

Faculté de Sciences et Techniques

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energie et Aéronautique

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

N°.....

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Milieux denses, matériaux et composants Matériaux Céramiques

Présentée et soutenue à huis-clos par

Pierre DALMAY

Le 18 Novembre 2009

---

*Etude physico-chimique et mécanique de composites à matrice  
plâtre contenant des fibres végétales*

---

Directeurs de Thèse : Pr. Agnès SMITH  
Pr. Thierry CHOTARD

**Jury**

**Rapporteurs :**

**Madame Annie LEMARCHAND** Directeur de Recherches CNRS, LPTMC, Paris VI

**Monsieur Gilbert FANTOZZI** Professeur des Universités, INSA Lyon

**Examineurs :**

**Madame Samantha O'KEEFE** PhD, Deputy Innovation, R&D director, Saint-Gobain Gyproc

**Madame Agnès SMITH** Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges

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

**Monsieur Thierry CHOTARD** Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges

**Monsieur Mike WARD** Advisor, former BPB Manager, Saint-Gobain Gyproc

## Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué en partie 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), et en partie au Centre de Recherche de Saint-Gobain Gyproc à East Leake.

Je tiens en premier lieu à adresser mes plus sincères remerciements à M<sup>me</sup> Agnès SMITH et M. Thierry CHOTARD pour la qualité de leur encadrement, leur grande disponibilité, leurs conseils avisés et pour m'avoir accordé leur confiance au cours de ces trois années.

Je remercie également M. Jean-Pierre BONNET et M. David SMITH pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie particulièrement M<sup>me</sup> Annie LEMARCHAND et M. Gilbert FANTOZZI qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail.

Mes remerciements vont également à BPB et Saint-Gobain GYPROC pour avoir financé ces travaux et tout particulièrement Mrs. Samantha O'KEEFE et Mr. Mike WARD pour m'avoir accordé leur confiance. Je tiens également à remercier Mrs. Parnika SAHAY-TURNER pour ses conseils avisés et son aide dans l'organisation de ces trois années de travail.

J'associe à ces remerciements M. Pierre KRAUSZ, M. Vincent GLOAGUEN et M<sup>elle</sup> Muriel DEGOT pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire du LCSN (Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles) et pour avoir partagé leur connaissance théorique et pratique dans le domaine des fibres végétales.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'ENSCI et tous mes collègues du Centre Technique d'East Leake pour leur aide précieuse, et particulièrement M. Hamouda JAFFEL pour son aide avisée concernant la RMN et ses conseils éclairés.

Je remercie tout particulièrement Marianne Le Troëdec pour son aide au cours de ces trois années, ses conseils et nos discussions scientifiques.

Je voudrais également remercier tous ceux qui m'ont supporté et aidé pendant ces trois années : Marianne, Marielle, Céline, Sandrine, Yasmine, Sarah, Elodie, Ismaël, Cédric, Ouziyine, Julien, Yasmine, Géraldine, Keith, Cédric, Mathieu, Claire, Benoit, Nathalie...

Enfin, merci à mes parents et ma famille pour leur soutien.

*A mon grand-père, Jacques,*

# SOMMAIRE GENERAL

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>- 1 -</b>
-----------------------------------	--------------

## CHAPITRE I: ETAT DE L'ART

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>- 5 -</b>
<b>2. COMPOSITES ET MATIERES PREMIERES ASSOCIEES.....</b>	<b>- 6 -</b>
2.1. PRESENTATION ET DEFINITION D'UN COMPOSITE.....	- 6 -
2.2. LE PLATRE ET SES APPLICATIONS .....	- 7 -
2.2.1. Une brève histoire du plâtre.....	- 7 -
2.2.2. La production.....	- 8 -
2.2.3. Applications industrielles.....	- 9 -
2.3. LES FIBRES ET LEURS UTILISATIONS INDUSTRIELLES .....	- 10 -
2.3.1. Les fibres synthétiques et artificielles .....	- 10 -
2.3.2. Les fibres naturelles.....	- 11 -
<b>3. PREPARATION DES FIBRES ET METHODES D'INCORPORATION .....</b>	<b>- 15 -</b>
3.1. TRAITEMENTS PREALABLES DES FIBRES .....	- 15 -
3.2. LES METHODES DE MELANGE : DU LABORATOIRE A LA PRODUCTION .....	- 19 -
3.2.1. Les matrices polymères.....	- 19 -
3.2.2. Les matrices minérales.....	- 20 -
<b>4. LES COMPOSITES RENFORCES PAR DES FIBRES CELLULOSIQUES.....</b>	<b>- 22 -</b>
4.1. LES ENJEUX .....	- 22 -
4.2. LES COMPOSITES A MATRICE POLYMERE .....	- 23 -
4.3. LES COMPOSITES A MATRICE MINERALE AUTRE QUE LE PLATRE .....	- 26 -
4.3.1. Revue générale.....	- 26 -
4.3.2. Cas des composites à matrice cimentaire .....	- 26 -
4.4. LES COMPOSITES PLATRE/FIBRES.....	- 28 -
4.4.1. Les fibres artificielles et synthétiques: le verre et le polypropylène.....	- 28 -
4.4.2. Les fibres naturelles.....	- 30 -
<b>5. CONCLUSION.....</b>	<b>- 32 -</b>
<b>6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>- 33 -</b>

# **CHAPITRE II: MATERIAUX & TECHNIQUES** **EXPERIMENTALES**

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>- 39 -</b>
<b>2. LE PLATRE .....</b>	<b>- 40 -</b>
2.1. GENERALITES .....	- 40 -
2.2. HEMIHYDRATE SELECTIONNE POUR L'ETUDE .....	- 41 -
2.3. CARACTERISTIQUES DE L'HEMIHYDRATE .....	- 42 -
2.3.1. Paramètres granulométriques.....	- 42 -
2.3.2. Composition chimique.....	- 43 -
2.4. HYDRATATION DE L'HEMIHYDRATE EN PLATRE .....	- 44 -
2.4.1. Les modèles d'hydratation du plâtre.....	- 44 -
2.4.2. Phénomène de prise .....	- 46 -
<b>3. LES FIBRES VEGETALES .....</b>	<b>- 49 -</b>
3.1. CHOIX DES FIBRES .....	- 49 -
3.2. PRESENTATION DES COMPOSES CONSTITUANT UNE FIBRE LIGNO-CELLULOSIQUE.....	- 49 -
3.2.1. La cellulose .....	- 50 -
3.2.2. Les hémicelluloses.....	- 51 -
3.2.3. Les pectines.....	- 51 -
3.2.4. La lignine .....	- 52 -
3.3. STRUCTURE D'UNE FIBRE CORTICALE.....	- 52 -
3.4. COMPOSITION CHIMIQUE DES FIBRES.....	- 55 -
<b>4. PREPARATION DES COMPOSITES .....</b>	<b>- 57 -</b>
4.1. PREPARATION PREALABLE DES FIBRES .....	- 57 -
4.1.1. Réduction de la taille des fibres .....	- 57 -
4.1.2. Les traitements .....	- 58 -
4.2. REALISATION DES COMPOSITES .....	- 59 -
4.2.1. Mélange des matières sèches .....	- 60 -
4.2.2. Coulage des composites .....	- 60 -
<b>5. METHODES DE CARACTERISATION.....</b>	<b>- 61 -</b>
5.1. COMPORTEMENT DES FIBRES DANS L'EAU .....	- 61 -
5.1.1. Principe de la relaxométrie RMN .....	- 61 -
5.1.2. Cinétique d'absorption des fibres .....	- 62 -

5.2.	EFFET DES TRAITEMENTS CHIMIQUES DES FIBRES .....	- 62 -
5.2.1.	<i>Décomposition thermique</i> .....	- 62 -
5.2.2.	<i>Modification Morphologique</i> .....	- 63 -
5.2.3.	<i>Analyse des produits de lixiviation</i> .....	- 63 -
5.3.	CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES DU COMPOSITE .....	- 64 -
5.3.1.	<i>Mesure de module d'Young par échographie ultrasonore</i> .....	- 64 -
5.3.2.	<i>Dispositifs de charge en flexion</i> .....	- 65 -
5.3.3.	<i>Mesures de déformation</i> .....	- 67 -
5.3.4.	<i>Identification des phénomènes liés à l'application d'une contrainte par mesure d'émission acoustique</i> .-	68 -
6.	CONCLUSION.....	- 69 -
	ANNEXE 1 : CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....	- 70 -
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	- 72 -

## **CHAPITRE III: EFFETS DE TRAITEMENTS CHIMIQUES SUR LES FIBRES VEGETALES ET INFLUENCES DE LEUR AJOUT SUR LA CHIMIE DU PLATRE**

1.	INTRODUCTION.....	- 77 -
2.	INFLUENCE DES FIBRES BRUTES SUR LA PRISE DU PLATRE .....	- 78 -
2.1.	EFFET DE L'AJOUT DE FIBRES BRUTES DE LIN ET DE CHANVRE.....	- 78 -
2.2.	EFFETS DES PRODUITS LIXIVIÉS SUR LA PRISE DU PLATRE .....	- 80 -
2.3.	INFLUENCE DE L'INCORPORATION DE FIBRES PRELAVÉES SUR LES TEMPS DE PRISE DU MATERIAU .....	- 82 -
3.	ETUDE DES EFFETS DE L'EAU SUR LE LIN ET LE CHANVRE .....	- 83 -
3.1.	ANALYSE DES PRODUITS ISSUS DE LA LIXIVIATION PAR L'EAU .....	- 83 -
3.1.1.	<i>Effets de l'eau sur la composition des fibres</i> .....	- 83 -
3.1.2.	<i>Hypothèse sur les causes du retard de prise provoqué par le chanvre</i> .....	- 84 -
3.2.	CINETIQUE D'ABSORPTION D'EAU PAR LES FIBRES .....	- 85 -
3.2.1.	<i>Cas du lin</i> .....	- 88 -
3.2.2.	<i>Cas du chanvre</i> .....	- 89 -
3.2.3.	<i>Hypothèses sur l'absorption plus rapide d'eau par les fibres prélavées</i> .....	- 90 -
3.3.	EVOLUTION DES MATERIAUX AU COURS D'UN SECHAGE .....	- 91 -
3.3.1.	<i>Principe de la mesure</i> .....	- 91 -
3.3.2.	<i>Evolution des temps de relaxation</i> .....	- 91 -

3.3.3. Evolution des quantités d'eau présentes dans les matériaux .....	- 93 -
<b>4. INFLUENCE DES TRAITEMENTS CHIMIQUES SUR LES FIBRES.....</b>	<b>- 96 -</b>
4.1. ANALYSE DES PRODUITS DE LIXIVIATION .....	- 96 -
4.1.1. Présentation des résultats .....	- 96 -
4.1.2. Effets des traitements sur les pectines.....	- 98 -
4.1.3. Effets sur les hémicelluloses.....	- 99 -
4.2. COMPORTEMENT DES FIBRES AU COURS D'UN CYCLE THERMIQUE .....	- 99 -
4.2.1. Analyse thermique des principaux constituants d'une fibre végétale.....	- 99 -
4.2.2. Fibres brutes .....	- 101 -
4.2.3. Effets des traitements .....	- 102 -
4.3. ETUDE DE L'ABSORPTION D'EAU DES FIBRES TRAITÉES A LA SOUDE.....	- 106 -
<b>5. INFLUENCE DES FIBRES TRAITÉES SUR LA PRISE DU PLATRE .....</b>	<b>- 108 -</b>
5.1. EFFETS DES AGENTS CHIMIQUES SUR LES TEMPS DE PRISE DE LA MATRICE.....	- 108 -
5.2. INFLUENCE DU TRAITEMENT DES FIBRES SUR LA PRISE DE LA MATRICE.....	- 109 -
5.2.1. Cas du chanvre.....	- 109 -
5.2.2. Cas du lin .....	- 110 -
<b>6. CONCLUSION.....</b>	<b>- 112 -</b>
<b>ANNEXE 1 : CARACTERISATION DE L'EAU ABSORBÉE PAR RELAXOMETRIE RMN.....</b>	<b>- 113 -</b>
<b>7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>- 118 -</b>

## **CHAPITRE IV: INFLUENCE DES INTERACTIONS FIBRES NATURELLES/MATRICE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DU COMPOSITE**

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>- 122 -</b>
<b>2. INFLUENCE DE L'AJOUT DE FIBRES ET PROPRIETES MECANIQUES DU COMPOSITE .....</b>	<b>- 123 -</b>
2.1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES .....	- 123 -
2.1.1. Comportement en flexion 3 points.....	- 123 -
2.1.2. Conséquences sur les propriétés d'élasticité .....	- 125 -
2.2. EFFET DE LA TENEUR EN FIBRES .....	- 128 -
2.2.1. Cas du chanvre.....	- 128 -
2.2.2. Cas du lin .....	- 129 -
2.2.3. Choix de la fraction massique de fibre.....	- 130 -

2.3.	EVALUATION DE LA TAILLE DES FIBRES.....	- 131 -
<b>3.</b>	<b>EFFET DU TRAITEMENT CHIMIQUE DES FIBRES .....</b>	<b>- 132 -</b>
3.1.	CONSEQUENCES SUR LA CONTRAINTE A LA RUPTURE .....	- 132 -
3.1.1.	<i>Cas du chanvre</i> .....	- 132 -
3.1.2.	<i>Cas du lin</i> .....	- 133 -
3.1.3.	<i>Discussion</i> .....	- 134 -
3.2.	EFFET SUR LES PROPRIETES D'ELASTICITE DES MATERIAUX .....	- 135 -
<b>4.</b>	<b>ETUDE DU COMPORTEMENT ENDOMMAGEABLE PAR LA METHODE D'EMISSION</b>	
	<b>ACOUSTIQUE .....</b>	<b>- 137 -</b>
4.1.	DEMARCHE EXPERIMENTALE.....	- 137 -
4.2.	EFFET DE L'AJOUT DE FIBRES BRUTES .....	- 138 -
4.2.1.	<i>Cas du chanvre</i> .....	- 139 -
4.2.2.	<i>Cas du lin</i> .....	- 140 -
4.2.3.	<i>Discussion</i> .....	- 143 -
4.3.	INFLUENCE DE L'AJOUT DE FIBRES DE LIN TRAITEES .....	- 147 -
<b>5.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>- 151 -</b>
<b>6.</b>	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>- 152 -</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>- 153 -</b>



# **INTRODUCTION GENERALE**

La dernière décennie du vingtième siècle a été une période capitale dans la prise de conscience de notre société de la nécessité de mettre en place une politique de développement durable. En 1992, la conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement, « Earth summit », a lancé les premières actions à grande échelle dans le but de développer une société écologiquement responsable. Un an auparavant, le concept d'éco-matériaux (Ecomaterials en anglais pour Environmentally Conscious materials) [HAL92] avait été proposé pour encourager le développement de matériaux respectueux de l'environnement.

Dans la continuité de cette démarche, de grands groupes industriels comme Saint-Gobain, ont manifesté un intérêt grandissant dans le développement de ce type de matériaux pour des applications dans des secteurs grand public comme l'automobile ou l'habitat.

Le plâtre est un matériau de construction bon marché qui est utilisé depuis l'Antiquité. Les premières traces de son utilisation remontent à neuf mille ans et il entrerait déjà dans la composition de mortiers utilisés pour recouvrir les pyramides d'Egypte. Le plâtre trouve aujourd'hui de nombreuses applications telles que la construction de systèmes de partition interne, la résistance au feu et la décoration. Sa prise rapide, sa légèreté et son caractère recyclable en font un matériau idéal pour une utilisation dans les habitations. Cependant, des volumes de production importants, associés à des émissions de dioxyde de carbone notables dues à l'étape de calcination, rendent ce matériau perfectible du point de vue écologique. De ce fait, l'ajout de fibres végétales, neutres vis-à-vis des émissions de dioxyde de carbone, dans une matrice de plâtre est potentiellement intéressant.

Durant les dernières années, les éco-matériaux à base de fibres ont connu un engouement grandissant grâce à la combinaison de bonnes propriétés mécaniques et de bonnes propriétés d'isolation, à la fois thermique et acoustique. A l'heure actuelle, 50% des articles publiés sur les composites renforcés par des fibres naturelles l'a été durant ces cinq dernières années. La forte hausse du prix du pétrole est également en grande partie responsable de l'intérêt porté aux fibres naturelles.

Les principaux points faibles du plâtre sont le caractère fragile du matériau, une faible tenue en traction et une rupture catastrophique. Lors de la manipulation de panneaux de grandes dimensions, le plâtre peut être soumis à des contraintes importantes sur la face en tension. L'ajout de fibres

pourrait ainsi permettre au matériau de gagner en souplesse et d'augmenter sa résistance à la propagation de fissures.

Cette thèse, financée par Saint-Gobain Gyproc, a eu pour objectif d'évaluer les effets de l'ajout de fibres dans une matrice de plâtre et de comprendre les mécanismes d'interactions aux interfaces fibres/plâtre. Elle s'inscrit aussi dans une finalité de développement de nouveaux produits qui pourraient être commercialisés à moyen terme par Saint-Gobain. Ce travail a été mené conjointement sur deux sites, le laboratoire Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogène qui est une équipe d'accueil de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle à Limoges (France) et le centre de recherche de Saint-Gobain Gyproc à East Leake (Angleterre).

Le manuscrit rapportant le travail effectué comporte quatre parties.

Le premier chapitre passe en revue l'état des connaissances sur les matériaux utilisés. Tout d'abord, le plâtre et les fibres naturelles sont présentés ainsi que les différents moyens de traitements et d'incorporation des fibres. Par la suite, une brève revue des différents types de composites est effectuée. On s'intéressera notamment aux composites à matrice minérale renforcés par des fibres naturelles.

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation des matières premières : le plâtre puis les fibres naturelles choisies pour cette étude, c'est-à-dire le chanvre et le lin. La deuxième section présente les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Dans un troisième chapitre, la composition chimique des fibres est discutée, ainsi que l'impact des traitements chimiques sélectionnés sur ces dernières. Pour conclure, l'influence des fibres, traitées ou non, sur la prise du plâtre est évaluée.

La quatrième partie discute des propriétés mécaniques des composites obtenus. Les paramètres importants lors de la réalisation d'un composite, tels que le pourcentage de fibre, le traitement ou la fonctionnalisation des surfaces ou la taille des fibres, sont présentées. Puis les propriétés élastiques des composites et l'étude du comportement des composites vis-à-vis de l'endommagement, notamment par émission acoustique, sont étudiées.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale reprenant les principaux résultats et présentant quelques pistes pour compléter la caractérisation des propriétés d'usage de ces matériaux en vue d'une mise éventuelle sur le marché.

[HAL92] Halada, K., Ecomaterials, Bull Jpn Inst Metals, 31, 1992, 505–512

---

# Chapitre 1

---

## Etat de l'art

---



# Chapitre I

<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>- 5 -</b>
<b>2.</b>	<b>COMPOSITES ET MATIERES PREMIERES ASSOCIEES.....</b>	<b>- 6 -</b>
2.1.	PRESENTATION ET DEFINITION D'UN COMPOSITE.....	- 6 -
2.2.	LE PLATRE ET SES APPLICATIONS .....	- 7 -
2.2.1.	<i>Une brève histoire du plâtre.....</i>	- 7 -
2.2.2.	<i>La production.....</i>	- 8 -
2.2.3.	<i>Applications industrielles.....</i>	- 9 -
2.3.	LES FIBRES ET LEURS UTILISATIONS INDUSTRIELLES .....	- 10 -
2.3.1.	<i>Les fibres synthétiques et artificielles .....</i>	- 10 -
2.3.2.	<i>Les fibres naturelles .....</i>	- 11 -
<b>3.</b>	<b>PREPARATION DES FIBRES ET METHODES D'INCORPORATION .....</b>	<b>- 15 -</b>
3.1.	TRAITEMENTS PREALABLES DES FIBRES .....	- 15 -
3.2.	LES METHODES DE MELANGE : DU LABORATOIRE A LA PRODUCTION .....	- 19 -
3.2.1.	<i>Les matrices polymères .....</i>	- 19 -
3.2.2.	<i>Les matrices minérales.....</i>	- 20 -
<b>4.</b>	<b>LES COMPOSITES RENFORCES PAR DES FIBRES CELLULOSIQUES.....</b>	<b>- 22 -</b>
4.1.	LES ENJEUX .....	- 22 -
4.2.	LES COMPOSITES A MATRICE POLYMERE .....	- 23 -
4.3.	LES COMPOSITES A MATRICE MINERALE AUTRE QUE LE PLATRE.....	- 26 -
4.3.1.	<i>Revue générale.....</i>	- 26 -
4.3.2.	<i>Cas des composites à matrice cimentaire .....</i>	- 26 -
4.4.	LES COMPOSITES PLATRE/FIBRES.....	- 28 -
4.4.1.	<i>Les fibres artificielles et synthétiques: le verre et le polypropylène.....</i>	- 28 -
4.4.2.	<i>Les fibres naturelles .....</i>	- 30 -
<b>5.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>- 32 -</b>
<b>6.</b>	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>- 33 -</b>

## 1. INTRODUCTION

Les matériaux composites sont étudiés depuis de nombreuses années pour des applications de type matériaux de construction. Cependant, beaucoup de ces considérations ont été dirigées vers des renforts synthétiques comme les fibres de verre. En effet, ce n'est que depuis les années 70 et l'augmentation du prix des produits dérivés du pétrole que les éco-matériaux, comme les fibres végétales, ont connu un intérêt croissant.

Ce premier chapitre décrit l'état des connaissances sur les matériaux composites et en particulier l'utilisation des fibres végétales comme renfort. Dans cette partie, l'accent est mis sur les travaux déjà réalisés sur ce type de matériaux ainsi que leurs applications industrielles.

Après avoir décrit brièvement quelques généralités sur les matériaux employés pour cette étude, une revue détaillée de la préparation des fibres et de leur méthode d'incorporation est présentée. Enfin, une revue des principaux travaux effectués sur l'addition de fibres et leurs effets, en particulier dans les matrices minérales, sera effectuée.

## **2. Composites et matières premières associées**

Cette première partie débute par la définition d'un composite et la description de ses différents constituants. Dans un deuxième temps, les matières premières utilisées pour cette étude, à savoir le plâtre, le lin et le chanvre, seront décrites.

### **2.1. Présentation et définition d'un composite**

Un matériau composite correspond à un assemblage de deux ou plusieurs matériaux non miscibles. Le produit résultant présente alors des propriétés que les matériaux constitutifs ne possèdent pas individuellement. Le design et la composition des matériaux composites, notamment pour des applications « haute performance », se font en lien étroit avec leur fonction finale et les propriétés désirées. L'intérêt d'un matériau composite est d'offrir, en général, des propriétés mécaniques supérieures, alliées à une réduction de poids des structures.

Trois zones distinctes peuvent être définies au sein d'un composite. Tout d'abord, le renfort, qui possède les propriétés mécaniques les plus élevées (résistance à la traction et rigidité), assure la tenue mécanique du matériau. Le renfort, généralement sous forme de fibres, constitue l'armature du matériau. On définit généralement un facteur d'aspect pour les fibres correspondant au rapport de la longueur sur le diamètre.

La matrice, souvent moins rigide, permet la protection du renfort vis-à-vis des conditions extérieures parfois extrêmes (température, atmosphère). Elle assure la liaison entre les fibres et permet la transmission des contraintes et la répartition des efforts lorsque le matériau est soumis à un effort mécanique.

L'addition de ces deux matériaux génère une troisième zone, capitale pour l'obtention des propriétés mécaniques désirées, l'interface. Cette dernière correspond aux zones de contact entre le renfort et la matrice. Ses propriétés, notamment la contrainte de cisaillement, doivent être contrôlées pour obtenir l'effet souhaité du renfort. Dans certains cas, fibres et matrice peuvent réagir aux interfaces (zones de discontinuité physiques et chimiques) pour former des interphases, créant une zone de continuité chimique entre les deux composés, améliorant ainsi leur comptabilité.

Parmi les composites, on peut distinguer deux grandes familles : les composites dits de grande diffusion (GD), représentant la part majoritaire du marché des composites, et ceux dits de haute performance (HP), dont les volumes beaucoup plus faibles sont compensés par une forte valeur ajoutée. La majeure partie des composites GD sont composés de résines polyester et de fibres de verre et sont principalement utilisés dans le domaine des transports et des loisirs. Les composites HP, plutôt formés de matrices céramiques renforcées par des fibres longues, ont pour principal domaine d'application l'aéronautique.

## 2.2. Le plâtre et ses applications

### 2.2.1. Une brève histoire du plâtre

L'utilisation du plâtre en tant que matériau de construction remonte à la plus haute Antiquité. Dès le VIII<sup>e</sup> millénaire av J.-C, on retrouve des traces de son utilisation comme enduit en Turquie (anciennement l'Anatolie) et en Syrie. A Gizeh en Egypte, la grande pyramide de Kheops, construite en 2700 avant J.-C, comporte des joints réalisés avec un mélange de plâtre, de chaux et de poudre de marbre.

Au IV<sup>e</sup> siècle av J.-C, le « Traité de la pierre » de Théophraste décrit les étapes d'obtention du plâtre et témoigne de l'existence de plâtrières, notamment à Chypre et en Syrie. A noter que les grecs ont également utilisé le gypse "fer de lance", forme cristalline translucide, pour les fenêtres de leurs lieux sacrés. Les Romains s'emparèrent du savoir hellénique à propos du plâtre. Vitruve dans son traité "De Architectura" (27 av J.-C) mentionne le stuc alors que Pline, dans l'« Histoire naturelle » fait état de l'utilisation du plâtre dans le bâtiment.

Au XVII<sup>e</sup> siècle, un an après le grand incendie de Londres, Louis XIV rend obligatoire par édit l'utilisation du plâtre comme enduit pour ces qualités ignifuges. La production de plâtre connaît ensuite un essor en France au XIX<sup>e</sup> siècle, notamment dans la région parisienne, qui génère alors plus de quatre-vingt pour cent de la production mondiale. Cet essor est dû à la découverte de gisements importants de gypse en région parisienne et à l'invention du four à plâtre qui permet alors d'augmenter la capacité de production. La fin du XIX<sup>e</sup> voit la généralisation des éléments préfabriqués comme les plaques et les carreaux de plâtre.

### 2.2.2. La production

La production de plâtre se fait à partir de la matière première appelée Gypse. Il s'agit d'un sulfate de calcium hydraté deux fois. Cette roche sédimentaire du groupe des évaporites possède plusieurs formes cristallines comme l'albâtre et la sélénite.

La théorie la plus fréquemment admise pour expliquer leur formation est celle de la précipitation des éléments chimiques par évaporation d'eau dans une retenue d'eau salée. Les conditions présentes lors de cette opération régissent le type d'évaporite formée (gypse, dolomie, calcite, etc.). La conservation des gisements de gypse s'explique par le dépôt ultérieur de matériaux protecteurs imperméables de type argileux.

L'exploitation de ces gisements peut se faire soit à ciel ouvert, soit en souterrain, selon l'accessibilité, la qualité et les contraintes environnementales. La réhabilitation des sites est également un souci majeur lors du choix du type d'exploitation puisque les carrières à ciel ouvert doivent par exemple être remblayées et remises en leur état originel d'avant exploitation.

Le gypse peut aussi être obtenu de manière artificielle comme le désulphogypse, issu de la désulfuration des gaz de centrales électriques. Les gaz riches en sulfure sont piégés par de la chaux pour obtenir un gypse artificiel de grande pureté.

Quelle que soit l'origine du gypse, naturel ou synthétique, une déshydratation partielle par chauffage est nécessaire pour obtenir de l'hémihydrate de calcium, connu également sous le nom de poudre de plâtre. Cette déshydratation a lieu aux environs de 130°C selon la réaction suivante :



Un chauffage à plus haute température conduit à la déshydratation en anhydrite. Plusieurs formes existent selon la température atteinte. L'anhydrite soluble (anhydre III) ou surcuit, stable jusqu'à 200°C, présente encore quelques traces d'eau de structure. Au-delà de 350°C, on obtient un anhydre dit « insoluble » (anhydre II), stable jusqu'à 700°C. Une phase ultime existe au delà de 1200°C, l'anhydre I, qui présente peu d'intérêt pratique.

Deux familles principales de procédés existent pour calciner le gypse en plâtre (ou hémihydrate) :

- Le procédé en voie sèche, le plus couramment utilisé, est réalisé à la pression atmosphérique. Ce type d'hémihydrate, obtenu pour des températures de calcination comprises entre 130 et 170°C, est dit de type  $\beta$ . Ce type de calcination est notamment utilisé pour obtenir le plâtre employé en construction.



- Le procédé en voie humide s'effectue sous pression saturante de vapeur d'eau, dans des autoclaves, sous 2 à 7 bars, pendant quelques heures. On obtient de l'hémihydrate  $\alpha$  utilisé pour des plâtres spéciaux.

En dépit des meilleures propriétés mécaniques de l'hémihydrate  $\alpha$ , les coûts de production élevés limitent son utilisation à quelques applications techniques à haute valeur ajoutée. En conséquence, la production annuelle française est faible, de l'ordre de 15000 t/an, par comparaison à celle du plâtre obtenu par voie sèche (3,7 millions t/an).

### 2.2.3.Applications industrielles

La production mondiale de plâtre s'élève à environ 30 millions de tonnes dont la moitié est produite en Europe occidentale. Les applications industrielles du plâtre sont nombreuses et dépendent notamment de la forme d'hémihydrate utilisée. En effet, les hémihydrate  $\alpha$  et  $\beta$ , issus de deux procédés différents, présentent des propriétés très distinctes.

L'hémihydrate  $\beta$  est en général utilisé pour réaliser des matériaux pour le bâtiment. Son faible coût de production en fait un matériau de grande diffusion. Sa structure faite de cristaux microporeux en fait un matériau léger et isolant. Ses propriétés mécaniques moyennes le limitent à des applications de type partitionnement ou décoration, comme les enduits. Ces cristaux microporeux lui confèrent également des propriétés absorbantes intéressantes pour les applications de type modelage, notamment dans l'industrie céramique.

Les utilisations de l'hémihydrate  $\alpha$  sont plus spécifiques. La résistance mécanique de l'hémihydrate  $\alpha$  est nettement plus importante que celle de l'hémihydrate  $\beta$ . Le plâtre  $\alpha$  est en général utilisé en différentes proportions mélangé à du plâtre  $\beta$  pour des applications telles que le moulage sous pression où il est nécessaire de disposer de moules ayant une résistance mécanique accrue. La variété  $\alpha$  est également utilisée en odontologie pour fabriquer des moulages dentaires.

Le plâtre sous forme hydratée (gypse) trouve également des applications en agriculture comme amendement. Sa solubilité en fait une source de calcium disponible sans l'inconvénient de modifier l'acidité du sol, contrairement à la chaux.

Le sulfate de calcium hydraté est aussi utilisé comme additif alimentaire sous la dénomination E516. Il est notamment employé comme agent de traitement des farines, séquestrant, stabilisant et affermissant.

## 2.3. Les fibres et leurs utilisations industrielles

Une fibre est caractérisée par une longueur très supérieure à son diamètre. La plupart des fibres naturelles mesurent quelques dizaines de centimètres de long pour un diamètre de quelques dizaines de microns. Les fibres peuvent être classées en plusieurs catégories. Dans les sections suivantes, deux grandes familles de fibres sont décrites : les fibres nécessitant des transformations chimiques (en anglais, *man made fibres*) et les fibres naturelles [FOG90]. On distingue également les fibres longues ou continues, comme la soie, et les fibres courtes ou discontinues, groupe auquel appartiennent toutes les autres fibres naturelles.

### 2.3.1. Les fibres synthétiques et artificielles

Définies par la Nomenclature des Activités Françaises (code NAF 247Z), les fibres synthétiques et artificielles constituent deux familles distinctes de fibres. Les fibres synthétiques (polyamides, polyester, etc.) s'obtiennent par « polymérisation de monomères organiques provenant des produits de la distillation de la houille, du pétrole ou des produits dérivés du gaz naturel ». Les fibres artificielles, comme la viscose ou l'acétate de cellulose, sont issues de la transformation chimique de polymères organiques provenant de matières naturelles brutes (cellulose, caséine, algues, etc.).

Il existe de nombreux types de fibres synthétiques et artificielles classées en différentes familles. Les fibres artificielles sont principalement d'origine végétale, dérivées de la cellulose. Dès le XVII<sup>e</sup> siècle, la création de fibres artificielles issues de produits naturels fait l'objet de recherches. Dans les années 1750, Réaumur et al. envisagent l'utilisation de fibres naturelles autres que le bois pour la manufacture du papier [HUN78]. En 1891, les travaux de Chardonnet aboutirent à la réalisation d'un fil ayant l'apparence de la soie. Ce premier fil en nitrocellulose fut rapidement suivi d'autres produits de fabrications variées, comme la viscose en 1892. En 1920, les premières fibres d'acétate de cellulose sortent des usines, suivies en 1955 par les fibres de triacétate.

Parmi les fibres synthétiques qui sont principalement d'origine organique, on distingue les polyamides, les polyesters, les polypropylènes, les aramides, etc. Toutes ces fibres présentent des propriétés très différentes qui vont influencer sur leurs utilisations. Les fibres synthétiques sont majoritairement utilisées comme fibres textiles ou en tant que renfort pour des matériaux composites.

Les fibres de verre, d'après cette nomenclature, sont des fibres artificielles d'origine minérale. Elles sont issues de la transformation chimique de produits naturels silicatés. La fibre de verre est certainement la fibre qui a été la plus utilisée et étudiée depuis ces trente dernières années, notamment dans le domaine des matériaux de construction. Leur ajout à du plâtre permet notamment d'améliorer la résistance au feu. Inventé en 1836 par Dubus-Bonnel, la fibre de verre est la première fibre réalisée par synthèse. La première fibre tissable a été obtenue en 1931 à Saint-Gobain, où elle est toujours fabriquée sous les appellations Silionne et Verranne pour des tissus ou mats de renfort. Ses propriétés mécaniques intéressantes, alliées à une masse faible, font de ce matériau un renfort de structure très utilisé. Il permet, par exemple, un allègement des structures d'environ 30% par rapport à l'acier. La fibre de verre est également un matériau prisé dans le domaine du transport où un gain de poids permet de précieuses économies d'énergie.

Parmi ces autres propriétés, l'inertie chimique, la résistance aux chocs et l'isolation permettent également d'utiliser les fibres de verre dans le domaine de la construction. A eux deux, la construction et le transport représente plus de 50% de l'utilisation de fibres de verre. Suivent ensuite l'électricité et l'électronique, les sports et loisirs et les équipements industriels (Source : Saint-Gobain Vetrotex).

Les inconvénients majeurs de ce type de fibres sont leur prix élevé, un coût énergétique de production souvent important, associé à des problèmes de recyclage, de pollution et de santé publique.

### 2.3.2. Les fibres naturelles

Il convient tout d'abord de préciser ce qui est appelé « fibres naturelles ». On confond souvent les fibres végétales et les fibres naturelles. Cette dernière dénomination regroupe les fibres végétales, animales et minérales [BAL09]. Dans le contexte des éco-matériaux et des biocomposites, la plupart des fibres utilisées sont d'origine végétale. L'utilisation de fibres minérales comme l'amiante est aujourd'hui interdite et l'utilisation de fibres animales comme les soies est encore très minoritaire.

Sous la dénomination de fibres végétales, peuvent être encore définies plusieurs sous catégories. On distingue les fibres libériennes qui sont extraites de tige de plantes comme le lin, le chanvre ou le jute. Ce type de fibre est le plus utilisé comme renfort pour les matériaux composites puisque ces fibres ont naturellement un rôle de renfort structurel au sein même de la plante. Les fibres libériennes ont toutes des similitudes de composition et d'organisation structurale. Elles

consistent en un arrangement de fibrilles de cellulose incluses dans une matrice de composés semi-cristallins ou amorphes comme les hémicelluloses et la pectine (cf. Chapitre 2, Section 2.2).

On distingue aussi les fibres provenant des poils séminaux comme le coton, les fibres extraites de feuilles comme le sisal, les fibres provenant de troncs comme le chanvre de Manille ou d'enveloppes de fruits comme la fibre de noix de coco.

Dans le cadre de cette thèse, deux variétés de fibres ont été étudiées : le chanvre et le lin. Ces fibres ont déjà fait l'objet de plusieurs études où ont été constatées des propriétés mécaniques intrinsèques parmi les plus élevées chez les fibres végétales, proches de celle des fibres de verre [BAL09], [BLE99], [JOH08].

### 2.3.2.1. Traitements traditionnels

Avant de pouvoir utiliser les fibres, plusieurs étapes de préparation sont nécessaires pour les extraire de la plante. Ces opérations de préparation sont restées très traditionnelles et sont communes à l'extraction de la plupart des fibres libériennes.

La première étape, appelée rouissage, consiste à dissocier, sous l'action combinée du soleil et de la pluie, les parties fibreuses de la plante en éliminant la pectose qui soude les fibres (filasse) à la partie ligneuse.

Le rouissage est une opération très importante, notamment pour la production de fibres de lin. Il existe plusieurs techniques de rouissage : le rouissage à l'eau ou à l'air (sur champs). Traditionnellement, en Belgique et en France, le rouissage s'effectuait en rivière où l'on faisait tremper les bottes. Cette technique est désormais interdite par l'Union Européenne pour des raisons environnementales. Le rouissage sur champ, plus simple s'est alors imposé. Cependant, son inconvénient majeur est sa dépendance aux conditions météorologiques dont est tributaire la qualité finale de la fibre.

L'étape suivante est le teillage qui consiste à séparer les fibres du bois de la plante. Au cours de cette opération, les graines sont séparées puis la tige est battue pour séparer les morceaux de bois. Ces derniers récupérés sont appelés « anas ». Les fibres sont ensuite séparées en fibre longues et fibres courtes, appelées « étoupes ». Pour le lin, les fibres longues représentent environ 20 à 25% de la plante. Un hectare de lin produit en moyenne entre 1200 et 1400 kg de lin teillé.

### 2.3.2.2. Le chanvre

Le chanvre (*Cannabis sativa* L.) est une espèce de la famille des Cannabacées. Le chanvre a été très utilisé par l'homme depuis la Préhistoire. Au XX<sup>e</sup> siècle, son utilisation est devenue très réglementée en raison de ses propriétés psychotropes. Le chanvre connaît de multiples utilisations,

*This information is the property of BPB Ltd which owns the copyright and it is, therefore, privileged and confidential.*

notamment dans des domaines tels que la construction, l'isolation, les matériaux composites mais aussi le textile, la papeterie ou les biocarburants.

Si les origines de cette plante sont incertaines, les premières traces de son utilisation datant de 8000 av J.-C ont été découvertes à Xianrendong [BEL05]. Des céramiques décorées de fibres de chanvre témoignent de son utilisation dès l'aube de l'humanité. Dès l'Antiquité, des écrits relatent l'utilisation du chanvre comme médication. Le chanvre est alors utilisé pour fabriquer les gréements et les voiles des navires. A l'époque, « un navire de taille moyenne utilise 60 à 80 tonnes de chanvre sous forme de cordages et 6 à 8 tonnes sous forme de voile, par an » [ALL06], révèle le professeur Serge Allegret. Le chanvre occupe donc à cette époque une place prépondérante dans l'économie.

Dans les années 1960, l'Inra et la FNPC (Fédération nationale des producteurs de chanvre) travaillent à la mise au point de variétés à faible teneur en THC (delta-9-tétrahydrocannabinol), responsable principal des effets psychotiques du chanvre. Ceci permet de relancer la culture du chanvre agricole dans plusieurs pays européens. A partir de 1971, la CEE encourage financièrement la culture de chanvre pour la production de fibres, dans le cadre de l'organisation commune de marché (OCM) [ERN05]. La filière chanvre trouve ainsi un regain d'intérêt avec l'augmentation du prix du pétrole et la prise de conscience environnementale.

Dans le domaine des matériaux de construction, le chanvre est utilisé pour renforcer des mortiers, connus sous le nom de béton de chanvre, même si à l'heure actuelle son utilisation ne représente que 0,15% du volume de bétons utilisés en France (Source ADEME [ADE07]). La fibre de chanvre est aussi un très bon isolant qui concurrence aujourd'hui la laine de verre.

Selon l'Institut Technique du Chanvre (ITC), la totalité des surfaces cultivées en France s'élevaient en 2006 à 8 083 hectares. Selon la FAO (Food and Agriculture Organisation), la France représente 15% de la production mondiale de chanvre, loin derrière la Chine qui produit presque 80% du chanvre mondiale.

### 2.3.2.3. Le lin

Le lin cultivé (*Linum usitatissimum*) est une plante annuelle de la famille des Linacées cultivée pour ses fibres et pour ses graines oléagineuses. Le lin est une des rares fibres textiles végétales européennes. Elle a la particularité d'être une fibre longue pouvant atteindre plusieurs dizaines de centimètres.

Le lin est l'une des premières fibres utilisées en Europe. Déjà employée plusieurs millénaires avant notre ère, les origines de sa culture sont, comme pour le chanvre, incertaines. Les égyptiens sont les premiers à développer l'utilisation de cette fibre. Ils s'en servaient notamment pour la

confection de vêtements, de tissus funéraires, de voiles et de filets de pêche. Les graines étaient aussi appréciées pour leur qualité nutritive.

Le lin est introduit en France par Charlemagne où son utilisation se généralise au XI<sup>e</sup> siècle. La tapisserie de Bayeux en est l'exemple le plus célèbre. C'est au XVII<sup>e</sup> siècle que le lin atteint son apogée. Par la suite, notamment au XIX<sup>e</sup> siècle, le lin, comme le chanvre, connaîtra la concurrence de la fibre de coton. Dans les années 1950, le perfectionnement des techniques et la création de nouvelles variétés donne un second souffle à la production de lin en France.

La France est aujourd'hui le principal producteur de lin en Europe. Produit dans les régions du Nord-Ouest, le lin cultivé en France est considéré comme un lin d'excellente qualité, reconnu notamment pour la finesse et la résistance de ses fibres. Dans les années 2000, la filière du lin connaît un regain d'intérêt puisque le lin fibre, variété utilisée pour le textile, a vu ses surfaces cultivées passer de 30000 à 60000 hectares entre 2002 et 2007.

## **3. Préparation des fibres et méthodes d'incorporation**

Les fibres naturelles, comme vu dans la partie 1.2.2.1, nécessitent une suite d'opérations pour être extraites de la tige de la plante, notamment dans le cas des fibres libériennes. Difficilement utilisable telles quelles, il est généralement nécessaire qu'elles subissent un ou plusieurs traitements afin d'en améliorer les interactions avec la matrice.

Dans une première partie seront présentés les principaux traitements préalables à une utilisation des fibres comme renfort. Les traitements, souvent chimiques, ont pour but d'adapter la fibre à la physico-chimie de la matrice prise en considération.

Une fois la compatibilité des fibres et de la matrice améliorée, se pose alors la difficulté d'incorporer de manière homogène les fibres au sein de la matrice. Pour pouvoir considérer un composite à fibres courtes orientées aléatoirement comme un matériau homogène, il est indispensable d'attacher un grand soin à l'incorporation des fibres. Ayant des propriétés fortement anisotropes, leur répartition doit être la plus homogène possible pour obtenir un composite aux propriétés isotropes.

### **3.1. Traitements préalables des fibres**

Le traitement des fibres consiste à adapter au mieux la fibre afin d'assurer une interaction efficace avec la matrice en renforçant les liaisons entre les deux matériaux. Deux grands types de liaisons peuvent être distingués. Les interactions physiques, qui peuvent être obtenues en modifiant la surface des fibres et les liaisons chimiques qui supposent de fonctionnaliser la surface des fibres. Le traitement est donc étroitement lié au type de renfort, à la nature de la matrice et à l'utilisation finale du composite.

Plusieurs familles de traitements sont envisageables, notamment selon la nature hydrophile ou hydrophobe de la matrice.

Dans le cas des fibres naturelles ligno-cellulosiques, leur caractère hydrophile pose des problèmes de compatibilité avec des matrices hydrophobes telles que les polymères. Beaucoup de

produits ont été testés afin d'améliorer la compatibilité et deux stratégies différentes peuvent être dégagées.

La première consiste à agir sur l'aspect physique de la fibre, notamment pour modifier sa surface ou sa structure sans changement de composition chimique. On peut, entre autres, citer le calandrage qui consiste à faire circuler les fibres entre des cylindres qui peuvent être chauffés. Cette technique est utilisée en papeterie pour améliorer les propriétés d'usage du papier. La bande de papier est comprimée entre deux rouleaux sous une pression de quelques dizaines de megapascal, pendant un temps très court d'environ 1 ms, afin d'en modifier la surface et la porosité. D'autres composés qui imposent l'application d'une décharge électrique, ou corona, ont également été utilisés pour améliorer l'affinité des fibres avec des encres. Ce procédé consiste à soumettre un support à une décharge électrostatique dans le but d'en modifier sa tension de surface [BEL94]. Les mêmes effets peuvent être obtenus par un traitement à froid dans un plasma. Ces différents traitements, mis en œuvre avec des fibres artificielles, sont difficilement applicables à des fibres végétales du fait de leur coût important.

Des modifications de surface sont possibles par des méthodes chimiques, souvent moins coûteuses. Les premiers traitements utilisés pour les fibres naturelles se sont fortement inspirés de ceux déjà connus dans certaines industries comme l'industrie textile et papetière. Cette dernière utilise en effet depuis longtemps des procédés de traitements successifs à base de soude et de peroxyde visant à récupérer une pâte de cellulose, composé blanc à la base de la fabrication du papier. Tcheppel et al. [TCH06] ont par exemple étudié l'effet combiné du peroxyde et de la soude, utilisés comme agents blanchissants, sur les propriétés mécaniques de fibres de bois. Ils ont montré que ce traitement augmentait la capacité d'adhésion entre les fibres, ce qui pourrait améliorer les propriétés mécaniques du papier. Le traitement à la soude est certainement le plus utilisé pour le traitement de fibres grâce à sa facilité de mise en œuvre et à ses qualités de nettoyage. Ce procédé, connu également sous le nom de mercerisation, fut popularisé en 1851 par Mercer [CUI06]. Il découvrit qu'un séjour prolongé dans la soude permettait d'améliorer les propriétés de fibres de coton. Ce traitement fut notamment utilisé à ses débuts pour améliorer l'adhésion des teintures sur les fibres de coton [WEY06] avant même de connaître son impact positif sur la résistance mécanique des fibres. Plusieurs effets de la soude ont été constatés. Tout d'abord, son pH basique élevé permet de nettoyer la surface des fibres de leurs composés amorphes comme les cires [EIC01], [VAL99]. Ce nettoyage a pour effet de rendre la surface des fibres plus irrégulière. Ce changement de topographie de surface conduisant à une surface spécifique plus grande améliore les capacités de liaisons de la fibre en augmentant le nombre de points d'ancrage et la proportion de



fibres de cellulose disponibles comme sites de réaction [VAL99]. Si Gassan et Bledzki constatèrent une augmentation des propriétés mécaniques de composites époxy à renforts unidirectionnels de jute du fait du traitement à la soude, ils ne notèrent pas de relation entre la rugosité de surface des fibres et la qualité de l'adhésion fibre/matrice [GAS99]. La capacité des fibres à réagir lors d'un traitement chimique à base de soude semble également liée à la cristallinité des fibres. Des fibres présentant un fort indice de cristallinité et donc moins de régions amorphes, comme le chanvre, semblent moins sensibles à l'attaque de la soude pour de faibles concentrations dû au nombre réduit de groupement hydroxyles disponibles pour réagir avec le traitement chimique [EIC01].

Weyenberg et al. constatent également que ce type de traitement entraîne une fibrillation partielle des fibres, conduisant à une réduction du diamètre apparent des fibres et donc à une augmentation du facteur d'aspect [WEY06]. Ils notèrent également que le nettoyage des composés amorphes entraînait un réarrangement des fibrilles de cellulose. Cette réorganisation semble avoir pour résultat une augmentation de la rigidité des fibres. Des valeurs comprises entre 4%<sub>wt</sub> et 6%<sub>wt</sub> en soude ont permis d'obtenir les fibres avec le module d'Young le plus élevé, soit 65 GPa comparé une valeur de 38 GPa pour des fibres brutes [MWA03]. Au-delà d'une certaine concentration de soude, la cellulose subit des modifications cristallographiques dues à un réarrangement des cristallites. Fink et al. [BLE99] comme d'autres auteurs, ont constaté que cette transformation s'avère néfaste pour la rigidité des fibres. Ce changement de phase est cependant constaté pour des concentrations élevées en soude supérieure à 15%<sub>mass</sub> [JOH08].

Des traitements à base d'enzyme peuvent également être utilisés pour nettoyer les fibres végétales. Saleem et al. [SAL08] présentent notamment les effets de l'utilisation de pectinase sur des fibres de chanvre. Ils montrent l'efficacité de cette méthode pour réduire le diamètre des fibres.

Une autre méthode pour modifier la compatibilité fibre/matrice est de fonctionnaliser la surface des fibres grâce à des agents chimiques. La majorité de ces traitements ont été conçus pour améliorer la compatibilité entre les fibres naturelles et les matrices polymères. Le problème majeur réside dans l'hydrophilie des fibres due à une surface riche en groupements hydroxyles. Si ces groupements présentent une forte attraction pour des solutions aqueuses, ils présentent en revanche une faible comptabilité avec des matrices polymères principalement carbonées. Ceci est responsable des performances réduites de composites polymères, renforcés par des fibres naturelles non traitées. Le principe de la plupart de ces traitements est de greffer à la surface des fibres une molécule qui pourra réagir avec les groupes hydroxyles de la fibre, d'une part, et avoir une forte affinité pour une matrice organique, d'autre part. Parmi les différentes possibilités, le greffage (« graft polymerisation ») est souvent utilisé. Cela consiste à former, à partir d'un produit chimique activé à

l'aide de radiations de haute énergie, des radicaux libres hautement réactifs qui formeront des liaisons avec la matrice. D'autres méthodes peuvent être mises en oeuvre comme des traitements contenant des groupements méthanol ou d'autres à base d'isocyanates, de triazine et d'organosilanes [BLE99].

L'acétylation est une méthode particulièrement utilisée. Elle consiste à introduire la fonction acétyle via un composé chimique. Cette réaction requière généralement l'utilisation de solvants comme l'acide acétique ou le benzol pour permettre au traitement d'atteindre le maximum de groupes hydroxyles de la fibre. De plus, l'utilisation de catalyseurs est parfois nécessaire. Bledzki et al. [BLE99] montrèrent que l'absorption d'humidité à un taux d'humidité relative de 65% était clairement réduite lorsque des groupes hydroxyles étaient remplacés par des groupes acétyles. Une proportionnalité a également été constatée entre le taux de groupes acétyles et la réduction de l'absorption d'humidité. Ce traitement semble donc efficace pour rendre compatible des fibres naturelles et des matrices polymères non polaires, comme le polystyrène par exemple, et pour réduire les différentiels de gonflements entre fibres et matrice dus à l'absorption d'eau. Liu et al. [LIU94] ont également montré le potentiel de l'acétylation dans le cas de l'utilisation du bois comme renfort de matrices plastiques. Ils concluent à l'amélioration de la contrainte de cisaillement entre le bois et le polystyrène grâce à cette méthode. Cependant, la réduction de polarité des fibres due au remplacement de groupements hydroxyles par des groupements acétyles diminue la qualité de l'interface entre des fibres cellulosiques et des matrices polaires, comme les résines époxy [EIC01].

Suivant le même principe, Baillie et al. [ZAF00] montrent que l'acide stéarique possède des vertus semblables quant à l'hydrophobisation de la surface des fibres par le remplacement des groupes hydroxyles. Une amélioration de la compatibilité avec une matrice polypropylène a été constatée.

Oksman et al. [OKS98] ont rapporté de bonnes propriétés de liaison entre des matériaux végétaux, en l'occurrence du bois, et une matrice polypropylène greffée, en utilisant du MAPP (Maleic Anhydride grafted Polypropylene) comme agent liant. Il s'agit d'anhydride maléique greffé sur du polypropylène servant à améliorer la compatibilité des deux matériaux. Liu et al. [LIU95] avaient également constaté cette amélioration auparavant.

Une autre méthode consiste à améliorer la compatibilité entre la fibre et la matrice en imprégnant les fibres préalablement avec le composé formant la matrice. Cependant, cette méthode n'est possible que pour des matrices de faible viscosité [BLE99].

## 3.2. Les méthodes de mélange : du laboratoire à la production

Pour obtenir un composite présentant des caractéristiques reproductibles de bonnes propriétés mécaniques, le contrôle de la dispersion des fibres dans la matrice est fondamental.

L'orientation des fibres à l'intérieur d'un composite est également importante, notamment pour l'isotropie des propriétés du matériau. Ce paramètre est en revanche plus délicat à contrôler et dépend fortement du type de procédé utilisé pour la réalisation du composite [JOH98]. En effet, certains procédés comme le pressage ou l'extrusion ont tendance à orienter les fibres dans une direction particulière [JAG72].

La quantité de fibres qui peut être incorporé dans une matrice donnée est aussi dépendante du procédé de fabrication [KEL03], [DEN02]. Le pressage, par exemple, permet d'introduire des quantités de fibres beaucoup plus importantes qu'un procédé de type coulage. Si l'on considère ces deux procédés, le coulage nécessite un rapport eau sur matière sèche suffisamment élevé pour obtenir un mélange de fluidité adéquate. Le pressage en revanche peut se contenter d'une pâte beaucoup plus épaisse et moins riche en eau, ce qui permet d'augmenter fortement le pourcentage de fibres.

On distinguera dans la suite deux types différents de matrice : les matrices polymères et les matrices minérales.

### 3.2.1. Les matrices polymères

Cette section présente sommairement les procédés les plus employés pour la réalisation de composites à base de matrice polymère. Trois grandes familles de polymère peuvent être distinguées selon leur mode de polymérisation : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Les thermoplastiques se caractérisent par leur polymérisation sous forme de chaînes linéaires. Cette structure leur confère la faculté d'être modelés facilement à l'état fondu. Les thermodurcissables, dont les réticulations et les pontages sont tridimensionnels, résistent de manière générale mieux à la chaleur que les thermoplastiques et possèdent de meilleures propriétés mécaniques. Enfin, les élastomères qui peuvent être comparés à des thermoplastiques dont la température de transition vitreuse est proche de la température ambiante, présentent, quant à eux, des propriétés d'allongement exceptionnelles.

De nombreux procédés ont été développés pour la réalisation de matériaux composites à matrice polymère. On peut par exemple citer le moulage par transfert (Resin Transfer Moulding) [RIC00], le moulage pré-imprégné et le moulage par premix (Sheet Moulding Compound and Bulk Moulding Compound) utilisant des mélanges de fibres et de résines respectivement sous forme de feuilles à thermoformer et de pâtes [BLE99]. L'imprégnation, l'extrusion/moulage par injection et la lamination à haute pression sont aussi utilisés notamment pour la réalisation de composites thermoplastique-bois [MOH04], [BLE99]. L'extrusion par étirage (pultrusion) a aussi été étudiée dans le cas de thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles [VdVel01]. Un procédé d'extrusion-pressage (Express processing) a également été développé pour la production de composites polypropylène-lin par le centre de Recherche de Daimler-Benz. Le procédé consiste à presser entre deux couches de fibres non tissées une couche de polypropylène préalablement déposée par une extrudeuse mobile [BLE99].

Cependant, l'utilisation de fibres naturelles comme renfort de matrices plastiques pose le problème de la température à laquelle le composite est formé. En effet, par rapport à des fibres synthétiques, les fibres naturelles commencent à se dégrader à des températures plus faibles. Leur dégradation, qui peut commencer aux environs de 240°C, produit des composés volatils qui peuvent potentiellement créer une porosité excessive du composite [SAH99].

### 3.2.2. Les matrices minérales

Si certaines méthodes de fabrication de composites à matrice minérale s'inspirent des progrès réalisés pour les matrices polymères, elles diffèrent en certains points. Il convient notamment de les distinguer selon l'échelle de production.

Concernant les tests à petite échelle, les préparations sont faites en petite quantité dans des appareils de type mixeur ou mélangeur. Peu d'indications sur les temps et les vitesses de mélange sont disponibles dans la littérature. Néanmoins, la séquence d'introduction des différentes matières premières est souvent discutée car elle est en partie responsable de la bonne distribution des fibres dans le matériau final. La procédure doit donc chercher à mélanger le plus intimement possible les différents composés en évitant que les fibres ne s'agrègent.

Deux types de séquence ont été généralement constatés dans la littérature. La première consiste à d'abord mélanger les fibres avec l'eau avant d'ajouter le plâtre [MAJ74], [CHU89], [DEN01]. Evans et Majumdar constatèrent que le mélange des fibres avec l'eau au préalable permettait la

défibrillation des fibres [EVA81]. L'autre méthode consiste à ajouter les fibres progressivement une fois que l'eau et le reste de la matière sèche ont été mélangés [ESP83], [JOR95].

Certaines méthodes ont été développées dans les années 80 pour la réalisation de composites à matrice minérale à l'échelle industrielle. Ces procédés ont été mis au point pour des composites à base de ciment ou de gypse et renforcés par des fibres de verre.

Outre la méthode traditionnelle qui consiste à ajouter les fibres au mélange à l'aide d'un mixeur, une méthode dite de « Spray suction » a été développée pour la mise en forme de composites à base cimentaire et renforcés par des fibres de verre. Cette méthode consiste à utiliser une pâte suffisamment liquide pour être projetée dans un moule horizontal. A mi-chemin, le jet de fibres rencontre la pâte. L'excès d'eau est ensuite enlevé par succion en appliquant une dépression, ce qui entraîne une répartition aléatoire des fibres principalement dans un plan horizontal [ALI69], [THO72].

## 4. Les composites renforcés par des fibres cellulosiques

Dans ce chapitre, on s'intéressera aux utilisations des fibres naturelles comme renfort dans divers types de matrice. Après avoir présenté les enjeux, nous passerons en revue les résultats obtenus ces dernières années dans le domaine des composites renforcés à l'aide de fibres cellulosiques.

### 4.1. Les enjeux

Après la seconde guerre mondiale, l'utilisation des fibres naturelles s'est trouvée considérablement freinée par la montée en puissance des fibres synthétiques. Depuis les années 80, marquées l'augmentation du prix du pétrole, les fibres naturelles ont connu un nouvel engouement. Si nous y ajoutons les contraintes environnementales, notamment au niveau des émissions de dioxyde de carbone, et les obligations de recyclage, les fibres naturelles semblent être un produit d'avenir répondant aux contraintes de notre époque.

Les fibres naturelles cellulosiques présentent de nombreux avantages tant sur le plan technique, sanitaire, que sur le plan économique. Tout d'abord, il s'agit d'une matière première recyclable et renouvelable de façon naturelle, présentant de très bonnes propriétés tant sur le plan du renforcement [BAL09] que sur le plan de l'isolation [KYM08]. De plus, la production de fibres naturelles engendre des impacts environnementaux beaucoup plus faibles que la production de fibres de verre. Diener et Siehler ont calculé la demande en énergie non renouvelable nécessaire à la production de mats de fibres de verre et de fibres de lin. Une consommation de 55 MJ/kg a été évaluée pour la production de fibres de verre contre 10 MJ/kg pour des fibres de lin [JOS04]. De plus, les fibres naturelles sont considérées comme neutre vis-à-vis des émissions de dioxyde carbone puisque la production de ce gaz lors de la dégradation de la plante est équivalente à la quantité absorbée durant sa croissance [BAL09]. Les composites renforcés par des fibres naturelles possèdent également un pourcentage de fibres supérieur pour des performances équivalentes à un composite à fibres de verre. Ceci a pour effet de réduire la quantité de matrice polymère, souvent polluante. L'allègement des matériaux peut potentiellement réduire la consommation de carburant

et les émissions de gaz associés au transport. De plus, la possibilité d'incinérer les composites à fibres naturelles permet d'obtenir un crédit énergétique grâce à la chaleur produite, potentiellement récupérable.

D'un point de vue sanitaire, les fibres naturelles seraient moins dangereuses à manipuler et potentiellement moins suspectes d'affecter le système respiratoire. Cependant, les études à ce sujet sont encore très minoritaires.

D'après le NOVA Institut situé à Huerth (Allemagne), en 2006, les fibres naturelles employées comme renfort pour composites dans l'industrie automobile coustaient en moyenne 0,6 euros/kg contre 2,5 euros/kg pour des fibres de verre.

Il reste cependant quelques freins au développement de l'utilisation des fibres naturelles à l'échelle industrielle. Comme il s'agit de produits naturels, les propriétés physiques ne sont pas nécessairement identiques d'un lot à un autre, comme c'est le cas pour des fibres issues d'une ligne de production industrielle, comme les fibres de verre ou de polypropylène. Les fibres naturelles sont également plus difficiles à calibrer et à manipuler dans le cadre d'un procédé industriel.

Cependant, les fibres naturelles, fortement hydrophiles, sont potentiellement plus adaptées à une utilisation avec des matrices minérales riches en eau de constitution qu'avec des matrices polymères hydrophobes.

## 4.2. Les composites à matrice polymère

La plus grande partie des études menées ces trente dernières années dans le domaine des composites renforcés par des fibres végétales s'est faite sur des matrices polymères. Cette orientation s'explique notamment par le besoin de remplacer les fibres de verre et de polypropylène, coûteuses en énergie, dans les matériaux composites de grande distribution. Selon le NOVA Institut, en 2006, la moitié des composites utilisés dans un véhicule européen sont renforcés par des fibres naturelles, soit 16 kg en moyenne par véhicule.

Le défi technique pour l'utilisation des fibres naturelles dans des matrices polymères est de lever l'incompatibilité entre fibres cellulosiques polaires et matrices apolaires [ARA08]. Cette différence est à l'origine des interfaces peu résistantes de ces composites si les matériaux n'ont pas subi une préparation préalable (cf. section 2.1).

Pendant ces quinze dernières années, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'utilisation de fibres végétales comme renfort. Bledzki et al. [BLE99] ont publié, à la fin des années 90, une revue

complète des utilisations des fibres cellulosiques comme renfort. Ils ont en particulier étudié le comportement mécanique de composites polypropylène-jute. Ils ont montré l'efficacité de l'anhydride maléique en tant qu'agent de couplage puisqu'ils ont constaté une augmentation de la force d'environ 40%. Pavithran et al. [PAV91] ont évalué la résistance à l'impact de composites polyester renforcés par différents types de fibres cellulosiques. Ils ont trouvé une meilleure résistance à l'impact (Test de Charpy) pour des composites renforcés par des fibres ayant un angle microfibrillaire élevé (angle que forment les fibrilles de cellulose avec l'axe de la fibre), comme le sisal. Tobias [TOB93] a examiné des composites époxy-fibres de banane et a constaté que la résistance à l'impact augmente pour des fractions de fibres importantes et pour des fibres de faible longueur.

Plus récemment, en 2008, John et Anandjiwala [JOH08] ont passé en revue les travaux effectués sur une vingtaine de fibres végétales différentes utilisées comme renfort de matrice polymères, comme l'abaca, le bambou, le chanvre, le lin, le jute, etc. Leur attention s'est principalement portée sur les traitements chimiques employés pour améliorer la compatibilité entre les fibres et la matrice. Le caractère hydrophile des fibres est responsable de leur mauvaise adhésion avec une matrice hydrophobe. Les traitements alcalins sont les plus communément utilisés, et ont montré des résultats positifs. Une autre méthode connaissant un fort développement consiste à utiliser des agents de couplage de type silanes ou à base d'acide maléique afin de modifier les groupements hydroxyles des fibres, principaux responsables de l'affinité des fibres avec l'eau. Ils concluent également que les recherches futures s'orientent vers des agents de couplage naturels comme certaines bactéries ou protéines, par exemple la chitine.

Nous nous intéresserons plus particulièrement dans la suite de cette section au lin et au chanvre, matériaux retenus dans le cadre de ces travaux.

Le lin a fait l'objet de plusieurs études portant sur leur modification par des méthodes chimiques. Van de Weyenberg et al. [WEY06] ont étudié l'impact d'un traitement à la soude sur les propriétés mécaniques de composites époxy renforcés par de fibres unidirectionnelles de lin. Ils ont mis en évidence une augmentation de 30% de la contrainte à rupture dans le sens transverse pour des composites renforcés par du lin ayant subi un traitement à la soude concentrée à 4%<sub>wt</sub>. Arbelaz et al. [ARB06] ont développé des composites à base d'un thermoplastique biodégradable, le PCL ou poly(e-caprolactone), renforcé par de fibres de lin. L'anhydride maléique a également été utilisé comme agent de compatibilité. Ces composites présentent des résistances en tension et en flexion améliorées respectivement de 54 et de 44%. Ils ont également constaté par analyse



thermogravimétrique que la stabilité thermique des composites étaient légèrement abaissée par l'ajout des fibres et de l'agent de compatibilité.

Le chanvre a également été étudié en raison de sa disponibilité, son faible coût et ses propriétés de renfort intéressantes. Mutje et al. [MUT06] l'ont utilisé comme renfort dans une matrice polypropylène. L'utilisation de "maleated polypropylene" (MAPP) comme agent de compatibilité a permis de réduire le caractère hydrophobe de la matrice et d'améliorer la dispersion des fibres. A pourcentage égal, les composites obtenus avec 40% en masse de fibres de chanvre ont présenté des valeurs de module d'Young plus élevées que pour des composites à fibres de verre. Les valeurs de contraintes à la rupture en tension atteignent 80% de celles d'un composite à fibres de verre. Rouison [ROU06] a également montré l'intérêt de l'ajout de fibres de chanvre dans une matrice polyester insaturé du point de vue mécanique. Il a de plus comparé les résultats obtenus avec ceux des composites à fibres de verre. Si le renfort apporté par les fibres de chanvre est intéressant, il reste cependant inférieur à celui apporté par le verre. Bourmaud et Bailey [BOU07] ont exploré la possibilité de recycler des composites à base de polystyrène et renforcés par de fibres de chanvre et de sisal. Ils ont également comparé ces composites à des composites polypropylène-fibres de verre. Ils ont en particulier étudié l'effet de plusieurs cycles d'un process d'injection sur les propriétés mécaniques des composites. Une réduction de la taille des fibres a été notée au cours des cycles de recyclages due au broyage nécessaire avant chaque nouveau cycle. L'utilisation de MAPP s'est de nouveau montrée efficace pour améliorer l'adhésion matrice-fibre. Cependant, ils ont constaté la disparition de cet effet après sept cycles de recyclage. La contrainte à la rupture en tension des composites à fibres naturelles s'est révélée plus faible que pour les composites à fibres de verre. Néanmoins, les fibres végétales ont montré une meilleure résistance au recyclage avec des valeurs diminuées de 10% environ contre 50% pour le verre, après 7 cycles de process.

En conclusion, les fibres naturelles ont été beaucoup étudiées dans le cadre des matrices polymères, puisqu'elles sont une alternative plus écologique et plus économique que le verre ou le polyamide, avec des propriétés mécaniques souvent comparables, dans le cas où les propriétés de liaison aux interfaces ont été optimisées.

## 4.3. Les composites à matrice minérale autre que le plâtre

### 4.3.1. Revue générale

Le terme de matrice minérale regroupe sous un terme global les matériaux inorganiques à prise, le plus souvent hydraulique, pour des applications de type mortiers. Parmi les plus utilisés, on peut citer le ciment, le plâtre, la chaux et les terres crues ou cuites. Les deux premiers matériaux cités seront détaillés dans les deux prochaines sections.

Si les terres crues constituent depuis des milliers d'années un liant utilisé traditionnellement avec des fibres végétales pour des applications dans le domaine de la construction, les études dans ce domaine restent quasi inexistantes. L'utilisation d'argiles ultrafines comme charge dans des composites à matrice polymère a cependant suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années. Elles permettent notamment d'obtenir des composites avec de meilleures propriétés thermiques et mécaniques [BOZ07].

La chaux, utilisée traditionnellement en Europe comme enduit, a fait l'objet de quelques rares études. Elfordy et al. [ELF08] ont récemment étudié un nouveau procédé de projection pour des enduits chaux-chanvre. Ils ont étudié l'influence de différents paramètres comme l'influence de la distance de projection sur l'homogénéité des dépôts. Ce procédé a permis d'atteindre une meilleure compaction du mortier, améliorant ainsi ses propriétés mécaniques, même si cela se fait aux dépens des propriétés d'isolation.

Le Troedec et al. [LeTRO09] ont étudié l'influence de traitements chimiques de fibres de chanvre sur les propriétés mécaniques de mortiers de chaux. Ils ont montré que des fibres de chanvre préalablement traitées avec de la soude permettent d'améliorer à la fois la contrainte à la rupture et la rigidité des composites comparé à des matériaux renforcés par des fibres brutes.

### 4.3.2. Cas des composites à matrice cimentaire

Depuis ces vingt dernières années, les composites à matrice cimentaire ont connu un certain engouement dans le domaine des matériaux de construction. Dès les années 1970, Andonian et al. [AND79] étudient les propriétés mécaniques de composites ciment-fibres cellulosiques. Ils ont noté un maximum de la contrainte en flexion pour un taux de fibre de 6%<sub>mass</sub> et une diminution de la

rigidité des matériaux quelque soit le taux de fibres. Arsene and al. [ARS03] ont constaté que l'addition de fibres naturelles dans une matrice cimentaire peut diminuer la rigidité des composites à cause de la porosité additionnelle créée. En revanche, ils ont montré que la ténacité du ciment pouvait être améliorée par l'ajout de fibres, puisqu'ils ont noté des valeurs au minimum dix-sept fois supérieures pour des composites ciment-fibres d'Eucalyptus. Savastano et al. [SAV00] constatèrent les mêmes tendances pour des fibres de sisal, de bananes et d'eucalyptus. Un ajout de 12%<sub>mass</sub> de fibres leur a permis de multiplier la ténacité du ciment par vingt-cinq, atteignant des valeurs comprises entre 1.0 et 1.5 kJ.m<sup>-2</sup>. De plus, pour un même ajout de fibres, la contrainte à rupture en flexion a été augmentée de 65% par rapport à une matrice cimentaire non renforcée. Sedan et al. [SED08] ont montré que les propriétés mécaniques en flexion de composites ciment Portland-chanvre sont 40% plus élevés pour un pourcentage de fibres optimisé à 16%<sub>vol</sub>. Un traitement à base de soude (6%<sub>mass</sub>) s'est également révélé très efficace puisqu'une augmentation de la contrainte à rupture de 94% par rapport à la pâte de ciment a été constatée. La rigidité des composites obtenus s'est en revanche avérée plus faible que celle d'une pâte de ciment sans renfort.

Des la fin des années 60, un effet retardateur des fibres à base de cellulose est constaté sur la prise du ciment. Simatupang et al. [SIM88] ont examiné les réactions entre la matrice et les composés des fibres. Ils attribuent l'augmentation du temps de prise du ciment à la solubilisation partielle des hémicelluloses au cours de la réaction entre la pâte et le bois. Moslemi et al. [ZHE86] ont noté que la période dormante est allongée du fait de la solubilisation de composés du bois. Ils ont constaté qu'une concentration de 0.6% de ces composés pouvait totalement inhiber la prise du béton. Certains de ces composés extractibles peuvent être éliminés par un simple traitement à l'eau quand d'autres nécessitent des conditions plus sévères comme de la soude à 1%<sub>mass</sub>. Jorge et al. [JOR04] ont publié en 2004 une revue des travaux effectués sur les composites ciment-bois.

Le principal inconvénient des matrices cimentaires vis-à-vis de l'introduction de fibres naturelles cellulosiques est la forte alcalinité du milieu. Ces conditions s'avèrent particulièrement sévères pour des matières biologiques et leur dégradation est de ce fait souvent accélérée. Une réduction des propriétés mécaniques des composites ciment-fibres naturelles est généralement constatée au cours du temps [TOL03], [SED07]. Le principal mécanisme avancé est l'affaiblissement des fibres dû aux effets combinés de l'attaque alcaline, de la minéralisation des fibres induite par la migration de produits d'hydratation en leur sein et de l'instabilité dimensionnelle provoquée par leur forte affinité avec l'eau. Toledo-Filho et al. [TOL03] ont en particulier étudié la durabilité, après six et douze mois de vieillissement, de composites à matrice cimentaire renforcés par des fibres de sisal et de noix de coco. Ils présentent également les

différentes stratégies possibles pour augmenter la durabilité des fibres dans le ciment, comme l'utilisation d'agent hydrophobes et l'utilisation de cires pour étanchéifier le réseau poreux. Ceci permet de diminuer l'absorption d'eau des matériaux mais n'empêche pas la minéralisation des fibres. Pour réduire cet effet, l'utilisation de matériaux pouzzolaniques, du type fumée de silice, comme substituant partiel du ciment a été explorée. Toledo-Filho et al. [TOL03] ont trouvé que la minéralisation des fibres de sisal, responsable de la fragilisation, était grandement réduite par le traitement préalable des fibres dans une suspension de fumée de silice. Ils ont également montré l'efficacité de la fumée de silice pour réduire l'alcalinité de l'eau présente dans la porosité du matériau.

De manière générale, la plupart des études sur les composites ciment/fibres naturelles ont d'abord concerné leurs propriétés mécaniques. Depuis peu, l'attention se porte de plus en plus sur les mécanismes physico-chimiques ayant lieu aux interfaces.

## 4.4. Les composites plâtre/fibres

### 4.4.1. Les fibres artificielles et synthétiques: le verre et le polypropylène

Si les fibres naturelles sont utilisées comme renfort dans les plâtres et enduits traditionnels, les premières applications industrielles de composites à base de plâtre se sont faites avec des fibres artificielles ou synthétiques. Le plâtre possède une résistance à la compression convenable, mais sa résistance en traction est plutôt faible. De plus, son caractère fragile et sa faible ténacité le rendent sensible aux impacts. Ses points faibles peuvent être améliorés grâce à l'ajout de fibres.

Plusieurs types de fibres ont été testés, comme les fibres de carbone [CHU89], les fibres de polyamide et les fibres de polyester [EVE02]. Cependant, les deux fibres certainement les plus utilisées et étudiées sont les fibres de verre et les fibres de polypropylène.

A la fin des années 60, Ali et al. [ALI69] ont évalué les effets des fibres de verre sur les propriétés mécaniques du plâtre. Ils ont obtenu des plaques de plâtre présentant une contrainte à la rupture en flexion trois fois plus élevée que celle d'un plâtre seul. Ces résultats ont été obtenus pour un taux massique de renfort de 7% pour un plâtre  $\beta$ . La faible contrainte de cisaillement entre le plâtre et les fibres de verre s'est avérée un point positif au regard de la ténacité du matériau. Ils ont

également constaté un changement de comportement mécanique. En effet, le plâtre, matériau fragile par nature, présente un comportement de type pseudo-ductile grâce à l'ajout de fibres. De plus, aucune diminution des propriétés mécaniques n'a été constatée après six mois de vieillissement à 40% d'humidité relative et à 18°C. Collington et al. [COL77] ont trouvé qu'un taux de renfort volumique de 5% de fibres de verre permet d'améliorer significativement les valeurs de résistance à la propagation de fissures obtenues par le test de Charpy. Esposito et al. [ESP83] ont constaté que l'ajout de fibres incorpore une plus grande quantité d'air dans le mélange, ce qui augmente la porosité des matériaux. Cette dernière peut également diminuer l'efficacité du renfort en diminuant la surface de contact entre la matrice et le renfort. Thomas [THO72] note également la bonne résistance aux impacts de plâtres renforcés par des fibres de verre. Il montre également l'intérêt de l'ajout de fibres de verre dans le plâtre pour améliorer la résistance au feu du matériau. Le plâtre, sous forme de gypse, est un dihydrate de sulfate de calcium. Le plâtre pris contient de ce fait 18% d'eau structurale, ce qui en fait un bon matériau pour la protection incendie. Les fibres de verre permettent au plâtre de gagner en résistance mécanique et d'éviter un effondrement de la structure lors d'une exposition prolongée à haute température.

Les fibres de polypropylène ont également été étudiées en tant que renfort dans une matrice de plâtre. Santos a jugé les fibres de propylène comme intéressantes dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du plâtre [SAN89]. Leur bonne résistance chimique et leur prix moins élevé que la plupart des autres fibres synthétiques en ont fait un bon candidat. D'après Santos, une quantité de 2%<sub>mass</sub> de fibres est optimale. Des quantités faibles de 0,5 à 1%<sub>mass</sub> suffisent à améliorer le comportement du matériau après la rupture de la matrice [JOR95]. Deng et al. [DEN01] ont trouvé des taux de renforcement plus élevés que les valeurs constatées jusque là. Ils ont testé deux longueurs de fibres, 3 et 12 mm, et ont noté un optimum des contraintes à rupture pour respectivement 9 et 12%<sub>mass</sub>. Par exemple, 9%<sub>mass</sub> de fibres de polypropylène de 3 mm permet d'obtenir une contrainte à rupture en flexion de 8 MPa comparée aux 5 MPa d'une matrice de plâtre non renforcée. Ils ont également constaté que l'hydrophobicité de la surface des fibres conduit à des interfaces faibles, caractérisées par des fibres très peu recouvertes de cristaux de gypse après rupture du composite.

De manière générale, peu d'études sur l'ajout de ce type de fibres dans une matrice de plâtre sont disponibles. La plupart des travaux existants ont évalué les propriétés mécaniques des composites sans réellement détailler les propriétés des interfaces entre le plâtre et les fibres. De plus, leur prix élevé, comparé à celui du plâtre, a réduit l'utilisation des fibres artificielles et synthétiques à quelques applications industrielles spécifiques.

#### 4.4.2. Les fibres naturelles

Comme nous l'avons indiqué dans la section 3 de ce chapitre, la principale difficulté pour obtenir un composite efficace est de rendre les fibres et la matrice compatibles. Dans ce but, beaucoup de traitements ont été étudiés afin de rendre les fibres cellulosiques compatibles avec des matrices polymères hydrophobes. Des problèmes similaires ont été rencontrés lors des essais d'introduction de fibres synthétiques ou artificielles dans une matrice de plâtre, fortement hydrophile. Considérant ces deux aspects, la compatibilité potentielle du plâtre et des fibres cellulosiques, du point de vue de leur affinité avec l'eau, semble pouvoir donner des composites aux propriétés prometteuses.

Peu d'études approfondies sur la compréhension du renforcement du plâtre par des fibres naturelles sont disponibles à ce jour. La majorité des études, notamment les premières menées dans les années 80, se sont attachées à évaluer les propriétés mécaniques de tels composites et à les comparer aux composites renforcés par des fibres artificielles et synthétiques.

Les premières fibres testées sont les fibres de bois, économiques et disponibles en tant que coproduits d'autres industries. Coutts et al. [COU87] ont évalué la ténacité de composites plâtre-fibres de bois (*Eucalytus Regnans*). Ils ont trouvé des valeurs de ténacité en moyenne cinquante fois plus élevée pour un taux de renfort de 10%<sub>mass</sub>, comparée à la valeur obtenue pour le plâtre. Il est à noter que cette évaluation est basée sur la comparaison des aires sous les courbes contrainte/déplacement, obtenues en flexion 3 points, et non pas via une méthode directe de mesure de type test de chargement avec indentation préalable. Ils ont également constaté que les faciès de rupture, très irréguliers pour les composites, témoignent d'une augmentation de l'énergie de rupture, comparée à des spécimens de plâtre non renforcés. L'observation de ces faciès de rupture révèle des fibres recouvertes de cristaux de gypse, suggérant une adhésion plâtre-fibre de même ordre de grandeur que l'adhésion entre cristaux de gypse.

Coutts et al. [COU90] ont également testé l'ajout de fibres de déchets de papier. Ces ajouts, communément utilisés comme charge dans l'industrie du plâtre, ne sont pas satisfaisants comme renforts, spécialement si de fortes valeurs de résistance à la propagation de fissures sont nécessaires.

Jorillo et al. [JOR95] ont étudié l'ajout de fibres de sisal dans le plâtre. Selon eux, les mécanismes de liaison des fibres et du plâtre sont principalement l'adhésion mécanique et les liaisons physico-chimiques de type liaisons hydrogène. Ils ont également noté qu'une surface rugueuse permettait un meilleur « ancrage » des cristaux de gypse. Henandez-Olivarez et al.

[HER92] attribuent, eux, l'augmentation des propriétés mécaniques de composites plâtre-sisal, notamment de la ténacité, au déchaussement des fibres et à l'énergie consommée durant le glissement de la fibre dans la matrice. Ils suggèrent également que l'absorption d'eau importante des fibres de sisal peut endommager la structure du composite si les fibres libèrent l'excès d'eau absorbée une fois la prise du plâtre terminée [HER93].

Khenfer et al. [KHE99] ont étudié l'influence de l'ajout de fibres d'Arauco blanchies sur les propriétés mécaniques d'un composite gypse-fibres. Les composites caractérisés dans cette étude sont obtenus par pressage. Les auteurs notent une augmentation de l'énergie de rupture des composites pour des pressions de compactages croissantes. Cette constatation, aussi notée par Coutts, s'oppose aux constatations effectuées par Ali et al. [ALI69]. L'explication avancée par Khenfer est que le mécanisme majeur contribuant à la résistance à la rupture des composites renforcés par des fibres de verre est le déchaussement. Cet effet est réduit par l'augmentation de la pression de pressage. Pour des fibres de cellulose, l'augmentation de la pression semble améliorer la liaison des fibres avec les cristaux de gypse, déjà naturellement plus importante que celle entre les fibres de verre et de plâtre.

D'autres types de fibres ont également été étudiés comme renfort pour le plâtre. Jorillo et al. [JOR95] ont par exemple étudié les fibres de noix de coco. Un ajout de 1,5%<sub>vol</sub> permet d'améliorer la contrainte à rupture en flexion de 9%. Le mécanisme d'adhésion est le même que celui constaté pour le sisal, c'est-à-dire principalement une liaison mécanique des fibres et des cristaux de gypse. Deng et al. [DEN02] ont évalué l'ajout de fibres de jute. Ils ont trouvé des taux de renfort optimum entre 15 et 18%<sub>mass</sub> pour des fibres de 12 mm et entre 9 et 12 %<sub>mass</sub> pour des fibres de 3 mm. La contrainte à la rupture de ces composites augmente de 50% comparée à une matrice de plâtre non renforcée. Les fibres de jute semblent également offrir un meilleur comportement en présence d'eau. Leur absorption d'eau et leur sensibilité aux micro-organismes restent minimales comparées aux autres fibres végétales.

Au cours de ces dernières années, plusieurs types de fibres végétales ont été étudiés comme renfort pour une matrice de plâtre. La grande majorité des études menées ont évalué les propriétés mécaniques et ont cherché la combinaison, taux de renfort-taille de fibres, donnant les meilleures propriétés mécaniques. Peu d'études se sont focalisées sur la compréhension des mécanismes de renfort de tels matériaux. L'aspect chimique des interactions entre une matrice minérale de type plâtre et des matériaux organiques comme les fibres végétales n'a pas fait l'objet d'études approfondies à ce jour.

## **5. CONCLUSION**

Depuis une trentaine d'années, l'intérêt porté aux fibres végétales riches en cellulose est de plus en plus important. Si dans un premier temps elles ont été considérées comme une alternative plus économique aux fibres synthétiques et artificielles, les premières études ont vite révélé des propriétés mécaniques très voisines entre fibres naturelles et artificielles. Les fibres cellulosiques ont notamment été utilisées avec succès dans l'industrie automobile comme remplacement des fibres de verre et de polypropylène dans des matrices polymères. Le lin a beaucoup été utilisé dans ce domaine d'application pour ces propriétés mécaniques proches des fibres de verre.

Utilisées traditionnellement dans les matériaux de construction, comme les enduits par exemple, les fibres végétales n'ont pas connu le même essor que dans les plastiques. Cependant, les bétons de chanvre suscitent un intérêt croissant. L'avantage de l'utilisation de fibres végétales dans des matrices à base de liant hydraulique est leur caractère hydrophile. Ceci est un point intéressant puisque les fibres nécessitent alors moins de préparation que lorsqu'elles doivent être ajoutées à une matrice hydrophobe. Les principaux problèmes rencontrés sont la durabilité des fibres organiques quand elles sont incluses dans une matrice alcaline, comme le ciment, et leur instabilité dimensionnelle en présence d'eau.

Pour cette étude, le choix s'est porté sur deux fibres végétales : le lin et le chanvre. Ces deux fibres sont certainement celles qui ont été les plus étudiées dans diverses matrices. Cependant, il n'existe pas d'étude, à notre connaissance, portant sur l'utilisation de ces fibres dans une matrice de plâtre. De plus, le comportement des interfaces entre les fibres végétales et le plâtre reste à ce jour très peu étudié.



## 6. Références bibliographiques

- [ADE07] Marché actuel des bioproduits industriels et des biocarburants & évolutions prévisibles à échéance 2015/2030 – Synthèse, Avril 2007, Etude réalisée pour le compte de l'ADEME par le cabinet ALCIMED, Coordination technique : Hilaire BEWA – AGRICE – ADEME Angers, 19
- [ALI69] M.A. Ali, F.J. Grimer, Mechanical properties of glass fibre-reinforced gypsum, *Journal of Materials Science* 4, 1969, 389-395
- [ALL06] S. Allegret, Histoire du chanvre, dans Pierre Boulloc (coord.) *Le Chanvre industriel - production et utilisation*, Editions France agricole, Paris, 2006, p 29
- [AND 79] R. Andonian, Y.W. Mai et B. Cotterll, "Strength and fracture properties of cellulose fiber reinforced cement composites", *Journal of Cement Composites*, 1979, 151-158
- [ARA08] J.R. Araujo, W.R. Waldman, Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect, *Polymer Degradation and Stability* 93, 2008, 1770–1775
- [ARB06] A. Arbelaz, B. Fernandez, A. Valea, I. Mondragon, Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(3-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content, *Carbohydrate Polymers* 64, 2006, 224–232
- [ARS03] M-A. Arsène, H. Savastano Jr, S.M. Allameh, K. Ghavami, W. Soboyejo, Cementitious composites reinforced with vegetable fibers. In: *Proceedings of the First Interamerican conference on non-conventional materials and technologies in the Eco-construction and Infrastructure*, 13–16 November 2003, Joao-Pessoa Brazil, IAC- NOCMAT 2003 Proceedings, ISBN 85-98073-02-4
- [BAL09] C. Baley, *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*, Sciences et Techniques de l'Ingénieur, N2 220, 2009
- [BEL05] P. Bellwood, *First Farmers - The Origins of Agricultural Societies*, Blackwell Publishing, 2005, 117
- [BEL94] M.N. Belgacem, P. Bataille, Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 1994, 379-385
- [BLE99] A.K. Bledzki, J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress Polymer Science* 24, 1999 221–274
- [BOU07] A. Bourmaud, C. Baley, Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites, *Polymer degradation and stability* 92, 2007, 1034-1045
- [BOZ07] E. Bozkurt, E. Kaya, M. Tanoglu, Mechanical and thermal behavior of non-crimp glass fiber reinforced layered clay/epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology* 67, 2007, 3394–3403
- [CHU89] D.D.L. Chung, Q.J. Zheng, Electronic properties of carbon fiber reinforced gypsum plaster, *Composites Science and Technology* 36, 1989, 1-6

- [COL77] S. Colligon, G. Fischer, Fracture energy of plain and glass-reinforced gypsum plaster, *Journal of Materials Science-letters*, 12, 1977, 831-835
- [COU87] R.S.P. Coutts, J.V. Ward, Microstructure of wood-fibre plaster composites, *Journal of Materials Science Letters* 6, 1987, 562-564
- [COU90] Coutts R.S.P., Wastepaper fibres in plaster products, *J. Mater. Sci.* 10, 1990, 77-78
- [CUI06] C. Cuissinat, P. Navard, Swelling and dissolution of cellulose Part II: Free floating cotton and wool fibres in NaOH-water-additives Systems, *Macromol. Symp.* 2006, 244, p19-30
- [DEN01] Y.H. Deng, T. Furuno, Properties of gypsum particleboard reinforced with polypropylene fibers, *Journal of Wood Science* 47, 2001, 445-450
- [DEN02] Y.H. Deng, T. Furuno, Study on gypsum-particleboard reinforced with jute fibres, *Holzforshung* 56(4), 2002, 440-445
- [EIC01] S.J. Eichhorn, Review: Current international research into cellulosic fibres and composites, *Journal of Materials science* 36, 2001, 2107-2131
- [ELF08] S. Elfordy, F. Lucas, F. Tancret, Y. Scudeller, L. Goudet, Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete (“hempcrete”) manufactured by a projection process, *Construction and Building Materials* 22, 2008, 2116–2123
- [ERN05] Y. Ernst, International. Evaluation de l'organisation commune de marché dans le secteur du lin et du chanvre – DG Agriculture, Septembre 2005
- [ESP83] M.V. Esposito, A. Nastro, Glass reinforced gypsum: influence of some admixtures, *Cement Wapno Gips* 7-8, 1983, 210-216
- [EVA81] T.J. Evans, A.J. Majumdar, A semi-dry method for the production of lightweight glass-fibre-reinforced gypsum, *The International Journal of Cement and Lightweight Concrete* (3), 1981, 41-44
- [EVE02] S. Eve, M. Gomina, Microstructural and mechanical behaviour of polyamide fibre-reinforced plaster composites, *Journal of European Ceramic Society* 22, 2002, 2269-2275
- [FOG90] *Autour du Fil, l'encyclopédie des arts textiles*, Editions Fogtdal, Paris, volume 10, 1990
- [FOU00] J.D. Foulk, D.E. Akin, New low cost flax fibers for composites, SAE Technical paper number 2000-01-1133, SAE 2000 World Congress, Detroit, March 6–9, 2000
- [GAS99] J. Gassan, A.K. Bledzki, Possibilities of improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres, *Composites Science Technology* 59, 1999, 1303–1309
- [HER92] F. Hernandez-Olivares, I Oteiza, L. de Villanueva, Experimental analysis of toughness and modulus of rupture increase of sisal short fiber reinforced hemihydrated gypsum, *Composite Structures* 22, 1992, 123-137
- [HER93] Hernandez-Olivares F. and Oteiza M., Natural fiber-gypsum matrix composites. Analysis of critical length, *Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9)*, Madrid, 12-16 July 1993

- [HUN78] D. Hunter, Papermaking: The History and Technique of an Ancient Craft, Edition: 2, illustrated, publié par Courier Dover Publications, 1978, 316
- [JOH08] M.J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, Carbohydrate Polymers 71, 2008, p343–364
- [JOR04] F.C. Jorge, C. Pereira, Wood cement composites: a review, Holz Roh Werkst, 2004, 62, 370-377
- [JOR95] P.A. Jorillo, T. Suzuki, Morphological and flexural properties of lightweight gypsum based fiber reinforced composites, Journal of Ferrocement, 25-4, 1995, 313-330
- [KEL03] A. Keller, Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fibre composites, Composites Science and Technology 63, 2003, 1307-1316
- [KHE99] Khenfer M..M. and Morlier P.P., Plâtres renforcés de fibres cellulosiques, Materials and Structures, Vol 32, January-february 1999, 52-58
- [KYM08] H.R. Kymalainen, A-M. Sjöberg, Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations, Building and Environment 43, 2008, p1261–1269
- [LeTRO09] M. Le Troëdec, C. Peyratout, A. Smith, T. Chotard, Influence of various chemical treatments on the interactions between hemp fibres and a lime matrix, Journal of the European Ceramic Society xxx (2009) xxx–xxx
- [LIU94] F.P. Liu, M.P. Wolcott, Composites Interfaces 6, 1994, 419-432
- [MAJ74] A.J. Majumdar, R.W. Nurse, Glass fibre reinforced cement, Materials Science and Engineering 15, 1974, 107-127
- [MOH04] A.K. Mohanty, A. Wibowo, Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites, Composites: Part A 35, 2004, 363–370
- [MUT07] P. Mutje', A. Lo'pez, M.E. Vallejos, J.P. Lo'pez, F. Vilaseca, Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials, Composites: Part A 38, 2007, 369–377
- [MWA03] L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites, Composites Science and Technology 63, 2003, 1297-1305
- [PAV91] C. Pavithran C, P.S. Mukherjee, M. Brahmakumar, Journal of Reinforced Plaster Composites, 10, 1991, 91–101
- [RIC00] M.O.W. Richardson, Z.Y. Zhang, Experimental investigation and flow visualisation of the resin transfer mould filling process for non-woven hemp reinforced phenolic composites, Composites: Part A 31, 2000, 1303–1310
- [ROU06] D. Rouison, M. Sain \*, M. Couturier Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials, Composites Science and Technology 66, 2006, 895–906
- [SAH99] D.N. Saheb, J.P. Pog, Natural fiber polymer composites: a review, Advances in Polymer Technology, 18, 1999, 351-363

- [**SAN89**] A.G. Santos, Mechanical behaviour of gypsum reinforced by synthetic polymers, 18th Eurogypsum Congress London, September 1989
- [**SAV00**] H. Savastano Jr, P.G. Warden, Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites, *Cement and Concrete composites* 22, 2000, 379-384
- [**SED07**] D. Sedan, Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. Thèse de l'Université de Limoges, 2007
- [**SED08**] D. Sedan, C. Pagnoux, A. Smith, T. Chotard, Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: Influence of the fibre/matrix interaction, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 2008, 183–192
- [**SIM88**] M.H. Simatupang, H. Lange, A. Kasim, N. Seddig, Influence of wood species on the setting of cement and gypsum, *Fibre and Particleboards Bonded with Inorganic Binders*, 1988 October 24 – 26, University of Idaho, 33 –42
- [**TCH06**] M.V. Tcheppel, J.D. McDonald, The effect of Peroxide Bleaching on the mechanical properties of black spruce fibres, *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol 32 No2, 2006, 100-104
- [**THO72**] J.A.G. Thomas, Fibre composites as construction materials, *Composites*, 1972, 62-64
- [**TOB93**] B.C. Tobias, Tensile and impact behaviour of natural fibre-reinforced composite materials in advanced composite materials, In: Chandra T, Dhingra AK, editors. *The Minerals, Metals and Materials Society*, 1993
- [**TOL03**] R.D. Toledo Filho, K. Ghavami, Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability, *Cement and Concrete Composites* 25, 2003, 185-196
- [**VAL99**] A. Valadez-Gonzalez, J.M. Cervantes-Uc, Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites, *Composites: Part B* 30, 1999, 309-320
- [**VdVel01**] K. Van de velde, P. Kiekens, Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites, *Composite Structures* 54, 2001, 355-360
- [**WEY06**] I. Van de Weyenberg \*, T. Chi Truong, B. Vangrimde 1, I. Verpoest, Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment, *Composites: Part A* 37, 2006, 1368–1376
- [**ZAF00**] N. E. Zafeiropoulos, C. A. Baillie, and F. L. Matthews, in *Proceedings of the 9th European Conference on Composite Materials*, Brighton, June 2000
- [**ZHE86**] L. Zhengtian, A.A. Moslemi, Effect of western larch extractives on cement setting, *Forest products journal*, 36(1), 1986, 53-54

---

# Chapitre 2

---

## Matériaux & Techniques expérimentales

---



# Chapitre II

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>- 39 -</b>
<b>2. LE PLATRE .....</b>	<b>- 40 -</b>
2.1. GENERALITES .....	- 40 -
2.2. HEMIHYDRATE SELECTIONNE POUR L'ETUDE .....	- 41 -
2.3. CARACTERISTIQUES DE L'HEMIHYDRATE .....	- 42 -
2.3.1. Paramètres granulométriques.....	- 42 -
2.3.2. Composition chimique.....	- 43 -
2.4. HYDRATATION DE L'HEMIHYDRATE EN PLATRE .....	- 44 -
2.4.1. Les modèles d'hydratation du plâtre.....	- 44 -
2.4.2. Phénomène de prise .....	- 46 -
<b>3. LES FIBRES VEGETALES .....</b>	<b>- 49 -</b>
3.1. CHOIX DES FIBRES .....	- 49 -
3.2. PRESENTATION DES COMPOSES CONSTITUANT UNE FIBRE LIGNO-CELLULOSIQUE.....	- 49 -
3.2.1. La cellulose .....	- 50 -
3.2.2. Les hémicelluloses.....	- 51 -
3.2.3. Les pectines .....	- 51 -
3.2.4. La lignine .....	- 52 -
3.3. STRUCTURE D'UNE FIBRE CORTICALE.....	- 52 -
3.4. COMPOSITION CHIMIQUE DES FIBRES.....	- 55 -
<b>4. PREPARATION DES COMPOSITES .....</b>	<b>- 57 -</b>
4.1. PREPARATION PREALABLE DES FIBRES .....	- 57 -
4.1.1. Réduction de la taille des fibres .....	- 57 -
4.1.2. Les traitements .....	- 58 -
4.2. REALISATION DES COMPOSITES .....	- 59 -
4.2.1. Mélange des matières sèches .....	- 60 -
4.2.2. Coulage des composites .....	- 60 -
<b>5. METHODES DE CARACTERISATION.....</b>	<b>- 61 -</b>
5.1. COMPORTEMENT DES FIBRES DANS L'EAU .....	- 61 -
5.1.1. Principe de la relaxométrie RMN.....	- 61 -
5.1.2. Cinétique d'absorption des fibres .....	- 62 -
5.2. EFFET DES TRAITEMENTS CHIMIQUES DES FIBRES.....	- 62 -
5.2.1. Décomposition thermique .....	- 62 -
5.2.2. Modification Morphologique .....	- 63 -
5.2.3. Analyse des produits de lixiviation.....	- 63 -
5.3. CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES DU COMPOSITE.....	- 64 -
5.3.1. Mesure de module d'Young par échographie ultrasonore.....	- 64 -
5.3.2. Dispositifs de charge en flexion .....	- 65 -
5.3.3. Mesures de déformation .....	- 67 -
5.3.4. Identification des phénomènes liés à l'application d'une contrainte par mesure d'émission acoustique.....	- 68 -
<b>6. CONCLUSION.....</b>	<b>- 69 -</b>
<b>ANNEXE 1 : CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....</b>	<b>- 70 -</b>
<b>7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>- 72 -</b>

## 1. INTRODUCTION

Ce deuxième chapitre présente en détail les matières premières utilisées dans le cadre de cette étude. Tout d'abord, la chimie du plâtre et le phénomène d'hydratation sont présentés, suivis de la caractérisation de l'hémihydrate choisi pour ces travaux. Le phénomène de prise lié à l'hydratation de l'hémihydrate en gypse est connu depuis des millénaires, cependant la compréhension des étapes régissant ce phénomène n'est pas encore totale.

La composition et la structure des fibres végétales sont ensuite abordées ainsi que le choix des fibres retenues pour de cette étude. Les fibres ligno-cellulosiques, en particulier libériennes, présentent des similitudes chimiques et structurelles. Toutefois, de légères différences, par exemple au niveau de la teneur en cellulose ou de l'angle microfibrillaire, peuvent avoir des effets majeurs sur leurs propriétés, notamment sur leur résistance mécanique.

Dans un second temps, la préparation des fibres et la méthode de réalisation des composites plâtre/fibres naturelles sont présentées. Ces deux étapes sont cruciales dans le but d'obtenir un renfort uniformément réparti dans la matrice et efficace du point de vue des propriétés d'usage du composite.

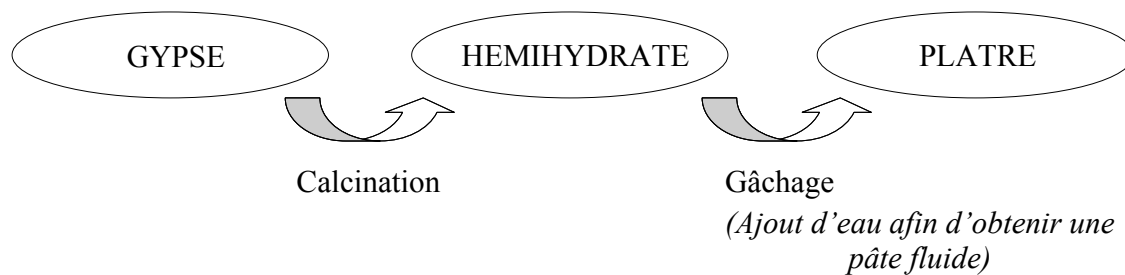
Dans une dernière partie, les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ces travaux sont décrites.

## 2. Le plâtre

### 2.1. Généralités

Le terme « plâtre » regroupe, sous une dénomination commune, plusieurs phases et plusieurs états du même matériau. Tout d'abord, la poudre de plâtre, issue de la déshydratation partielle du gypse ou sulfate de calcium dihydraté, est également appelée hémihydrate. C'est ce matériau, qui une fois mélangé à de l'eau, et dans le cas où les conditions de sursaturation sont respectées, va former un plâtre constitué de cristaux de gypse.

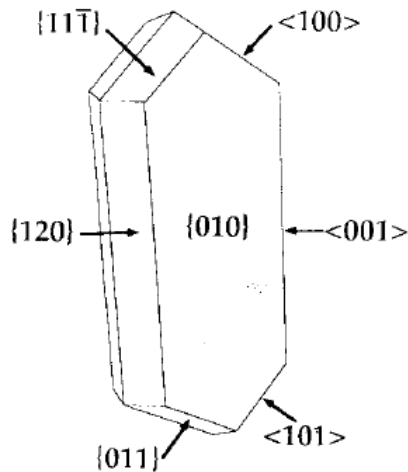
Pour plus de clarté, on parlera dans la suite de ce manuscrit de gypse pour le matériau avant calcination, d'hémihydrate, pour la poudre obtenue après la calcination, et de plâtre pour le gypse reconstitué à partir d'hémihydrate et d'eau.



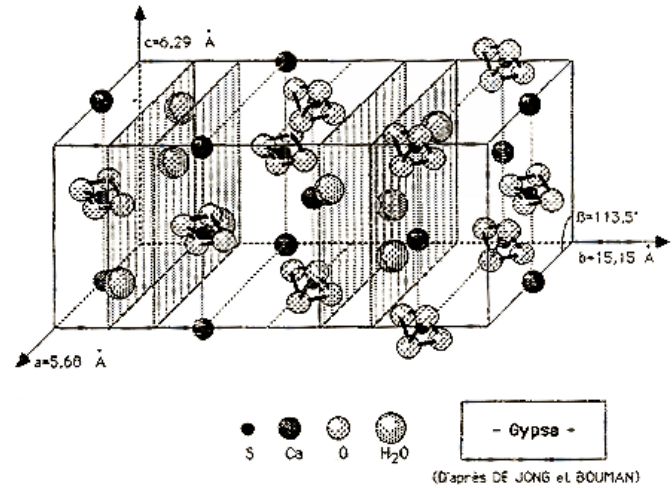
*Figure 1: Récapitulatif des termes employés dans l'industrie du plâtre*

Le gypse, ou sulfate de calcium dihydraté, cristallise dans le système monoclinique. La maille élémentaire fut d'abord décrite par De Jong et Bouman en 1938, affinée par Cole et Lancucki en 1974, puis par Dowty en 1980 (figure 2).





*Figure 2: Structure cristalline du gypse d'après De Jong et Bouman [DeJON38]*



*Figure 3: Morphologie d'un crystal de gypse selon Dowty [DOW80]*

La figure 3 présente la structure d'un cristal de gypse. Il est constitué par l'alternance de doubles feuillets d'ions calcium et d'ions sulfates liés par des liaisons ioniques fortes, séparés par des doubles feuillets de molécule d'eau liés par des liaisons hydrogènes faibles [DeJON38]. Cette structure rend le plâtre peu résistant mécaniquement du fait de la présence d'un plan de clivage parallèle au plan (010).

## 2.2. Hémihydrate sélectionné pour l'étude

Le plâtre utilisé dans le cadre de cette étude est un hémihydrate issu de la déshydratation d'un gypse naturel obtenu à Newark, Angleterre. Il s'agit d'un hémihydrate de type  $\beta$  obtenu par calcination en voie sèche à une température de 130°C. Ce dernier, dès sa livraison, est échantillonné puis conditionné dans des sacs hermétiques afin de limiter son vieillissement. De plus, chaque lot d'hémihydrate n'est ensuite utilisé que pour une période de deux mois maximum, dans le but de toujours tester des matériaux fraîchement calcinés.

## 2.3. Caractéristiques de l'hémihydrate

### 2.3.1. Paramètres granulométriques

#### 2.3.1.1. Distribution en taille des particules

La distribution granulométrique de l'hémihydrate a été déterminée à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer (Worcestershire, Royaume-Uni) utilisant le principe de diffraction d'un faisceau LASER lors du passage de particules. Les motifs de diffraction sont ensuite analysés pour déduire, selon la loi de Fraunhofer, la taille des particules testées. L'hémihydrate est d'abord mis en suspension dans une solution d'isopropanol pour être testé. Le tableau 1 présente les coupes granulométriques obtenues pour différents pourcentages volumiques.

	<b>D 10</b> (coupe à 10%vol)	<b>D 50</b> (coupe à 50%vol)	<b>D 90</b> (coupe à 90%vol)
Hémihydrate $\beta$ (Newark)	2 $\mu\text{m}$	9 $\mu\text{m}$	33 $\mu\text{m}$

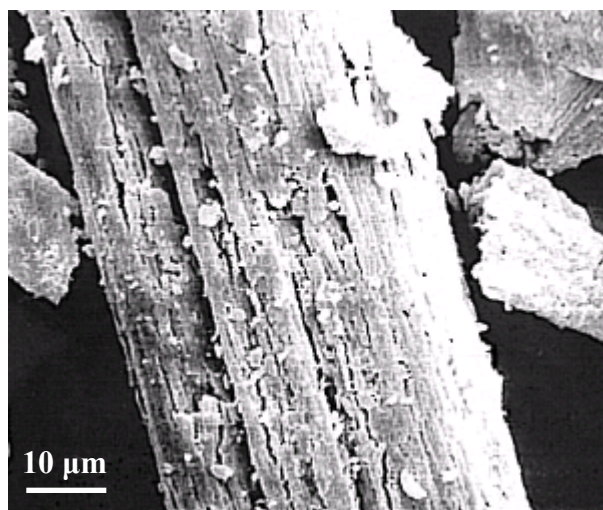
*Tableau 1: Répartition granulométrique de l'hémihydrate  $\beta$  de Newark*

#### 2.3.1.2. Mesure de la surface spécifique

Les échantillons d'hémihydrate (environ 2,5 g) sont préalablement dégazés pendant 12 heures à 45°C sous azote à l'aide d'une station de dégazage FlowPrep 060 (Micromeritics, Norcross, Etats-Unis). Un appareil BET TriStar 3000 du même fabricant a été utilisé pour effectuer les mesures.

Des valeurs typiques de  $4,0 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  ont été obtenues au cours de cette étude pour l'hémihydrate sélectionné.

Dans le cas d'un hémihydrate  $\beta$ , des microfissures sont présentes à la surface des particules, dues au procédé de calcination en voie sèche (figure 4).



*Figure 4: Micrographie MEB d'une particule d'hémihydrate  $\beta$*

De ce fait, la réactivité de l'hémihydrate est souvent mieux représentée par sa surface spécifique que par sa distribution granulométrique.

### 2.3.2. Composition chimique

#### 2.3.2.1. Analyse de phases

L'hémihydrate, obtenu par un procédé industriel de calcination, est formé par la déshydratation partielle du gypse (sulfate de calcium dihydraté). Chaque nouveau lot d'hémihydrate reçu a fait l'objet d'une analyse de phase afin de s'assurer que la présence de gypse ou d'anhydrites était clairement minoritaire.

	Sulfate de calcium hémihydraté	Anhydrite insoluble	Anhydrite soluble	Gypse
Hémihydrate $\beta$ (Newark)	93	6.3	0.5	Trace

*Tableau 2: Composition type de l'hémihydrate : analyse quantitative des différentes phases des hydrates de sulfate de calcium (en % massique)*

Le tableau 2 montre que le matériau utilisé se compose en très grande majorité de sulfate de calcium hémihydraté (93%<sub>mass</sub>). Les phases connues pour perturber l'hydratation sont le gypse et l'anhydrite soluble qui ne sont présentes ici qu'en très faible quantité. Cette dernière, notamment, se réhydrate très rapidement sous forme de gypse en présence de vapeur d'eau. L'anhydrite insoluble présente en revanche la même réactivité avec l'eau liquide que l'hémihydrate [DOM02] et ne perturbe donc pas l'hydratation.

### 2.3.2.2. Présence d'impuretés

Le gypse utilisé pour obtenir l'hémihydrate étant naturel, la présence éventuelle d'autres oxydes métalliques a été étudiée par fluorescence X. Après un conditionnement à 40°C pendant 12 heures, l'échantillon est broyé à l'aide d'un broyeur planétaire Retsch (450 tours/min pendant 5 min). La poudre broyée est ensuite pressée en pastilles avant d'être analysée par un spectrophotomètre de type S4 Pioneer de Bruker (Madison, Etats-Unis).

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO
Hémihydrate β (Newark)	< 0.05	0.07	0.11	0.39	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.17

*Tableau 3: Présence d'impuretés sous forme d'oxyde (en % massique)*

Le tableau 3 montre les résultats typiques obtenus pour de l'hémihydrate β de Newark. Les résultats ne révèlent qu'une teneur minime en oxydes communément rencontrés dans des produits à base de gypse.

En conclusion, les analyses de la matière première utilisée dans le cadre de ces travaux ont montré que le matériau est quasiment pur et formé majoritairement d'hémihydrate. Ces analyses ont également été effectuées à la réception de chaque nouveau lot afin de s'assurer de la conformité du produit.

## 2.4. Hydratation de l'hémihydrate en plâtre

### 2.4.1. Les modèles d'hydratation du plâtre

#### 2.4.1.1. Le modèle de dissolution-cristallisation

Lavoisier, dès 1768, s'est intéressé à l'hydratation de l'hémihydrate [LAV68], suivi par Le Chatelier en 1887 [LeCHA87]. Ce dernier proposa la théorie connue sous le nom de dissolution-cristallisation :

*« Les parcelles de sulfate de chaux anhydre, gâchées avec de l'eau, se dissolvent en s'hydratant et produisent une dissolution sursaturée; d'autre part, cette même dissolution sursaturée laisse en même temps déposer, de différents côtés, des cristaux de sulfate hydraté. Ceux-ci vont en*

augmentant peu à peu de volume et se soudent les uns aux autres, comme le font tous les cristaux qui se déposent lentement d'une dissolution saline. Cette cristallisation progressive continue aussi longtemps qu'il reste du sel anhydre pour se dissoudre et entretenir la sursaturation de la liqueur ».

D'après ce modèle, la force motrice de la réaction est la différence de solubilité apparente entre l'hémihydrate et le produit final de l'hydratation. La réaction d'hydratation est la suivante :



La dissolution de l'hémihydrate, phénomène exothermique ( $\Delta H = -20,32$  kJ/mol), conduit à une solution dont la concentration ionique est très supérieure à la concentration ionique obtenue par la dissolution du gypse dans les mêmes conditions. On dit alors que la solution est sursaturée en gypse. Il s'en suit alors la précipitation du gypse, phénomène endothermique, ( $\Delta H = +1,04$  kJ/mol), ce qui entraîne la poursuite de la dissolution de l'hémihydrate. Pour Le Chatelier, ces deux mécanismes, d'abord successifs, deviennent très vite simultanés.

#### 2.4.1.2.A propos des autres théories

D'autres théories ont été développées depuis celle de la dissolution-cristallisation.

La théorie colloïdale avance la formation d'espèces intermédiaires plus hydratées que le gypse formant un gel à la surface des grains d'hémihydrate. L'absorption d'eau à la surface générerait un dihydrate colloïdal qui, en se dissolvant, créerait une sursaturation de la solution en gypse [NEV26], [BUD27], [FIS53].

Selon Ridge [RID69], le gypse pourrait se former à partir de la surface de l'hémihydrate de façon brutale lors de l'introduction de l'hémihydrate dans l'eau. Cette théorie, dite de la nucléation hétérogène, expose que la quantité de gypse ainsi formé est trop faible pour entraîner une précipitation significative. Le gypse formé croîtrait lentement à partir des ions contenus en solution.

On peut également citer le modèle de l'hydratation topo-chimique qui considère que la formation du gypse se fait par la diffusion de l'eau à travers les grains d'hémihydrate [EML17] [CHA26].

Cependant, la théorie de la dissolution-cristallisation est celle qui a été la plus confortée par les études les plus récentes.

## 2.4.2. Phénomène de prise

La conversion de l'hémihydrate en gypse durant la cristallisation s'accompagne d'un épaissement du mélange jusqu'à sa solidification totale. Ce phénomène de prise est une caractéristique du plâtre qui lui a valu d'être largement employé pour des applications de type modelage.

### 2.4.2.1. Procédure de gâchage

Le taux de gâchage est défini comme le rapport entre la masse d'eau et la masse d'hémihydrate. La valeur stœchiométrique de la réaction d'hydratation (cf. Equation 1) est de 0,186. Cependant, une quantité d'eau beaucoup plus importante est nécessaire pour obtenir un mélange fluide pour la réalisation de plâtres industriels (taux de gâchage entre 0,6 et 0,8). Dans le cadre de ces travaux un taux de gâchage de 1 a été utilisé pour la préparation des différents mélanges de plâtre. En effet, l'incorporation de fibres nécessite d'utiliser une quantité d'eau plus importante pour maintenir une fluidité suffisante.

La procédure suivie pour réaliser un plâtre est la suivante :

- Les masses de plâtre et d'eau sont pesées exactement.
- Le plâtre est incorporé à l'eau à 40°C en le saupoudrant en 20 s.
- Le mélange est laissé au repos pendant 20 s afin de mouiller totalement la poudre d'hémihydrate.
- Le plâtre est ensuite mélangé pendant 10 s à l'aide d'un mixeur à couteaux de type Waring blender. La vitesse de rotation utilisée pour le mélange est d'environ 17000 rpm.
- Le mélange est ensuite versé dans son contenant et vibré pendant 1 min à une fréquence de 40 Hz avant d'être laissé au repos jusqu'à la prise totale du plâtre.

### 2.4.2.2. Méthodes de suivi de prise

Les méthodes de suivi de prise ont été choisies notamment pour leur utilisation industrielle fréquente, simple et avérée.

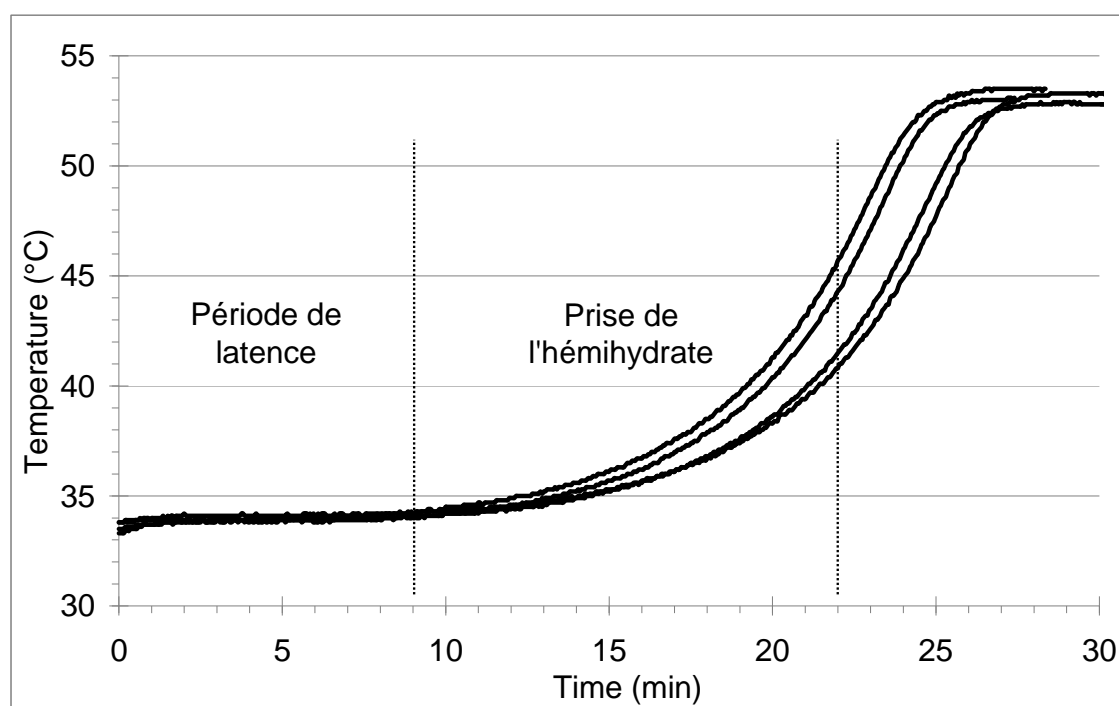
Le test de prise Vicat est le plus utilisé pour rendre compte de l'évolution de la consistance d'un mélange, notamment dans le milieu des liants hydrauliques, comme le plâtre et le ciment. Cette méthode permet de déterminer un temps de début et de fin de prise. Le temps de prise initial est déterminé par l'enfoncement de 3 cm d'une aiguille de masse et de diamètre standardisés. La fin de prise se réfère à l'enfoncement d'une aiguille de 0,5 mm équipée d'un anneau. La fin de prise est déterminée lorsque la collerette ne laisse plus de traces à la surface du plâtre.

L'hémihydrate étant issu de gypse naturel, il est fréquent de noter des variations de temps de prise pour des lots différents d'hémihydrate. Au cours de ce travail, des valeurs extrêmes comprises entre  $11\pm 3$  min et  $25\pm 3$  min ont été constatées. Les valeurs moyennes les plus souvent enregistrées ont été de  $20\pm 3$  min.

Ainsi, pour chaque nouvelle série d'expériences, des mesures de contrôle ont été effectuées afin de s'assurer que des modifications éventuelles du comportement du matériau par l'ajout de fibres étaient significatives par rapport à des valeurs obtenues pour des matériaux témoins.

Pour confirmer les valeurs obtenues par le test de Vicat, l'évolution de la température durant la réaction d'hydratation du plâtre a été mesurée. Cette réaction étant exothermique, la mesure de la température du mélange pendant la prise du plâtre permet de suivre l'évolution de la réaction d'hydratation.

Le système consiste simplement en une sonde de température introduite dans le mélange et reliée à un enregistreur numérique (Testo, Sparta, Etats-Unis). Le mélange, constitué de 250 g d'hémihydrate et de la même masse d'eau, est versé dans une coupelle standard de 150 mL, ayant une hauteur de 45 mm, un diamètre supérieur de 75 mm et une base de diamètre 58 mm. Le plâtre et son contenant sont ensuite introduits dans une boîte isotherme pour limiter au maximum les échanges de chaleur avec l'extérieur. La figure 5 montre la reproductibilité de la mesure pour quatre essais réalisés dans les mêmes conditions.



*Figure 5: Evolution de la température en fonction du temps pour 4 gâchées d'un même hémihydrate*

La figure 5 illustre également les trois étapes principales de l'hydratation de l'hémihydrate en plâtre :

- La première phase est dite « période de latence » et se caractérise par une température constante (environ pendant les 9 premières minutes dans le cas de la figure 5).
- Ensuite la conversion de l'hémihydrate en gypse s'accélère et est accompagnée d'une augmentation de la température due au caractère exothermique de la dissolution de l'hémihydrate simultanée à la formation des cristaux de gypse (de la 9<sup>ème</sup> à la 22<sup>ème</sup> minute dans ce cas).
- Puis, le taux de conversion diminue pour atteindre un plateau final marquant la fin de la réaction.



## 3. Les fibres végétales

### 3.1. Choix des fibres

Pour cette étude, le choix s'est porté sur deux fibres naturelles cellulosiques afin d'étudier leur comportement comme renfort éventuel d'une matrice de plâtre. Le chanvre et le lin ont été sélectionnés pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ces deux fibres sont celles dont les utilisations en tant que renfort ont été les plus étudiées, le chanvre dans le cas des matrices cimentaires et le lin pour les matrices polymères. De plus, ces fibres sont disponibles et facilement accessibles puisqu'elles peuvent toutes deux être trouvées en Europe.

Les propriétés intrinsèques de ces fibres ont également été examinées par plusieurs équipes. Même si la dispersion des valeurs est importante, ces fibres présentent les propriétés mécaniques les plus intéressantes [MOH02]. Mohanty et al. notèrent des valeurs de module d'Young près de deux fois supérieures pour le chanvre et le lin comparées à celles obtenues pour des fibres de jute et de sisal. Madsen et al. [HER98] ont reporté des valeurs de module d'Young de l'ordre de 25 GPa pour des fibres de chanvre avec un écart-type important de 13 GPa. D'autres études ont constaté des valeurs de 38 GPa [MWA03] et 58 GPa [PIC06] pour le module d'Young de fibres de chanvre. Ils ont également noté des valeurs comprises entre 591 et 857 MPa pour la contrainte à rupture en traction de fibres de chanvre. Baley [BAL09] a publié une revue des propriétés mécaniques des fibres naturelles trouvées dans la littérature. Il reporte des valeurs de module d'Young comprises entre 12 et 85 GPa [NIL06] pour le lin et des valeurs de rupture en traction comprises entre 600 et 2000 MPa.

### 3.2. Présentation des composés constituant une fibre ligno-cellulosique

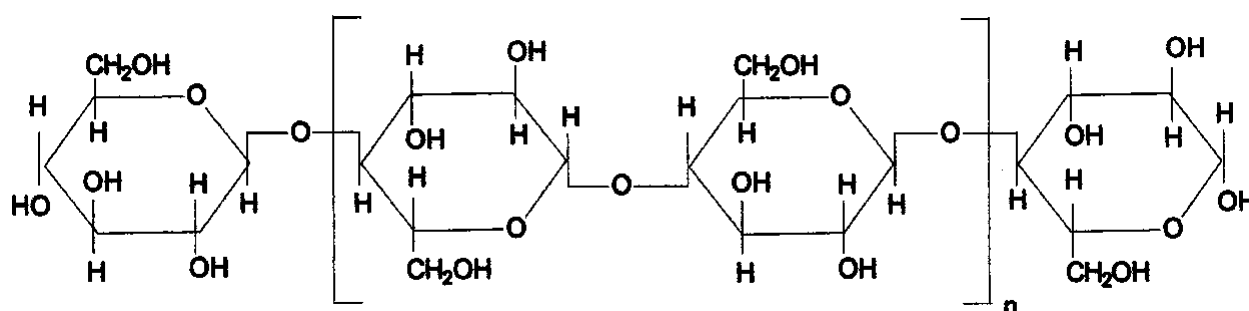
Une fibre ligno-cellulosique peut se définir comme un biocomposite en lui-même. Cette dernière se compose de fibrilles de cellulose arrangées en faisceau et incluses dans une matrice de

composés semi-cristallins ou amorphes comme la lignine, les pectines et l'hémicellulose. Les fibres sont également recouvertes de cire qui, dans la nature, joue un rôle de protection vis-à-vis de l'eau.

### 3.2.1. La cellulose

Dès 1838, Anselme et Payen constatèrent que la plupart des parois végétales étaient constituées du même composé qu'ils nommèrent cellulose. La cellulose est, en effet, le composé majoritaire des fibres végétales. Généralement, les fibres libériennes ayant un rôle structural dans la nature se composent à 60-70%<sub>masse</sub> cellulose. Certaines fibres peuvent être plus riches en cellulose, comme le coton qui est constitué à plus de 90%<sub>masse</sub> de cellulose pure.

La cellulose est un polymère naturel formé par de longues chaînes de motifs de cellobiose. La cellobiose est composée de deux molécules de glucose, en conformation « chaise » reliées par des liaisons bêta C(1)-C(4).



*Figure 6: Structure de la cellulose [MOH02]*

La valeur de n (figure 6) est appelée degré de polymérisation. Il rend compte de la longueur d'une « molécule » de cellulose. Cette valeur est de l'ordre de 10000 pour le coton et légèrement plus faible pour le lin et le chanvre (environ 9000). Par exemple, celle-ci se voit réduite à environ 1000 pour une pâte de papier blanchie.

Du fait de sa structure, la cellulose est un polymère linéaire souple. Cependant, la forte concentration de liaisons hydrogène rigidifie la cellulose et lie les molécules les unes aux autres, jusqu'à former des microfibrilles très résistantes. La présence de zones para-cristallines [MIT80], principalement en périphérie des fibrilles, et de défauts de cristallinité forment des zones amorphes, plus faibles, au sein des microfibrilles.

De plus, la forte concentration de liaisons hydrogène protégeant les groupements chimiques plus réactifs rend la cellulose insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants. En revanche, elle est fortement hydrophile et peut contenir jusqu'à 70% d'eau plus ou moins liée.

### 3.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, formants des chaînes ramifiées, présents dans la matrice de composés amorphes ou semi cristallins. Les constituants sont des sucres neutres comme le glucose, le xylose, le galactose, l'arabinose, ou le mannose, et des acides uroniques [BAR80]. Les hémicelluloses présentent des degrés de polymérisation beaucoup plus faibles que la cellulose, de l'ordre de 200. Elles sont également extractibles par une solution de soude, propriété qui leur valut d'être nommées « hémicellulose » par Schulze en 1891 [EBR05].

Les hémicelluloses possèdent des structures chimiques très variées en fonction de l'origine de la plante, de la localisation des tissus, etc. Les xylanes, mannanes et galactannes sont parmi les types d'hémicelluloses les plus communes.

### 3.2.3. Les pectines

Les pectines sont des polymères constitués de polysaccharides acides. La chaîne principale est formée de molécules d'acide galacturonique liées par leurs atomes de carbone en position 1 et 4. Entre ces monomères, viennent s'intercaler régulièrement des molécules de rhamnose [ASP80]. Leur liaison donne naissance à la chaîne pectidique, une structure en zig-zag. Cette configuration et la méthylestérification partielle de la chaîne confèrent des propriétés particulières aux pectines, comme la chélation de certains cations.

On distingue également les pectines faiblement et les pectines hautement méthylestérifiées. Le pourcentage de groupements carboxyliques estérifiés par du méthanol définit le degré de méthylation. Les pectines faiblement méthylestérifiées sont stabilisées par des ions calcium au sein de la fibre. Ces pectines sont stables car fortement liées et requièrent des traitements spécifiques pour être extraites. Les pectines fortement méthylestérifiées, en revanche, sont extractibles dans l'eau.

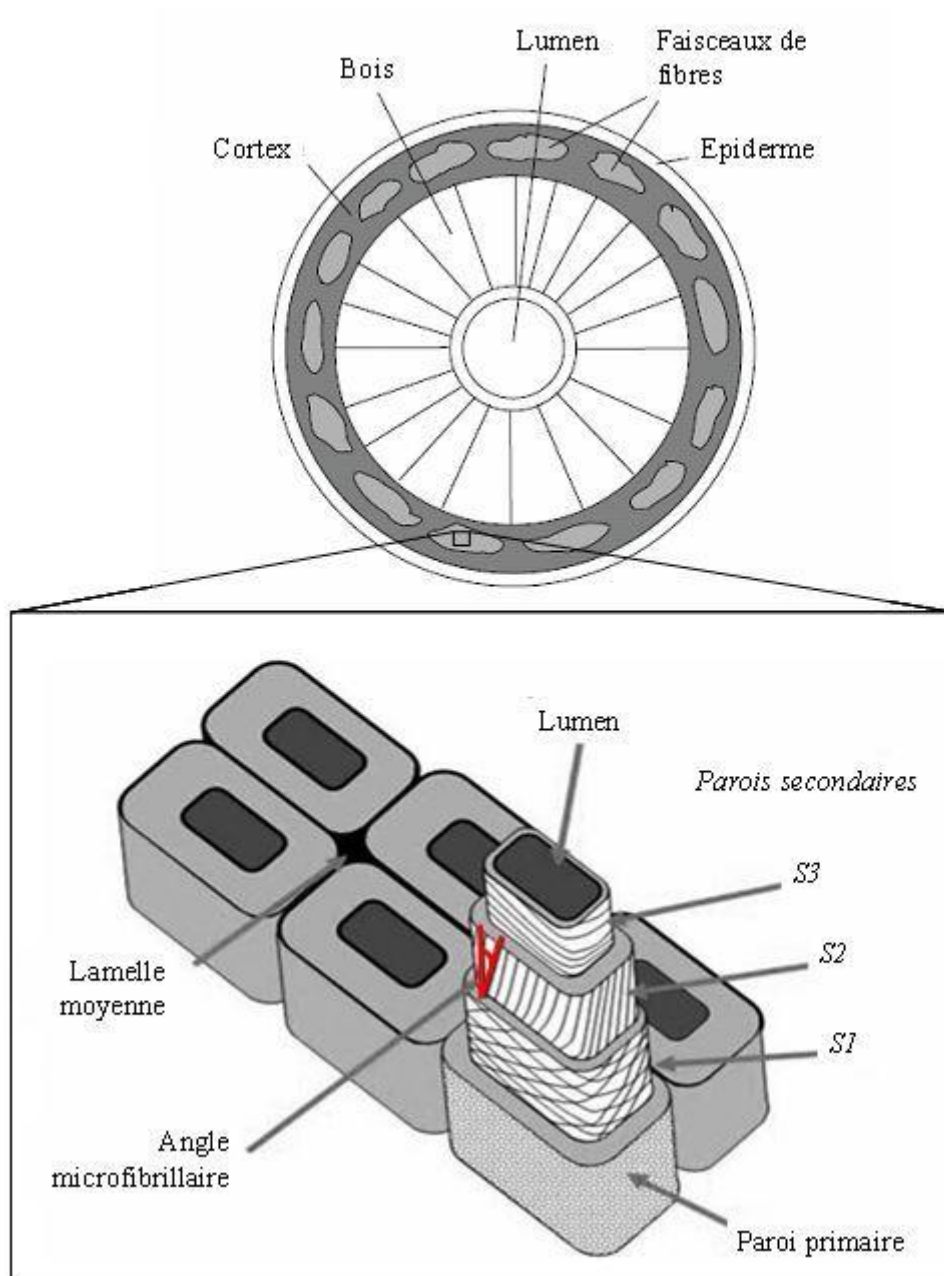
### **3.2.4. La lignine**

La lignine est un polymère de type phénol présent dans la paroi cellulaire de nombreuses espèces végétales, en particulier dans le bois [BOE04]. Contrairement aux autres biopolymères comme la cellulose, les lignines présentent des structures complexes issues de la polymérisation par déshydrogénation de précurseurs comme l'alcool coumarylique, conyferlylique et sinapylique, selon l'espèce végétale. Leur structure 3-D et leurs liaisons intermoléculaires fortes font des lignines des composés insolubles dans l'eau [BLE99]. Les lignines jouent un rôle de renfort au sein de la plante ainsi que dans sa régulation hydrique.

## **3.3. Structure d'une fibre corticale**

Les fibres corticales sont extraites des tiges des plantes dans la partie externe de la tige. Ces fibres, utilisées principalement dans le textile et les applications techniques, sont situées dans le cortex, juste en-dessous de l'épiderme [BOS04]. La partie centrale de la tige (comme de la fibre), appelée lumen, est creuse et peut constituer plus de la moitié du diamètre de la tige. Selon Bos [BOS04], environ 10% de fibres dites techniques peuvent être extraites de la masse de tiges de départ.

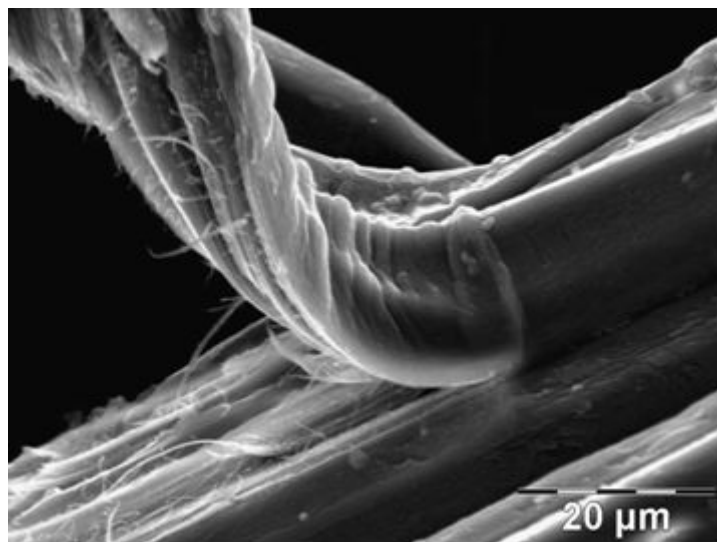
La figure 7 présente la structure d'une tige de fibre libérienne et détaille la structure d'un faisceau de fibres.



*Figure 7: Schéma de la structure de fibres corticales extraites de la tige [KRE03], [BOS04]*

Les faisceaux de fibres sont composés de plusieurs fibres en contact par la lamelle moyenne, riche en pectines soudant les fibres les unes aux autres [JOH08]. Chaque fibre est un assemblage de plusieurs membranes. On distingue notamment la paroi primaire et la paroi secondaire, composée de trois zones nommées S1, S2, et S3. La paroi primaire, formée dans la première période de la croissance, se compose principalement de pectines plus ou moins méthylesterifiées et d'hémicellulose. La paroi secondaire se décompose en trois couches. La paroi S2 joue un rôle prépondérant dans les propriétés mécaniques de la fibre. Elle est constituée d'un enroulement

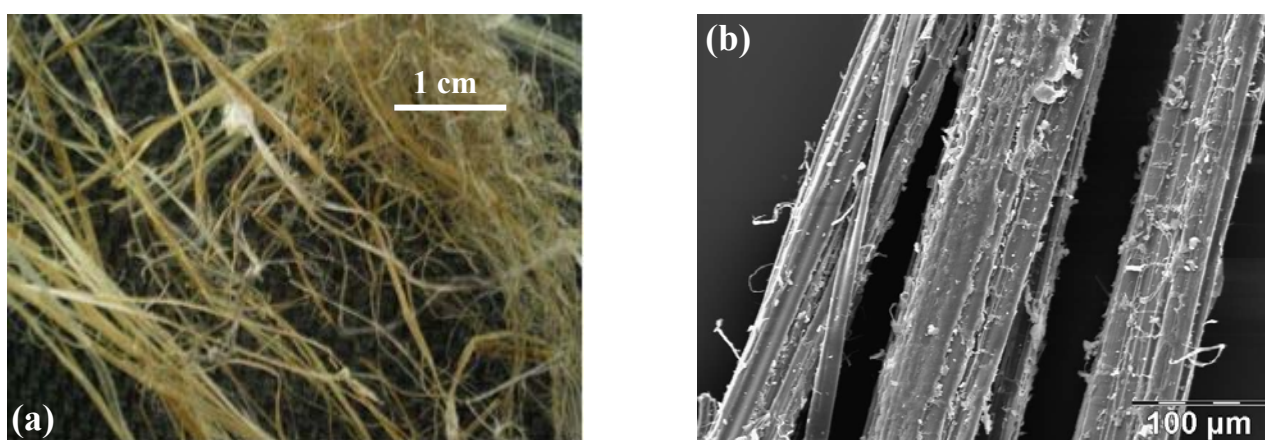
hélicoïdal de microfibrilles de cellulose de 10 à 30 nm de diamètre (figure 8) formant un angle avec l'axe de la fibre appelé angle microfibrillaire, particulier à chaque fibre. La matrice, mélange complexe d'hémicelluloses, de lignine et parfois de pectines, assure la liaison entre les microfibrilles [BIS02].



*Figure 8: Micrographie MEB d'une fibre de lin fendue révélant les microfibrilles*

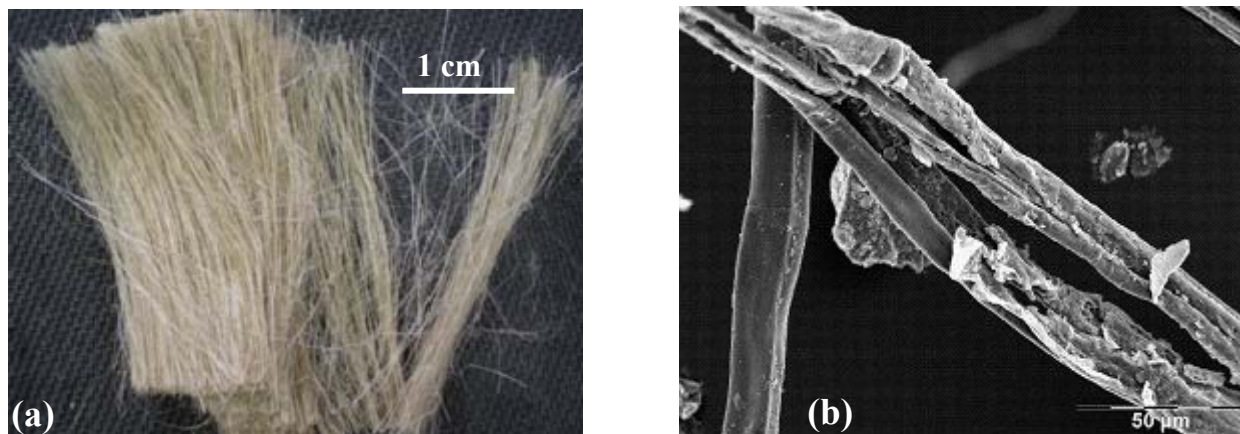
Les fibres de lin et de chanvre présentent des structures similaires à celle décrite précédemment.

Les fibres de chanvre ont été fournies par « La Chanvrière de l'Aube » (Bar sur Aube, France). Des mesures de pycnométrie à Hélium ont été conduites à l'aide de l'appareil Accupic 1330 Micrometrics (Creil, France) et ont permis de déterminer une densité de  $1,8 \text{ g/cm}^3$  pour les fibres de chanvre. La figure 9 présente l'aspect des fibres de chanvre à l'œil nu et leur morphologie de surface obtenue par microscopie électronique à balayage.



*Figure 9: Photographie (a) et micrographie (b) de fibres de chanvre*

Les fibres de lin ont été fournies par « Techilin 2000 » (Normandie, France). Les valeurs de masse volumique sont identiques à celle du chanvre, soit  $1,8 \text{ g/cm}^3$ . On remarque aussi que les fibres de lin présentent une plus grande finesse que les fibres de chanvre (figure 10).



*Figure 10: Photographie (a) et micrographie (b) de fibres de lin*

### 3.4. Composition chimique des fibres

La composition des fibres a été déterminée dans le cadre de ces travaux. La littérature à ce sujet contient beaucoup d'informations mais les données présentent une très grande dispersion. En effet, sachant que la composition d'une fibre est influencée par les conditions climatiques, le sol, la période de récolte, etc., il était indispensable de connaître précisément la nature des matériaux de départ.

Le protocole d'extraction utilisé a été adapté à partir des travaux réalisés par Moine [MOI05] et Sedan [SED07]. La première étape consiste à broyer la matière végétale en vue de faciliter l'extraction. Cette dernière a été réalisée sur des échantillons de 10 g de matière sèche. La première extraction consiste à chauffer les fibres à reflux à  $90^\circ\text{C}$  pendant 20 min dans une solution d'éthanol afin d'éliminer les sucres circulants, les tannins et les pigments. L'étape suivante est l'extraction des pectines. Elle consiste en deux extractions successives, d'abord à l'eau déminéralisée, chauffée à reflux, pendant 20 min, puis à l'oxalate d'ammonium (solution à 1%), à  $85^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Vient ensuite la délignification. On utilise une solution de chlorate de sodium et d'acide acétique mise à reflux avec les fibres à  $80^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.

L'extraction des hémicelluloses se fait également en deux étapes. La première consiste à laisser les fibres pendant 24 h à température ambiante dans une solution KOH 24% massique/ NaBH<sub>4</sub>. La deuxième étape suit le même principe mais la potasse est remplacée par de la soude.

A ce point de l'extraction, tous les composés, excepté la cellulose, ont en principe été retirés. Une dernière étape consiste à préparer le culot cellulosique, résidu final de ce protocole, en le chauffant à reflux dans une solution de NaOH/NaBH<sub>4</sub> pendant 1 heure à 100°C.

Après chaque étape de l'extraction, le mélange constitué de la matière végétale et de la solution d'extraction est filtré sous vide. Le résidu est gardé pour la suite des opérations. Le surnageant est lui, dialysé, lyophilisé et pesé. La masse extraite de chaque composé permet de déterminer la composition des fibres.

Les résultats obtenus pour les fibres de chanvre et les fibres de lin sont présentés dans les tableaux 4 et 5.

	Cellulose	Hémicellulose	Pectines	Lignine	Autres (cires, protéines, etc.)
Fibres de chanvre	58,7	16,8	14,2	6,0	4,3

*Tableau 4: Composition des fibres de chanvre (en % massique par rapport à la masse initiale du matériau sec)*

	Cellulose	Hémicellulose	Pectines	Lignine	Autres (cires, protéines, etc.)
Fibres de lin	63,6	3,0	2,3	29,9	1,2

*Tableau 5: Composition des fibres de lin (en % massique par rapport à la masse initiale du matériau sec)*

Les valeurs de composition trouvées pour le chanvre sont en accord avec certaines références bibliographiques [VIG96], [OUA05]. Elles confirment notamment la quantité de pectines (environ 18%), en moyenne plus élevée pour le chanvre que pour d'autres fibres ligno-cellulosique. Il en est de même pour la composition des fibres de lin [BAL02]. Le pourcentage de cellulose généralement plus élevé pour le lin est confirmé par les résultats des extractions. Le taux de lignine constaté dans ce cas est beaucoup plus élevé que certaines valeurs de la littérature. Cependant, le taux de lignine dépendant fortement de l'état de la croissance de la plante au moment de sa récolte, les résultats peuvent varier. De plus, des résidus de bois, riches en lignine, peuvent ne pas avoir été totalement éliminés lors du teillage.



## 4. Préparation des composites

Cette section décrit les différentes étapes de préparation des composites. Il est d'abord nécessaire de réduire les fibres à la taille voulue, et éventuellement de les traiter. Puis l'incorporation des fibres au plâtre est ensuite décrite.

### 4.1. Préparation préalable des fibres

#### 4.1.1. Réduction de la taille des fibres

Les fibres de chanvre et de lin sont reçues sous forme de mèches de fibres de plusieurs dizaines de centimètres. Les fibres sont préalablement coupées aux ciseaux pour obtenir des brins de 1 cm de longueur avant d'être affinées à l'aide d'un mixeur de type « Waring blender » (Torrington, Etats-Unis). Une petite quantité de fibres (2-3 g) est introduite dans le bol du mixeur et coupée à l'aide d'une pale à quatre lames, à environ 17000 rpm pendant 1 min. Les fibres sont ensuite conditionnées dans des sachets hermétiques.

Le diamètre des fibres coupées a été mesuré. Un microscope optique et un repère gradué de  $50 \times 2 \mu\text{m}$  étalonné pour un grossissement de 252 fois ont été utilisés. Deux cent fibres ont été mesurées pour chaque type de fibres. Les fibres de lin obtenues après une minute de coupe ont un diamètre moyen de  $16 \pm 6 \mu\text{m}$ . Le diamètre des fibres de chanvre est de  $30 \pm 30 \mu\text{m}$ , soit le double de celui du lin, et présente un écart-type important. Cette différence de dispersion des valeurs peut s'expliquer par le fait que les fibres de lin ont été reçues peignées, ce qui a pour effet de sélectionner des fibres sensiblement de même diamètre. En revanche, les fibres de chanvre ont été reçues après l'étape de teillage, d'où une distribution plus large du diamètre des fibres.

La même technique a été utilisée pour évaluer la longueur des fibres. Des tailles de fibres entre 3 et 9 mm ont généralement été constatées pour le lin et le chanvre. Cependant, cette méthode ne permet que d'évaluer les dimensions des fibres puisque un nombre faible de fibres a été mesuré.

Le facteur d'aspect des fibres, défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre, est donc en moyenne deux fois plus élevé pour le lin que pour le chanvre.

### 4.1.2. Les traitements

Différentes solutions chimiques ont été utilisées pour traiter les fibres. Le choix de ces traitements s'est fait selon deux principes :

- les traitements agissant sur l'aspect des fibres et notamment la modification de la morphologie de surface.
- Les traitements agissant sur la chimie des fibres en modifiant leur composition ou en favorisant des interactions avec la matrice.

Six traitements ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Un traitement témoin à l'eau déminéralisée a également été utilisé pour évaluer l'impact d'un lavage simple des fibres. Ceci permet de s'assurer que d'éventuels changements constatés lors des autres traitements sont bien le fait des produits chimiques.

Pour tous les traitements, une concentration de 30 g de fibres par litre de solution a été employée. Les fibres sont ensuite rincées deux fois à l'eau distillée, avant d'être séchées à 40°C pendant 24 heures, puis stockées dans des sachets hermétiques.

Les traitements suivants ont été menés sur les fibres pendant 48 heures.

- Le sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 16\text{H}_2\text{O}$  à 13 g/L) a été utilisé pour tester l'influence de l'ion aluminium sur les propriétés des composites. Dans certaines conditions, des effets positifs de l'aluminium sur les propriétés mécaniques du plâtre ont déjà été constatés (brevet WO2008132497 (A1)).
- Le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  à 10 g/L) a été testé pour les mêmes raisons.
- Le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  à 10 g/L) a été employé car son usage a conduit à des résultats intéressants pour des composites ciment/chanvre [SED07]. De plus, une amélioration de la compatibilité entre les fibres et la matrice riche en calcium a été envisagée.
- Le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  à 10 g/L) a été utilisé afin d'évaluer la possibilité de créer des carbonates de calcium à l'interface fibre-matrice pouvant améliorer l'adhésion. Cet agent chimique est également efficace pour l'extraction des pectines [ROU01].

La soude et l'EDTA ont également été employés. Cependant, la méthode de traitement diffère légèrement par rapport aux quatre premiers traitements.

- Une solution de soude à 6%<sub>mass</sub> a été testée. Certains auteurs ont constaté que la soude permettait de dissoudre les composés amorphes et d'améliorer la rigidité des fibres [KNI03], [ZHA05]. Les effets de la soude sur les fibres naturelles ont été décrits plus en détail dans la section 3.1 du chapitre 1 de ce manuscrit. Une étape de rinçage supplémentaire par de l'acide acétique à 1%<sub>vol</sub> est ajoutée au protocole standard afin de neutraliser la basicité.
- L'acide éthylène diamine tetra-acétique (EDTA: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 5 g/l à pH=11) est connu comme un puissant agent chélateur de calcium. Son efficacité pour l'extraction des pectines a été constatée par plusieurs auteurs [STU06], [SHA05]. Ce traitement n'a lieu que pendant 3 heures comparé aux 48 heures des traitements standards.

Le tableau 6 récapitule les différents traitements utilisés ainsi que leur concentration.

Concentration	NaOH	EDTA	Sulfate d'aluminium	Chlorure d'aluminium	Chlorure de calcium	Carbonate de sodium
mol/L	1,6	13,4.10 <sup>-3</sup>	21.10 <sup>-3</sup>	74,9.10 <sup>-3</sup>	34.10 <sup>-3</sup>	35.10 <sup>-3</sup>

*Tableau 6: Concentrations des solutions utilisées comme traitements pour les fibres*

Des mesures de pycnométrie à hélium ont également été menées sur des fibres traitées. Aucun changement notable de masse volumique n'a été constaté, comparée à la densité des fibres non traitées, soit 1,8 g/cm<sup>3</sup>.

## 4.2. Réalisation des composites

Après la préparation préalable des fibres, le mélange de ces dernières se fait en deux étapes successives. Tout d'abord, le mélange de l'hémihydrate et des fibres est réalisé à sec, avant de préparer la pâte dans un mixeur. Ces étapes sont décrites dans les paragraphes suivants.

### 4.2.1. Mélange des matières sèches

Le plâtre et les fibres nécessaires sont tout d'abord pesés. La masse de fibres est déterminée pour obtenir le pourcentage voulu en relation avec la masse d'hémihydrate. Les fibres sont ajoutées par petites quantités, et entre chaque addition, les fibres et l'hémihydrate sont mélangés avec un mouvement de rouleau pour s'assurer que les fibres sont totalement recouvertes. Cette opération est répétée jusqu'à ce que toutes les fibres aient été incorporées à la poudre.

### 4.2.2. Coulage des composites

Le mixeur utilisé est un « Waring laboratory blender », d'une capacité de 1 L. La vitesse utilisée pour le mélange est d'environ 17000 rpm.

Le taux de gâchage utilisé est défini comme le rapport de la masse d'eau sur la masse sèche. La valeur de ce taux a été fixée à 1 pour toutes les expériences menées au cours de ce travail, afin de garder une fluidité suffisante. Dans ce cas, la quantité d'eau est calculée par rapport à la masse totale de fibres et d'hémihydrate. Ainsi, la masse d'eau utilisée est égale à la masse de fibres, ajoutée à la masse d'hémihydrate. La température de l'eau est normalisée à 40°C, afin de conserver la même solubilité de l'hémihydrate quelque soient les conditions extérieures.

La quantité d'eau est introduite en totalité dans le bol du mixeur. Le mélange de fibres et d'hémihydrate est ajouté lentement en 20 sec, puis est laissé au repos pendant 20 sec afin de mouiller toute la matière sèche. Le mélange se fait ensuite pendant 10 sec. Il est alors versé dans les moules de dimension voulue et vibré à 40Hz pendant 1 min.

Les échantillons sont ensuite séchés à 40°C pendant 24 h puis stockés dans une atmosphère contrôlée à 20°C et 50% d'humidité relative.

## 5. Méthodes de caractérisation

Cette section présente les principes et les modes opératoires de caractérisation chimique des fibres, les méthodes de caractérisation mécanique des composites, ainsi que les autres techniques mises en œuvre au cours de cette étude.

### 5.1. Comportement des fibres dans l'eau

#### 5.1.1. Principe de la relaxométrie RMN

La cinétique d'absorption d'eau des fibres a été examinée à l'aide de la méthode de relaxométrie RMN [SLI78], [ABR61]. Le principe est d'estimer la quantité d'eau contenue dans les fibres quand elles sont plongées dans ce liquide. Cette information est utile puisque les fibres sont en contact avec de l'eau liquide lors de l'étape de mélange.

A l'aide de cette technique, deux informations différentes et complémentaires peuvent être déduites :

- la fraction volumique de l'eau confinée dans les pores.
- les temps de relaxation caractéristiques de différentes populations d'eau et qui peuvent être directement corrélés à la taille des pores.

L'intérêt d'une expérience de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est de détecter les variations d'aimantation des noyaux d'une espèce particulière, en l'occurrence l'hydrogène  $^1\text{H}$ , suite à une perturbation électromagnétique. De manière très simplifiée, le principe est d'appliquer un champ magnétique constant  $\vec{B}_0$  qui va aligner les spins (aimantation naturelle) des noyaux d'hydrogène dans la direction de ce champ. L'application d'un courant sinusoïdal à la fréquence de résonance de l'hydrogène dans une bobine d'axe perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  crée un champ magnétique  $\vec{B}_1$  alternatif, qui perturbe l'aimantation résultante. Suite à cette excitation, l'aimantation résultante n'est plus dans la direction du champ  $\vec{B}_0$  et une composante transversale apparaît. A l'arrêt de cette

excitation, l'aimantation revient à sa position d'équilibre en décrivant un mouvement de précession libre. Ce mouvement induit dans la bobine radiofréquence un signal sinusoïdal amorti appelé signal RMN.

### 5.1.2. Cinétique d'absorption des fibres

Dans le cadre de l'étude des interactions entre les fibres et l'eau, la technique d'échos de spins CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) a été utilisée. Cette séquence bien connue est décrite en détail dans les travaux de Jaffel et al. [JAF06]. Cette technique permet de suivre la décroissance de l'aimantation du système de spins dans le plan transverse (xy).

Les expériences de relaxométrie ont été effectuées avec un spectromètre bas champs MiniSpec mq20 (0.5 Tesla / 20 MHz pour  $^1\text{H}$ ) de Bruker (Madison, Etats-Unis). La régulation de la température de l'appareil est fixée à 25 °C.

Avant d'être testées, les fibres sont coupées à une longueur d'environ 5 mm puis conditionnées pendant 48 h dans une atmosphère contrôlée à 20°C et 50% d'humidité relative. Chaque mesure est effectuée sur 50 mg de fibres, introduites dans un tube en verre cylindrique de 1 cm de diamètre et arrangées de manière à remplir le tube jusqu'à 1 cm de sa base. Les fibres sont maintenues à une hauteur de 1 cm pour assurer un empilement le plus reproductible possible. Une quantité de 250 mg d'eau distillée à 20°C est ajoutée aux fibres et le tube est bouché pour éviter toute évaporation. Le chronomètre est déclenché au moment où l'eau est ajoutée, et il faut environ 15 à 30 secondes avant que la première mesure RMN ne soit acquise.

## **5.2. Effet des traitements chimiques des fibres**

### 5.2.1. Décomposition thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD) a été réalisée à l'aide d'un équipement « Scientific & industrial série Setsys 24 » de SETARAM (Caluire, France), sous balayage d'argon jusqu'à 600°C. Toutes les caractérisations ont été menées sur des échantillons fibreux d'environ 50 mg introduits dans des creusets en platine. Une rampe de température de 5°C/min a été utilisée.

### 5.2.2. Modification Morphologique

Un microscope électronique à balayage de type Stereoscan S260 (Cambridge, Angleterre), pouvant aller jusqu'à des grossissements de 30000 fois, a été utilisé afin de caractériser la morphologie des fibres et les faciès de rupture des composites. Une sonde EDS a également été employée pour réaliser des analyses élémentaires, notamment sur des fibres traitées. Les échantillons sont collés directement sur un film de carbone sur le porte-échantillon. Une fine couche de platine est déposée dans un évaporateur sous vide pour les observations. Dans certains cas, des dépôts de carbone ont été préférés pour les analyses élémentaires EDS des fibres. Ce dépôt assure la conductivité électronique lorsque les échantillons sont soumis au bombardement du faisceau d'électrons.

### 5.2.3. Analyse des produits de lixiviation

Le principe de la chromatographie en phase gazeuse est d'analyser la composition d'un mélange complexe de différentes molécules, généralement sous forme gazeuse. Cette technique est particulièrement efficace pour l'analyse des différents sucres présents dans les substances naturelles. Le principe de base est de transformer par une suite de réactions chimiques les composés en produits volatiles. Le mélange sous forme liquide est injecté (environ 1  $\mu$ L) en tête de colonne où il est vaporisé. Il est ensuite entraîné par un gaz porteur à travers une colonne composée d'une substance active. Les différentes molécules vont migrer à travers celle-ci à différentes vitesses (selon leur affinité avec la substance de la colonne), se séparer et être analysées en sortie de colonne. Le protocole détaillé de cette méthode est disponible en annexe 1 de ce chapitre.

Le chromatographe en phase gazeuse a été conduit avec un Perichrom (Saulx le Chartreux, France) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Une colonne capillaire de silicone de type CPSIL-5CB, Chrompack, (Palo Alto, United States), a été utilisée. La température de la colonne est augmentée par paliers de 130 à 260°C et le gaz porteur utilisé est de l'azote.

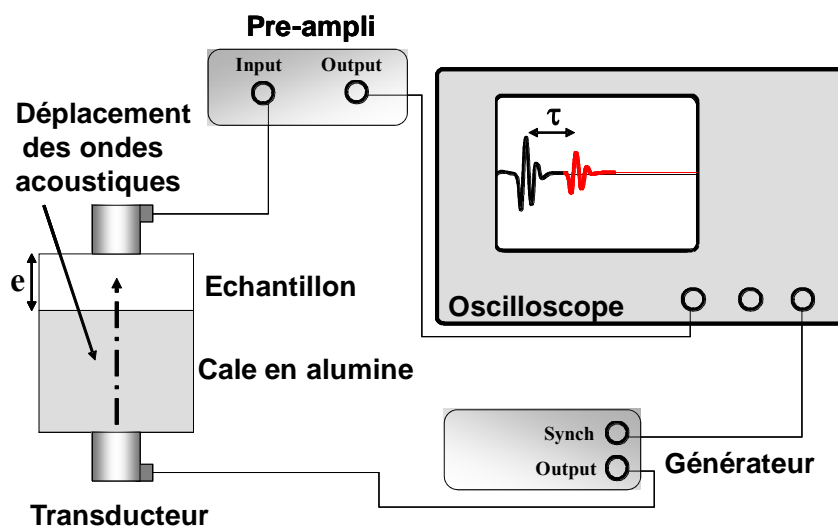
Les échantillons analysés par cette méthode sont les solutions obtenues en fin de traitement. Les changements de couleur des solutions dans lesquelles les fibres ont été traitées, ont suggéré la lixiviation de certains composés des fibres. Un échantillon de ces solutions a donc été récupéré et congelé en attendant d'être analysé afin d'éviter le développement de micro organismes.

## 5.3. Caractérisation des propriétés mécaniques du composite

### 5.3.1. Mesure de module d'Young par échographie ultrasonore

Les propriétés élastiques des composites ont été étudiées à l'aide d'une méthode non destructive, l'échographie ultrasonore en milieu infini à température ambiante. Pour respecter les conditions de propagation en milieu infini, les dimensions du milieu doivent être très supérieures à la longueur d'onde du signal émis. Cette dernière doit aussi être très supérieure aux dimensions des hétérogénéités, dans ce cas, les fibres de longueur environ égale à 1 cm. Ces conditions ont entraîné le choix de transducteurs Panametric Sofranel (Sartrouville, France) de fréquence centrale 500 kHz.

Des impulsions ultrasonores sont émises dans l'échantillon et recueillies par deux transducteurs. Une cale en alumine est placée entre l'émetteur et l'échantillon afin d'éviter la perturbation des mesures par le champ proche. La figure 11 présente le montage expérimental.



*Figure 11: Dispositif de mesure de module d'Young par la méthode d'échographie ultrasonore à contacts*

Le temps de vol  $\tau$ , temps que les ondes mettent à traverser l'échantillon est enregistré. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon  $e$ , la vitesse de propagation des ondes ultrasonores  $V$ , dans le milieu peut être déduite.



$$V = \frac{e}{\tau} \tag{Eq.2}$$

Deux jeux de transducteurs sont utilisés ; l'un permet de déterminer la vitesse de propagation en mode longitudinal et l'autre en mode transversal. A partir de ces deux vitesses,  $V_L$  et  $V_T$  et de la densité  $\rho$  de l'échantillon, les modules d'Young  $E$  et transverse  $G$  peuvent être calculés ainsi que le coefficient de Poisson  $\nu$ .

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \tag{Eq.3}$$

$$G = \rho V_T^2 \tag{Eq.4}$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \tag{Eq.5}$$

L'erreur expérimentale de la mesure des vitesses de propagation est de l'ordre de 2%.

### 5.3.2. Dispositifs de charge en flexion

Deux types de tests ont été utilisés : les montages en flexion 3 points et en flexion 4 points. Les dispositifs expérimentaux sont présentés en figure 12. Les tests de flexion 3 points ont été menés sur des éprouvettes de 20x20x100 mm<sup>3</sup> à l'aide d'une machine Zwick Z010 (Ulm, Germany). Une distance entre les appuis inférieurs de 80 mm et une vitesse de chargement de 25 mm.min<sup>-1</sup>, en accord avec la norme ASTM C473, ont été choisies.

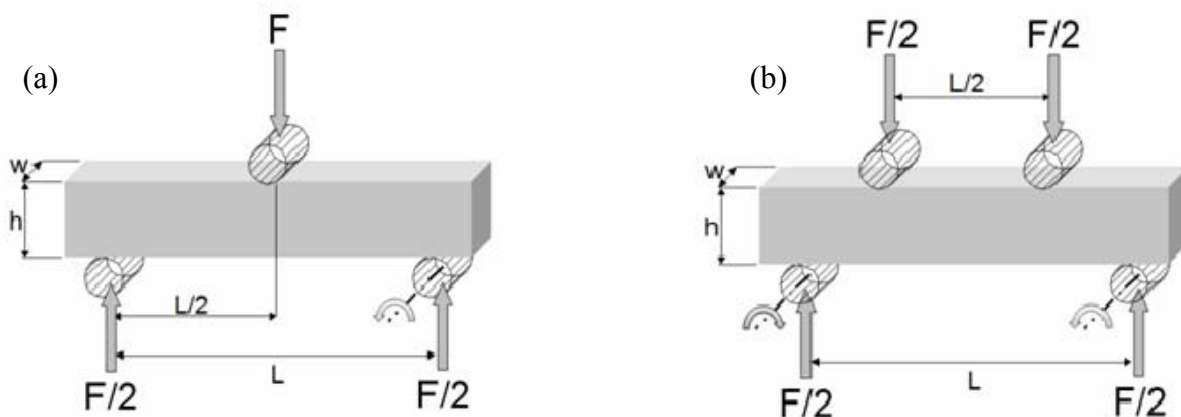


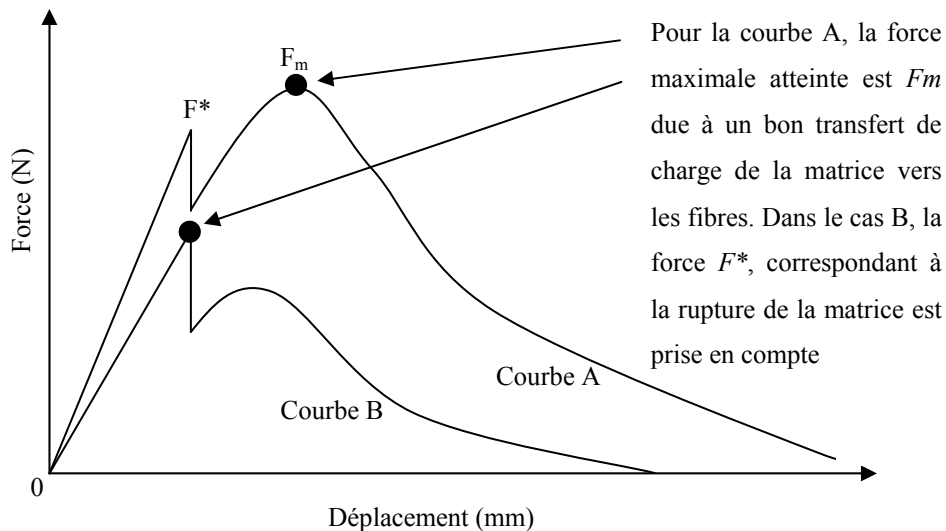
Figure 12: Systèmes de mise en charge en flexion 3 points (a) et 4 points (b)

La contrainte à la rupture  $\sigma_r$  (en MPa) aussi noté MOR a été déduite des courbes de charge en fonction du déplacement selon la formule suivante :

$$\sigma_r = \frac{3 \times \text{Max}(F^*, F_m) \times L}{2wh^2}$$

Eq. 6

La figure 13 illustre les deux cas pouvant avoir lieu.



**Figure 13:** Schéma de deux cas de figure pris en compte dans le calcul de la contrainte à rupture

Ainsi pour évaluer la contrainte maximale à la rupture, le maximum de force a été pris en considération dans le calcul. Cette valeur peut être  $F^*$  dans le cas où la force maximale est atteinte lors de la rupture de la matrice ou  $F_m$  dans le cas où elle est atteinte grâce à la reprise de charge par les fibres. Deux lots de dix échantillons ont été testés pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Les tests de flexion 4 points ont été menés sur des éprouvettes de  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$  à l'aide d'une machine « EZ 20 Lloyd-Ametek Instrument » (Hants, Royaume-Uni). Des distances de 140 mm entre les appuis inférieurs et de 70 mm entre les appuis supérieures ont été choisies, et une vitesse de chargement de  $0,02 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  a été utilisée. La raison pour laquelle la flexion 4 points a été choisie, ainsi qu'une vitesse de chargement plus faible, est que cette configuration a été employée pour mener simultanément des mesures de déformation et d'émission acoustique.

Tous les échantillons ont été placés pendant 24 h dans une étuve à  $40^\circ\text{C}$  puis conditionnés à  $20^\circ\text{C}$  et 50% d'humidité relative préalablement aux caractérisations mécaniques.

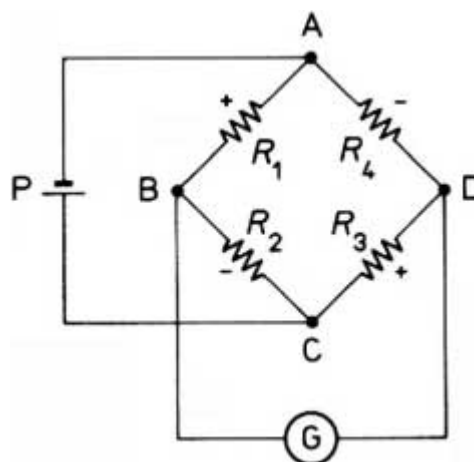
### 5.3.3. Mesures de déformation

Des jauges de déformation de référence 1-LY41-10/120 fournies par HBM (Darmstadt, Allemagne) ont été employées pour mesurer les déformations de l'échantillon pendant un test de flexion 4 points. Les jauges mesurent une déformation linéaire et sont collées sur les faces inférieure et supérieure des éprouvettes à l'aide de la colle X60 de HBM.



*Figure 14: Jauge de déformation collée sur la face d'une éprouvette soumise en tension lors d'un essai de flexion 4 points*

Les jauges de mesure de déformation sont montées en demi-pont de Wheatstone (figure 15). Le principe de la mesure est de souder une jauge pour la mesure de déformation sur une branche du pont et une jauge de compensation sur la branche opposée. Ceci permet de mesurer les variations de résistance associées aux microdéformations, en éliminant l'effet de la température. Deux montages de ce type sont réalisés pour les mesures de déformations de la face en tension et de la face en compression.



*Figure 15: Schéma de montage du pont de Wheatstone*

Une interface Spider 8 de HBM est utilisée pour l'acquisition numérique des réponses des jauges.

#### 5.3.4. Identification des phénomènes liés à l'application d'une contrainte par mesure d'émission acoustique.

L'émission 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 [SED07]. L'application d'une sollicitation mécanique à un matériau engendre des instabilités locales caractérisées par un état énergétique différent du reste du matériau. La redistribution d'énergie de la zone endommagée vers les zones avoisinantes entraîne la formation d'une onde élastique transitoire. Cette dernière, se propageant dans le matériau, est détectée en surface à l'aide d'un capteur piézo-électrique. La technique utilisée pour ces travaux est l'émission de salves. Cette dernière a été mesurée à l'aide d'une chaîne d'acquisition Mistras 2001, de Physical Acoustics Corporation (Princeton, Etats-Unis). En utilisant deux capteurs placés sur une face de l'éprouvette et en connaissant la vitesse de propagation des ondes dans le matériau, il est possible de corrélérer une émission de salves et de la localiser linéairement si elle reçue par les deux capteurs simultanément. Elle est alors définie comme un événement. Chaque salve peut également être caractérisée par plusieurs paramètres, comme le nombre de coups, la durée du signal, sa fréquence et son amplitude.

## **6. CONCLUSION**

Dans un premier temps, les matériaux entrant dans la formulation du composite ont été présentés en détail. L'hémihydrate retenu pour cette étude a été caractérisé du point de vue de sa composition chimique et de ses paramètres granulométriques. Sa réhydratation en gypse a également été étudiée. L'hémihydrate sélectionné a montré une reproductibilité des caractéristiques de l'hydratation correcte et une pureté chimique satisfaisante.

Les fibres naturelles, en particulier, le lin et le chanvre ont été décrites du point de vue de leur structure et de leur composition chimique. Les différences de proportions de certains composés, comme les pectines, devraient permettre d'obtenir des matériaux présentant des comportements différents.

Enfin, les principales méthodes de caractérisation utilisées pour ces travaux ont été présentées.

La suite de ce manuscrit présente tout d'abord les interactions physico chimiques entre les différents matériaux constitutifs du composite et les traitements chimiques. Puis, le comportement mécanique des composites et la caractérisation de l'endommagement par émission acoustique seront abordés.

## **Annexe 1 : Chromatographie en phase gazeuse**

Ce protocole a été réalisé par le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN, UPRES EA1069, Université de Limoges).

### **Préparation des échantillons :**

Pour pouvoir être analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG), les échantillons prélevés doivent subir un prétraitement. Il s'agit d'une triméthylsilylation destinée à les rendre volatiles donc détectables en CPG.

100 à 200 µg de sucres sont mélangés à 20 µg de myoinositol (MI). Le mélange est ensuite lyophilisé et conservé au dessiccateur.

Dans une boîte à gants remplie d'argon, le réactif nécessaire à la méthanolyse est préparé avec du méthanol anhydre et de l'acide chlorhydrique. Il est ensuite ajouté aux échantillons et laissé à 80°C pendant 24 heures. La méthanolyse permet de couper les polysaccharides et de bloquer les différentes formes qui peuvent exister comme les furane, pyrane,  $\alpha$  et  $\beta$ .

Une étape de délipidation a ensuite lieu. Les tubes d'échantillons sont séchés sous un flux d'argon et on ajoute 1 mL de méthanol anhydre puis 1 mL d'heptane. Les réactifs sont mélangés à l'aide d'un vortex et la phase supérieure (heptane et lipides) est éliminée pour éviter les pics parasites. L'opération est répétée deux fois.

Les tubes sont de nouveau séchés sous flux d'argon. 100 µL de pyridine anhydre et 100 µL de BSTFA sont ajoutés par tube échantillon. Les tubes sont ensuite saturés sous argon et placés à l'étuve à 27°C pendant 2 heures.

Le principe de cette opération est de fixer un triméthylsilyle sur les OH des polysaccharides à l'aide du BSTFA. La pyridine joue le rôle de catalyseur. Le composé ainsi obtenu est volatil.

### **Principe de la chromatographie :**

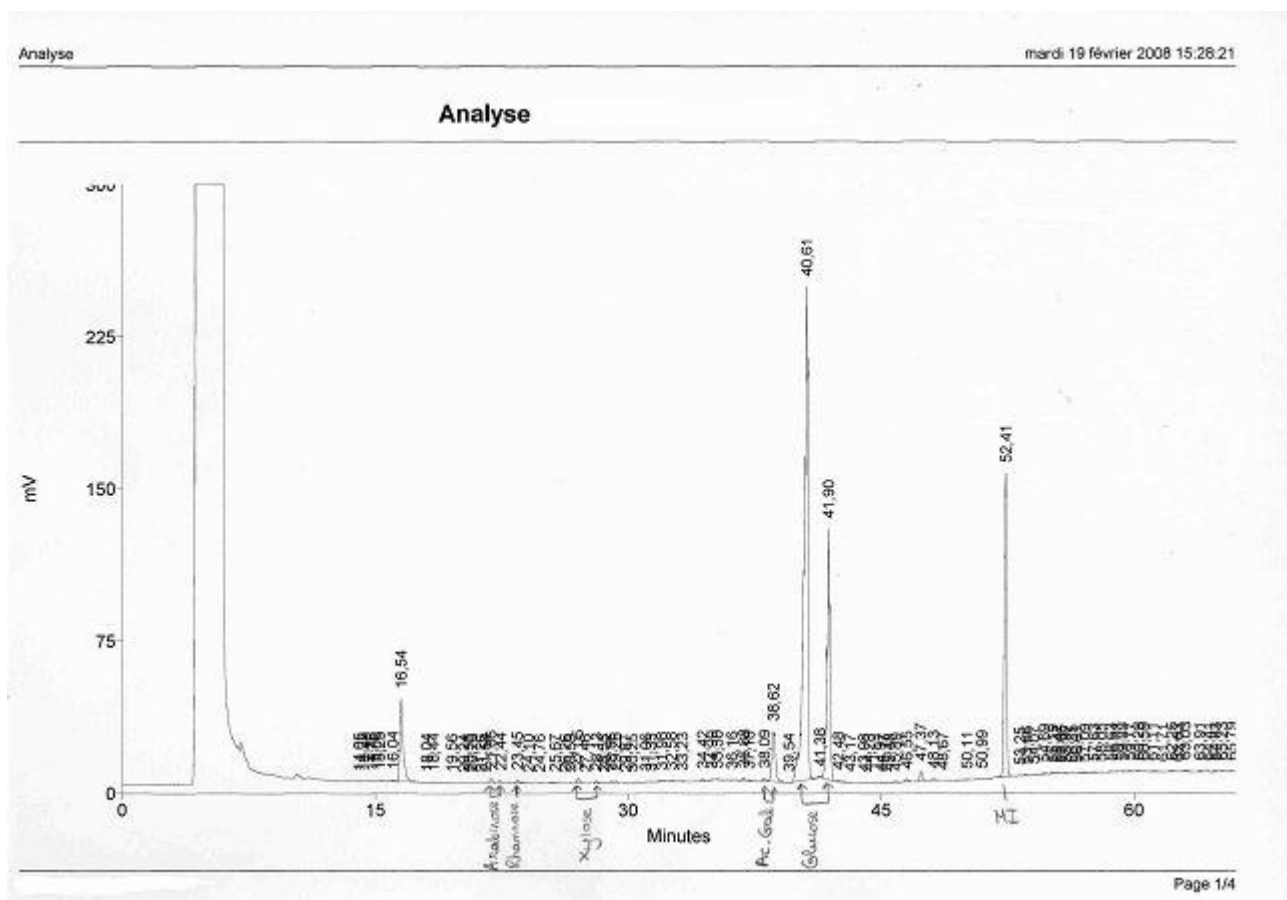
On utilise comme phase stationnaire, le diméthylpolysiloxane liquide, polymère siliconé greffé sur la colonne en silice par des liaisons – O – Si – O –.

La colonne capillaire est maintenue à 130°C. On injecte environ 1 µL d'échantillon dans la colonne. Les composés se volatilisent et sont entraînés par le gaz vecteur, ici l'azote. Le détecteur à

ionisation de flamme est alimenté en air et dihydrogène. On procède par gradient de température. La température de la colonne est augmentée par paliers de 130 à 260°C. Les effluents sont brûlés dans la flamme. La combustion des composés organiques produit alors des ions qui sont collectés par une électrode autour de la flamme. Le signal est amplifié par un électromètre (courant-tension).

#### *Détermination des pics :*

On peut obtenir jusqu'à 4 pics pour un même sucre, représentatifs des 4 formes possibles : furane, pyrane,  $\alpha$  et  $\beta$ .



*Figure 16:* Exemple de chromatogramme obtenu en CPG

## 7. Références bibliographiques

- [**ABR61**] A. Abragam, Principles of nuclear magnetism, 1961, Oxford University Press
- [**ASP80**] G.O. Aspinall, Chemistry of cell wall polysaccharides. The Biochemistry of Plants, New York: Academic Press, 1980
- [**BAL02**] C. Baley, Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase, Composites: Part A 33, 2002, 939-948
- [**BAR80**] Barnoud, Les polymeres vegetaux, Edition Monties, Bordas, 1980
- [**BIS02**] A. Bismarck, I. Aranberri-Askargorta, Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior, Polymer Composites 23 5, 2002, 872-894
- [**BLE99**] A.K. Bledzki, J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres, Progress Polymer Science 24, 1999, 221–274
- [**BOE04**] C.G. Boeriu, D. Bravo1, R.J.A. Gosselink, J.E.G. van Dam, Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, Industrial Crops and Products 20, 2004, 205–218
- [**BOS04**] H.L. Bos, The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials, Technische Universiteit Eindhoven, 2004, Proefschrift. – ISBN 90-386-3005-0
- [**BUD27**] P.P. Budnikoff, Kolloid Z, 42, 1927, 148
- [**CHA26**] L. Chassevent, Recherches sur le sulfate de chaux, 1926, Paris: Masson, p122
- [**DeJON38**] W. De Jong, J. Bouman, Zeitschrift für Kristallographie, 100, 1938, 275
- [**DOW80**] E. Dowty, Computing and drawing crystals shapes. Amer Mineral, 65, 1980, 465-471
- [**EBR05**] A. Ebringerová, Z. Hromádková, T. Heinze, Hemicellulose, Advanced Polymers Science 186, 2005, 61–67
- [**EML17**] W.E. Emley, Instruments for Measuring Plasticity, Transactions, American Ceramic Society, 19, 1917, 523-533
- [**FIS53**] H.C. Fischer, ASTM Bull, 43, 1953, 192
- [**HER98**] C.T. Herakovich, Mechanics of fibrous composites, John Wiley & sons, 1998
- [**JAF06**] H. Jaffel, Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre, thèse de l'école polytechnique, 2006



- [**JOH08**] M.J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, Carbohydrate Polymers 71, 2008, 343–364
- [**KNI03**] C.J.Knill, J.F.Kennedy: Degradation of cellulose under alkaline conditions, Carbohydrate Polymers 51, 2003, 281-300
- [**KRE03**] D. Kretschmann, Natural materials: Velcro mechanics in wood Nature Materials, 2, 2003, 775
- [**LAV68**] A. Lavoisier, Mémoire Math Phys, 5 ,1768, 341
- [**LeCHA83**] H. Le Chatelier, Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. Comptes rendus académie des sciences de Paris, 96(11), 1883, 715
- [**MIT80**] 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, 21, 1980, 1403-1409
- [**MOH02**] A. K. Mohanty, M. Misra, and L.T. Drzal, Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World, Journal of Polymers and the Environment, 10 (1-2), 2002
- [**MOI05**] C. Moine, Extraction, caractérisation structurale et valorisation d'une famille d'hémicelluloses du bois. Obtention de matériaux plastiques par modification des xylanes, These de l'Université de Limoges, Chimie des Substances Naturelles, 2005
- [**MWA03**] L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites, Composites Science and Technology 63, 2003, 1297-1305
- [**NEV26**] Neville, Journal of Physical Chemistry, 30, 1926, 1037
- [**NIL06**] T. Nilson, Micromechanical modelling of natural fibres for composite materials, Licentiate Dissertation, Structural Mechanics, Lund University
- [**OUA05**] S. Ouajai, R.A. Shanks, Morphology and structure of Hemp Fibre after Bioscouring, Macromolecule Bioscience. 5, 2005, 124-134
- [**PIC06**] K.L. Pickering, G.W. Beckermann, S.N. Alam et N.J. Foreman, "Optimising industrial hemp fibre for composites", Composites Part A, Vol. 38, 2007, 461-468
- [**PRI01**] Prisciandaro, M., Lancia, A. and Musmarra, D., Calcium Sulfate Dihydrate Nucleation in the Presence of Calcium and Sodium Chloride Salts. Industrial Engineering Chemistry Research, 40, 2001, 2335-2339
- [**RID69**] M.J. Ridge, J. Beretka, Calcium Sulphate Hemihydrate and Its Hydration. Rev Pure and Appl Chem, 19, 1969, 17-44
- [**ROU01**] A.N. Round, N.M. Rigby, A.J. MacDougall, S.G. Ring, V.J. Morris, Investigating the nature of branching in pectin by atomic force microscopy and carbohydrate analysis, Carbohydrate Research 331, 2001, 337–342

**[SED07]** D. Sedan, Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, Thèse de l'Université de Limoges, 2007

**[SHA05]** H.S.S. Sharma, L. Whiteside, Enzymatic treatment of flax fibre at roving stage for production of wet-spun yarn, *Enzyme and microbial Technology* 37, 2005, 386-394

**[SLI78]** C. P. Slichter, Principles of magnetic resonance, Springer, 1978

**[STU06]** T. Stuart, Q. Liu, Structural biocomposites from flax- Part I: Effect of bio-technical fibre modification on composite properties, *Composites: Part A* 37, 2006, 393-404

**[VIG96]** M.R. Vignon, D. Dupeyre, Morphological characterization of steam-exploded hemp fibres and their utilization in polypropylene-based composites, *Bioresource Technology* 58, 1996, 203-215

**[ZHA05]** W.Zhang, S.Okubayashi, T.Bechtold: Fibrillation of cellulosic fibers-Part 4. Effects of alkali pre-treatment of various cellulosic fibers, *Carbohydrate Polymers* 61, 2005, 427-433

---

# Chapitre 3

---

**Effets de  
traitements  
chimiques sur les  
fibres végétales et  
influences de leur  
ajout sur la chimie  
du plâtre**

---



## Chapitre III

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>- 77 -</b>
<b>2. INFLUENCE DES FIBRES BRUTES SUR LA PRISE DU PLATRE .....</b>	<b>- 78 -</b>
2.1. EFFET DE L'AJOUT DE FIBRES BRUTES DE LIN ET DE CHANVRE.....	- 78 -
2.2. EFFETS DES PRODUITS LIXIVIÉS SUR LA PRISE DU PLATRE .....	- 80 -
2.3. INFLUENCE DE L'INCORPORATION DE FIBRES PRELAVÉES SUR LES TEMPS DE PRISE DU MATERIAU .....	- 82 -
<b>3. ETUDE DES EFFETS DE L'EAU SUR LE LIN ET LE CHANVRE .....</b>	<b>- 83 -</b>
3.1. ANALYSE DES PRODUITS ISSUS DE LA LIXIVIATION PAR L'EAU .....	- 83 -
3.1.1. Effets de l'eau sur la composition des fibres.....	- 83 -
3.1.2. Hypothèse sur les causes du retard de prise provoqué par le chanvre .....	- 84 -
3.2. CINÉTIQUE D'ABSORPTION D'EAU PAR LES FIBRES .....	- 85 -
3.2.1. Cas du lin .....	- 88 -
3.2.2. Cas du chanvre.....	- 89 -
3.2.3. Hypothèses sur l'absorption plus rapide d'eau par les fibres prélavées .....	- 90 -
3.3. ÉVOLUTION DES MATERIAUX AU COURS D'UN SÈCHAGE .....	- 91 -
3.3.1. Principe de la mesure.....	- 91 -
3.3.2. Evolution des temps de relaxation.....	- 91 -
3.3.3. Evolution des quantités d'eau présentes dans les matériaux .....	- 93 -
<b>4. INFLUENCE DES TRAITEMENTS CHIMIQUES SUR LES FIBRES.....</b>	<b>- 96 -</b>
4.1. ANALYSE DES PRODUITS DE LIXIVIATION .....	- 96 -
4.1.1. Présentation des résultats .....	- 96 -
4.1.2. Effets des traitements sur les pectines.....	- 98 -
4.1.3. Effets sur les hémicelluloses.....	- 99 -
4.2. COMPORTEMENT DES FIBRES AU COURS D'UN CYCLE THERMIQUE .....	- 99 -
4.2.1. Analyse thermique des principaux constituants d'une fibre végétale.....	- 99 -
4.2.2. Fibres brutes .....	- 101 -
4.2.3. Effets des traitements .....	- 102 -
4.3. ÉTUDE DE L'ABSORPTION D'EAU DES FIBRES TRAITÉES À LA SOUDE.....	- 106 -
<b>5. INFLUENCE DES FIBRES TRAITÉES SUR LA PRISE DU PLATRE .....</b>	<b>- 108 -</b>
5.1. EFFETS DES AGENTS CHIMIQUES SUR LES TEMPS DE PRISE DE LA MATRICE.....	- 108 -
5.2. INFLUENCE DU TRAITEMENT DES FIBRES SUR LA PRISE DE LA MATRICE.....	- 109 -
5.2.1. Cas du chanvre.....	- 109 -
5.2.2. Cas du lin .....	- 110 -
<b>6. CONCLUSION.....</b>	<b>- 112 -</b>
<b>ANNEXE 1 : CARACTÉRISATION DE L'EAU ABSORBÉE PAR RELAXOMÉTRIE RMN.....</b>	<b>- 113 -</b>
<b>7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>- 118 -</b>

## 1. INTRODUCTION

Ce troisième chapitre présente les résultats qui se réfèrent à la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la réalisation des composites. La prise du plâtre est connue pour être modifiée, même par des ajouts en faibles quantités. De ce fait, l'effet de l'incorporation des fibres sur la chimie du plâtre doit être étudié avec attention.

Les fibres cellulosiques naturelles sont un mélange complexe de différents sucres et acides. Après avoir constaté leur impact sur les temps de prise du plâtre, une étude sur la lixiviation des fibres placées dans des milieux aqueux variés a été menée afin de justifier des différences de temps de prise des matériaux.

La nature hydrophile des fibres a également été examinée à l'aide de la méthode de relaxométrie RMN du proton. Ainsi, cette méthode permet de caractériser quantitativement l'interaction de l'eau avec l'interface solide et de déduire des informations sur la structure poreuse étudiée. Cela permet, entre autre, de suivre une cinétique d'absorption d'eau par les fibres et d'obtenir une information sur leurs variations dimensionnelles. Cette méthode a également été utilisée pour caractériser le comportement de nos matériaux composites lors de leur séchage.

## 2. Influence des fibres brutes sur la prise du plâtre

La prise du plâtre, phénomène comportant une phase d'induction, est fortement influencée par l'ajout de produits chimiques. Ce principe est d'ailleurs couramment utilisé pour ajuster les temps de prise dans l'industrie. En effet, la nature de la matière première et les pré-requis du procédé de fabrication nécessitent parfois un ajustement des temps de prise. De ce fait, l'influence de l'incorporation de fibres sur la prise du plâtre a été étudiée.

### 2.1. Effet de l'ajout de fibres brutes de lin et de chanvre

Les temps de prise des composites ont été mesurés par la méthode traditionnelle de prise Vicat. Cette méthode, utilisée pour des mortiers dans l'industrie cimentaire ou appliquée également dans l'industrie du plâtre, a pu être utilisée pour des composites à fibres en limitant leur quantité. Une quantité de fibres de 3%<sub>masse</sub> par rapport à la masse d'hémihydrate a permis de mesurer les temps de prise de façon reproductible. Le temps de début de prise, obtenu par l'enfoncement d'une aiguille, a notamment pu être obtenu sans que la course de cette dernière ne soit perturbée par les fibres. Le tableau 7 présente les valeurs de temps de prise obtenues pour un plâtre sans fibres et des composites contenant 3%<sub>masse</sub> de fibres brutes de chanvre ou de lin.

	Temps de début de prise Vicat (min)	Temps de fin de prise Vicat (min)
Plâtre	22,0 ± 3	25,0 ± 3
Composite plâtre/ fibres de chanvre brutes	40,75 ± 3	44,5 ± 3
Composite plâtre/ fibres de lin brutes	19,75 ± 3	26,5 ± 3

Tableau 7: *Influence de l'ajout de fibres brutes de chanvre et de lin (3%<sub>mass</sub>) sur les temps de prise du plâtre*

Etant donnée une incertitude de 3 min sur le temps de prise du plâtre, l'effet de l'ajout des fibres de lin sur les temps de prise n'est pas significatif. En revanche, il apparaît clairement que l'ajout de fibres de chanvre retarde de manière importante la prise du matériau. Pour ces fibres, le début de temps de prise Vicat se trouve retardé de 85% et le temps de fin de prise de 78%. Les résultats ont été confirmés en mesurant l'évolution de la température de la réaction d'hydratation. La figure 17 présente l'évolution de température pour des mélanges identiques à ceux dont les temps de prise ont été mesurés précédemment. Ces courbes sont représentatives de plusieurs essais.

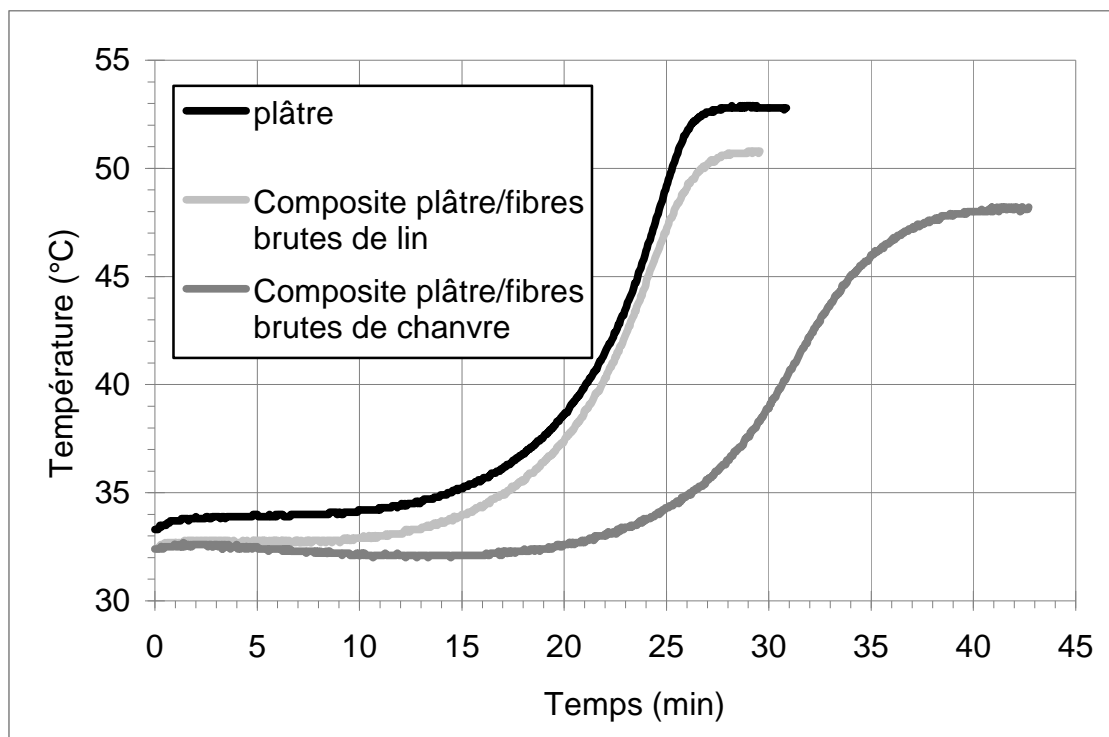


Figure 17: Suivi de température lors de l'hydratation de plâtres contenant 3%<sub>mass</sub> de fibres brutes de chanvre ou de lin

Des effets similaires des fibres sur la prise du plâtre peuvent être constatés. Les fibres de lin ne modifient que très peu le profil de température de la réaction, contrairement au chanvre. Ce dernier retarde la prise du plâtre ce qui se manifeste par une période d'induction de la réaction d'hydratation allongée par rapport à celle d'un plâtre pur.

Le chanvre, contrairement au lin, semble donc contenir certains composés, en quantité suffisante, pour retarder la prise du plâtre de manière significative, même pour de faibles pourcentages de fibres. Comme nous l'avons vu dans la section 3.4 du chapitre II de ce manuscrit, la différence majeure dans la composition des fibres se trouve être la quantité de pectines, six fois plus importante pour le chanvre que pour le lin (tableau 8).

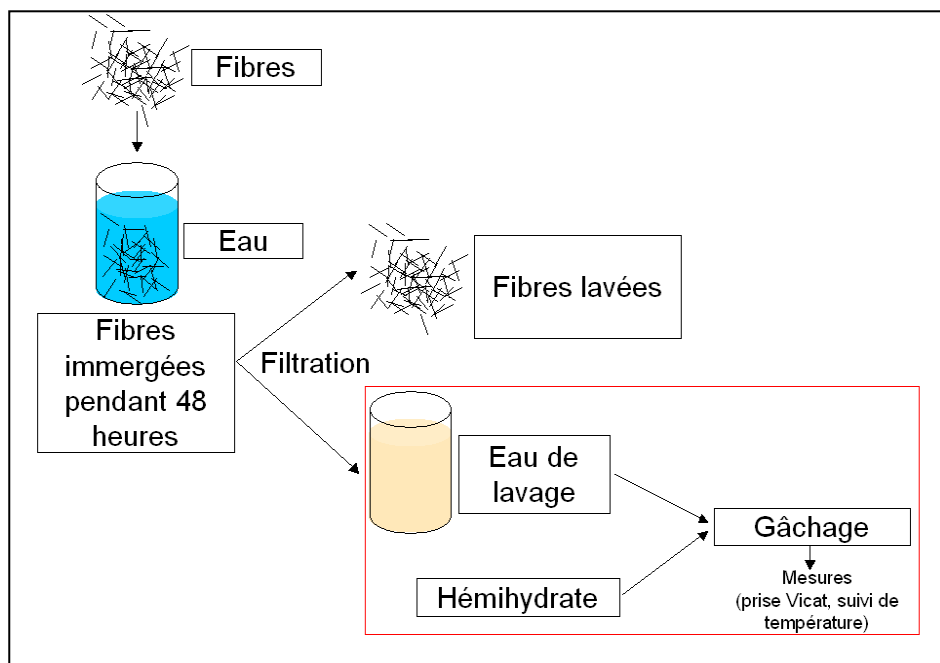
	Cellulose	Hémicellulose	Pectines	Lignine	Autres (cires, protéines...)
Chanvre [Le TRO08]	58,7	16,8	14,2	6,0	4,3
Lin	63,6	3,0	2,3	29,9	1,2

*Tableau 8: Composition chimique des fibres de chanvre et de lin (en % molaire)*

Les fibres de chanvre sont également plus riches en hémicellulose et plus pauvres en lignine. Ces différences semblent être responsables des deux comportements différents lors de l'ajout des fibres à une gâchée d'hémihydrate.

## 2.2. Effets des produits lixiviés sur la prise du plâtre

De l'observation précédente, il a été décidé de vérifier si les effets des fibres sur la prise du plâtre étaient dus aux fibres en elles-mêmes ou à des composés libérés lors de leur incorporation à l'eau de gâchage (cf. figure 18).



*Figure 18: Schéma de la démarche expérimentale permettant de récupérer les produits de lixiviation des fibres*

Pour cela, des fibres ont été laissées dans de l'eau distillée pendant 48 heures afin d'assurer une lixiviation suffisante. Le changement de couleur des solutions suggère la libération de composés en



solution lors de cette opération. L'eau de lavage a ensuite été récupérée afin de servir d'eau de gâchage pour la réalisation de plâtre (sans fibres). Des tests de prise Vicat et de suivi de température ont ensuite été réalisés en suivant la même démarche que pour les tests de la section 2.1.1 contenant des fibres brutes (tableau 9 et figure 19).

	Temps de début de prise Vicat (min)	Temps de fin de prise Vicat (min)
Plâtre	12 ± 3	14 ± 3
Plâtre gâché avec l'eau de lavage du lin	12 ± 3	14 ± 3
Plâtre gâché avec l'eau de lavage du chanvre	19 ± 3	21 ± 3

Tableau 9: Effets de l'eau de lavage des fibres sur les temps de prise de l'hémihydrate

Il est à noter que le plâtre utilisé pour cette série d'expériences présente des temps de prise plus courts que ceux déjà constatés. Communément, des variations de temps de prise d'une dizaine de minutes peuvent être observées selon la provenance de l'hémihydrate utilisé. Il est donc important de toujours associer aux résultats d'une campagne de mesures, une série de valeurs de contrôle pour le lot utilisé.

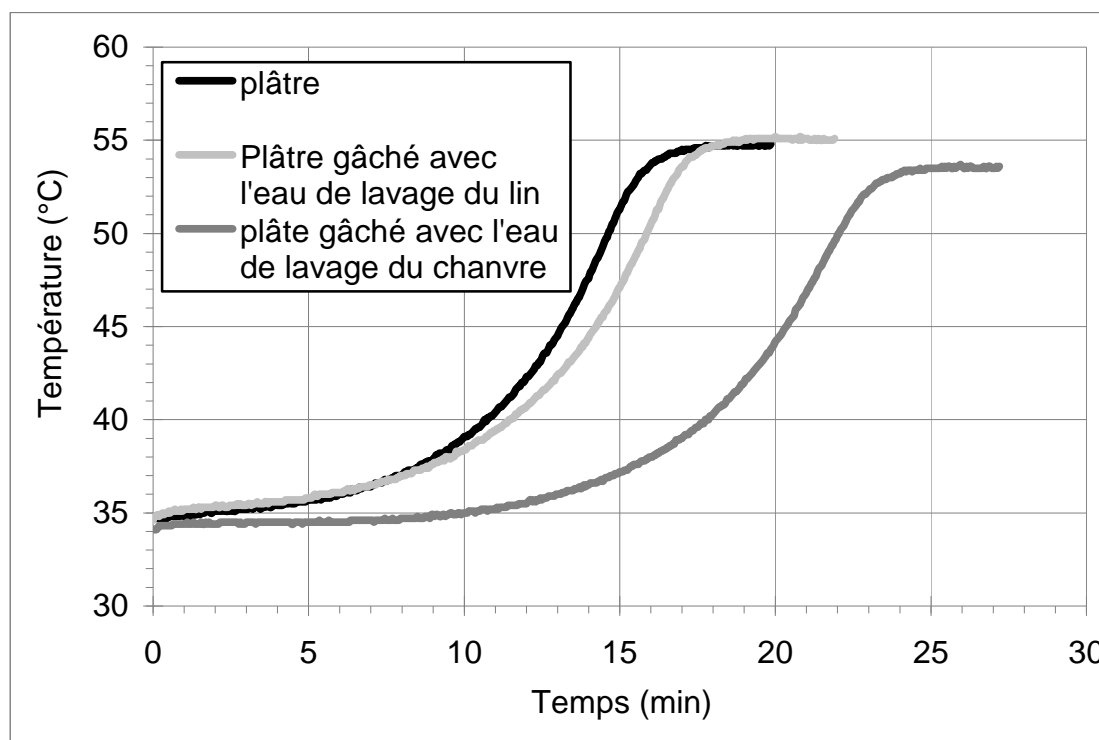


Figure 19: Suivi de température de l'hydratation d'hémihydrate en utilisant l'eau de lavage de fibres de lin ou de chanvre

Le plâtre gâché avec l'eau de lavage du chanvre présente un retard de prise (de l'ordre de 60%) comparé à un plâtre gâché à l'eau. Les valeurs de temps de prise, comme les profils de température, présentent les mêmes évolutions pour des plâtres gâchés avec des fibres brutes que pour des plâtres gâchés avec l'eau de lavage des fibres. Cette expérience montre ainsi que c'est le passage en solution de certains composés des fibres qui semblent retarder la prise du plâtre.

## 2.3. Influence de l'incorporation de fibres prélavées sur les temps de prise du matériau

Pour confirmation, les fibres lavées ont été utilisées afin d'examiner leur influence sur les temps de prise d'une gâchée de plâtre (tableau 10). Les matériaux obtenus avec ces fibres lavées présentent des temps de prise beaucoup plus courts que ceux obtenus avec des fibres brutes. Il semble donc clair que l'élimination par lavage à l'eau de certains composés extractibles soit à mettre en relation avec la disparition de l'effet retardateur des fibres. Dans le cas du lin, les fibres lavées ont même tendance à accélérer légèrement les temps de prise. Deux hypothèses peuvent être avancées ; tout d'abord, le fait que les fibres pourraient procurer des sites de nucléation supplémentaires, ce qui raccourcirait la période d'induction des matériaux. La deuxième est que l'eau absorbée par les fibres avant que le plâtre ne prenne, réduise le taux de gâchage effectif. De ce fait, la sursaturation nécessaire à la précipitation du gypse est obtenue plus rapidement que pour un plâtre sans fibres lavées.

	Temps de début de prise Vicat (min)	Temps de fin de prise Vicat (min)
Plâtre	9,0	11,0
Composite plâtre/ fibres de chanvre lavées à l'eau	8,0	10,75
Composite plâtre/ fibres de lin lavées à l'eau	6,50	9,25

*Tableau 10: Effet du lavage des fibres de chanvre ou de lin sur les temps de prise du plâtre*

## 3. Etude des effets de l'eau sur le lin et le chanvre

Les expériences préliminaires ont montré que les fibres brutes, et notamment les composés présents dans les fibres qui se solubilisent dans l'eau, retardent la prise du plâtre. Il a donc été décidé d'étudier avec attention les effets de l'immersion de fibres dans l'eau. Nous avons étudié la composition des produits de lixiviation puis l'effet d'un prélavage des fibres sur leurs propriétés d'absorption.

### 3.1. Analyse des produits issus de la lixiviation par l'eau

#### 3.1.1. Effets de l'eau sur la composition des fibres

Des fibres de chanvre et de lin ont été placées dans de l'eau distillée pendant 48 heures. Une quantité de 30 g de fibres pour 1 L d'eau distillée a été utilisée. Les solutions ont ensuite été congelées afin de préserver ces dernières du développement de bactéries et autres micro-organismes qui fausseraient l'analyse de leur composition en sucres et acides. La technique de chromatographie en phase gazeuse, décrite dans la section 5.2.3 du chapitre II [GAR92], a permis d'obtenir une information qualitative sur la nature des composés présents en solution après le lavage des fibres.

Les résultats (cf. tableaux 11 et 12) montrent que les solutions de lavage contiennent majoritairement du galactose et de l'acide galacturonique. Ces deux composés sont principalement représentatifs des pectines, ainsi que l'arabinose et le rhamnose. Pour le chanvre et le lin, plus de 70% de la quantité des composés extraits sont caractéristiques des pectines. Un traitement à l'eau distillée a été suffisamment efficace pour extraire une partie des pectines. Ces dernières sont probablement des pectines hautement méthylesterifiées. Cette famille de pectines, présente dans la paroi primaire des fibres, est facilement extractible puisque le fort coefficient de méthylesterification n'autorise que de faibles liaisons au sein de la fibre. Ces pectines sont connues pour être solubles dans l'eau [ROS03]. D'autres pectines, dites faiblement méthylesterifiées, sont

également présentes mais celles-ci requièrent un traitement plus agressif pour être extraites. En effet, la présence d'ions calcium dans la plante permet de stabiliser ces pectines et de les lier fortement au sein de la paroi végétale.

	Arabinose	Rhamnose	Fucose	Xylose	Mannose	Galactose	Acide galacturonique	Glucose	Acide glucuronique
Eau de lavage du chanvre	16,5	15,9	1,1	3,8	4,5	21,5	19,8	13,3	3,7

*Tableau 11: Résultats d'analyse des sucres par chromatographie en phase gazeuse des produits lixiviés lors de l'immersion de fibres de chanvre (en % molaire)*

	Arabinose	Rhamnose	Fucose	Xylose	Mannose	Galactose	Acide galacturonique	Glucose	Acide glucuronique
Eau de lavage du lin	8,7	13,2	1,7	6,9	5,7	19,6	31,2	8,9	4,1

*Tableau 12: Résultats d'analyse des sucres par chromatographie en phase gazeuse des produits lixiviés lors de l'immersion de fibres de lin (en % molaire)*

Ces résultats ont une valeur qualitative et permettent d'identifier la proportion de chaque composé. La composition des deux solutions en termes de sucres et acides caractéristiques des pectines est très proche. Cependant, le fort retard de prise constaté pour le chanvre peut s'expliquer par le fait que le chanvre contienne près de sept fois plus de pectines que le lin.

### 3.1.2. Hypothèse sur les causes du retard de prise provoqué par le chanvre

Les lixiviats des fibres de chanvre et de lin contiennent en majorité des sucres caractéristiques des pectines. Ces dernières sont connues pour leur propriété de chélation, particulièrement pour les ions calcium. La chélation est la propriété d'une molécule à piéger des ions, avec comme résultat la stabilisation de cette molécule. Il a été montré que les pectines peuvent fixer des ions calcium [GIL03], [SED07] étant donné leur conformation particulière. Des études [ROS03] ont montré que les ions calcium pouvaient être piégés dans une structure dite en « boîte d'œufs » quoique cette hypothèse soit discutée par certains auteurs [BRA01].

Lors de la dissolution de l'hémihydrate de sulfate de calcium, une partie des ions calcium pourrait réagir avec les pectines. La combinaison de ce phénomène et la présence de sucres en solution [BOU05] pourraient expliquer le retard de prise constaté pour les fibres brutes, notamment celles de chanvre, beaucoup plus riches en pectines.

## 3.2. Cinétique d'absorption d'eau par les fibres

Deux paramètres essentiels lors de la réalisation de matériaux à base de plâtre sont le temps de prise et la demande en eau du matériau. De ces deux paramètres vont dépendre la fluidité du matériau et la faisabilité de l'industrialisation du produit.

La technique de relaxométrie RMN du proton permet de suivre l'évolution de l'eau au sein d'un matériau. Cette technique a été utilisée dans le cas de l'étude des matériaux poreux [HAL91], [KOR01], [GOD01], [JAF06]. Elle permet de suivre l'évolution d'états d'hydratation ou l'évolution de l'eau confinée. Dans le cas des fibres, cette technique a été employée afin de suivre la cinétique d'absorption d'eau.

Comme décrit dans la section 5.1.1 du chapitre II, suite à une excitation magnétique des états de spins, le retour à l'état d'équilibre initial produit un signal RMN dont l'intensité décroît de manière exponentielle (observation dans le plan transverse,  $M_{xy}(t)$ ). Par déconvolution du signal de réponse, une ou plusieurs exponentielles peuvent être extraites, correspondant à autant de populations d'eau ayant chacune un état de confinement donné. Ces populations peuvent être définies par deux paramètres physiques différents :  $T_{2i}$  et  $a_{2i}$  qui sont respectivement le temps de relaxation du signal et le poids de l'intensité de cette population dans le signal total.  $T_{2i}$  caractérise une information associée à la dynamique des molécules d'eau au sein de chaque population (interaction solide/liquide) et  $a_{2i}$  donne une information quantitative sur la distribution des molécules d'eau dans l'espace poreux étudié. La courbe peut alors être simulée par une équation multi-exponentielle de la forme suivante :

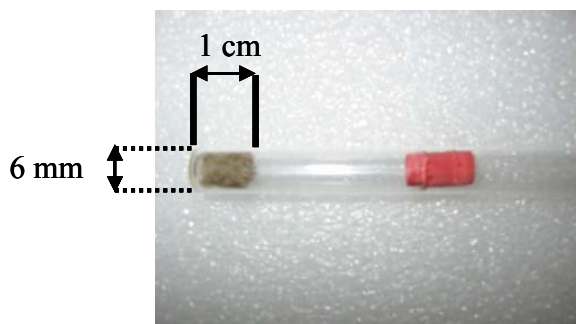
$$M_{xy}(t) \equiv \sum_i a_{2i} \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right)$$

où  $M_{xy}(t)$  représente l'aimantation transverse mesurée dans le plan (xy)

Pour accéder à la composante du signal correspondant à la relaxation de l'eau confinée dans la « porosité » des fibres, une décomposition multi-exponentielle est appliquée. En général, dans un

mélange eau-fibres, on s'attend à ce que cette dernière corresponde à la composante de relaxation la plus rapide, donc au temps de relaxation le plus court.

Le protocole expérimental consiste à introduire dans un premier insert en verre de faible hauteur une masse d'environ 50 mg de fibres et d'y ajouter un volume d'eau dopée déterminé à l'aide d'une micropipette. Dans le cas de ces expériences d'absorption, l'eau utilisée a été dopée avec un sel paramagnétique de gadolinium ( $C_{14}H_{20}GdN_3O_{10}.xH_2O$ ; 0,5 g/L). Ce dopage de l'eau provoque une accélération nette du signal de relaxation, ce qui permet d'acquérir plus de signaux dans un temps plus court et d'augmenter ainsi le rapport signal sur bruit lors des mesures. Le tube est alors introduit dans un tube plus haut adapté à l'appareil de mesure. Le fait d'utiliser un tube de faible hauteur permet de limiter le dépôt de fibres sur les parois lors de leur introduction et de s'assurer que le volume d'eau est ajouté directement au contact des fibres. Le tube est ensuite bouché avant d'être introduit dans l'appareil afin d'éviter toute évaporation.



*Figure 20: Echantillon de fibres pour une mesure de cinétique d'absorption*

La figure 21 montre l'évolution du signal de relaxation de l'eau imprégnant des fibres de lin en fonction du volume d'eau ajoutée.

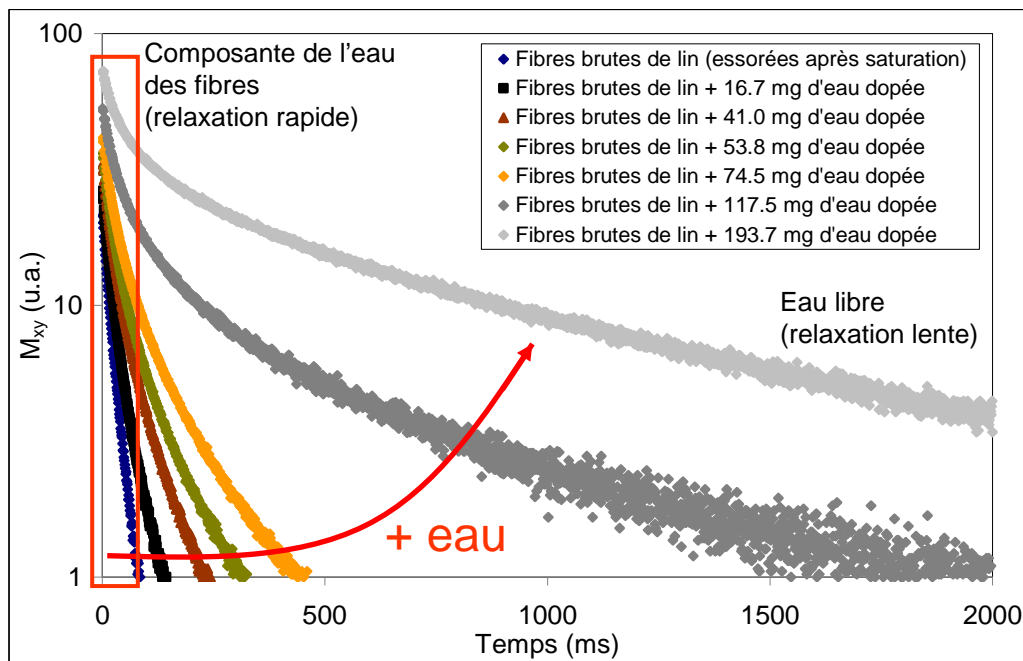


Figure 21: Décroissance de l'aimantation transverse de l'eau de fibres de lin en présence de différents volumes d'eau

Ce signal correspond à la décroissance de l'aimantation transverse dans le plan (xy), orthogonal à la direction du champ magnétique principal  $\vec{B}_0$ . Ce signal est mesuré à l'aide de la séquence d'échos de spins CPMG (cf. annexe 1 de ce chapitre).

La première mesure est effectuée sur des fibres imprégnées d'eau dopée puis essorées. On admet dans ce cas que le signal mesuré vient principalement de l'eau contenue dans les fibres. Ce signal est donc proche d'une mono-exponentielle, correspondant à une droite dans une échelle logarithmique. Le temps de relaxation de cette population unique est très court, puisqu'on suppose qu'elle se trouve confinée dans la microstructure interne des fibres. L'ajout progressif d'eau permet ainsi de créer de nouvelles populations d'eau plus ou moins libre possédant des temps de relaxation supérieurs à 500 ms ( $T_{2 \text{ eau pure}} = 2,5 \text{ s}$ ). L'eau peut évoluer en plusieurs populations selon son état d'organisation avec les fibres. Plus la quantité d'eau ajoutée augmente, plus la proportion d'eau libre ou peu liée augmente, ce qui provoque une décroissance plus lente du signal RMN. Dans ce cas, le poids du signal de l'eau libre devient de plus en plus prépondérant dans l'intensité totale du signal, ce qui augmente la durée nécessaire au retour à l'état magnétique initial du système de spins. En utilisant cette méthode, la proportion d'une population de molécules d'eau associée à un temps de relaxation particulier peut être suivie au cours du temps, ce qui donne une information sur la cinétique d'absorption des fibres et sur l'évolution dimensionnelle.

L'évolution du temps de relaxation d'une population permet également d'obtenir une information sur le changement d'aspect des fibres. En effet, comme montré dans l'annexe 1, le temps de relaxation est proportionnel au rapport volume/surface ( $V/S$ ) de la structure étudiée. Si l'on considère les fibres comme des cylindres, le temps de relaxation évolue alors comme  $R/2$ , où  $R$  est le rayon du cylindre représentant la fibre.

Volume d'eau (mg)	0	16,7	41,0	53,8	74,5	117,5	193,7
Temps de relaxation de la composante du signal associée aux fibres (ms)	9,53±0,18	9,73±0,45	10,58±0,40	12,81±0,29	14,13±0,26	20,94±0,38	26,32±0,35

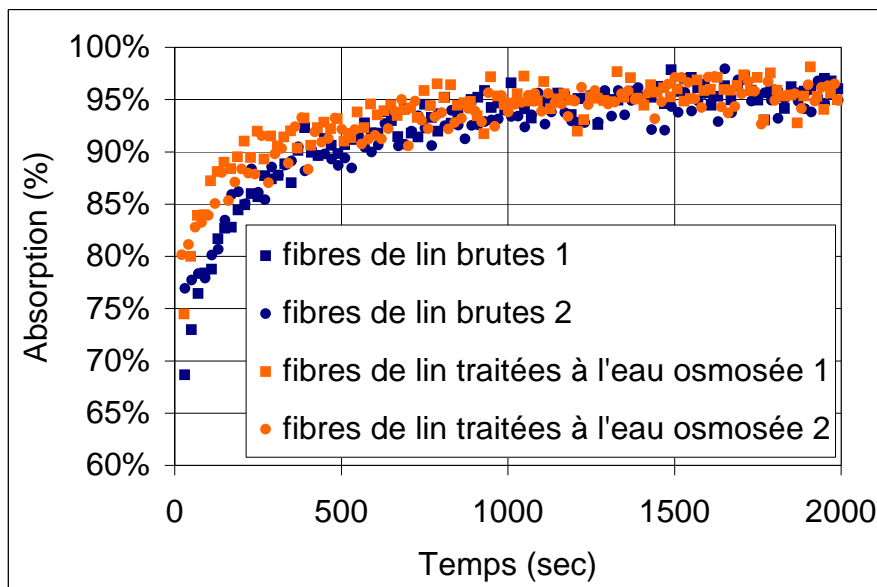
*Tableau 13: Evolution du temps de relaxation de la composante la plus rapide qui peut être associée à l'eau des fibres en fonction du volume ajouté*

Le tableau 13 présente l'évolution du temps de relaxation de la plus courte composante du signal, considéré comme celui des fibres, en fonction de l'ajout de différentes quantités d'eau. On constate que pour des ajouts croissants d'eau, le temps de relaxation associé aux fibres augmente. Ceci suggère une variation du rapport  $V/S$  qui peut être interprété par un gonflement des fibres en présence d'eau.

### 3.2.1. Cas du lin

Pour les mesures de cinétique d'absorption, des quantités de 50 mg de fibres et de 250 mg d'eau dopée ont été utilisées. L'intensité a été normalisée à 1 afin de pouvoir comparer les cinétiques d'absorption des différentes fibres. La figure 22 présente les courbes d'absorption de deux types de fibres de lin : brutes et lavées à l'eau distillée afin d'examiner l'effet d'un prélavage sur la capacité d'absorption de fibres. Pour chacune des fibres, deux essais sont représentés.





*Figure 22: Profil d'absorption d'eau de fibres de lin brutes et préalablement lavées dans de l'eau osmosée*

Les deux types de fibres présentent des profils d'absorption très similaires. Cependant, les fibres prélavées semblent atteindre plus rapidement leur valeur finale d'absorption. Si on s'intéresse à la première partie de la courbe, le temps nécessaire pour atteindre 90% de l'absorption finale est d'environ 200 s pour les fibres prélavées contre 400 s pour des fibres brutes. Dans les deux cas, l'absorption d'eau des fibres est très rapide puisque la première mesure, effectuée une dizaine de secondes après l'ajout de l'eau, montre un niveau d'absorption élevé (environ 70%).

### 3.2.2. Cas du chanvre

Des résultats similaires sont obtenus pour les fibres de chanvre. Une absorption quasi instantanée et plus rapide pour les fibres prélavées est également constatée.

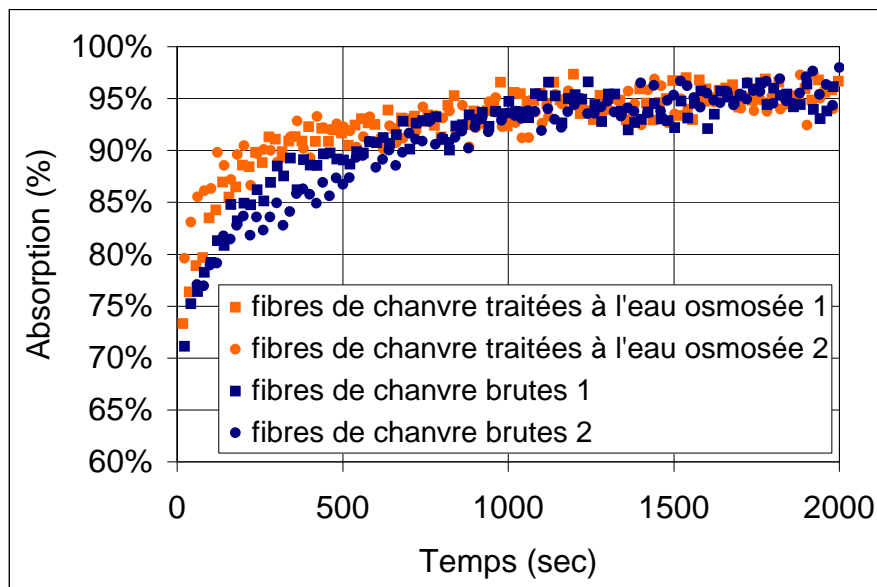


Figure 23: Profil d'absorption d'eau de fibres de chanvre

Comme pour le lin, les valeurs sont reproductibles pour plusieurs essais et des valeurs similaires pour atteindre une absorption de 90% ont été constatées.

### 3.2.3. Hypothèses sur l'absorption plus rapide d'eau par les fibres prélavées

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer le fait que les fibres prélavées absorbent plus rapidement de l'eau. Tout d'abord, le traitement de 48 heures des fibres pourrait nettoyer la surface des fibres d'une partie des graisses et cires, la rendant ainsi moins hydrophobe.

Une autre possibilité est que le fait de tremper des fibres dans l'eau une première fois provoque un gonflement. Cette action de l'eau pourrait occasionner une séparation partielle des faisceaux de fibres, ou fibrillation, due à la solubilisation d'une partie des pectines, ce qui faciliterait l'absorption d'eau lors d'une prochaine immersion.

Une des raisons importantes de l'étude de l'absorption d'eau par les fibres est leur effet sur la prise du plâtre. Il a été constaté que l'ajout de fibres prélavées donnait des matériaux à temps de prise plus courts que le plâtre seul. Etant donné l'absorption rapide d'eau par les fibres, il est fort probable que l'eau absorbée par les fibres ne soit plus disponible pour l'hydratation du plâtre. De ce fait, le rapport eau sur plâtre se trouverait réduit et la sursaturation en gypse, serait atteinte plus rapidement, provoquant ainsi un début de prise.

### 3.3. Evolution des matériaux au cours d'un séchage

Dans cette partie, le séchage de deux matériaux, le plâtre et un composite contenant des fibres de lin brutes, a été étudié par la méthode de relaxométrie RMN. Pour une meilleure lisibilité des résultats, les paramètres de relaxométrie RMN associés au composite seront affectés du symbole prime.

#### 3.3.1. Principe de la mesure

Le principe est de suivre l'évolution des différentes populations de molécules d'eau des matériaux lors de leur séchage. Pour cette étude, des cylindres de 0,5 cm de diamètre et de 1 cm de hauteur ont été réalisés. La porosité des matériaux a été saturée en eau à l'aide d'une cloche sous vide. Les échantillons ont été ensuite placés dans une étuve régulée à 40°C pendant 5 min avant d'en être retirés et placés dans des sachets hermétiques le temps de réaliser les mesures. Après la mesure des échantillons, soit environ 15 min, ils ont été replacés à l'étuve pour un nouveau cycle, et ce, pendant 120 min. Ces expériences ont été menées sur 5 échantillons et les valeurs présentées sont les moyennes obtenues.

#### 3.3.2. Evolution des temps de relaxation

La figure 24 présente l'évolution des temps de relaxation des matériaux au cours du séchage.

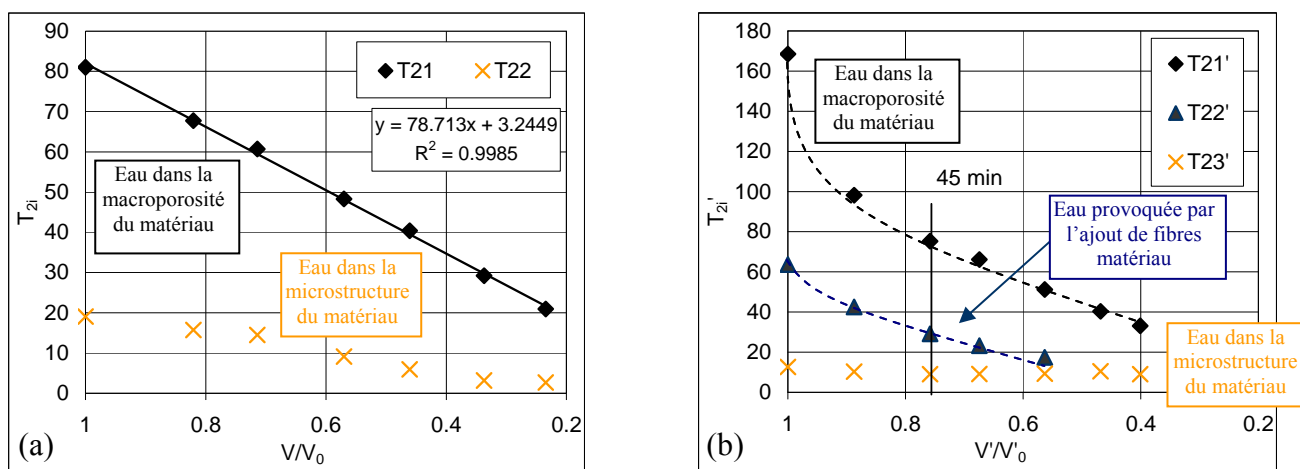


Figure 24: Evolution des temps de relaxation (en ms) du plâtre (a) et d'un composite plâtre/10%<sub>mass</sub> de fibres brutes de lin (b) au cours d'un séchage

La figure 24a présente l'évolution des temps de relaxation du plâtre pour un taux de gâchage de 1. Jaffel [JAF06] a montré lors de ses travaux de thèse que le plâtre était caractérisé par deux populations différentes de molécules d'eau. Celle présentant le temps de relaxation le plus élevé,  $T_{21}$ , a été identifiée comme l'eau présente dans la macroporosité créée entre les amas de cristaux de gypse. Celle présentant le temps de relaxation le plus court,  $T_{22}$ , a été attribué aux molécules d'eau piégées entre les cristaux et dans les amas de cristaux de gypse. Le rapport  $V/V_0$  représente le volume total d'eau contenu dans le matériau à l'instant  $t$  par rapport à  $V_0$ , ce volume au début du séchage. Le volume  $V$  est calculé en sommant les amplitudes de chaque population d'eau à un instant  $t$ . L'évolution du rapport  $V/V_0$  traduit alors un état d'avancement du séchage du matériau (Cf. tableau 14).

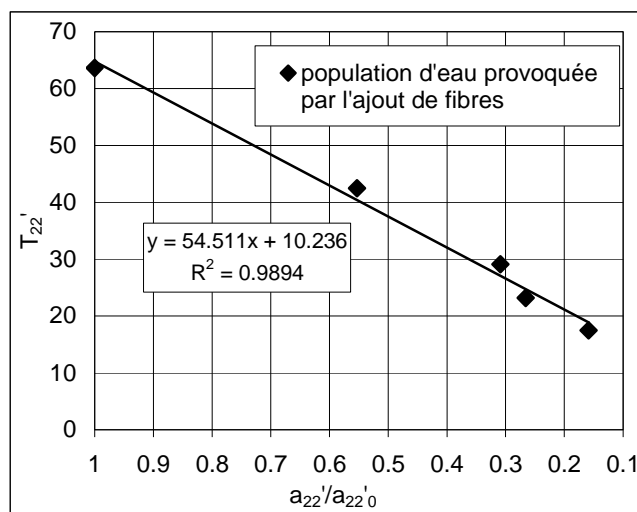
Temps de séchage (min)	0	25	45	65	85	105	120
$V/V_0$ du plâtre	1,0	0,82	0,71	0,57	0,46	0,34	0,23
$V'/V_0'$ du composite (10% <sub>mass</sub> de lin)	1,0	0,89	0,76	0,67	0,56	0,46	0,40

*Tableau 14: Correspondance temps de séchage/taux de remplissage de la porosité des matériaux*

La relation affine existant entre le temps de relaxation d'une population et le rapport  $V/V_0$  est caractéristique d'un échange bi-phasique rapide entre les molécules d'eau adsorbée à la surface des pores et celles contenues dans le volume de ces derniers (démontrée dans l'annexe 1). Ce type d'échange d'eau est typique lors d'un séchage. Cette relation est cependant moins marquée pour la deuxième population d'eau, celle présentant le temps de relaxation le plus court.

Si l'on compare avec le composite (figure 24b), il est à noter que la déconvolution du signal fait apparaître une troisième population de molécules d'eau, liée à l'ajout de fibres, ayant un temps de relaxation intermédiaire  $T_{22}'$ . L'eau de cette population peut être de l'eau piégée dans les fibres, de l'eau présente entre des fibres ou de l'eau confinée aux interfaces plâtre/fibres. Si la localisation exacte de ces molécules d'eau ne peut pas être définie précisément, cette population est clairement liée à la présence de fibres. Les deux autres populations présentes dans le composite  $T_{21}'$  et  $T_{23}'$  semblent avoir des états de confinement proches de ceux constatés pour le plâtre, c'est-à-dire, une eau présente dans la macroporosité du matériau  $T_{21}'$  (équivalente à la population de temps de relaxation  $T_{21}$  du plâtre), et une présente dans la microstructure plus fine,  $T_{23}'$  (équivalente à la population de temps de relaxation  $T_{22}$  du plâtre).

On note également que jusqu'à une valeur de 0,75 pour le rapport  $V/V_0$ , soit environ 45 min après le début du séchage, l'évolution des temps de relaxation  $T_{21}'$  et  $T_{22}'$  en fonction de  $V/V_0$  présentent un écart à la linéarité. Après cette phase de mise en équilibre du système, l'évolution des trois temps de relaxation devient linéaire. L'ajout de fibres, caractérisé par la population de molécules d'eau de temps de relaxation  $T_{22}'$ , influence de manière notable le début de séchage du matériau, comparé à celui du plâtre de référence.



*Figure 25: Evolution du temps de relaxation (en ms) de la population d'eau provoquée par l'ajout de fibres au cours d'un séchage*

La figure 25 présente l'évolution du temps de relaxation associé aux fibres,  $T_{22}'$ , en fonction du rapport  $a_{22}'/a_{22}'_0$ , où  $a_{22}'$  représente le volume de la population d'eau associée au temps de relaxation  $T_{22}'$ , c'est-à-dire celle provoquée par l'ajout de fibres. Celle-ci montre une évolution linéaire témoignant de la présence d'un échange bi-phasique rapide des molécules d'eau avec les interfaces créées par les fibres. De ce fait, la diminution du temps de relaxation dans ce cas ne peut être associée à un simple retrait des fibres lors du séchage, mais à une interaction solide/liquide.

### 3.3.3. Evolution des quantités d'eau présentes dans les matériaux

La figure 26 présente l'évolution des quantités respectives de chaque population de molécules d'eau pour le plâtre et le composite. Les coefficients  $a_{2i}$  représentent le poids de chaque exponentielle associée à la décroissance de l'aimantation d'une population. De ce fait, ce coefficient est directement représentatif de la proportion d'une population par rapport au signal total.

Dans le cas du plâtre, on constate une décroissance linéaire de la quantité d'eau contenue dans la macroporosité, tandis que l'eau contenu entre les cristaux de gypse et fortement confinée n'est présente qu'en faible quantité tout au long du séchage.

Le composite présente un comportement au séchage différent du plâtre. Une phase où le système semble s'équilibrer est présente jusqu'à 45 min ( $V/V_0 \sim 0,75$ ). On constate qu'une proportion importante de l'eau contenue dans le matériau est confinée dans une porosité liée aux fibres, probablement dans les vides existants au sein des paquets de fibres. Il est à noter que la quantité d'eau contenue dans la macroporosité du plâtre tend à augmenter au détriment de l'eau contenue dans les fibres.

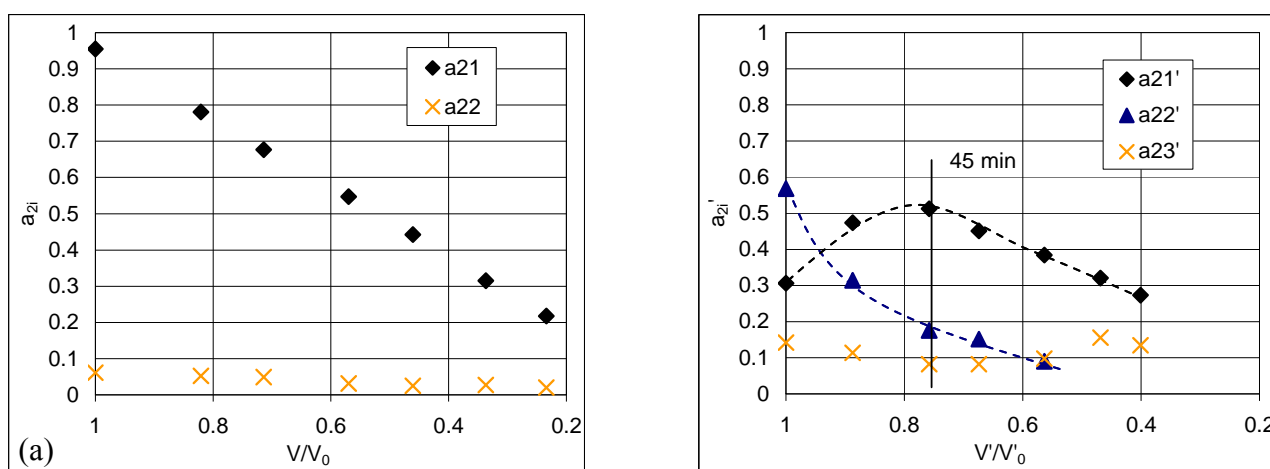


Figure 26: Evolution des proportions des différentes populations d'eau contenues dans du plâtre (a) et d'un composite plâtre/10%<sub>mass</sub> de fibres brutes de lin (b) au cours d'un séchage

Pendant le séchage, l'eau des fibres semble migrer en partie vers le reste de la matrice jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le séchage se caractérise alors par une décroissance de la quantité d'eau contenue dans la macroporosité du matériau. Au temps longs de séchage ( $V/V_0 > 0,6$ ), le signal de l'eau des fibres disparaît. Une interprétation possible est que les populations d'eau des fibres et des cristaux de gypse présentent des temps de relaxation proches et se confondent du point de vue de leur signal de relaxométrie RMN.

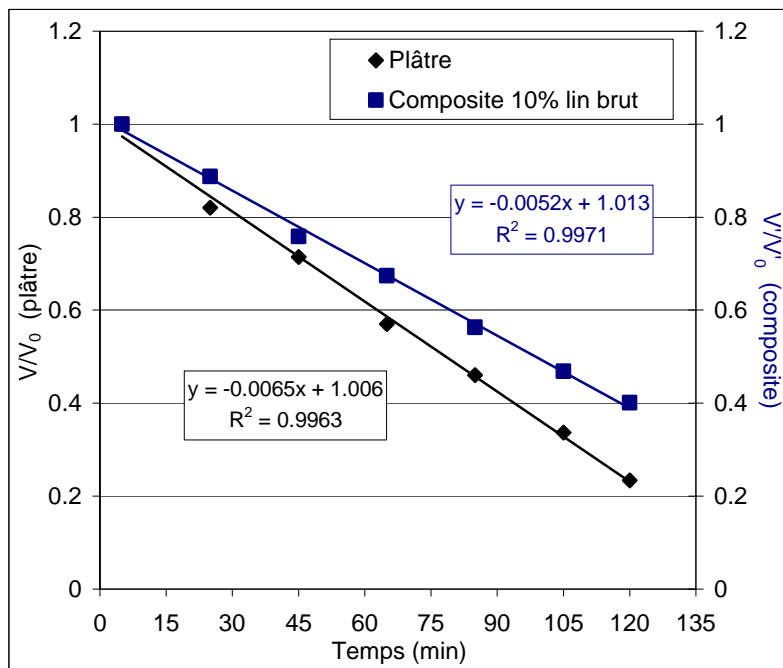


Figure 27: Evolution de la quantité d'eau des deux matériaux au cours d'un séchage

La figure 27 présente l'évolution de la totalité de l'eau contenue dans les matériaux en fonction du temps de séchage. On constate que le plâtre de référence sèche plus rapidement que le composite associé. En effet, l'eau piégée dans la porosité liée aux fibres semble alimenter petit à petit la macroporosité du plâtre qui séchera par la suite.

## 4. Influence des traitements chimiques sur les fibres

L'effet des fibres brutes constaté, la modification de ces dernières a été envisagée. Des traitements chimiques ont été mis en œuvre pour modifier la composition en sucres des fibres ou leur état de surface. De tels traitements peuvent avoir une incidence sur la qualité mécanique des interfaces entre les fibres et la matrice.

Les effets des traitements ont été évalués par différentes méthodes de caractérisation. La composition chimique qualitative en sucres et autres acides des lixiviats a été analysée par chromatographie en phase gazeuse. La modification de composition des fibres a également été étudiée par thermogravimétrie. La méthode de relaxométrie RMN a été utilisée afin de caractériser l'absorption d'eau dans un cas particulier, les fibres de lin traitées à la soude.

### 4.1. Analyse des produits de lixiviation

#### 4.1.1. Présentation des résultats

Des analyses similaires à celles menées pour évaluer la composition en sucres lixiviés lors de l'immersion de fibres dans de l'eau osmosée ont été menées avec les solutions utilisées pour traiter les fibres. Le protocole et le choix des traitements sont justifiés dans le chapitre II de ce manuscrit.

	pH de la solution
Eau osmosée	6-7
Soude	14
Sulfate d'aluminium	4
Chlorure d'aluminium	4
Carbonate de sodium	10
Chlorure de calcium	7
EDTA	11

Tableau 15: *pH des solutions chimiques utilisées comme traitements*



Les solutions de lixiviats ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse, après avoir été neutralisées si nécessaire pour la suite des analyses. Les tableaux 16 et 17 présentent les résultats de ces analyses, respectivement pour les fibres de chanvre et les fibres de lin.

	Arabinose	Rhamnose	Fucose	Xylose	Mannose	Galactose	Acide galacturonique	Glucose	Acide glucuronique
Lixiviats de chanvre traité à l'eau	16,5	15,9	1,1	3,8	4,5	21,5	19,8	13,3	3,7
Lixiviats de chanvre traité au sulfate d'aluminium	22,8	18,4	0,9	10,0	8,4	14,7	11,4	13,4	0,0
Lixiviats de chanvre traité au chlorure d'aluminium	17,1	26,1	1,6	2,8	2,4	9,4	29,0	9,5	2,2
Lixiviats de chanvre traité au carbonate de sodium	13,1	13,8	0,8	4,5	6,4	17,0	32,7	7,3	4,3
Lixiviats de chanvre traité à la soude	11,2	7,6	1,1	21,7	18,7	12,3	7,6	18,3	1,5
Lixiviats de chanvre traité au chlorure de sodium	17,5	15,4	1,1	3,0	9,0	21,8	18,0	10,2	4,0
Lixiviats de chanvre traité à l'EDTA	11,4	8,5	1,0	4,6	3,9	17,1	40,1	8,1	5,4

**Tableau 16:** Résultats d'analyse des sucres par chromatographie en phase gazeuse des produits lixiviés lors de l'immersion de fibres de chanvre (en % molaire)

	Arabinose	Rhamnose	Fucose	Xylose	Mannose	Galactose	Acide galacturonique	Glucose	Acide glucuronique
Lixiviats de lin traité à l'eau	8,7	13,2	1,7	6,9	5,7	19,6	31,2	8,9	4,1
Lixiviats de lin traité au sulfate d'aluminium	6,8	25,2	2,5	3,9	6,9	13,6	27,7	11,8	1,6
Lixiviats de lin traité au chlorure d'aluminium	11,1	22,5	1,3	5,0	8,4	15,2	25,0	10,0	1,4
Lixiviats de lin traité au carbonate de sodium	8,0	12,6	1,5	3,2	8,4	19,4	30,7	8,3	8,0
Lixiviats de lin traité à la soude	6,8	9,4	0,9	18,9	21,8	16,6	5,2	18,9	1,4
Lixiviats de lin traité au chlorure de sodium	9,6	15,0	2,4	3,7	9,9	25,4	17,2	12,6	4,4
Lixiviats de lin traité à l'EDTA	7,5	9,0	1,3	2,9	5,5	15,7	46,6	9,6	1,9

**Tableau 17:** Résultats d'analyse des sucres par chromatographie en phase gazeuse des produits lixiviés lors de l'immersion de fibres de lin (en % molaire)

Il est à rappeler que ces analyses sont qualitatives. Elles donnent une indication sur la nature des sucres et des acides présents en solution, ainsi que leurs proportions relatives. Cependant, les analyses, étant menées sur des extraits, ne permettent pas d'obtenir des informations quantitatives.

### 4.1.2. Effets des traitements sur les pectines

La première constatation est que les sucres caractéristiques des pectines sont présents majoritairement dans la plupart des solutions de traitements des fibres. Ceci est logique puisque la totalité de ces traitements a lieu en solution aqueuse. Les résultats de ces traitements présentent donc de fortes similitudes avec ceux obtenus dans les cas de fibres lavées à l'eau distillée, notamment en ce qui concerne l'extraction des pectines hautement méthylesterifiées.

#### 4.1.2.1. Pectines hautement méthylesterifiées

Tous les traitements montrent une proportion importante des sucres arabinose, rhamnose et galactose, et de l'acide galacturonique. Mis à part les traitements avec de la soude et de l'EDTA que nous détaillerons dans les sections suivantes, les autres traitements n'apparaissent pas plus efficaces qu'un simple lavage à l'eau distillée pour extraire les pectines hautement méthylesterifiées.

#### 4.1.2.2. Pectines faiblement méthylesterifiées

Dans le cas des pectines faiblement méthylesterifiées, des traitements plus adaptés sont nécessaires pour permettre leur extraction, notamment à température ambiante. Au cours de la croissance de la plante, ces pectines se lient fortement au sein de la paroi végétale en se stabilisant à l'aide d'ions calcium présents dans la plante. Pour être extraites, ces pectines nécessitent donc des traitements permettant d'extraire les ions calciums, par exemple, des agents chimiques possédant des propriétés de chélation.

L'EDTA, fait partie des bons chélateurs de l'ion calcium et pourrait donc potentiellement extraire plus de pectines. Si l'on s'intéresse aux compositions des lixiviats, on constate une proportion plus importante des sucres caractéristiques des pectines et de l'acide galacturonique pour les fibres de lin et de chanvre traitées à l'EDTA, montrant ainsi l'efficacité de ce traitement pour l'extraction des pectines. Cependant, ces pectines, très difficilement extractibles par l'eau, ne devraient pas jouer de rôle dans le retard de la prise du plâtre.

### 4.1.3. Effets sur les hémicelluloses

Le traitement avec de la soude agit également différemment. La soude est connue pour extraire les hémicelluloses [SUN02], ce qui a été confirmé par les résultats de chromatographie en phase gazeuse. Les solutions correspondantes contiennent une proportion importante de xylose et de mannose, sucres marqueurs des hémicelluloses.

Ce traitement présente également une forte alcalinité comparativement aux autres traitements. Ces conditions sont trop agressives pour extraire les pectines sans les endommager. La soude hydrolyse en partie les pectines du fait du pH fortement basique de cette solution. Ainsi, on ne retrouve pas des quantités de sucres marqueurs de pectines aussi élevées que pour les autres solutions.

## **4.2. Comportement des fibres au cours d'un cycle thermique**

La technique de thermogravimétrie a été employée afin de déceler d'éventuelles modifications des fibres selon le traitement chimique employé. L'évolution de la perte de masse de l'échantillon est généralement affectée par de légères modifications chimiques de l'échantillon, comme la dissolution d'un composé ou un changement de phase.

Les analyses ont été menées sous atmosphère neutre, plus précisément de l'argon, afin de s'affranchir des problèmes liés à la combustion des fibres [RAC08].

### 4.2.1. Analyse thermique des principaux constituants d'une fibre végétale

Afin de faciliter l'interprétation des courbes de thermogravimétrie, les différents constituants des fibres végétales ont été analysés séparément. Les composés obtenus lors de la procédure d'extraction des fibres de lin, à savoir les pectines, les hémicelluloses et la cellulose, ont été récupérés et conservés dans un dessiccateur. Cette méthode d'extraction étant destructive pour la lignine, cette dernière n'a pu être conservée. Les conditions de traitement thermique (rampe de

température, atmosphère) sont identiques à celles choisies pour l'analyse des fibres. La figure 28 présente les plages de température où a lieu la perte de masse principale de chaque constituant.

Tous les composés présentent une perte de masse faible comprise entre 5 et 10% à 80°C, due à l'élimination de l'eau résiduelle. La première constatation est que les pectines et les hemicelluloses se dégradent à des températures plus basses que la cellulose. Ceci est en accord avec le fait que la cellulose présente une cristallinité supérieure aux autres composés. Les pectines ont une température de début de décomposition plus faible que les hémicelluloses, respectivement 180°C et 230°C. Cependant, les plages de température où ces composés se détériorent se superposent entre 230°C et 320°C. Il est donc difficile, lors de l'analyse des courbes thermogravimétriques des fibres végétales, d'identifier si des modifications éventuelles des profils de perte de masse sont à attribuer aux pectines ou aux hémicelluloses. Néanmoins, la décomposition des pectines est le phénomène principal ayant lieu dans le domaine de température compris entre 140 et 225°C. La dégradation des hémicelluloses a lieu majoritairement entre 220°C et 320°C.

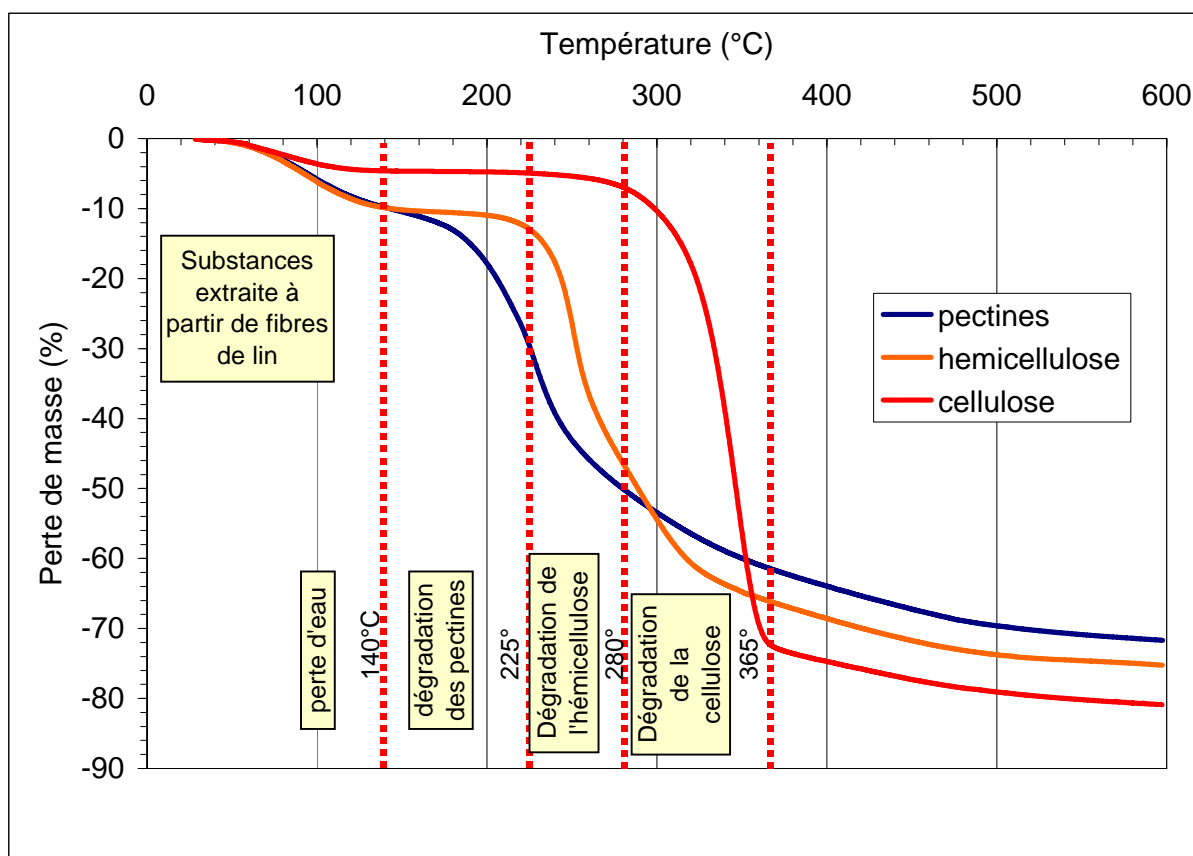


Figure 28: Profils de perte de masse des différents composés des fibres de lin

La dégradation en température de la cellulose intervient à des températures plus élevées, aux environ de 320°C. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs de la littérature [SHA96],

[McCAL07]. Ces trois composés sont des polysaccharides plus ou moins branchés et organisés, d'où leur dégradation à différentes plages de température. D'après la littérature, la lignine, polymère cyclique composé de liaisons fortes, se dégraderait lentement pour des températures comprises entre 200°C et 700°C [YAN07], [GAN07].

#### 4.2.2. Fibres brutes

La figure 29 présente les courbes de perte de masse de fibres brutes de lin et de chanvre. En référence, les courbes de deux types de cellulose sont également présentées : la cellulose extraite des fibres de lin et de la cellulose microcristalline fournie par Sigma-Aldrich.

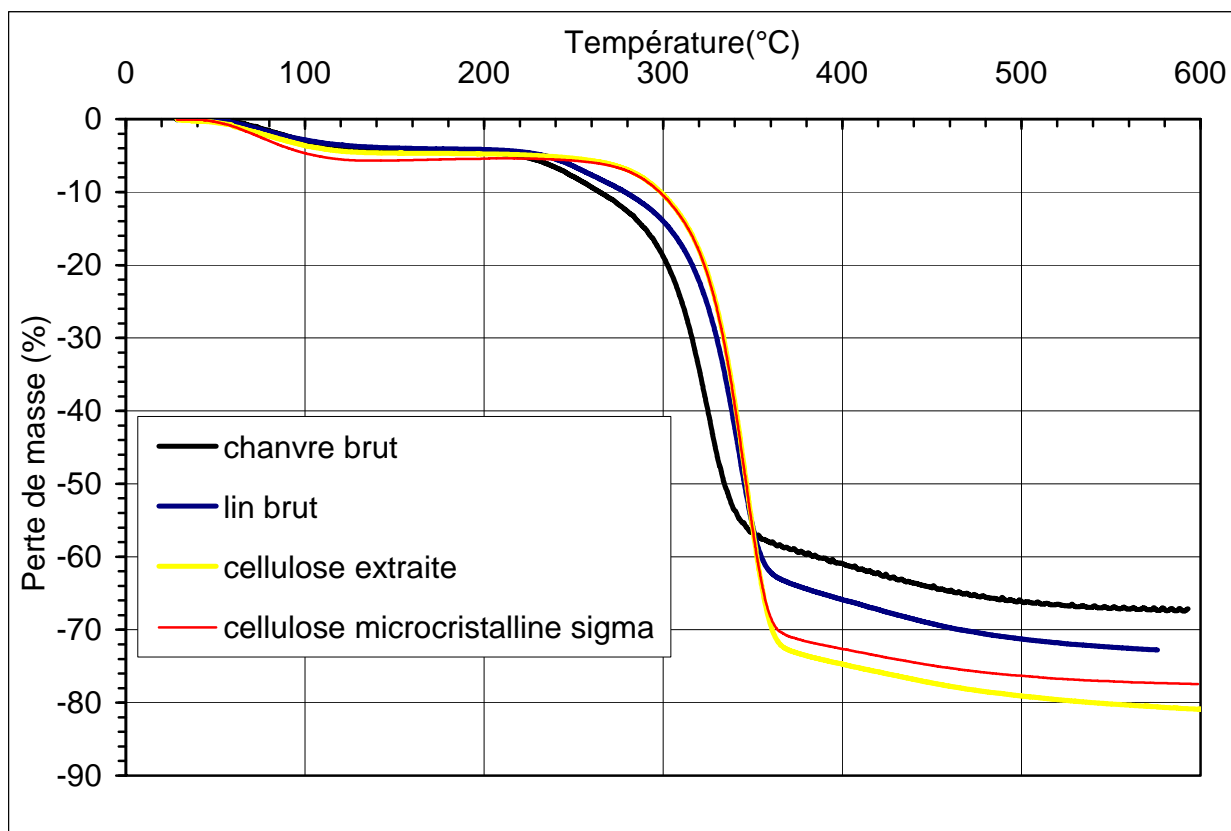


Figure 29: Courbes de perte de masse de fibres brutes de lin et de chanvre

Tout d'abord, il est à noter que les courbes de perte de masse de la cellulose extraite et de la cellulose du commerce sont identiques. Cela confirme également que les extractions menées afin de déterminer la composition des fibres se sont bien déroulées puisque le résidu final se trouve être de la cellulose quasiment pure.

Les fibres brutes se caractérisent par des courbes plus complexes. Le profil est proche de celui de la cellulose. Cependant, un aplatissement de la courbe entre 220°C et 280°C, comparé au profil de la cellulose pure, est révélateur de la présence de composés qui se dégradent à plus basse température. Cette zone de température correspond à la dégradation des pectines et des hémicelluloses, comme l'indique la figure 28. Ces composés étant présents en quantité faible dans les fibres, leur dégradation se traduit par un léger changement de pente sur les courbes de perte de masse. Néanmoins, ces composés abaissent la température de début de dégradation aux environs de 240°C, contre 315°C pour de la cellulose pure.

Il est possible également de confirmer par cette méthode le fait que les fibres de lin sont légèrement plus riches en cellulose que les fibres de chanvre. En effet, le début de dégradation des fibres de lin (240°C) intervient à une température légèrement supérieure à celle du chanvre (220°C), mais reste inférieure à la température de dégradation de la cellulose pure.

### 4.2.3. Effets des traitements

L'effet des traitements peut, en cas de modification chimique, se manifester par une modification du profil de la perte de masse. Le tableau 15 présente un récapitulatif des traitements utilisés et les valeurs de pH associées.

La figure 30 présente les résultats obtenus pour les fibres de lin. Toutes les fibres présentent une perte de masse d'environ 5%, entre 60°C et 80°C, due à la perte d'eau résiduelle contenue dans les fibres. Toutes les fibres sont stables thermiquement jusqu'à environ 220°C. Certaines modifications apparaissent avant 300°C, certainement liées aux pectines et aux hémicelluloses des fibres. Cependant, leur faible proportion dans les fibres de lin (respectivement 3.0%<sub>mass</sub> et 2.3%<sub>mass</sub>) rend l'interprétation des résultats délicate. Il est à noter que les fibres de lin traitées avec de l'EDTA ou du carbonate de calcium présentent le même profil de perte de masse que les fibres de lin brutes. Le traitement avec de la soude conduit également à un profil similaire mais l'aplatissement de la courbe entre 240°C et 280°C est moins marqué. Ceci pourrait être l'effet combiné de la soude sur l'hydrolyse des pectines et l'extraction des hémicelluloses. En effet, comme constaté précédemment, cet aplatissement de la courbe peut être attribué à leur présence. Selon la littérature, les conditions de ce traitement à la soude (concentration et température) ne suffisent pas à modifier la structure de la cellulose [OKA84], [BLE99].

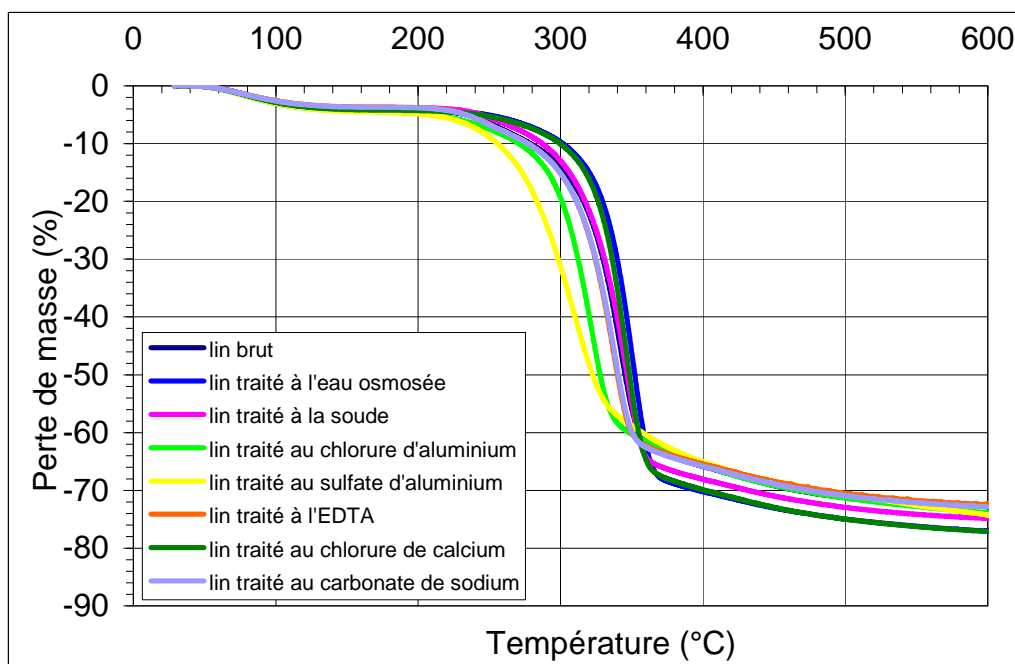


Figure 30: Profils de perte de masse des fibres de lin brutes et traitées

Les fibres lavées à l'eau distillée ou traitées avec du chlorure de calcium présentent des pertes de masse similaires. Cependant, la perte de masse principale, en majorité due à la dégradation thermique de la cellulose (au dessus de 320°C), est décalée vers des températures plus hautes, comparée aux fibres brutes et aux autres fibres traitées. Les pectines hautement méthylesterifiées ayant une température de dégradation faible, leur élimination semble logiquement retarder le début de dégradation des fibres. De plus, il est possible que le passage des fibres dans l'eau provoque une fibrillation et affecte ainsi leur capacité calorifique. De ce fait, leur dégradation thermique pourrait être retardée. Cependant, ces effets sur les températures de dégradation ne sont pas constatés pour les autres traitements. Les conditions agressives (pH fortement acide ou basique) de ces derniers pourraient expliquer que les fibres traitées soient moins stables que les fibres ayant subi un traitement aqueux de pH neutre. On note, par exemple, une diminution notable de la température de dégradation des fibres traitées avec du chlorure ou du sulfate d'aluminium, tous deux fortement acides. En effet, l'acidité ou la basicité des traitements pourraient modifier la structure des pectines et des hémicelluloses, et ainsi influencer leur dégradation thermique. Cependant, les conditions de ces traitements ne sont pas suffisantes pour modifier la structure de la cellulose. Une étude complémentaire sur la dégradation de la cellulose pure traitée à différents pH n'a, en effet, pas révélée de modifications des thermogrammes.

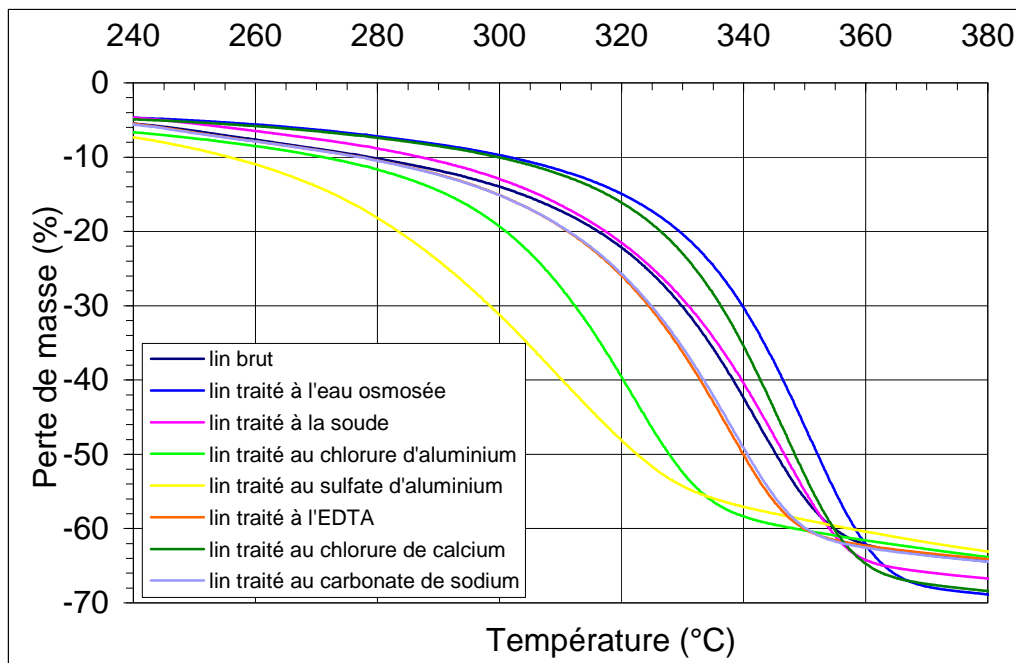


Figure 31: Profils de perte de masse des fibres de lin brutes et traitées pour la zone de température 240-380°C

Les pertes de masse totales sont proches pour toutes les fibres traitées, entre 72% et 78%. Les fibres traitées à l'eau osmosée et au chlorure de calcium semble toutefois présenter des pertes de masse légèrement plus élevées.

La figure 32 présente les profils de perte de masse pour les fibres de chanvre brutes et traitées.

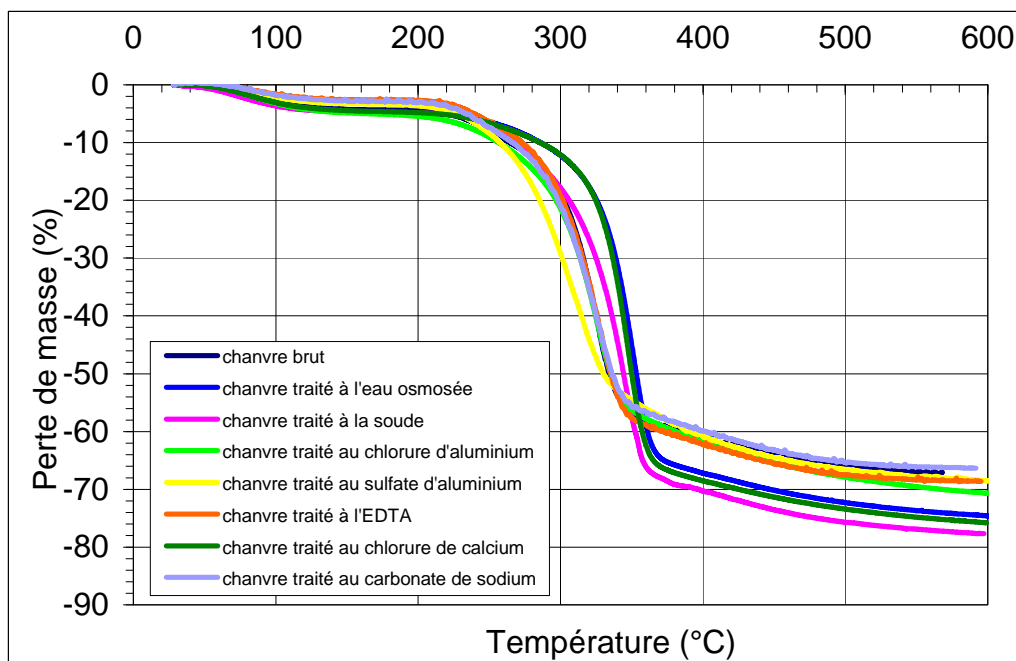
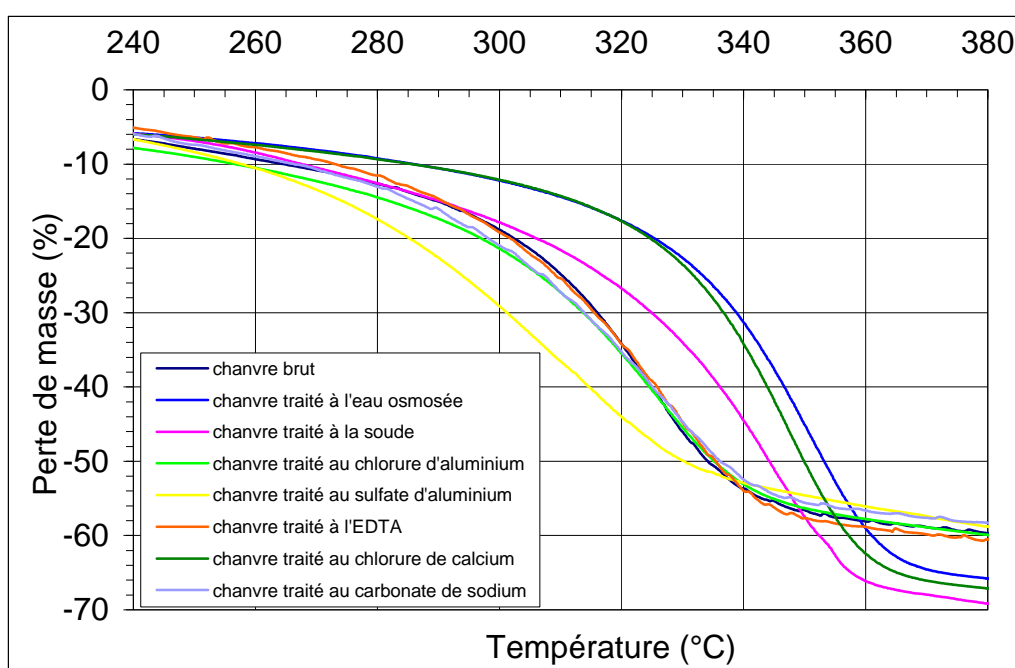


Figure 32: Profils de perte de masse des fibres de chanvre brutes et traitées



De même, toutes les fibres de chanvre ont une perte de masse comprise entre 3 et 6% due à la perte d'eau résiduelle. Elles présentent également une phase de stabilité thermique jusqu'à 220°C environ. Peu d'effet des traitements à l'EDTA et au carbonate de sodium sont constatés, comme il avait été noté pour les fibres de lin. Le traitement au chlorure d'aluminium ne semble pas non plus avoir d'effets notables sur la décomposition thermique des fibres de chanvre. En revanche, le sulfate d'aluminium, pour les fibres de chanvre comme pour celles de lin, provoque une détérioration des fibres plus précoce. Les traitements à l'eau osmosée et au chlorure de calcium présentent, comme pour le lin, un début de dégradation plus tardif, associé également à une perte de masse totale supérieure à celle des autres fibres traitées.



*Figure 33: Profils de perte de masse des fibres de chanvre brutes et traitées pour la zone de température 240-380°C*

Les résultats d'analyse thermogravimétrique confirment les effets de certains traitements sur les fibres de chanvre et de lin, comme il avait été constaté par chromatographie en phase gazeuse. Cependant, le mélange complexe de sucres et d'acides dont sont constituées les fibres rend l'interprétation des thermogrammes délicate du fait des nombreuses interactions possibles entre les composés.

### 4.3. Etude de l'absorption d'eau des fibres traitées à la soude

Des mesures d'absorption d'eau par relaxométrie RMN ont été menées sur des fibres traitées avec de la soude. Dans la section 3.2. de ce chapitre, nous avons présenté des résultats concernant des fibres brutes et des fibres lavées à l'eau. Le traitement avec de la soude a été sélectionné pour cette mesure car, d'après les résultats des analyses de lixiviation, il s'agit du traitement qui a le plus d'impact sur la composition des fibres. En effet, il agit à la fois sur les pectines et les hémicelluloses. Il est donc probable qu'il modifie l'absorption des fibres de façon plus prononcée que les autres traitements.

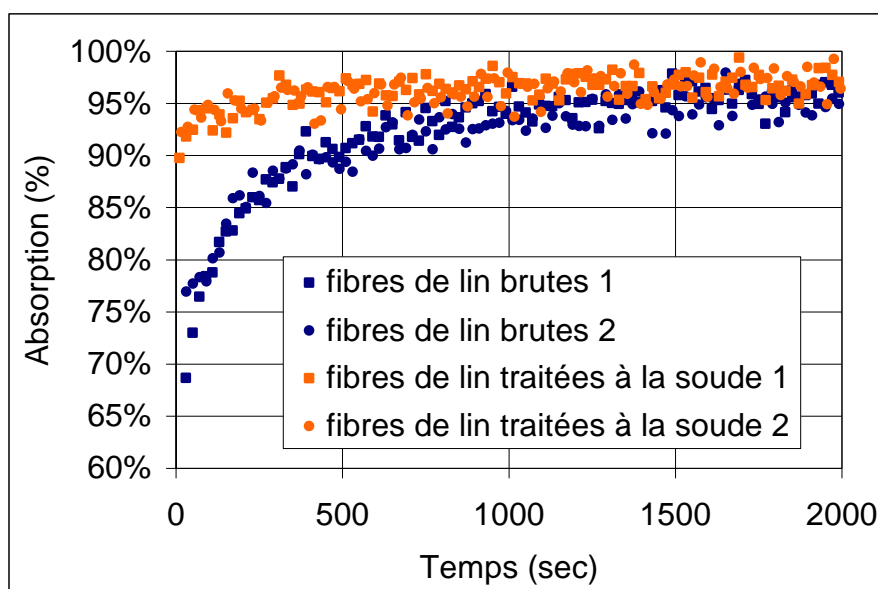
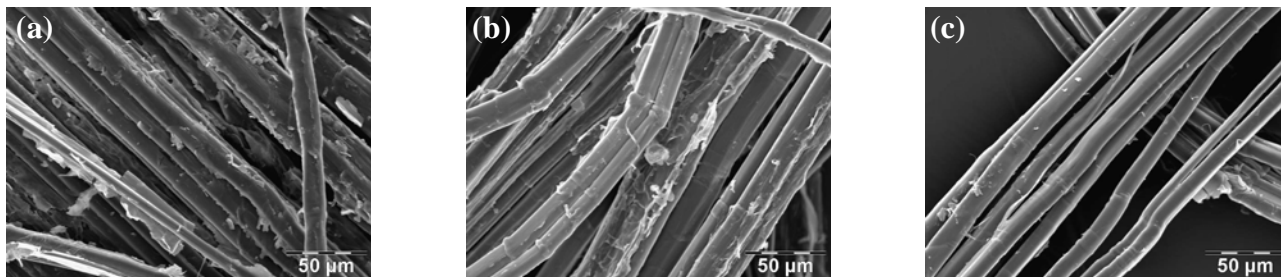


Figure 34: Courbes d'absorption d'eau des fibres de lin (brutes et traitées à la soude)

La figure 34 présente l'évolution de l'eau absorbée par des fibres de lin brutes et traitées à la soude en fonction du temps.

Si les profils d'absorption des fibres brutes et des fibres lavées à l'eau distillée (p89) sont similaires, celui des fibres traitées à la soude se distingue par une absorption nettement plus rapide. Les fibres de lin brutes nécessitent environ 400 s pour atteindre 90% de leur absorption maximale. Celles traitées à la soude atteignent cette valeur dès la première mesure, c'est-à-dire environ une vingtaine de secondes après l'introduction de l'eau. De même, pour atteindre 95%, les fibres brutes mettent environ 13 min, là où les fibres traitées à la soude ne requièrent qu'1 min.

L'effet de la soude sur la composition des fibres et sur la fibrillation semble accélérer la reprise d'eau des fibres. La figure 35 montre l'effet d'un lavage à l'eau et d'un traitement à la soude sur l'état d'agrégation des fibres. Les fibres brutes sont réunies en faisceau par les composés amorphes ou semi-cristallins, comme les pectines et les hémicelluloses. Les fibres traitées à la soude présente une surface lisse, nettoyée en partie des cires, des pectines et des hémicelluloses, comme l'ont montré les analyses des produits de lixiviation (section 4.1). De ce fait, les fibres de cellulose se séparent individuellement. L'eau semble avoir un effet intermédiaire.



*Figure 35: Micrographies MEB de fibres de lin brutes (a), lavées à l'eau (b) et traitées à la soude (c)*

La plus grande surface développée par les fibres traitées à la soude explique en partie leur absorption plus rapide en présence d'eau. Ceci a également été constaté lors de la réalisation des matériaux. En effet, pour un même rapport eau sur matière sèche (fibres et poudre d'hémihydrate), les gâchées obtenues avec des fibres traitées à la soude ont une consistance beaucoup plus épaisse, rendant difficile le remplissage de moules, par exemple. Dans le cadre industriel, cette caractéristique est néfaste puisque l'absorption rapide de l'eau par ces fibres nécessiterait l'emploi d'un rapport eau sur matière sèche plus important, ce qui n'est pas souhaitable pour des problèmes de temps et de coût de séchage.

## 5. Influence des fibres traitées sur la prise du plâtre

Après avoir vu dans la section 2 l'effet des fibres brutes et des fibres lavées à l'eau sur la prise du plâtre, cette partie passe en revue l'effet des produits chimiques utilisés comme traitement et l'effet des fibres traitées sur les temps de prise des matériaux.

### 5.1. Effets des agents chimiques sur les temps de prise de la matrice

Les produits chimiques employés comme traitements pour les fibres ont été utilisés comme additifs. Le but de cette expérimentation est de mesurer l'impact de ces substances sur l'hydratation de l'hémihydrate en plâtre en mesurant les temps de prise. Le tableau 18 présente les résultats des mesures de temps de prise ainsi que les quantités de produits chimiques ajoutés.

	Concentration	Temps de prise initial (min)	Temps de prise final (min)
Plâtre de contrôle	/	9	11
Sulfate d'aluminium	0,1% <sub>mass</sub>	8	10
Chlorure d'aluminium	0,1% <sub>mass</sub>	8	10
Carbonate de sodium	0,1% <sub>mass</sub>	11	13
Soude	0,5% <sub>vol</sub> d'une solution à 6% <sub>mass</sub>	9	11
Chlorure de calcium	0,1% <sub>mass</sub>	9	12
EDTA	0,1% <sub>mass</sub>	5	6

Tableau 18: Temps de prise de plâtres adjuvés des produits chimiques utilisés comme traitements

Un rapport eau/plâtre de 1 a été employé et une quantité d'ajout de 0,1%<sub>masse</sub> pour les produits solides et 0,5%<sub>vol</sub> pour la solution de soude ont été ajoutés.

Considérant une variation de plus ou moins 3 min sur les temps de prise de cet hémihydrate, il est difficile de différencier clairement des effets des additifs sur les temps de prise, si ce n'est pour l'EDTA. La réaction de complexation entre les ions calcium et l'EDTA amplifie probablement la dissolution de l'hémihydrate. Les conditions nécessaires à la formation des cristaux de gypse sont ainsi obtenues plus rapidement, ce qui est caractérisé par des temps de prise plus courts. Les autres produits chimiques n'affectent pas de manière significative les temps de prise de l'hémihydrate.

## 5.2. Influence du traitement des fibres sur la prise de la matrice

### 5.2.1. Cas du chanvre

Si on s'intéresse par exemple au cas du chanvre, nous constatons que les fibres de chanvre traitées à la soude conduisent à des matériaux dont les temps de prise sont beaucoup plus courts que ceux des matériaux renforcés par des fibres de chanvre brutes. Une diminution de 58% du temps de prise final est constatée. Nous avons mis en évidence que l'ajout d'une quantité faible de soude, comparable à celle pouvant rester piégée dans les fibres lors du traitement, ne modifie pas le temps de prise (tableau 18). Il semble donc que ce soit l'effet du nettoyage des fibres par le traitement avec de la soude qui accélère la prise des matériaux. Les fibres, une fois débarrassées de leurs produits retardants, accélèrent la prise.

Le même comportement est à noter pour le traitement au chlorure de calcium. Ce produit chimique, utilisé seul comme additif, n'affecte pas les temps de prise du plâtre. Cependant le fait d'utiliser ce traitement pour traiter les fibres réduit le temps de prise final du composite de 45 min à 18 min.

Ayant constaté que ces deux produits n'ont pas les mêmes effets lorsqu'ils sont employés comme additifs ou comme traitement, il apparaît que les modifications de temps de prise soient dues principalement au lavage des fibres et non à un effet intrinsèque des espèces chimiques.

	Temps de prise initial (min)	Temps de prise final (min)
Plâtre de contrôle	22	24.5
Plâtre + fibres de chanvre brutes	41	45
Plâtre + fibres de chanvre traitées au sulfate d'aluminium	11	15
Plâtre + fibres de chanvre traitées au chlorure d'aluminium	12	16
Plâtre + fibres de chanvre traitées au carbonate de sodium	10	15
Plâtre + fibres de chanvre traitées à la soude	12,5	18,5
Plâtre + fibres de chanvre traitées au chlorure de calcium	12,5	17,5
Plâtre + fibres de chanvre traitées à l'EDTA	13	16,5

*Tableau 19: Temps de prise des matériaux renforcés par des fibres de chanvre*

Dans le cas de l'EDTA, nous avons constatés que l'espèce chimique accélère la prise du plâtre. Son efficacité pour l'extraction des pectines a été constatée par plusieurs auteurs [STU05], [SHA04]. Ces deux effets peuvent être à l'origine de l'accélération constatée des temps de prise par rapport au témoin.

On constate, pour tous les autres traitements, un effet accélérateur des fibres traitées, sans effet particulier des espèces chimiques correspondantes sur la prise de l'hémihydrate.

### 5.2.2. Cas du lin

Les mêmes constatations peuvent être faites pour les fibres de lin. Les fibres de lin traitées avec de la soude diminuent le temps de prise final du matériau de 45% (tableau 19). De même, le chlorure de calcium a un effet similaire sur les fibres de lin que celui qu'il a sur les fibres de chanvre. Les autres traitements présentent également les mêmes effets sur les fibres de lin que ceux constatés pour les fibres de chanvre.

	Temps de prise initial (min)	Temps de prise final (min)
Plâtre de contrôle	22	24,5
Plâtre + fibres de lin brutes	20	26,5
Plâtre + fibres de lin traitées au sulfate d'aluminium	10	15
Plâtre + fibres de lin traitées au chlorure d'aluminium	9	14
Plâtre + fibres de lin traitées au carbonate de sodium	10	15
Plâtre + fibres de lin traitées à la soude	9,5	14,5
Plâtre + fibres de lin traitées au chlorure de calcium	11,5	17
Plâtre + fibres de lin traitées à l'EDTA	12	17

*Tableau 20: Temps de prise des matériaux renforcés par des fibres de lin*

Les temps de prise des matériaux utilisant des fibres de lin traitées sont cependant légèrement plus faibles, de quelques minutes en moyenne, par rapport aux temps de prise des matériaux contenant des fibres de chanvre traitées.

Dans le cas des deux fibres utilisées dans cette étude, il semble que ce soit le lavage des fibres et leur modification morphologique qui influencent la prise du matériau, et notamment l'effet des traitements sur leur composition et sur la modification de leur surface.

## **6. CONCLUSION**

Dans ce chapitre, les effets des fibres brutes et traitées sur la prise du plâtre ont été étudiés. Le comportement chimique des fibres a été caractérisé par plusieurs méthodes. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits de lixiviation a permis de caractériser l'effet des traitements sur la modification de la composition chimique des fibres. Ces changements ont pu également être mis en évidence par des méthodes directes comme la microscopie électronique à balayage ou la thermogravimétrie.

Les fibres brutes de chanvre ajoutées à de l'hémihydrate conduisent à un retard important lors de la prise du plâtre. Les analyses des lixiviats ont montré que ce retard était principalement dû à la dissolution en milieu aqueux de composés tels que les pectines ou les sucres circulants. Les fibres de lin, qui présentent une proportion beaucoup plus faible de ces produits, ne génèrent pas d'effet retardateur marqué.

L'absorption d'eau des fibres, paramètre important lors de la mise en forme des matériaux et lors de leur évolution dans le temps en présence d'humidité, a également été examinée dans ce chapitre. Les fibres lavées montrent une absorption plus rapide que les fibres brutes, notamment dans le cas de fibres traitées à la soude dont la saturation en eau intervient quasi instantanément. La fibrillation des fibres traitées à la soude est un facteur qui, en plus des modifications chimiques engendrées par le traitement, explique l'absorption plus rapide d'eau du fait de la plus grande surface développée. L'influence de l'ajout des fibres sur le séchage du plâtre a également été étudiée par la méthode de relaxométrie RMN. L'évolution de l'eau contenue dans les différentes porosités des matériaux a été suivie pendant un séchage. Une phase d'échange d'eau entre les fibres et le plâtre a été notée au début du séchage du composite, et il a aussi été constaté que le matériau composite séchait plus lentement que le plâtre.

L'effet de différents traitements a également été examiné. Tout d'abord, un simple lavage à l'eau s'est montré efficace pour diminuer fortement l'allongement des temps de prise de composites plâtre/fibres de chanvre. Les autres traitements s'avèrent peu différents d'un simple lavage à l'eau si ce n'est ceux à la soude et à l'EDTA qui influent respectivement sur la dissolution des hémicelluloses et sur celle des pectines.



## Annexe 1 : Caractérisation de l'eau absorbée par relaxométrie RMN

### I Principe et paramètres des mesures de relaxométrie RMN

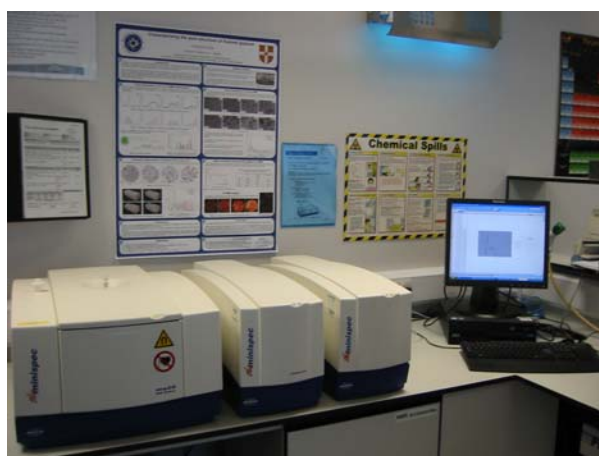


Figure 36: Spectromètre bas champs Bruker-MiniSpec

La figure 37 présente le principe d'une séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill). Cette séquence a été utilisée pour mesurer le signal RMN de l'eau contenue dans les fibres.

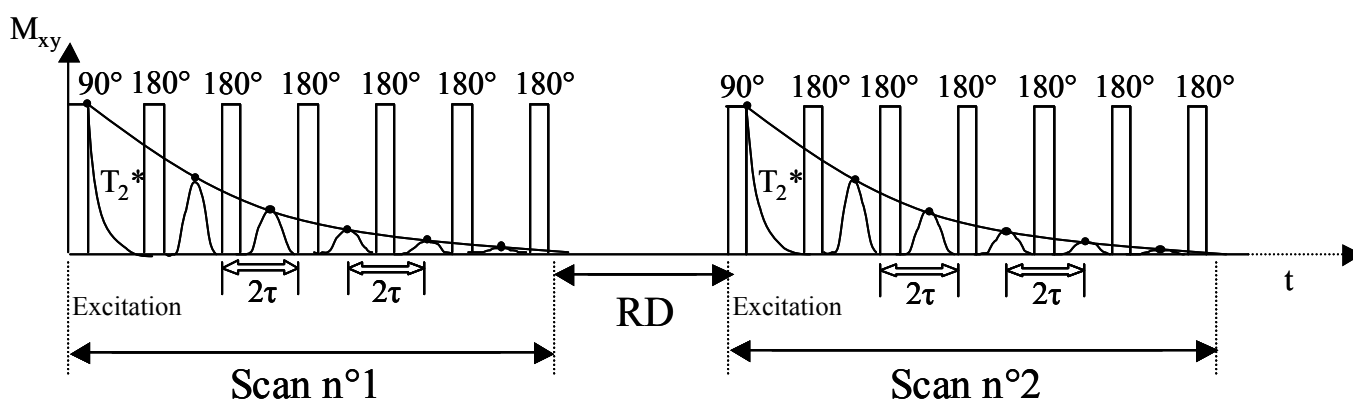


Figure 37: Séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) de RMN

Le principe simplifié de la relaxométrie RMN est de suivre la décroissance du signal d'excitation dans le plan (xy). L'impulsion à 90° permet de basculer toute l'aimantation dans le

plan (xy). Ensuite, les impulsions à 180° vont permettre de re-synchroniser les spins au cours de leur décroissance (élimination du déphasage).

Selon les informations recherchées et les matériaux utilisés, les paramètres de cette séquence doivent être adaptés. Plusieurs paramètres sont à définir.

-  $T_2$  : Il s'agit du temps de relaxation transversale.

-  $N_s$  : Il définit le nombre d'accumulation de séquences de type CPMG (ou nombre de scans) effectués pour obtenir une mesure. L'augmentation du nombre de scans permet d'augmenter nettement le rapport signal sur bruit de la mesure.

- RD (Relaxation Delay) : Il s'agit du temps d'attente entre deux séquences. Par sécurité, on le définit généralement à cinq fois le temps de relaxation pour éviter la superposition des signaux.

- Gain : Il permet d'optimiser l'amplitude du signal.

-  $\tau$  : Il est défini comme le temps inter échos.  $2\tau$  définit le temps entre deux impulsions de 180°, par exemple.

-  $N_{ech}$  : Il s'agit du nombre d'échos de spins et se définit comme le nombre de points total de l'expérience CPMG.

Il est possible par la formule suivante d'estimer le temps s'écoulant entre deux mesures :

$$\text{Temps pour 1 mesure} \sim (2\tau \times N_{ech} + RD) \times N_s$$

## II Facteurs limitants de la relaxation d'un liquide dans un poreux [JAF06]

Il existe deux cas limites correspondant respectivement aux effets de diffusion de volume et de relaxation de surface. Des expressions théoriques des vitesses de relaxation transverses (et longitudinales) ont été proposées dans la littérature dans ces deux cas limites [BRO77], [KLE90], [WIL91], [KLEI94]. La situation générale où les deux effets se produisent simultanément dans un pore de rayon  $r$  en présence d'un échange biphasique rapide entre les populations à la surface et dans le volume des pores, a été décrite dans les travaux de thèse de Godefroy [GOD01]. La relaxation est alors mono-exponentielle avec une vitesse de relaxation transverse donnée par l'expression suivante :

$$\frac{1}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} = \frac{1}{T_{1,2 \text{ volume}}} + \frac{\alpha}{r} \rho_{1,2} \frac{1}{1 + \frac{\rho_{1,2} r}{2D}} \quad (1)$$

où  $T_{1,2 \text{ mesuré}}$  est le temps de relaxation mesuré ( $T_1$  ou  $T_2$ ),  $T_{1,2 \text{ volume}}$  est le temps de relaxation de l'eau de volume,  $\alpha$  est un paramètre de forme géométrique du pore (vaut respectivement 1, 2 ou 3 pour un pore plan, cylindrique ou sphérique) et  $D$  est le coefficient de diffusion du liquide. L'efficacité de la relaxation de surface est décrite par la vitesse  $\rho_{1,2} = \lambda / T_{1,2 \text{ surface}}$  définie par le rapport entre l'épaisseur de la zone de liquide influencée par la surface ( $\lambda \sim 1 \text{ nm}$  pour l'eau [FRI84]) et le temps de relaxation  $T_{1,2 \text{ surface}}$  pour les molécules d'eau en interaction forte avec la surface (et échangeables avec la phase volumique).

Pour identifier le processus limitant la relaxation, il suffit de comparer les vitesses de diffusion  $2D/r$  et de relaxation de surface  $\rho_{1,2}$ .

#### a) Relaxation limitée par la diffusion de volume

Si  $\rho_{1,2} r / (2D) \gg 1$ , la relaxation est limitée par la diffusion de volume, l'équation (1) devient:

$$\frac{1}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} = \frac{1}{T_{1,2 \text{ volume}}} + \frac{2 \alpha D}{r^2}$$

Dans ce régime, la diffusion moléculaire des porteurs de spins n'est pas suffisamment efficace pour maintenir une aimantation homogène dans tout le pore et contrecarrer la relaxation de surface. Ceci est le cas des matériaux possédant une forte valeur de relaxivité de surface  $\rho_{1,2}$ , ou le cas des pores de très grandes dimensions ( $> \sim 100 \mu\text{m}$ ).

#### b) Relaxation limitée par l'interaction avec la surface

Dans le cas opposé où  $\rho_{1,2} r / (2D) \ll 1$ , la relaxation est limitée par l'interaction avec la surface, l'équation (1) prend alors la forme bien connue :

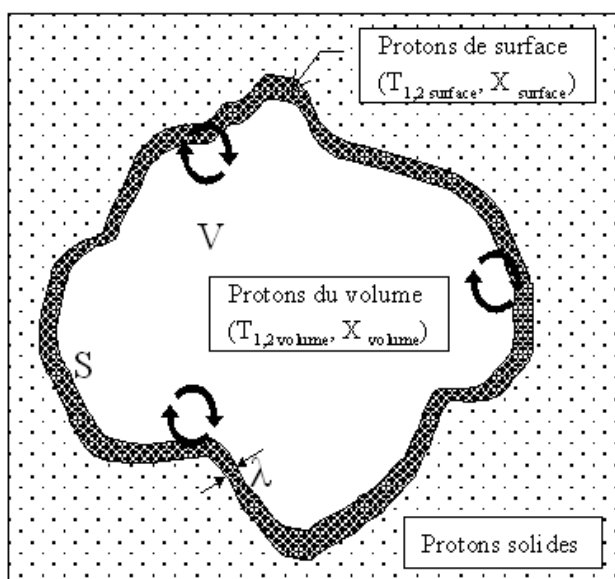
$$\frac{1}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} = \frac{1}{T_{1,2 \text{ volume}}} + \rho_{1,2} \frac{\alpha}{r}$$

Dans ce régime, le mouvement brownien permet à chaque molécule de fluide de diffuser rapidement et d'atteindre la surface. La relaxation est alors principalement limitée par les interactions au niveau de l'interface solide-liquide. Ceci peut être le cas de matériaux possédant une faible valeur de relaxivité de surface  $\rho_{1,2}$  ou le cas des pores de petites dimensions ( $< \sim 10 \mu\text{m}$ ).

### III Informations texturales accessibles [JAF06]

#### a) Relaxation d'un liquide en confinement

Dans le cas de liquides confinés en milieux poreux, la relaxation est principalement due aux interactions solide-liquide à la surface des pores (cf. figure 38). Ainsi, l'application de la relaxation magnétique nucléaire aux matériaux poreux et en particulier à l'étude texturale des matrices réactives (ciment, plâtre,...) en cours de développement, consiste généralement en l'approximation d'un échange bi-phasique rapide limité par l'interaction avec l'interface solide-liquide.



**Figure 38:** Schéma d'un pore (vue en coupe) dans lequel coexistent les phases de surface ( $T_{1,2 surface}$ ,  $X_{surface}$ ) et de volume ( $T_{1,2 volume}$ ,  $X_{volume}$ ) [JAF06]

Dans ce régime, nous considérons que le liquide confiné dans un pore est composé de deux phases : une phase de volume dont le temps de relaxation est  $T_{1,2 volume}$ , de l'ordre de quelques secondes, et une phase affectée par la surface dont le temps de relaxation est  $T_{1,2 surface}$ , beaucoup plus court, et qui dépend essentiellement de l'interface étudiée. En supposant de plus que la vitesse d'échange entre des molécules de la surface et du volume est supérieure à la plus grande vitesse de relaxation ( $1/T_{1,2 mesuré}$ ), nous n'observons qu'un seul temps de relaxation, malgré la présence des deux phases [HAL91], [HAL94].

La vitesse de relaxation mesurée peut alors s'exprimer sous la forme :

$$1/T_{1,2 mesuré} = X_{volume} / T_{1,2 volume} + X_{surface} / T_{1,2 surface}$$

avec,  $X_{volume} + X_{surface} = 1$ ,

$X_{surface}$  : fraction volumique de l'eau de surface

$X_{volume}$  : fraction volumique de l'eau de volume

On a  $1/T_{1,2 \text{ surface}} \gg 1/T_{1,2 \text{ volume}}$ , nous pouvons donc écrire

$$1/T_{1,2 \text{ mesuré}} \approx 1/T_{1,2 \text{ volume}} + X_{\text{surface}} / T_{1,2 \text{ surface}}$$

En considérant que la géométrie du pore étudié est régulière, la fraction volumique de la phase surfacique peut être donnée par :

$$X_{\text{surface}} = \lambda S / V$$

avec,  $\lambda$  : épaisseur de l'eau influencée par l'interaction avec la surface.

$S$  : surface totale développée du pore.

$V$  : volume total d'eau saturant le pore.

Ainsi, la mesure du temps de relaxation peut être écrite sous forme d'une fonction de la taille moyenne du pore étudié (rapport surface/volume):

$$\frac{1}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} = \frac{1}{T_{1,2 \text{ volume}}} + \frac{\lambda}{T_{1,2 \text{ surface}}} \left( \frac{S}{V} \right)$$

Sachant que  $1/T_{1,2 \text{ mesuré}} \gg 1/T_{1,2 \text{ volume}}$

$$\frac{1}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} \approx \frac{\lambda}{T_{1,2 \text{ surface}}} \left( \frac{S}{V} \right) = \rho_{1,2} \cdot \left( \frac{S}{V} \right)$$

Le coefficient  $\rho_{1,2}$  étant constant pour un même matériau, le temps de relaxation mesuré est proportionnel au rapport du volume sur la surface du pore.

En multipliant au numérateur et au dénominateur par  $V_0$ , on obtient :

$$T_{2 \text{ mesuré}} \approx [V_0 / (S\rho_2)] (V/V_0)$$

$$\text{D'où } T_{2 \text{ mesuré}} \propto (V/V_0)$$

## 7. Références bibliographiques

[BLE99] A.K. Bledzki and J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science, 24, 1999, 221-274

[BOU05] P. Boustingorry, P. Grosseau, R. Guyonnet, and B. Guilhot, The influence of wood aqueous extractives on the hydration kinetics of plaster, Cement and Concrete Research, 35, 2005, 2081-2086

[BRA01] I. Braccini and S. Perez, Molecular Basis of Ca<sup>2+</sup>-Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited, Biomacromolecules, 2, 2001, 1089-1096

[BRO77] K.R. Brownstein and C. E. Tarr, Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion, J Magn Reson, 26, 1977, 17-24

[FRI84] J. J. Fripiat, M. Letellier and P. Levitz, Interaction of water with clay surfaces, Phil Trans R Soc Lond A, 311, 1984, 287-299

[GAN07] A. Gani and I. Naruse, Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass, Renewable Energy, 32, 2007, 649-661

[GAR92] 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

[GIL03] P.M. Gilsenan, R.K. Richardson and E.R. Morris, Associative and segregative interactions between gelatine and low methoxypectin: Part 2- Co-gelation in the presence of Ca<sup>2+</sup>, Food hydrocolloids, 17, 2003, 739-749

[GOD01] S. Godefroy, Etudes RMN de la dynamique des molécules aux interfaces solide-liquide: des matériaux poreux calibrés aux roches pétrolifères, 2001, Thèse de doctorat de l'école polytechnique (France), 177

[HAL91] W.P. Halperin, S. Bhattacharja and F. D'Orazio, Relaxation and dynamical properties of water in partially filled porous materials using NMR techniques, Magnetic Resonance Imaging, 9, 1991, 733-737

[HAL94] W.P. Halperin, J.-Y. Jehng and Y.-Q. Song, Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste, J Magn Reson, 12, 1994, 169-173

[JAF06] H. Jaffel, Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre, Thèse de l'école polytechnique, 2006

[KLE90] R.L. Kleinberg and M.A. Horsfiel, Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock, J Magn Reson, 88, 1990, 9-19

[KLEI94] R.L. Kleinberg, Pore size distribution, pore coupling and transverse relaxation spectra of porous rocks, Mag Res Imaging, 12(2), 1994, 271-274

**[KLEI94]** R.L. Kleinberg, W.E. Kenyon and P.P. Mitra, Mechanism of NMR relaxation of fluids in Rock, *Journal of magnetic resonance*, 108, 1994, 206-214

**[KOR01]** J.P. Korb, Surface dynamics of liquids in porous media, *Magnetic Resonance Imaging*, 19(3-4), 2001, 363-368

**[Le TRO08]** M. Le Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J.P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloaguen and P. Krausz, Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres, *Composites: Part A*, 39, 2008, 514-522

**[McCAL07]** R.D. McCall, H.S.S. Sharma and K. Kernaghan, Analysis of a cellulose cross-linking treatment of linen fabric using thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 460, 2007, 1-8

**[OKA84]** T. Okano and A. Sarko, Mercerization of cellulose I. X-ray diffraction evidence for intermediate structures, *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 1984, 4175–4182

**[PIC07]** K.L. Pickering, G.W. Beckermann, S.N. Alam and N.J. Foreman, *Composites Part A* 38, 2007, 401

**[RAC08]** A. Rachini, M. Le Troedec, C. Peyratout and A. Smith, Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and inert atmosphere, *Journal of Applied Polymer Science*, 112(1), 2008, 226-234

**[ROS03]** C. Rosenbohm, I. Lundt, T.M.I.E Christensen and N.W.G. Young, Chemically methylated and reduced pectins: preparation, characterisation by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, enzymatic degradation, and gelling properties, *Carbohydrate Research*, 338, 2003, 637-649

**[SED07]** D. Sedan, Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, Thèse de l'Université de Limoges, 2007

**[SHA04]** H.A. Sharifa and 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* 64, 2004, 1219-1238

**[SHA96]** H.S.S. Sharma, *Thermochim. Acta*, 285, 1996, 211-220

**[STU05]** T. Stuart, Q. Liu, M. Hughes, R.D. McCall, H.S.S. Sharma and A. Norton, Structural biocomposites from flax – Part I: Effect of bio-technical fibre modification on composite properties, *Composites Part. A*, 2005, 1-12

**[SUN02]** R.C. Sun and X.F. Sun, Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw, *Carbohydrate Polymers*, 49, 2002, 415-423

**[WIL91]** D.J. Wilkinson, D.L. Johnson and L.M. Schwartz, Nuclear magnetic relaxation in porous media, *Phys Rev B*, 44(10), 1991, 4960-4973

**[YAN07]** H. Yang, R. Yan, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 2007, 1781-1788

---

# Chapitre 4

---

**Influence des  
interactions fibres  
naturelles/matrice  
sur le  
comportement  
mécanique du  
composite**

---





## Chapitre IV

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>- 122 -</b>
<b>2. INFLUENCE DE L'AJOUT DE FIBRES ET PROPRIETES MECANQUES DU COMPOSITE .....</b>	<b>- 123 -</b>
2.1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES .....	- 123 -
2.1.1. Comportement en flexion 3 points.....	- 123 -
2.1.2. Conséquences sur les propriétés d'élasticité .....	- 125 -
2.2. EFFET DE LA TENEUR EN FIBRES .....	- 128 -
2.2.1. Cas du chanvre.....	- 128 -
2.2.2. Cas du lin .....	- 129 -
2.2.3. Choix de la fraction massique de fibre.....	- 130 -
2.3. EVALUATION DE LA TAILLE DES FIBRES.....	- 131 -
<b>3. EFFET DU TRAITEMENT CHIMIQUE DES FIBRES .....</b>	<b>- 132 -</b>
3.1. CONSEQUENCES SUR LA CONTRAINTE A LA RUPTURE .....	- 132 -
3.1.1. Cas du chanvre.....	- 132 -
3.1.2. Cas du lin .....	- 133 -
3.1.3. Discussion .....	- 134 -
3.2. EFFET SUR LES PROPRIETES D'ELASTICITE DES MATERIAUX .....	- 135 -
<b>4. ETUDE DU COMPORTEMENT ENDOMMAGEABLE PAR LA METHODE D'EMISSION ACOUSTIQUE .....</b>	<b>- 137 -</b>
4.1. DEMARCHE EXPERIMENTALE.....	- 137 -
4.2. EFFET DE L'AJOUT DE FIBRES BRUTES .....	- 138 -
4.2.1. Cas du chanvre.....	- 139 -
4.2.2. Cas du lin .....	- 140 -
4.2.3. Discussion .....	- 143 -
4.3. INFLUENCE DE L'AJOUT DE FIBRES DE LIN TRAITEES .....	- 147 -
<b>5. CONCLUSION.....</b>	<b>- 151 -</b>
<b>6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>- 152 -</b>

## 1. INTRODUCTION

Ce quatrième chapitre présente les résultats relatifs aux propriétés mécaniques des matériaux élaborés dans le cadre de cette étude. L'ajout de fibres a un impact sur la chimie du plâtre, notamment caractérisé par des modifications de temps de prise. Ces modifications peuvent avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques des composites obtenus.

L'influence de plusieurs paramètres comme la taille des fibres, la fraction de fibre ajoutée, ou encore l'effet du traitement chimique de ces dernières sur le comportement mécanique des composites a été évaluée. Une attention particulière a été portée sur l'évolution des propriétés d'élasticité des différents matériaux grâce à une investigation menée par la méthode d'échographie ultrasonore.

Pour une compréhension plus fine du comportement sous charge de ces matériaux et notamment de leur caractère endommageable, des mesures d'émission acoustique ont été couplées à des essais de flexion 4 points.

## **2. Influence de l'ajout de fibres et propriétés mécaniques du composite**

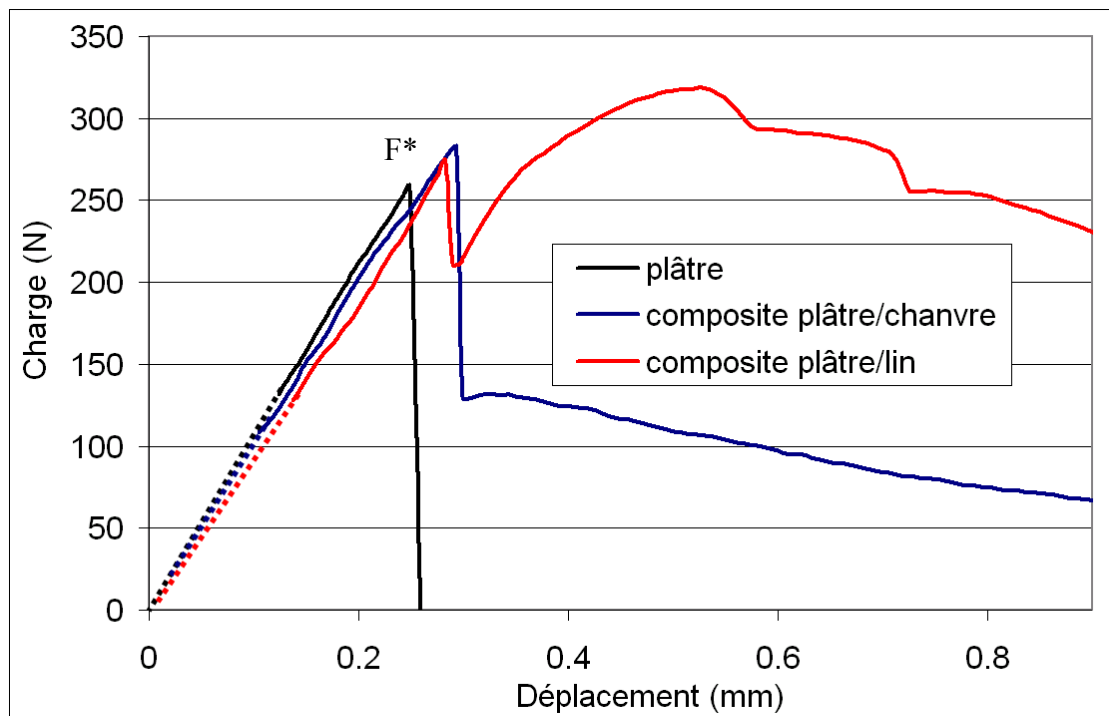
Une étude préliminaire visant à optimiser différents paramètres importants lors de la réalisation des composites a été menée. L'influence de la quantité et de la taille des fibres a plus particulièrement été étudiée. Une fois leur influence déterminée, ces paramètres ont été fixés pour étudier en particulier l'influence du traitement des fibres sur les propriétés mécaniques.

Tous les essais de flexion 3 points présentés dans ce chapitre ont été effectués sur des éprouvettes de 20x20x100 mm<sup>3</sup> à l'aide d'un dispositif de mise en charge Zwick Z010 (Ulm, Germany). Une distance entre les appuis inférieurs de 80 mm et une vitesse de chargement de 25 mm.min<sup>-1</sup>, en accord avec la norme ASTM C473, ont été choisies.

### **2.1. Evolution des propriétés mécaniques**

#### **2.1.1. Comportement en flexion 3 points**

Le paragraphe suivant présente le comportement typique des matériaux utilisés dans cette étude lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation de flexion. Les courbes présentées dans cette partie sont obtenues sur des composites élaborés avec des fibres non traitées.



*Figure 39: Comportement typique en flexion 3 points du plâtre, et de composites à base de plâtre renforcé par des fibres de chanvre ou de lin*

Le plâtre, sans renfort, est un matériau fragile qui présente un comportement linéaire lors de sa mise en charge en flexion. Sa rupture est catastrophique et se caractérise par une chute de charge rapide. La propagation quasi instantanée de la fissure pour une flèche d'environ 0,25 mm conduit à la rupture de l'éprouvette en deux morceaux distincts.

L'ajout de fibres, même en faible quantité, permet de modifier le comportement du plâtre. Pour les deux types de composite, la rupture intervient de manière plus contrôlée. La présence de fibres sur le trajet de la fissure principale permet de ralentir sa propagation et d'éviter la rupture catastrophique du matériau. La rupture des matériaux composites intervient pour des flèches plus importantes que celle du plâtre, de l'ordre de 0,3 mm.

La chute de charge constatée pour le plâtre renforcé par des fibres de chanvre tend à être catastrophique en premier lieu et évolue vers un caractère plus régulier et contrôlé. De plus, l'éprouvette garde son intégrité pendant tout le test, même après plusieurs millimètres de déplacement. Cette chute de charge contrôlée, couplée à l'augmentation significative de la flèche mesurée avant rupture (+20% pour le composite), traduit l'efficacité du transfert de charge s'opérant entre la matrice plâtre et les fibres naturelles.

Pour le composite renforcé par des fibres de lin, le comportement varie sensiblement. Bien que la première chute de charge intervienne pour une valeur similaire du déplacement (0,3 mm), on note

toutefois que cette chute est plus faible que pour le composite chanvre. De plus, contrairement aux matériaux précédents, on observe une reprise de charge caractéristique de l'amélioration du transfert de charge matrice/fibre, permettant d'atteindre des niveaux de contrainte maximale et de flèche nettement supérieurs (+23% pour la contrainte et +100% pour la flèche par rapport aux valeurs constatées pour le plâtre). Toutes ces constatations vont donc dans le sens d'une amélioration du transfert de charge matrice/fibre très probablement liée au facteur d'aspect des fibres (rapport longueur/diamètre des fibres) qui est clairement en faveur du lin dans ces matériaux (environ 600 pour le lin et 300 pour le chanvre). D'autres facteurs peuvent également influencer sur la qualité de l'interface comme les traitements préalables.

La figure 40 présente le déchaussement d'une fibre de lin après un essai de flexion 3 points.



*Figure 40:* Micrographie MEB illustrant le déchaussement d'une fibre de lin après un essai en flexion 3 points

En effet, après la propagation de la fissure principale, la charge est de plus en plus soutenue par les fibres qui peuvent soit rompre, soit se déchausser de la matrice, si l'interface est peu résistante.

### 2.1.2. Conséquences sur les propriétés d'élasticité

En complément des mesures de contrainte à la rupture, l'effet des fibres de lin ou de chanvre sur les propriétés d'élasticité des matériaux a été étudié. Deux méthodes ont été employées. La première est le calcul du module d'élasticité par la mesure de la déformation et de la contrainte obtenues pendant un essai de flexion 4 points. La deuxième est une méthode non destructive d'échographie ultrasonore s'appuyant sur la relation entre la vitesse des ondes ultrasonores dans un

matériau et sa rigidité. Ces deux méthodes ont été présentées en détail dans le chapitre II de ce manuscrit.

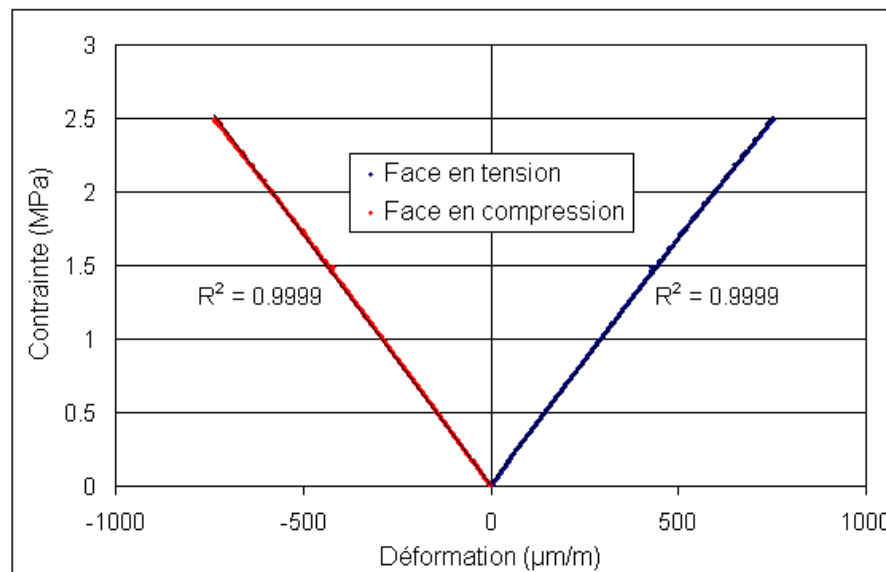
La mesure de la déformation et de la contrainte durant un essai de flexion 4 points permet de déterminer le module d'Young. D'après la loi de Hooke, pour un comportement linéaire, la contrainte est proportionnelle à la déformation.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

où  $E$  est le module d'Young.

Il est également à noter que les niveaux de contrainte atteints en flexion 4 points sont plus faibles que ceux obtenus en flexion 3 points. La raison est que la charge est appliquée sur une section de l'éprouvette plus importante et, de ce fait la probabilité de présence du défaut le plus critique est plus élevée.

La figure 41 présente les courbes contrainte-déformation obtenues lors d'un essai de flexion 4 points. Deux jauges de déformation longitudinale de 1cm sont collées sur les faces de l'éprouvette chargée en tension et en compression.



*Figure 41: Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour un plâtre non chargé en fibres*

Pour une éprouvette de plâtre, le comportement sous charge est linéaire et les déformations mesurées sur les faces en tension (positives) et en compression (négatives) sont symétriques.

	Module d'élasticité calculé en flexion 4 points à partir de la déformation de la face en tension (GPa)	Module d'élasticité calculé en flexion 4 points à partir de la déformation de la face en compression (GPa)	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )
Plâtre	3,3±0,1	3,5±0,1	845±5

*Tableau 21: Valeurs moyennes du module d'élasticité du plâtre obtenues en flexion 4 points à partir des déformations mesurées sur les faces en compression et tension*

Le tableau 21 présente les valeurs moyennes du module d'Young calculées par cette méthode à partir des déformations mesurées sur les faces en tension et en compression. Les résultats présentent des valeurs très proches dans les deux cas, et très peu de dispersion.

L'effet de l'ajout de fibres brutes de chanvre ou de lin sur les propriétés d'élasticité des matériaux a été évalué à l'aide des deux méthodes citées précédemment. Le tableau 22 présente les résultats de ces mesures en mettant en avant les valeurs obtenues par les deux méthodes. Les mesures ont été réalisées sur quatre échantillons pour les mesures d'échographie ultrasonore et sur un minimum de deux éprouvettes pour les mesures de déformation sous charge.

Pour tous les composites, les deux méthodes présentent des valeurs très similaires. La méthode d'échographie ultrasonore présente cependant une dispersion des résultats plus faible, probablement due au nombre d'échantillons testés plus important pour cette méthode.

	Module d'Young (GPa) <i>Echographie ultrasonore</i>	Module d'Young (GPa) <i>Flexion 4 Points</i>	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )
Plâtre	3,4±0,2	3,4±0,2	846±4
Composite plâtre/ chanvre brut	2,9±0,1	3,1±0,3	827±5
Composite plâtre/ lin brut	3,3±0,1	3,5±0,5	842±9

*Tableau 22: Effets de l'ajout de fibres brutes sur les propriétés d'élasticité*

L'effet des fibres de lin brutes modifie peu le module d'Young comparé aux fibres de chanvre qui le diminue de manière significative. Ces valeurs inférieures pour les fibres de chanvre brut sont également à mettre en relation avec une masse volumique du matériau plus faible, et avec l'effet retardateur de ces dernières. Le tableau 23 présente l'effet des lixiviats sur la contrainte à la rupture des composites.

	Contrainte à la rupture (MPa)
Plâtre	4,2±0,3
plâtre/ eau de lavage chanvre	2,3±0,2
plâtre/ eau de lavage lin	3,0±0,3

*Tableau 23: Influence des produits lixiviés des fibres brutes sur la contrainte à la rupture du plâtre*

En effet, les produits lixiviés par les fibres, identifiés comme des pectines, ont déjà montré un effet retardateur sur la prise du plâtre (section 2.2 du chapitre II). Les pectines réduisent également la contrainte à la rupture du plâtre, notamment lorsque l'eau de lavage du chanvre, beaucoup plus riche en pectines, est utilisée pour le gâchage.

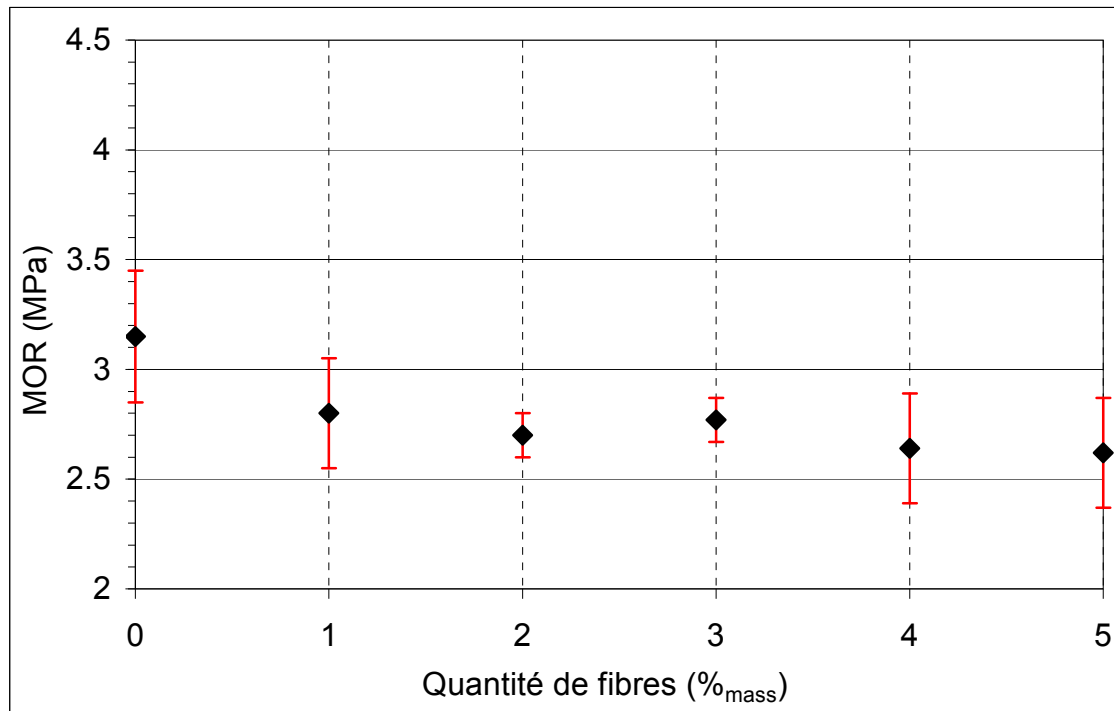
## 2.2. Effet de la teneur en fibres

Le taux de renfort ou encore fraction de fibres est un paramètre essentiel lors de la réalisation de matériaux composites, au même titre que le facteur d'aspect du renfort et la bonne interaction entre la matrice et le renfort. Dans ces travaux, les quantités de fibres ajoutées restent inférieures à 10% en masse pour des raisons de facilité de mise en œuvre.

### 2.2.1. Cas du chanvre

Les pourcentages de fibres de chanvre ajoutées varient entre 0 et 5% en masse.





*Figure 42: Evolution de la contrainte à la rupture de composites plâtre/chanvre en fonction de différents taux de renfort*

De manière générale, l'ajout de fibres de chanvre non traitées réduit les performances mécaniques en termes de contrainte à la rupture (noté MOR). Pour tous les pourcentages, les matériaux présentent des valeurs moyennes de résistance en flexion plus faibles que le matériau témoin, c'est-à-dire, le plâtre pur. L'effet des fibres de chanvre sur la résistance mécanique n'est cependant pas plus marqué pour les pourcentages élevés de fibres.

L'ajout de fibres de chanvre non traitées n'apporte pas d'amélioration de la contrainte à la rupture. En revanche, elles permettent de diminuer le caractère catastrophique de la rupture du plâtre et donc d'améliorer le caractère prévisible de cette dernière.

### 2.2.2. Cas du lin

Pour les fibres de lin des pourcentages allant jusqu'à 9% en masse ont été testés. En effet, aucun optimum n'ayant été dégagé entre 0 et 5%<sub>mass</sub>, des pourcentages plus élevés ont été évalués afin de dégager une tendance.

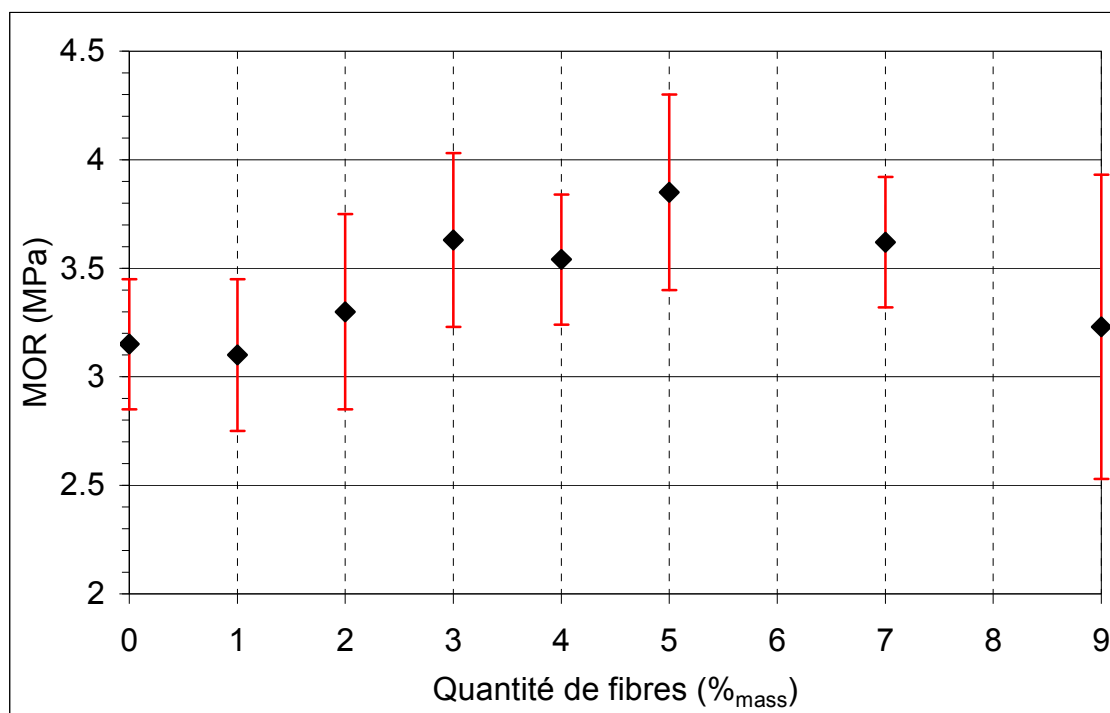


Figure 43: Evolution de la contrainte à la rupture de composites plâtre/lin en fonction de différents taux de renfort

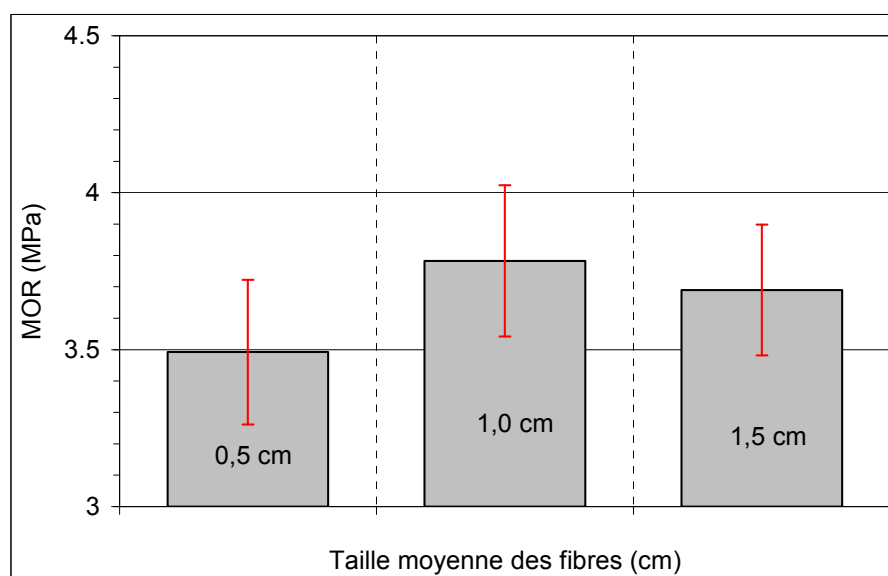
Un ajout de 5% en masse de fibres présente les meilleurs résultats. Au-delà de 5%<sub>mass</sub>, la contrainte à la rupture moyenne décroît et présente également une dispersion importante des valeurs due probablement au caractère pâteux de ces mélanges. Cependant, peu de différences sont à noter pour des pourcentages compris entre 3 et 7%<sub>mass</sub>.

### 2.2.3. Choix de la fraction massique de fibre

Comme expliqué précédemment, le taux de renfort doit être adapté au procédé de mise en forme choisi. Dans le cas de ces travaux, la réalisation des matériaux se fait par coulage ce qui impose d'obtenir un mélange suffisamment fluide pour pouvoir être versé dans un moule. Etant donné les résultats obtenus, le choix s'est porté sur un taux de renfort de 3% en masse, puisqu'il permet d'obtenir des valeurs de contrainte à la rupture très proche de celles obtenues pour le taux optimum (5%<sub>mass</sub>), et permet de conserver une fluidité suffisante des mélanges.

## 2.3. Evaluation de la taille des fibres

L'effet du facteur d'aspect des fibres a également été évalué. Pour cette étude, les fibres de lin ont été choisies puisqu'elles ne présentent pas d'effet de retard de prise ou de diminution de la contrainte à la rupture des matériaux. Un taux de renfort de 3% en masse a été utilisé. Les fibres ont été découpées à la taille voulue à l'aide de ciseaux afin d'éviter une dispersion de taille importante due à l'utilisation d'un broyeur à fibres.



*Figure 44: Influence de la taille moyenne des fibres de lin sur la contrainte à la rupture des composites*

La figure 44 présente les valeurs de contrainte à la rupture (MOR) de trois composites obtenues en flexion 3 points pour différentes tailles de fibres. La dispersion des valeurs est importante, cependant une taille moyenne de 1 cm donne la valeur moyenne de contrainte à la rupture la plus élevée. Si on considère le diamètre moyen des fibres de lin ( $16 \pm 6 \mu\text{m}$ ), la contrainte moyenne maximale est obtenue pour un facteur d'aspect, défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre, d'environ 600. La même longueur a été utilisée pour les fibres de chanvre. Cependant, leur diamètre moyen étant deux fois plus élevé, elles présentent un facteur d'aspect deux fois plus faibles que les fibres de lin. De plus, cette taille de fibres a également été utilisée dans le cadre de travaux antérieurs effectués par Sedan et al. [SED07].

## 3. Effet du traitement chimique des fibres

### 3.1. Conséquences sur la contrainte à la rupture

Après avoir étudié l'effet du taux de renfort et de la taille des fibres sur les propriétés mécaniques des matériaux, l'influence des fibres de chanvre ou de lin traitées sur la résistance mécanique des matériaux a été évaluée. En modifiant chimiquement la surface des fibres, un changement de la qualité de l'interface est envisageable ce qui entrainerait une évolution des propriétés mécaniques des matériaux.

Pour les essais utilisant des fibres traitées chimiquement, un taux de renfort de 3%<sub>mass</sub> et une taille moyenne des fibres de 1cm a été fixée. Les traitements et leurs effets potentiels sur les fibres ont été présentés dans la section 4 du chapitre II de ce manuscrit.

#### 3.1.1. Cas du chanvre

Il a été constaté précédemment que l'ajout de fibres de chanvre avait un impact peu significatif sur la contrainte à la rupture du plâtre. Un ajout de 3%<sub>mass</sub> engendre en moyenne une diminution de 13% de la contrainte supportée.

Si l'on compare les valeurs moyennes de la contrainte à la rupture obtenues pour des composites renforcés par des fibres de chanvre traitées à la soude, l'EDTA ou le carbonate de sodium, celles-ci sont clairement inférieures à la valeur obtenue pour un plâtre seul. Dans ces deux derniers cas, la diminution de la contrainte à la rupture est la même que dans le cas de fibres de chanvre non traitées.

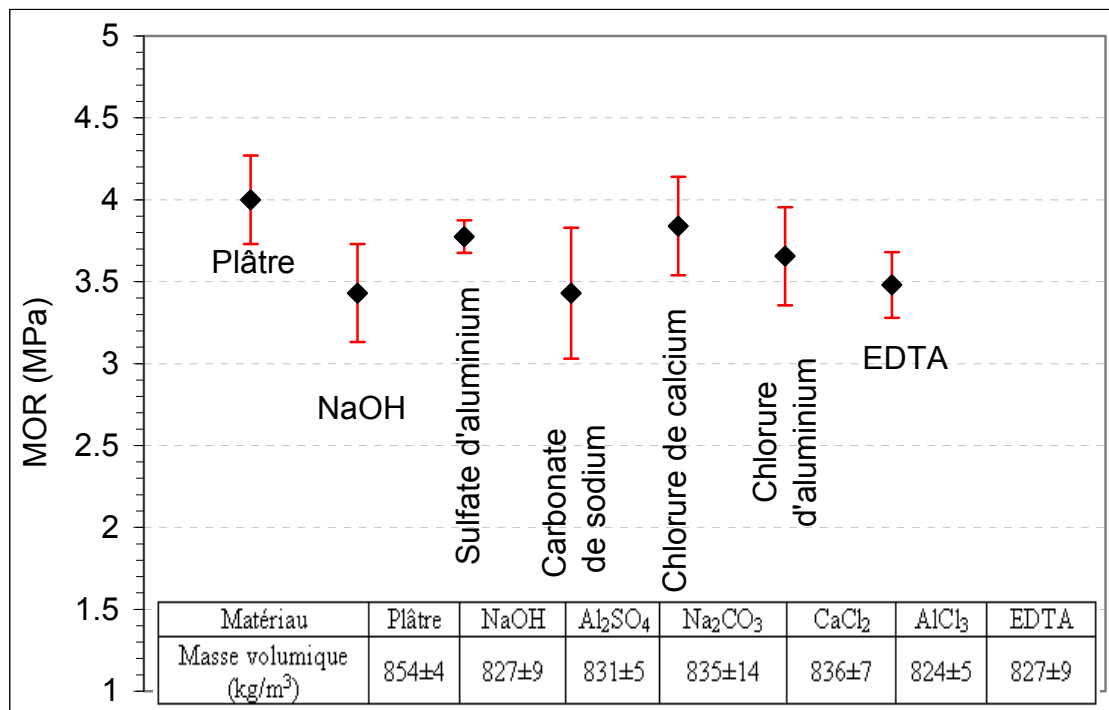


Figure 45: Effet de traitements chimiques des fibres sur la contrainte à la rupture de composite plâtre/fibres de chanvre (3%<sub>mass</sub>)

Pour les fibres traitées au sulfate d'aluminium, au chlorure de calcium ou au chlorure d'aluminium, les valeurs de la contrainte, respectivement inférieures de 5% pour les deux premiers et de 8% pour le dernier, sont légèrement plus élevées que celle obtenue pour des fibres non traitées. En effet, si ces valeurs restent inférieures à la contrainte à la rupture du plâtre, ces trois traitements permettent de réduire l'impact des fibres de chanvre brutes. De plus, la dispersion des valeurs rend difficile une distinction claire entre les différents matériaux.

### 3.1.2. Cas du lin

Dans le cas des fibres de lin, une dispersion importante des résultats est également à noter. Cependant, il semble que, comme pour les fibres de chanvre, les traitements à la soude et à l'EDTA soient inappropriés pour améliorer la contrainte à la rupture des matériaux.

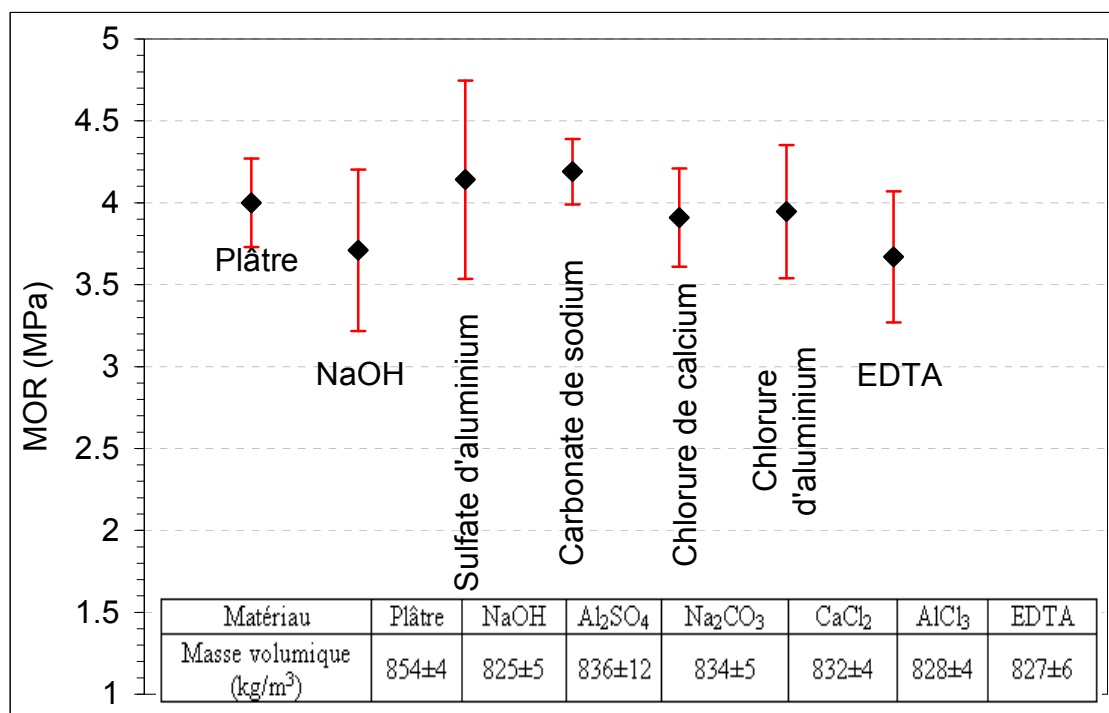


Figure 46: Effet de traitements chimiques des fibres sur la contrainte à la rupture de composite plâtre/fibres de lin (3%<sub>mass</sub>)

Les autres fibres traitées permettent d’obtenir des matériaux avec des valeurs de contrainte à la rupture proches ou légèrement supérieures à celle du plâtre. Une augmentation de 5% de la valeur moyenne des composites renforcés par des fibres de lin traitées au sulfate d’aluminium ou au carbonate de sodium est constatée, même si cette dernière doit être relativisée en raison de la forte dispersion des valeurs. De plus, cette augmentation de contrainte est associée à une réduction de la masse volumique des matériaux.

Cependant, toutes les valeurs obtenues pour des matériaux renforcés par des fibres de lin traitées restent inférieures à la valeur obtenue pour des fibres non traitées, ou une amélioration de 16% de la contrainte avait été notée. Dans le cas du lin, les traitements ne semblent donc pas apporter d’améliorations significatives aux valeurs de contrainte à la rupture. Il est également important de constater que les valeurs de contrainte à la rupture du matériau de base, le plâtre, peuvent varier en raison du caractère naturel de la matière première.

### 3.1.3. Discussion

Dans le cas de l’utilisation comme renfort de fibres traitées, le lin et le chanvre semblent avoir deux comportements distincts. Les fibres de chanvre traitées améliorent les valeurs de contrainte à

la rupture par rapport aux fibres de chanvre brutes. Le lavage des composés solubles apparaît donc comme bénéfique aux propriétés mécaniques des composites.

Dans le cas du lin, c'est au contraire les fibres brutes qui donnent les matériaux avec la meilleure contrainte à la rupture. Le lin ne semble donc pas profiter des traitements dans le but d'améliorer les interfaces avec le plâtre. Comme vu précédemment, le comportement hydrique des fibres est différent, au regard des cinétiques d'absorption, pour des fibres brutes ou traitées. Ce dernier phénomène pourrait jouer un rôle sur leur efficacité en tant que renfort. En effet, l'absorption d'eau rapide des fibres traitées, accompagnée d'un gonflement puis d'un retrait lors de la phase de séchage pourrait engendrer des décohésions aux interfaces.

La différence de facteur d'aspect entre les deux fibres peut également avoir une influence sur leur efficacité en tant que renfort.

Pour la suite des travaux, une sélection a été faite parmi les différents traitements utilisés. Le choix s'est donc porté sur la soude, puisque il s'agit du traitement qui a le plus d'effet sur la composition chimique des fibres. Les traitements à base d'aluminium ont également été conservés puisqu'ils permettent des améliorations des propriétés mécaniques pour les deux types de renfort. Un simple lavage à l'eau a également été introduit pour différencier l'effet de du lavage de celui des produits chimiques sur les propriétés mécaniques.

## **3.2. Effet sur les propriétés d'élasticité des matériaux**

En complément des mesures de la contrainte à la rupture, l'effet du traitement des fibres de lin sur les propriétés d'élasticité des matériaux a été investigué.

Le tableau 24 présente les résultats de ces mesures en mettant en avant les valeurs obtenues par les deux méthodes. Les mesures ont été réalisées sur quatre échantillons pour les mesures d'échographie ultrasonore et sur un minimum de deux éprouvettes pour les mesures de déformation sous charge.

Pour tous les composites, les deux méthodes donnent des résultats très similaires.

	Module d'Young (GPa) <i>Echographie ultrasonore</i>	Module d'Young (GPa) <i>Flexion 4 points</i>	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )
Plâtre	3,4±0,2	3,4±0,2	846±4
Composite plâtre/ lin brut	3,3±0,1	3,5±0,5	842±9
Composite plâtre/ lin lavé à l'eau	3,7±0,1	3,8±0,1	841±5
Composite plâtre/ lin traité à la soude	3,6±0,1	3,6±0,4	849±2
Composite plâtre/ lin traité au sulfate d'aluminium	3,7±0,1	3,8±0,2	845±3
Composite plâtre/ lin traité au chlorure d'aluminium	3,8±0,1	3,7±0,2	844±1

*Tableau 24: Effets de l'ajout de fibres traitées de lin sur les propriétés d'élasticité*

L'utilisation de fibres de lin traitées a un effet plutôt positif sur les valeurs de module d'Young des matériaux, et ce, quel que soit le traitement. Il est également à noter que les performances des fibres de lin simplement lavées à l'eau semblent similaires, du point de vue des propriétés d'élasticité, à celles des fibres traitées à la soude, au sulfate d'aluminium ou au chlorure d'aluminium.



## 4. Etude du comportement endommageable par la méthode d'émission acoustique

La méthode d'émission acoustique a déjà montré son efficacité pour le suivi de l'endommagement de matériaux composites [BER86], [DeROS09].

Les mêmes matériaux que ceux utilisés pour l'étude des propriétés d'élasticité ont été sélectionnés pour cette partie, à savoir du plâtre non adjuvanté, et des composites renforcés par des fibres de chanvre ou de lin brutes, ainsi que des fibres de lin traitées à la soude, au sulfate d'aluminium ou au chlorure d'aluminium.

Le dispositif expérimental est présenté en détail dans le chapitre II de ce manuscrit.

### 4.1. Démarche expérimentale

L'instrumentation des éprouvettes par deux capteurs d'émission acoustique permet de suivre l'endommagement des matériaux lors d'essais mécaniques, en l'occurrence un essai de flexion 4 points. Le nombre important de signaux enregistrés ainsi que la complexité des phénomènes mis en jeu lors d'un essai rend le traitement des données et leur analyse délicats.

Plusieurs axes d'étude peuvent être définis comme l'étude du suivi de l'endommagement et l'identification des phénomènes responsables d'un endommagement particulier. Les résultats obtenus dans la littérature montrent ainsi que l'amplitude des signaux dépend de l'énergie libérée et des caractéristiques dynamiques du processus [PON 84], [BER 86], [BAR 94]. L'utilisation de deux capteurs permet également d'obtenir des informations sur la localisation linéaire des phénomènes. La figure 47 montre une bonne corrélation entre la localisation des événements, notamment ceux associés à la fissuration, et les observations des échantillons. Ceci témoigne d'une bonne évaluation de la vitesse de propagation des ondes dans le matériau, déterminée par la méthode d'échographie ultrasonore. Il est à noter que les événements présents avant la fissuration de la matrice sont certainement associés à l'ajustement des appuis.

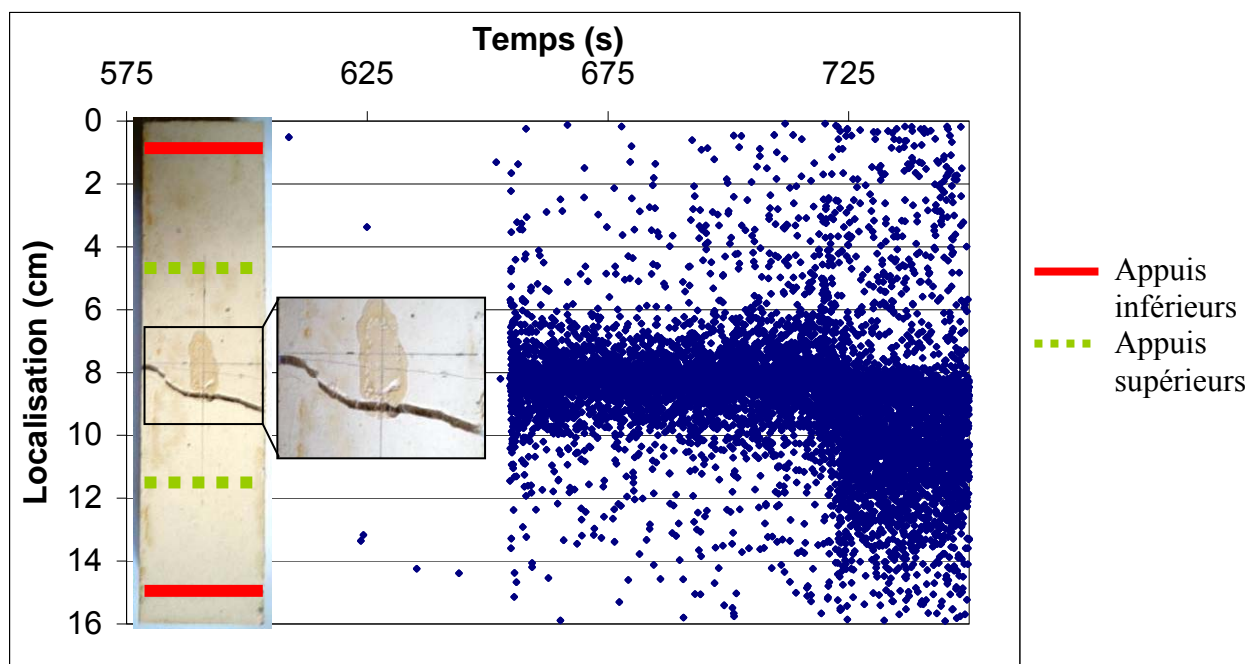


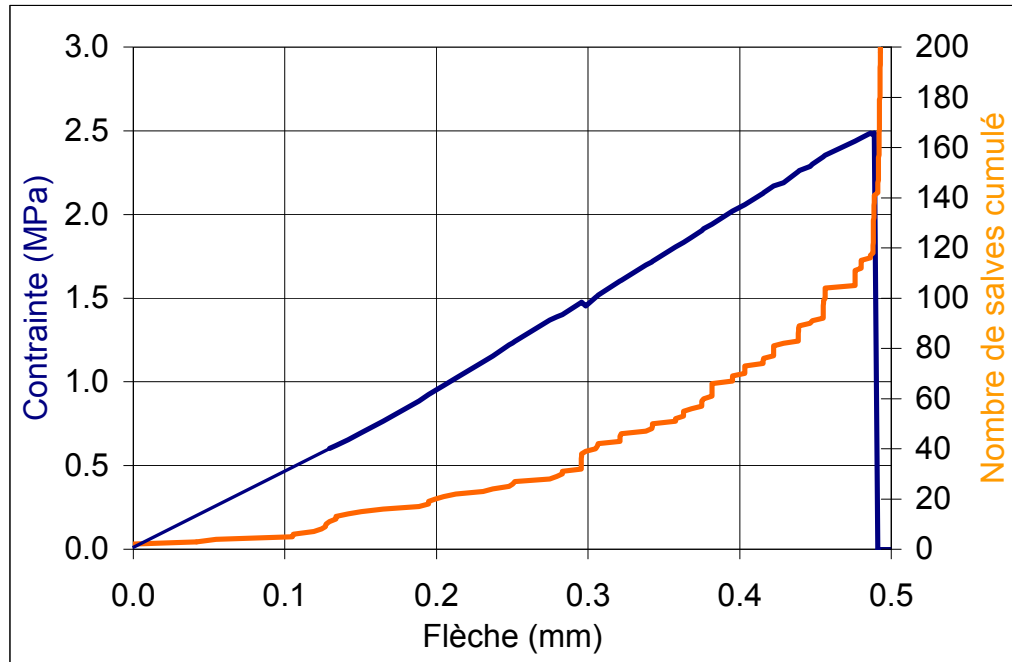
Figure 47: Localisation d'événements au cours du temps lors d'un essai de flexion 4 points d'un composite plâtre/fibres de lin

Les essais de flexion 4 points ont été menés sur des éprouvettes de 40x40x160 mm<sup>3</sup> à l'aide d'une machine « EZ 20 Lloyd-Ametek Instrument » (Hants, Royaume-Uni). Des distances de 140 mm entre les appuis inférieurs et de 70 mm entre les appuis supérieurs ont été choisies, et une vitesse de chargement de 0,02 mm.min<sup>-1</sup> a été fixée.

La chaîne d'acquisition d'émission acoustique (Mistras 2001, Europhysical Acoustics) a été paramétrée avec une fréquence d'échantillonnage de 2 MHz. Une pré-amplification de 40 dB et de bande passante 20-1200 kHz a été employée. Des capteurs d'émission acoustique large bande (175 kHz-1 MHz) ont été placés à chaque extrémité de l'éprouvette testée et une résine de type silicone de Rhone-Poulenc a été utilisée comme couplant. Un seuil de détection de 40 dB a également été paramétré afin d'éviter les perturbations ambiantes.

## 4.2. Effet de l'ajout de fibres brutes

Une première façon d'analyser les résultats consiste à suivre l'évolution de l'activité acoustique en traçant le nombre de salves cumulé pendant la charge d'une éprouvette. Les figures suivantes représentent l'évolution du nombre de salves au cours d'un essai de flexion 4 points sur des éprouvettes de plâtre, et des composites renforcés par des fibres brutes de chanvre ou de lin.

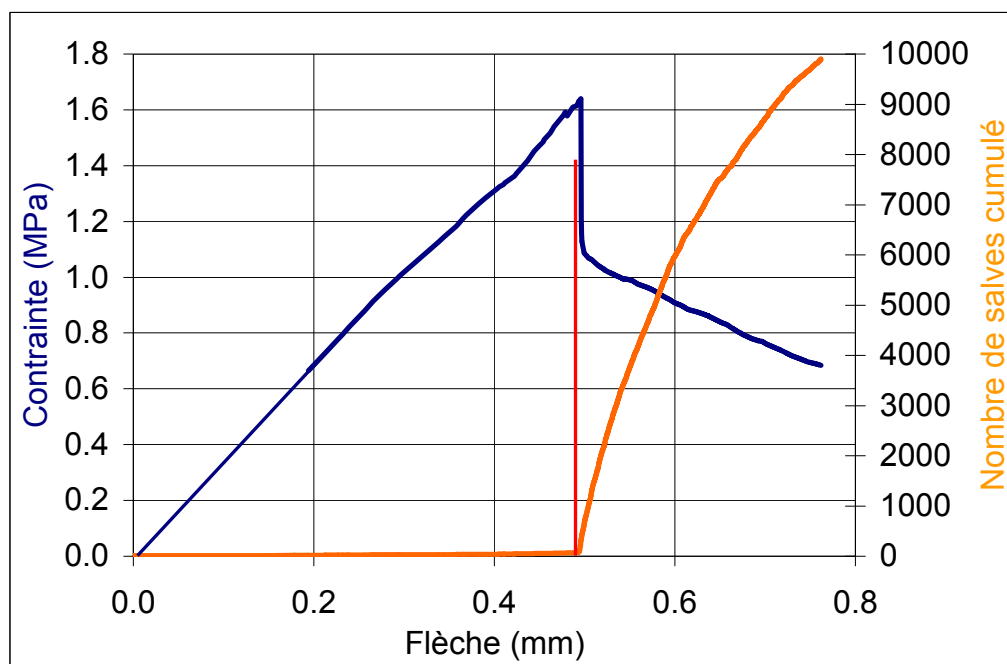


*Figure 48: Evolution du nombre de salves cumulé pendant un essai de flexion 4 points sur une éprouvette de plâtre*

Le comportement élastique fragile du plâtre pur se caractérise par une activité acoustique faible. Seulement une centaine de salves sont enregistrées avant la rupture catastrophique du matériau. La progression continue de ce nombre cumulé de salves tout au long de l'essai avant la rupture est caractéristique de l'initiation et de la propagation d'un endommagement diffus au sein du matériau conduisant à sa ruine définitive et soudaine. Le nombre de salves enregistrées devient également plus important au cours de la deuxième moitié du chargement.

### 4.2.1. Cas du chanvre

Les composites testés présentent une activité acoustique plus importante puisqu'après la rupture de la matrice, interviennent des phénomènes supplémentaires liés à la présence des fibres naturelles de chanvre ou de lin.



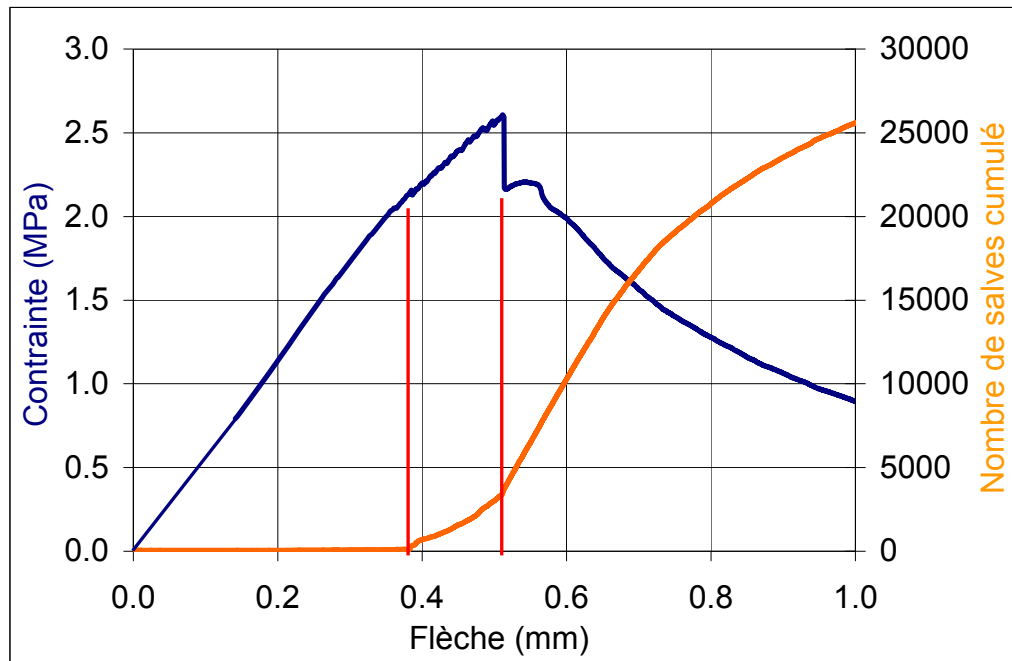
*Figure 49: Evolution du nombre de salves cumulé pendant un essai de flexion 4 points sur un composite plâtre/fibres brutes de chanvre*

La figure 49 présente le nombre cumulé de salves pour un composite plâtre/fibres brutes de chanvre. L'activité acoustique liée à la partie linéaire de la courbe est très faible et comparable à celle du plâtre pur. Elle représente une proportion très faible du nombre de salves total. Le nombre de salves enregistrées après la rupture de la matrice est en revanche beaucoup plus important. L'augmentation brutale du nombre de salves correspond à la chute de charge notée sur la courbe contrainte/flèche. Cette augmentation de l'activité acoustique est liée à des phénomènes de type rupture, intervenant au niveau de l'interface fibre/matrice, et induisant des déchaussements et des frottements.

La courbe du nombre cumulé de salves semble donc se diviser en deux domaines distincts : la partie intervenant avant la propagation de la fissure principale et la chute de charge contrôlée par les fibres.

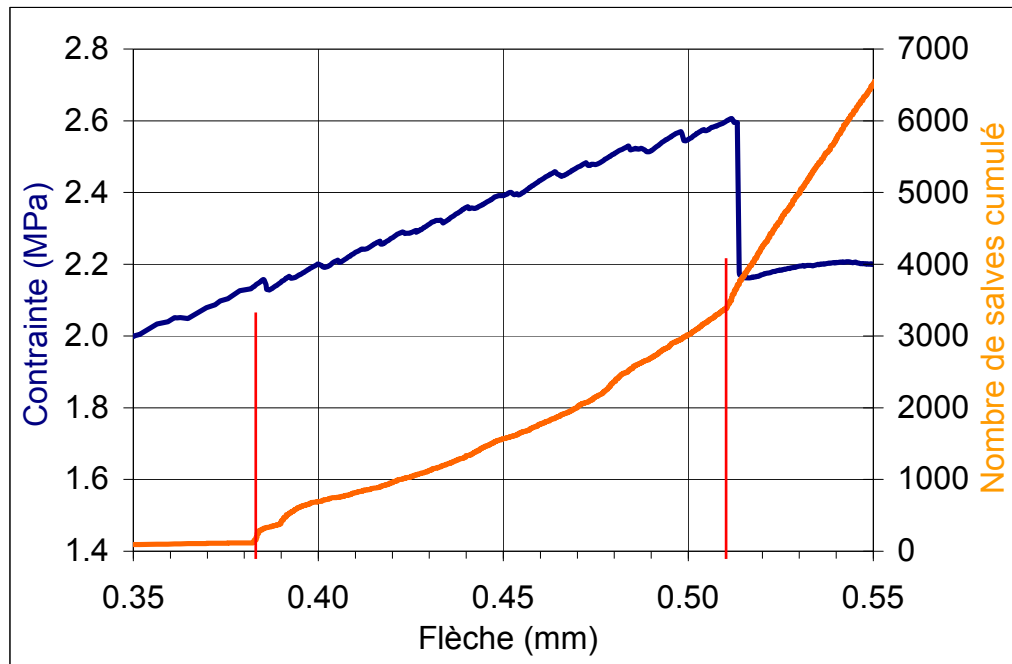
### 4.2.2. Cas du lin

Les composites renforcés par des fibres brutes de lin présentent un comportement sensiblement différent.



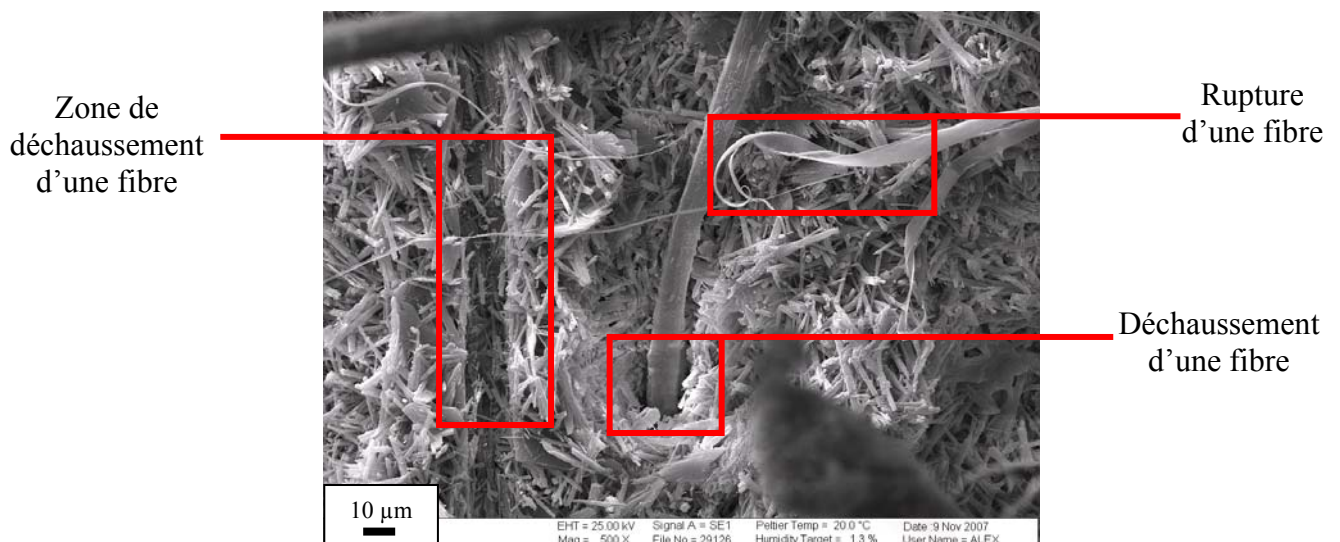
*Figure 50: Evolution du nombre de salves cumulé pendant un essai de flexion 4 points sur un composite plâtre/fibres brutes de lin*

Les figures 50 et 51 présentent l'évolution du nombre de salves cumulé au cours de l'essai pour un composite plâtre/fibres brutes de lin. Si l'on analyse la figure 50 dans son ensemble, la première partie de la courbe est linéaire sans inflexion de la contrainte. L'apparition d'un nombre significatif de salves correspondant à une flèche de 0,38 mm coïncide avec une inflexion significative de la courbe contrainte /flèche (Figure 51) traduisant une perte de rigidité du matériau attribuable à la progression d'un endommagement diffus dans la matrice. La contrainte augmentant, on observe une chute de charge brutale (pour une flèche de 0,51 mm) traduisant l'occurrence d'un endommagement plus localisé et macroscopique. Cette chute de charge, constatée sur la courbe contrainte/flèche, est également corrélée au point de changement de pente constaté sur la courbe des salves cumulées.



*Figure 51: Evolution post-rupture du nombre de salves cumulé pendant un essai de flexion 4 points sur un composite plâtre/fibres brutes de lin*

La figure 52 présente les différents types d'endommagement identifiés sur un composite plâtre/lin après un essai de flexion 4 points. Les composites à fibres de lin présentent un cumul de salves plus important que celui constaté pour les composites à fibres de chanvre.



*Figure 52: Micrographie MEB de l'endommagement d'un composite plâtre/fibres de lin après un test de flexion 4 points*

### 4.2.3. Discussion

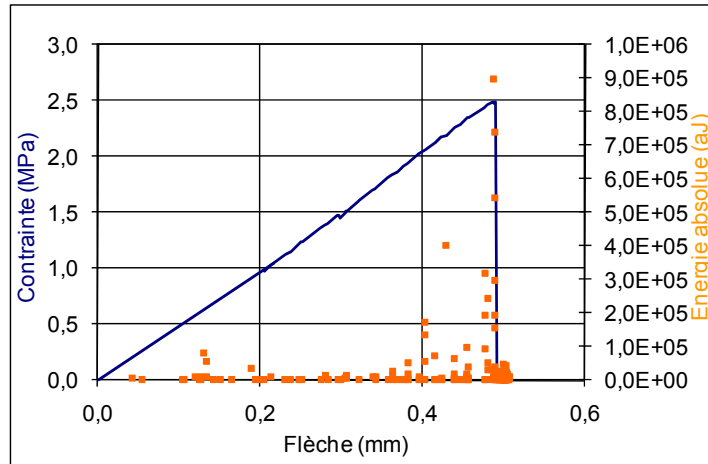
On constate que les trois matériaux atteignent leur contrainte maximale pour des flèches d'environ 0,5 mm. Si l'on compare le cas du plâtre et du composite à base de chanvre, on constate que les flèches atteintes au moment de la rupture de la matrice sont identiques. Ceci met en avant la contribution majoritaire de la matrice dans le cas où des fibres de chanvre sont utilisées comme renfort. De plus, la contrainte maximale atteinte par le composite à base de chanvre est nettement plus faible que celle atteinte par le plâtre, respectivement 1,6 MPa et 2,5 MPa. Il semble donc que la faible résistance de l'interface plâtre/fibre dans le cas du chanvre ne permette pas d'obtenir un transfert de charge efficace. Sedan et al. ont cependant mis en évidence des effets positifs sur le transfert de charge supporté par des fibres de chanvre brutes lorsqu'elles sont ajoutées à une matrice cimentaire [SED06]. La nature de l'interface et son efficacité sur le transfert de charge semblent donc être fortement dépendantes de la nature de la matrice.

Le composite renforcé par du lin brut présente en revanche une contrainte à la rupture maximale et une flèche associée supérieures à celle du plâtre. Si l'on compare les deux composites, on constate, pour des valeurs similaires de flèche, une valeur de la contrainte maximale très supérieure dans le cas du composite renforcé par des fibres de lin (2,6 MPa contre 1,6 MPa).

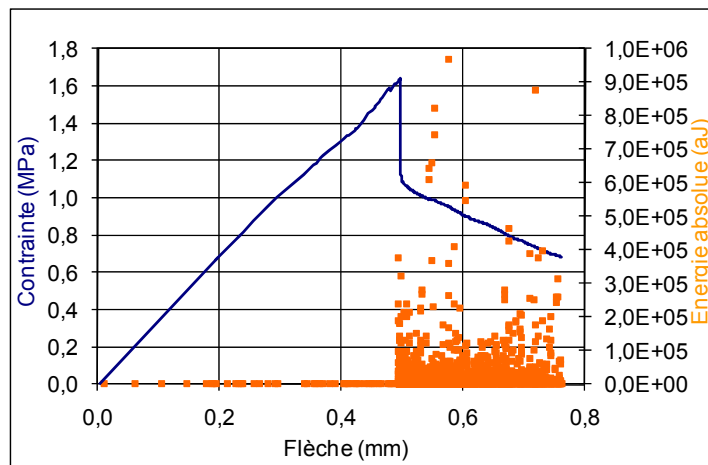
De plus, pour un niveau de contrainte identique de 1,6 MPa, on note, dans le cas du chanvre, une forte augmentation de l'activité acoustique du matériau. Dans le cas du lin, pour ce niveau de contrainte, l'activité acoustique est faible et ne s'intensifie que pour un niveau de contrainte d'environ 2,1 MPa. Ceci tend à confirmer que les fibres de lin autorisent un meilleur transfert de charge puisqu'elles permettent d'atteindre des niveaux de contrainte supérieurs à ceux obtenus avec des fibres de chanvre, et ce, sans endommagement important du matériau. Ceci est très probablement dû à la meilleure qualité de l'interface plâtre/fibre.

L'étude de paramètres tels que la durée et l'énergie des salves d'émission acoustique permet également d'obtenir plus d'informations sur la chronologie et la nature des phénomènes. Cependant, l'analyse de ces paramètres doit être effectuée avec précaution étant donnée la complexité des phénomènes intervenant lors de la rupture d'un composite. Les figures 53 et 54 présentent l'énergie et la durée des salves enregistrées au cours d'un essai de flexion 4 points. L'énergie dite « absolue » est exprimée en attojoules (aJ), et la durée en microsecondes ( $\mu$ s). Pour des raisons pratiques, seul un essai est représenté pour chaque matériau. Cependant, les tests ont été répétés sur trois éprouvettes pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Le nombre de répétitions restant

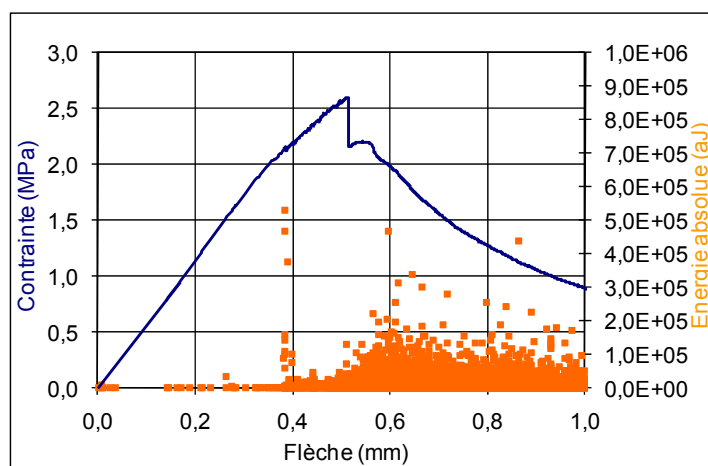
faible, les valeurs sont à comparer en termes d'ordre de grandeur. Les tendances dégagées pour l'énergie et la durée des salves ont été constatées sur toutes les éprouvettes testées.



(a)



(b)



(c)

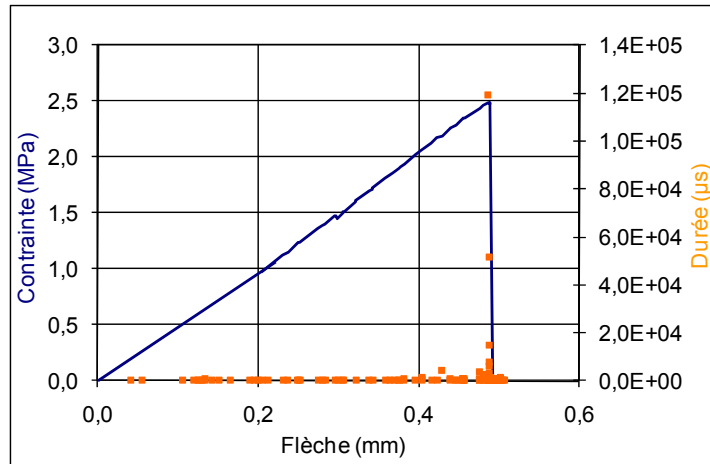
Figure 53: Evolution de l'énergie absolue des salves pendant un essai de flexion 4 points sur du plâtre (a), un composite plâtre/fibres de chanvre brutes (b), un composite plâtre/fibres de lin brutes (c)



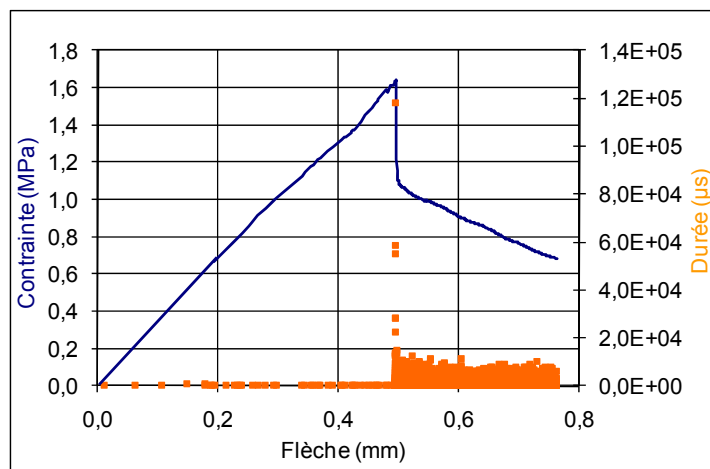
La première observation concerne la différence, à la fois en termes d'énergie et de durée des salves, constatée pour les trois matériaux. Les salves mesurées dans la partie linéaire de la courbe contrainte/flèche ont des énergies et des durées beaucoup plus faibles que celles mesurées dans la partie intervenant après la propagation de la fissure principale. Le plâtre pur montre des salves plus énergétiques pour une flèche approchant la valeur de la contrainte à la rupture alors que pour les deux composites les énergies restent plus faibles jusqu'à la propagation de la fissure principale. Une possibilité est que la rupture catastrophique du plâtre soit précédée de la création de microfissures [MEI03] qui, dans le cas des composites, est atténuée par les fibres. La durée des salves enregistrées avant la propagation de la fissure principale est très courte et du même ordre de grandeur pour les trois matériaux.

La rupture, quelque soit le matériau, est caractérisée par un petit nombre de salves d'énergie et de durée très supérieures à celles mesurées pendant la totalité de l'essai. Les salves associées à la propagation de la fissure principale ont une énergie de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^8$  aJ pour les composites. Pour le plâtre seul, cette valeur est de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{12}$  aJ. Pour plus de clarté dans l'interprétation des résultats post rupture, l'échelle a été réduite, excluant ainsi les salves associées à la rupture de la matrice.

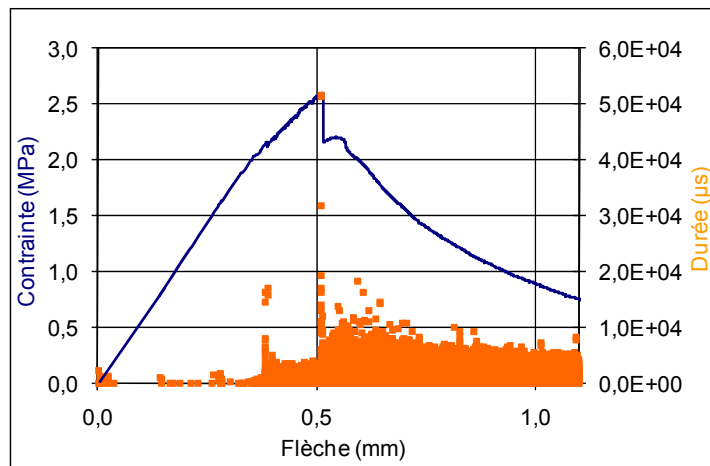
Les salves mesurées après la macro fissuration des composites présentent des énergies et des durées similaires pour les deux types de renfort. Dans le cas du lin, les salves comprises entre 0,4 et 0,5 mm de flèche, c'est-à-dire pendant la reprise de charge, possèdent des énergies et des durées de valeur intermédiaire. Ceci semble indiquer un endommagement du matériau progressif et suffisamment faible pour autoriser une reprise de charge. De plus, les profils d'énergie des salves en fonction de la flèche présentent, dans le cas des fibres de lin, une transition progressive entre les salves liés à la microfissuration et celles liées à la décroissance de charge intervenant après que la contrainte maximale ait été atteinte.



(a)



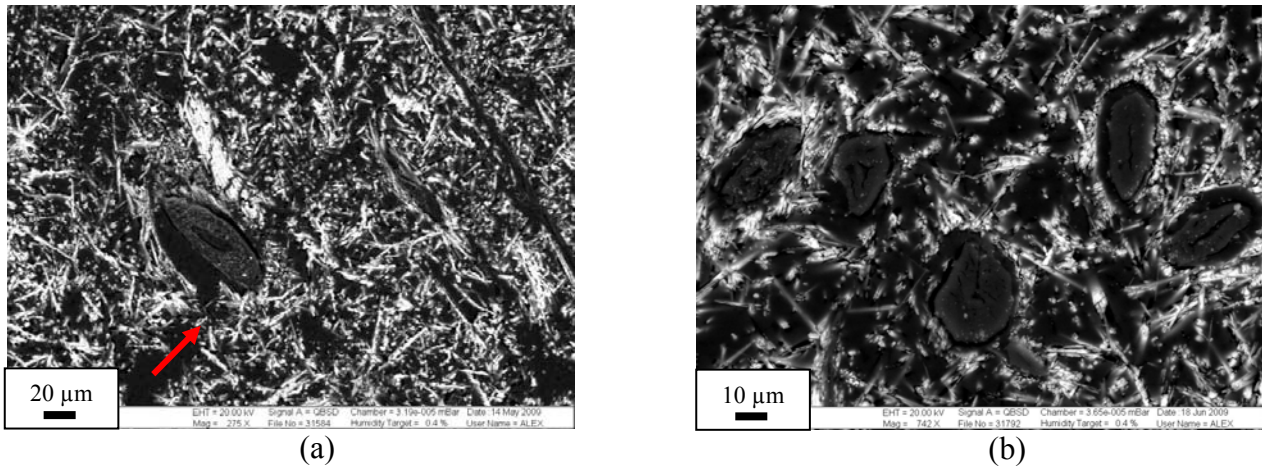
(b)



(c)

Figure 54: Evolution de la durée des salves pendant un essai de flexion 4 points sur du plâtre (a), un composite plâtre/fibres de chanvre brutes (b), un composite plâtre/fibres de lin brutes (c)

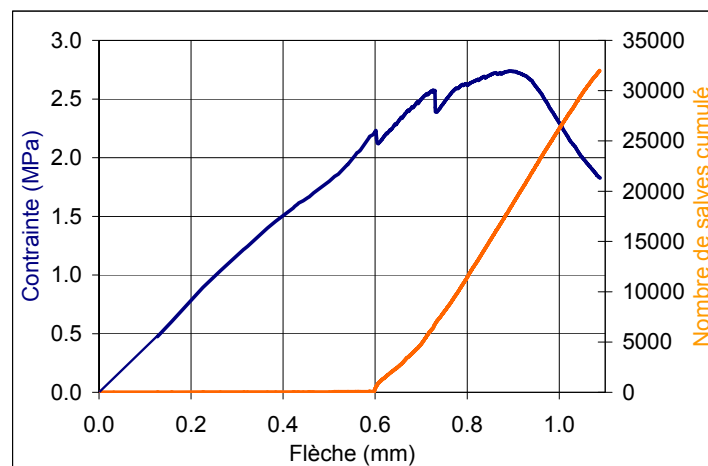
La figure 55 présente des coupes transversales de fibres de lin dans une matrice de plâtre, et notamment la propagation d'une fissure autour d'une fibre.



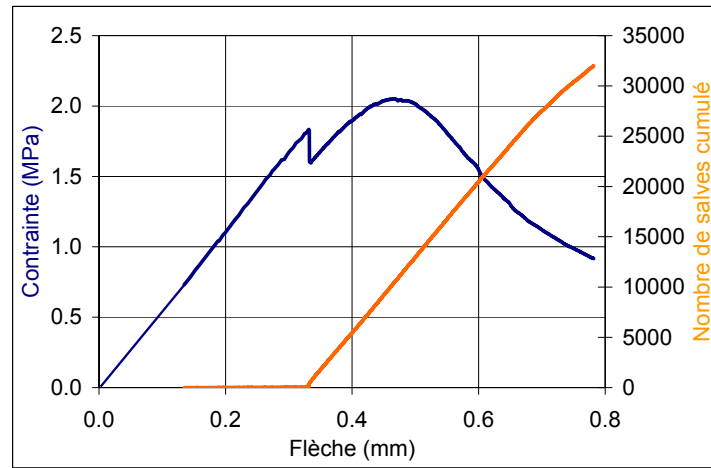
*Figure 55:* Micrographie MEB de coupes transversales d'un composite plâtre/fibres de lin montrant la propagation d'une fissure contournant une fibre (a), et la décohésion de fibres dans la matrice (b)

### 4.3. Influence de l'ajout de fibres de lin traitées

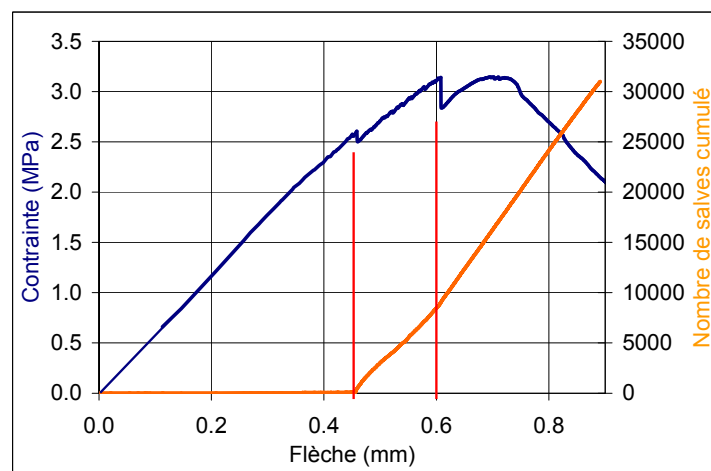
Les fibres de lin ont été choisies pour étudier les effets des traitements chimiques sur l'amélioration des interfaces plâtre/fibres. La figure 56 présente les résultats obtenus pour le composite plâtre/fibres de lin lavées à l'eau, et la figure 57 ceux obtenus pour les trois traitements sélectionnés.



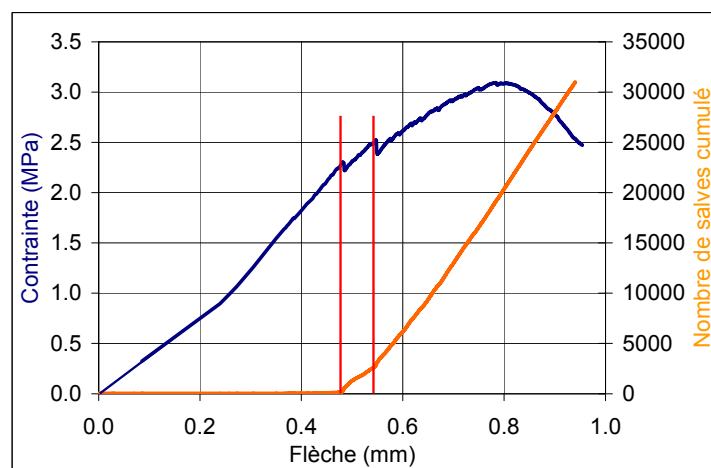
*Figure 56:* Evolution du nombre de salves cumulé pendant un essai de flexion 4 points sur un composite plâtre/fibres de lin lavées à l'eau



(a)



(b)



(c)

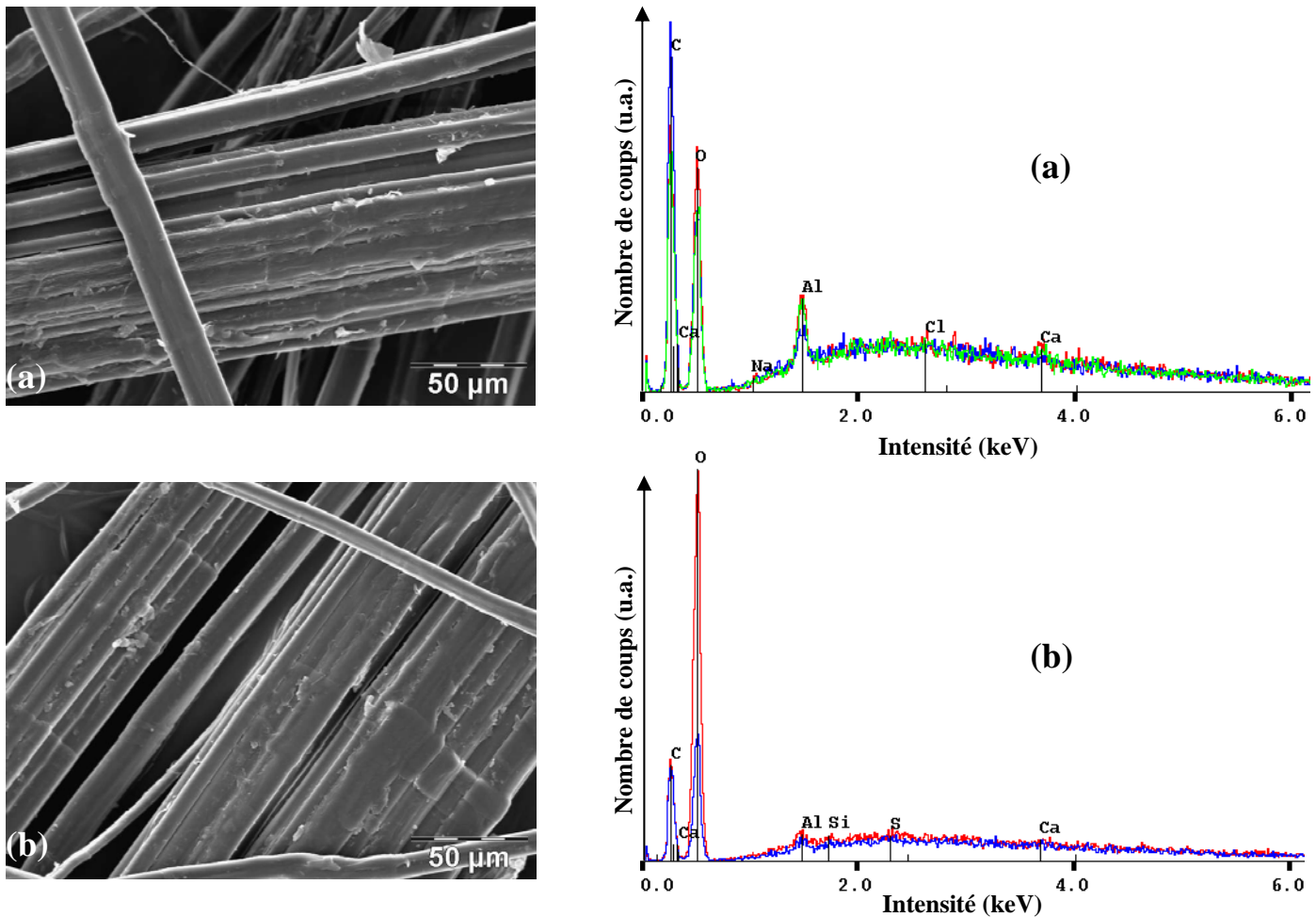
Figure 57: Evolution du nombre de salves cumulé pendant un essai de flexion 4 points sur un composite plâtre/fibres de lin traitées à la soude (a), au sulfate d'aluminium (b), au chlorure d'aluminium(c)

En termes d'efficacité des traitements, les deux traitements à base d'aluminium permettent d'obtenir les composites plâtre/fibres de lin ayant la contrainte à rupture maximale. Ces valeurs sont également supérieures à celle du plâtre seul et à celles des composites renforcés par des fibres de lin brutes ou lavées à l'eau. Il faut cependant garder en mémoire que le nombre d'essais menés est faible. Les valeurs de contrainte pour les composites plâtre/fibres de lin traitées au sulfate ou au chlorure d'aluminium sont de l'ordre de 3,0 MPa (en flexion 4 points), pour une valeur de contrôle du plâtre de 2,5 MPa. Les fibres de lin traitées à la soude diminuent fortement la contrainte maximale atteinte (2,0 MPa). Dans le cas de ces dernières, il est probable que leur absorption d'eau rapide, constatée précédemment, implique des variations dimensionnelles au cours du séchage, détériorant ainsi les interfaces. Les fibres de lin lavées à l'eau augmentent légèrement la contrainte maximale atteinte (2,7 MPa) par rapport à celle du plâtre.

Le composite renforcé par des fibres de lin lavées à l'eau présente une augmentation importante du nombre de salves enregistrées pour un niveau de contrainte de 2,2 MPa et une flèche de 0,6 mm. Cette augmentation de l'activité acoustique se manifeste pour des valeurs similaires de contrainte dans le cas des fibres de lin traitées au chlorure d'aluminium. Dans le cas de fibres traitées à la soude, on note cette augmentation pour un niveau de contrainte plus faible (1,8 MPa), montrant un effet négatif du traitement sur l'adhésion fibre/matrice et consécutivement sur le transfert de charge.

Les fibres traitées au sulfate d'aluminium semblent présenter les meilleures propriétés conduisant à transfert de charge plus efficace, puisque l'augmentation du nombre de salves enregistrées ne se manifeste que pour un niveau de contrainte de 2,5 MPa.

De plus, le nombre de salves cumulées obtenu pour le maximum de contrainte a été déterminé. Le nombre de salves obtenues pour un composite préparé avec des fibres brutes de lin est de l'ordre de 3000. Les composites obtenus à partir de fibres traitées présentent tous un nombre de salves plus important pour leur contrainte maximale associée. Les traitements à la soude, au sulfate d'aluminium et au chlorure d'aluminium ont des valeurs de nombre de salves cumulé respectivement de 10000, 18000 et 20000. Ceci tend à montrer que les matériaux renforcés par des fibres de lin traitées par des sels d'aluminium ont une meilleure résistance à l'endommagement. L'aluminium, considéré comme un élément toxique lors de la croissance des plantes [MIM05], agit en se fixant aux fonctions anioniques des pectines. Plusieurs études [BER 03], [SED06] ont montré que les ions aluminium pouvaient se fixer à la surface des fibres végétales. Ceci a été confirmé au cours de cette étude, comme le montre la figure 58. Sedan et al. [SED06] ont également montré que l'aluminium fixé sur les fibres atténuait l'adsorption du calcium par le chanvre en milieu alcalin.



*Figure 58: Micrographies SEM et analyses EDS de fibres de lin traitées au chlorure d'aluminium (a) et au sulfate d'aluminium (B)*

Une hypothèse envisageable est que les fibres traitées par des sels d'aluminium voient leur propriété de fixation du calcium par les pectines réduites. De ce fait, l'effet négatif des pectines sur le temps de prise et sur les propriétés mécaniques du plâtre serait réduit.

En ce qui concerne l'énergie et la durée des salves, peu de différences sont notées entre les composites obtenus à partir des différentes fibres traitées.

## **5. CONCLUSION**

Dans cette étude, les composites à base de plâtre renforcés par des fibres naturelles ont été étudiés du point de vue mécanique.

Tout d'abord, une étude générale en flexion 3 points sur l'influence de paramètres tels que le pourcentage de fibres, leur taille et la qualité des interfaces a été menée. Les résultats ont montré qu'une taille de fibres de 1 cm et un pourcentage massique de 3% était le meilleur compromis entre l'amélioration des propriétés mécaniques et le maintien d'une fluidité suffisante des mélanges. Cette étude a également révélé la dégradation des valeurs de la contrainte à la rupture des composites lors de l'utilisation de fibres de chanvre, riches en pectines.

Dans le but d'évaluer la rigidité de ces matériaux, deux techniques ont été employées, à savoir des essais de flexion 4 points instrumentés et la méthode d'échographie ultrasonore. Dans le cas de nos matériaux, les deux méthodes présentent une très bonne corrélation et montrent que les fibres de lin traitées permettent d'atteindre des rigidités plus élevées. Cependant, peu de différences entre les traitements ont été constatées.

Pour mieux comprendre les comportements des différents composites, une étude en flexion 4 points associée à des mesures d'émission acoustique a été effectuée. De manière générale, cette étude a permis de constater que l'endommagement de composites plâtre/ fibres naturelles présente plusieurs phases pouvant varier en fonction du type de renfort utilisé. La montée linéaire de la contrainte en fonction de la flèche est caractérisée en émission acoustique par un très faible nombre de salves, de durée et d'énergie faibles. Ceci témoigne d'un endommagement faible du matériau, probablement dû à de la microfissuration diffuse dans la matrice. La propagation de la première fissure macroscopique entraîne une chute de charge plus ou moins importante selon la qualité des interfaces. Dans le cas du chanvre, la forte proportion de pectines, identifiées comme retardant la prise du plâtre, semble dégrader la qualité des interfaces, ce qui entraîne une première fissuration importante sans reprise de charge. Le facteur d'aspect plus faible des fibres de chanvre peut également être la cause d'un mauvais transfert de charge.

En revanche, les fibres de lin, notamment traitées par des sels d'aluminium, ont montré des propriétés de renfort intéressantes en termes d'efficacité de transfert et de reprise de charge, et d'amélioration de la contrainte à la rupture.

## 6. Références bibliographiques

- [**BAR94**] 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*, 52, 1994, 369-376
- [**BER03**] J. Bernhard Wehr, N.W. Menzies and 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*, 41, 2003, 1007-1010
- [**BER86**] 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, 519-534
- [**CHO03**] T. Chotard, A. Smith, M.P. Boncoeur, D. Fargeot et C. Gault, Characterisation of early stage calcium aluminate cement hydration by combination of non-destructive techniques: acoustic emission and X-ray tomography, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 2003, 2211-2223
- [**DeROS09**] I.M. De Rosa, C. Santulli and F. Sarasini, Acoustic emission for monitoring the mechanical behaviour of natural fibre composites: A literature review, *Composites : Part A*, 40, 2009, 1456-1469
- [**MEI03**] S. Meille, M. Saadaoui, P. Reynaud and G. Fantozzi, Mechanisms of crack propagation in dry plaster, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 2003, 3105-3112
- [**MIM05**] T. Mimmo, C. Marzadori, D. Montecchio and C. Gessa, Characterisation of Ca- and Alpectate gels by thermal analysis and FT-IR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, 340, 2005, 2510-2519
- [**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, 173-190
- [**SED07**] D. Sedan, Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, Thèse de l'Université de Limoges, 2007



## **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la faisabilité de composites plâtre/fibres naturelles de chanvre ou de lin. Son objectif est de développer de nouveaux produits qui pourraient être commercialisés à moyen terme par Saint-Gobain. L'utilisation de fibres végétales dans des matériaux de construction est un sujet qui connaît un intérêt grandissant depuis quelques années. Les fibres végétales sont caractérisées par un faible coût énergétique de transformation et un bilan neutre en termes d'émission de dioxyde de carbone, ce qui les rend intéressantes du point de vue du développement durable.

Cette étude s'est focalisée sur l'étude du comportement physico-chimique des interfaces entre le plâtre et les fibres naturelles. Les fibres naturelles sélectionnées pour cette étude, le chanvre et le lin, conduisent à des comportements différents quand elles sont incorporées à une matrice de plâtre.

Bien que ces fibres contiennent les mêmes composés, principalement la cellulose, les pectines, l'hémicellulose et la lignine, leurs proportions varient selon le type de fibres et influent fortement les propriétés des composites. Les fibres de chanvre ajoutées à de l'hémihydrate provoquent un retard important de la prise du plâtre. Les analyses des produits de lixiviation ont montré que ce retard était principalement dû à la dissolution en milieu aqueux de composés tels que les pectines et les sucres circulants. Cet effet n'a en revanche pas été constaté dans le cas des fibres de lin qui contiennent une proportion beaucoup plus faible de ces produits.

L'absorption d'eau des fibres, paramètre important lors de la mise en forme des matériaux, a été étudiée par la méthode de relaxométrie RMN. Les fibres lavées ont une cinétique d'absorption plus rapide que les fibres brutes, notamment dans le cas de fibres traitées à la soude. La fibrillation de ces dernières et les modifications chimiques engendrées par le traitement, peuvent expliquer l'absorption plus rapide d'eau du fait de l'augmentation de la surface développée.

L'effet des différents traitements a ensuite été évalué. Tout d'abord, un simple lavage à l'eau s'est montré efficace pour supprimer l'effet retardateur des fibres de chanvre. Les autres traitements se révèlent peu différents de l'eau, en termes de modification de la prise du plâtre. Il en va de même pour les traitements à la soude et à l'EDTA, malgré un effet respectivement sur la dissolution des hémicelluloses et sur celle des pectines.

Les propriétés mécaniques des composites ont ensuite été étudiées. La teneur en fibres, ainsi que leur longueur (facteur d'aspect) ont été optimisées. Les résultats ont montré qu'une taille de fibres de 1 cm et un pourcentage de 3% en masse était le meilleur compromis entre l'amélioration des propriétés mécaniques et le maintien d'une fluidité adéquate pour le procédé de coulage. Cette étude a également révélé la dégradation de la contrainte à la rupture des composites lors de l'utilisation de fibres de chanvre, riches en pectines et possédant un facteur d'aspect plus faible que les fibres de lin. Les fibres de lin traitées par des sels d'aluminium, à savoir du sulfate ou du chlorure d'aluminium, présentent les valeurs de contrainte à la rupture et de module d'Young les plus élevées.

L'endommagement des composites a également été suivi à l'aide de la méthode d'émission acoustique. Cette dernière a clairement mis en évidence l'amélioration du transfert de charge au cours d'un test de flexion pour certaines fibres traitées. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des fibres de lin traitées au sulfate d'aluminium.

Cette étude a permis de souligner qu'une réflexion quant à la composition des fibres doit être effectuée afin d'optimiser les propriétés d'un composite à base plâtre. Le choix d'une fibre pauvre en pectines, ayant un facteur d'aspect élevé et modifiée chimiquement par un traitement adapté, a montré un potentiel intéressant dans le but de renforcer ces produits.

La production de ce type de matériaux à l'échelle pilote et industrielle nécessiterait une adaptation importante du procédé de fabrication au niveau des outils de coupe et de mélange, afin de pouvoir incorporer des fibres naturelles de façon homogène. De plus, l'utilisation dans le procédé de fabrication d'éléments préfabriqués en plâtre, d'agents modificateurs de prise ou de fluidifiants pourrait influencer le comportement des composites. De ce fait, une étude complémentaire des interactions fibres/matrice en présence de ces composés serait nécessaire.

Du point de vue scientifique, la compréhension à l'échelle microscopique des interactions entre les fibres végétales et le plâtre pourrait apporter des informations supplémentaires sur les mécanismes physico-chimiques ayant lieu à l'interface de ces deux matériaux. La méthode de microscopie à force atomique (AFM) semble particulièrement adaptée à ce type d'étude étant donnée la relative facilité d'obtenir des monocristaux de gypse de taille suffisante. Du point de vue mécanique, une étude plus poussée de l'identification des phénomènes d'endommagement par émission acoustique permettrait également de gagner en compréhension.

**Résumé :** Etude physico-chimique et mécanique de composites à matrice plâtre contenant des fibres végétales

**Mots clés :** Hydratation du plâtre - Fibres naturelles - Composite à base de plâtre – Propriétés mécaniques – Eco-matériaux

Depuis quelques années, les éco-matériaux prennent une place de plus en plus importante dans le domaine des matériaux de construction. Ce travail a eu pour objectif l'étude des propriétés chimiques, structurales et mécaniques de mortiers de gypse renforcés par des fibres cellulosiques de chanvre ou de lin, et plus particulièrement les interactions aux interfaces fibre/matrice.

Les fibres végétales, en particulier celles de chanvre, retardent la prise du plâtre quand elles n'ont subi aucune préparation. Quelques traitements, notamment alcalins, se sont avérés efficaces pour réduire le temps de prise des mortiers. L'analyse des produits lixiviés lors du traitement des fibres a révélé la présence majoritaire de sucres caractéristiques des pectines, connues pour retarder la prise de certains matériaux à prise hydraulique comme le plâtre et le ciment. La cinétique d'absorption des fibres a également été étudiée par relaxométrie RMN.

Du point de vue des propriétés mécaniques, les meilleurs résultats en termes de propriétés élastiques et de résistance en flexion ont été obtenus pour un taux de renfort de 3%<sub>mass</sub> de fibres de lin. Les fibres de chanvre, en revanche, n'ont pas permis d'augmenter la contrainte à la rupture des composites. Les résultats les plus prometteurs ont été constatés pour des fibres de lin traitées avec du sulfate d'aluminium. L'endommagement des composites a également été suivi par la méthode d'émission acoustique lors du chargement en flexion des éprouvettes.

---

**Abstract:** Natural fibre reinforced plaster: Understanding of the physico-chemical interactions at the fibre/matrix interfaces. Influence on the mechanical properties of the composite

**Keywords:** Plaster hydration – Natural fibres – Gypsum based composite – Mechanical properties - Ecomaterials

Nowadays, ecomaterials have become more and more important in the building materials industry. The aim of this work was to study the structural, chemical and mechanical properties of natural fibre reinforced plasters. The interactions at the interfaces between flax or hemp fibres and gypsum were investigated.

Natural fibres, especially hemp, delayed the setting of plaster when they were used untreated. Some treatments, for example alkali ones, were found to be efficient to reduce the setting times of slurries. The analysis of the compounds washed from the fibres revealed mainly the presence of sugars characteristic of pectins, already known as retarder of hydraulic setting materials, like cement or plaster. Absorption kinetics of different fibres was also measured by NMR relaxometry.

Regarding the mechanical properties of the composites, the best results for both elastic properties and flexural strength were obtained for 3%<sub>wt</sub> of 1 cm long flax fibres. Hemp fibres were actually detrimental regarding the mechanical properties of the composites. Promising results were achieved using aluminium sulphate treated flax fibres. The damaging of the composite was also studied using an acoustic emission technique.