibre végétale en milieu alcalin, les explications avancées sont souvent complexes et parfois contradictoires. De ce fait, nous avons donc été amenés à approfondir l'étude des mécanismes physico-chimiques intervenant aux interfaces fibre végétale / matrice dans le cas particulier des fibres de chanvre.

Après une revue des différentes techniques expérimentales de caractérisation, nous nous sommes attachés à présenter les résultats de nos analyses chimiques de la fibre de chanvre, effectuées dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) de Limoges. Ces analyses ont révélé que les fibres sont constituées principalement de cellulose, de pectine et d'hémicellulose. Il est important de noter que des études antérieures ont souligné que des paramètres comme la nature, le lieu de culture et les conditions de récolte de ces fibres influent de manière importante sur les interactions avec la matrice cimentaire.

Nous avons ensuite étudié le comportement des fibres dans plusieurs environnements chimiques (alcalin, neutre ou acide). Il apparaît que, quel que soit le milieu étudié, le taux de sucres ou d'acides lixiviés reste faible devant la teneur initiale en polysaccharides des fibres. En milieu fortement alcalin ou acide, les sucres ou les acides lixiviés sont probablement dégradés. Par ailleurs,

des analyses complémentaires ont mis en évidence la contribution du milieu alcalin, en particulier la soude, dans le processus de solubilisation partielle des parties amorphes de la cellulose. Ce phénomène participe à une augmentation du taux de cristallinité des fibres. Enfin, un environnement basique et riche en ions calcium favorise aussi le piégeage de ces derniers à la surface des fibres par l'intermédiaire des pectines.

Dans la dernière partie, nous avons observé que cette fixation des ions calcium inhibait la formation des hydrates silico-calciques (CSH). Ce phénomène serait probablement responsable des retards de prise constatés dans les mélanges ciment / chanvre. D'autres études attribuent ces effets soit à une action des polysaccharides sur la précipitation de la Portlandite et sur la polymérisation des CSH, soit à un blocage du développement des germes d'hydrates. Nos travaux ont néanmoins montré que la chute de la concentration en ions calcium, du fait de la complexation de ces derniers avec les molécules organiques contenues dans les fibres, était un paramètre déterminant. Le comportement mécanique des composites élaborés a été ensuite caractérisé, en termes de rigidité et de résistance. Les essais mécaniques (flexion trois points) ont révélé, d'une part, un comportement de type composite (chute puis reprise de charge au chargement suivie d'un comportement adoucissant post-pic) et, d'autre part, une amélioration de la résistance à la rupture. Les valeurs optimales des propriétés mécaniques des composites ont été obtenues pour un taux de fibres idéal de 16 vol% (40% d'amélioration de la contrainte à la rupture par rapport à celle d'un ciment seul). Une réduction non négligeable de la rigidité du matériau par rapport à celle d'un ciment seul est cependant observée. L'amélioration de la résistance mécanique est probablement liée à la formation d'une interphase calcique sur la fibre permettant un bon transfert de charge entre la fibre et la matrice.

Des traitements chimiques réalisés sur la fibre de chanvre, principalement le traitement à la soude, semblent améliorer l'adhésion interfaciale entre la matrice et son renfort (contrainte à la rupture plus élevée). Cette amélioration est sans doute due à l'accroissement de la résistance des fibres que l'on peut associer à l'augmentation de leur taux de cristallinité.

L'ensemble de ce travail montre que les fibres de chanvre peuvent être utilisées avec succès comme « charge végétale » dans une matrice cimentaire. Dans l'objectif d'une application industrielle, où, par exemple, la matrice serait constituée non plus exclusivement d'un ciment mais d'un béton contenant des granulats minéraux, il faudrait examiner à nouveau les interactions à la fois physico-chimiques et mécaniques entre les différents constituants dans cette nouvelle

composition. Le cas des granulats est particulièrement intéressant car ceux issus de carrière contiennent généralement des matériaux argileux dont l'influence, à la fois sur le piégeage des ions calcium et sur le comportement rhéologique du béton, est avérée.

Résumé : Etudes des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres végétales/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite.

Mots clés : Hydratation du ciment – fibres naturelles – composites à base cimentaire – propriétés mécaniques

L'utilisation des fibres de chanvre dans une matrice cimentaire confère des propriétés intéressantes aux composites. La compréhension des mécanismes d'interactions entre les fibres et la matrice cimentaire est indispensable afin de mieux appréhender le comportement mécanique du composite.

Les fibres de chanvre, par une forte teneur en pectine, fixent sur leur surface les ions calcium Ca^{2+} et les ions hydroxydes OH^- . On observe un déficit en ions hydroxydes et calcium dans la phase interstitielle, entraînant une inhibition des hydrates de silicate de calcium (CSH) et, par conséquent, induisant des retards de prise. Le milieu alcalin, imposé par le ciment, élimine les sucres circulants à la surface des fibres et dégrade les hémicelluloses, ce qui permet d'augmenter la rugosité des fibres. Cependant, la quantité de sucres ou acides lixiviés dans de telles pâtes semblent trop faible pour avoir une influence sur le milieu.

La fixation des ions calcium à la surface des fibres se traduit par une forte adhésion entre ces dernières et la matrice cimentaire. Il en résulte une amélioration des propriétés mécaniques du composite. Ces composites possèdent une grande souplesse ainsi qu'une plus grande résistance en flexion que le ciment seul, caractéristiques très intéressantes pour certaines applications du bâtiment.

Abstract : Study of the physico-chemical interactions between hemp fibres and cement matrix. Influence on the mechanical properties of the composite.

Keywords: Cement hydration – natural fibres – cement based composites – mechanical properties

The use of hemp fibres in a cement material gives interesting properties to composites. The understanding of the interactions between the fibres and the cement matrix is essential to study mechanical behaviour of such composites.

Hemp fibres, by a high content of pectins, fix calcium Ca^{2+} and hydroxyle OH^- ions on their surface. A lack of hydroxyle and calcium ions is observed in the interstitial phase, which implies an inhibition of calcium silicate hydrates (CSH) responsible for the delay in setting time. Chemical attack of the fibres surface by an alkaline and calcium rich media, as cement paste, degrades hemicelluloses contained in the fibres and seems to roughen the surface. Quantities of sugars or uronic acids released by the fibres are too little to have an effect on the chemical properties of the solutions.

Calcium ions fixation on hemp fibres surface implies a strong adhesion between them and cement matrix. So, an improvement of the mechanical properties of the composite is observed. The fibres network in composites permits an increase of the flexural strength associated to a rise of the displacement to rupture. Such composites could be consequently interesting in building applications.