

Modifications physico-chimiques des interactions entre les fibres de chanvre et la chaux : impacts sur les propriétés mécaniques des mortiers

Claire S. Peyratout, Marianne Le Troëdec, Thierry Chotard, Jean-Pierre Bonnet et Agnès Smith

*Ecole Nationale Supérieure de céramique Industrielle
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes
47-73 avenue Albert Thomas
85065 Limoges Cédex
c-peyratout@ensci.fr*

Résumé :

En vue de comprendre les mécanismes physico-chimiques régissant les interactions entre des fibres de chanvre et une matrice minérale à base de chaux, l'impact de différents traitements chimiques des fibres sur les caractéristiques mécaniques des mortiers a été évalué.

Un traitement avec NaOH augmente l'indice de cristallinité des fibres, diminue le temps de prise et augmente la rigidité expérimentale des mortiers. Il en est de même pour le traitement avec l'EDTA, qui augmente également la contrainte à la rupture des mortiers. Les deux autres traitements réalisés, avec du polyéthylène imine et une solution saturée d'eau de chaux, ont peu d'influence sur les propriétés mécaniques.

Ces résultats montrent que des traitements chimiques agissent sur la qualité des interfaces. La rigidité des matériaux composites élaborés est augmentée, le transfert de charge fibre/matrice est amélioré et la contrainte à la rupture est peu modifiée, compte tenu de la faible fraction volumique de fibres (10%).

Abstract :

In order to understand the physico-chemical mechanisms governing interactions between flax fibers and a lime-based mineral matrix, impact of various chemical treatments onto the mechanical characteristic of the resulting mortars were evaluated.

NaOH and EDTA treatments increase the cristallinity index, decrease the setting time and increase the experimental rigidity of mortars. Polyethylene imine and limestone saturated treatments do not induce any significant changes onto the mechanical properties.

These results show that chemical treatments have an impact onto the interfaces quality. The elaborated composite materials exhibit a higher rigidity and an improvement of the matrix /fiber charge transfer. The stress is only slightly modified due to a relatively low fiber volumic content (10 %).

Mots-clefs :

composite; fibres naturelles; flexion 3 points

1 Introduction

Obtenu par cuisson du calcaire, la chaux naturelle a depuis longtemps servi comme liant minéral pour assembler des blocs de pierre. Après un déclin dans son utilisation au profit du ciment, le développement du marché de la restauration du patrimoine historique a généré un regain d'intérêt dans l'emploi de la chaux comme matériau de construction.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'amélioration des propriétés mécaniques des mortiers de chaux, principalement la résistance en traction, en faisant varier la nature de la chaux, en optimisant le pourcentage d'eau (Arandigoyen *et al.* (2005)) et le taux de

porosité, ainsi qu'en introduisant d'autres matériaux, tels que des charges minérales (par exemple du sable ou du gravier) (Sédaïbi *et al.* (2003), Stefanidou *et al.* (2005), Lanas *et al.* (2004)). Toutefois, seules les matrices polymères ou cimentaires ont été associées avec des fibres naturelles (Li *et al.* (2006), Mac Vicar *et al.* (1999), Toledo Filho *et al.* (1999)). L'utilisation de fibres naturelles comme agent de renfort dans les matériaux composites connaît un intérêt croissant car elles jouent un rôle important dans le développement de composites haute performance respectueux de l'environnement et de l'écologie (Van de Weyenberg *et al.* (2005)). En effet, ces matières premières naturelles renouvelables ont un faible coût, une densité peu élevée, sont non-toxiques et recyclables. Elles trouvent donc des utilisations dans les domaines de l'ingénierie, de l'électronique et de l'automobile (Tserki *et al.* (2005)). De précédents travaux démontrent que l'introduction dans des matrices cimentaires de fibres végétales, améliore la contrainte à la rupture en flexion trois points des mortiers, la cohésion fibres/matrice restant faible (Sedan *et al.* (2007)). Pour accroître les performances mécaniques et améliorer l'adhésion à l'interface fibres naturelles/matrice minérale, plusieurs approches ont été étudiées, incluant l'imprégnation des fibres avec des agents bloquants l'adsorption d'eau, tels que le silicate de sodium et le sulfure de sodium, ou des agents hydrophobes (Toledo Filho *et al.* (2003)). Les traitements avec les agents bloquants n'ont pas amélioré la cohésion des fibres dans le ciment. Quant aux agents hydrophobes, seul l'acide stéarique a retardé la cassure du composite. Les autres traitements du même type avec la silicone, du goudron, de l'asphalte ou du polyvinyle acétate, n'ont pas empêché la minéralisation des fibres.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier les interactions fibres/chaux, afin d'optimiser les propriétés mécaniques des composites, en effectuant différents traitements chimiques capables d'améliorer la cohésion à l'interface entre les fibres naturelles et la matrice minérale à base de chaux.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Matières premières

La chaux employée dans cette étude est une chaux hydraulique normalisée (NHL5, CESA, Saint-Astier, France) issue de calcaires siliceux et présentant naturellement une première prise hydraulique, puis une prise aérienne.

Les fibres de chanvre sont fournies par l'entreprise Agrofibra (Barcelone, Espagne). Les fibres végétales sont constituées de micro fibrilles de cellulose, un polymère naturel à base de glucose. Formant la charpente de la paroi, les fibrilles de cellulose sont composées d'hémicelluloses, polymères ramifiés constitués de plusieurs polysaccharides, et de pectines (John *et al.* (2005), Ouajai *et al.* (2005)). Les assemblages de microfibrilles sont ensuite liés par la lignine, constituée d'un mélange hétérogène de polymères aromatiques condensés et de monomères de phénylpropane (Govin (2004), Sedan *et al.* (2007)). Cette architecture sur plusieurs niveaux confère aux fibres végétales de bonnes propriétés mécaniques, comme leur relativement grande solidité et rigidité

2.2 Elaboration des échantillons

Avant la réalisation des pâtes, les fibres sont coupées à environ 1 cm puis séparées dans un mixer de laboratoire à vitesse variable (Warring laboratory, Torrington, USA). La distribution finale de la longueur des fibres se situe entre 1 mm et 1 cm. Cette préparation permet par la suite d'obtenir une répartition homogène des fibres dans la pâte. La préparation des mélanges s'effectue en ajoutant les fibres pré-découpées à la chaux dans un malaxeur (Perrier Labotest, type 32, France) pendant 2 min, l'eau est ensuite ajoutée. Dans tous les cas, le rapport eau/chaux (E/C) est de 0,62.

2.3 Méthodes d'analyses et d'essais

Le test de Vicat permet de définir un temps de début et de fin de prise. Il consiste à suivre l'évolution de la consistance du mélange à travers des tests de résistance à la pénétration d'une aiguille normalisée (1,13 ±0,05 mm de diamètre, 300 grammes). Le temps de début de prise est atteint lorsque la profondeur d'enfoncement de l'aiguille dans l'échantillon est de 4 ± 1 mm et la fin de prise correspond à un enfoncement de 0,5 mm, obtenue avec une aiguille dite de fin de prise équipée d'un accessoire annulaire.

Les tests en flexion 3 points ont été réalisés sur des éprouvettes prismatiques avec une machine d'essais EZ 20 Lloyd Instrument (AMETEK). La fraction volumique de fibres des échantillons testés est de 10%. Les éprouvettes de dimensions 40x40x160 mm³ ont été réalisées avec le procédé décrit dans le paragraphe 2.2. A l'issue de la prise, les échantillons sont stockés dans une salle climatisée à 20±2°C et 50±5 % d'humidité relative. Les essais de flexion ont été réalisés à 28 jours après prise avec une vitesse de déplacement de 0,1 mm.min⁻¹ et une longueur entre appuis L de 140 mm. Pour chaque formulation de composite, au moins 10 échantillons ont été testés.

Les composites étant supposés homogènes, la contrainte normale σ_R appliquée sur la section d'une poutre prismatique de longueur L entre les supports est de

$$\sigma_R = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

où F est la force appliquée, b et h sont respectivement la largeur et la hauteur de la poutre.

3 Traitements chimiques des fibres de chanvre

Lors des traitements chimiques, nos efforts ont notamment porté sur le contrôle des échanges, en particulier des cations calcium à l'interface fibre /matrice de chaux. Pour vérifier et contrôler l'impact de la fixation de calcium sur les propriétés physico-chimiques des fibres d'une part, et sur les propriétés mécaniques des mortiers d'autre part, plusieurs approches ont été choisies.

Dans un premier temps, une eau de chaux a été utilisée pour saturer la surface des fibres en ions calcium et prévenir ainsi la fixation de calcium à la surface pendant la prise du mortier. Le traitement à la soude, relativement classique, permet de comparer l'impact sur les fibres d'un traitement basique (comme celui à l'eau de chaux) mais sans cation calcium. Il permettrait éventuellement de découpler l'effet du pH de l'effet du cation. De plus, plusieurs travaux ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques des

fibres de cellulose après alcalisation avec différentes concentrations de NaOH (Knill *et al.*(2003), Valadez-Gonzalez *et al.* (1999), Zhang *et al.* (2005), Ouajai *et al.*(2005)).

Les fibres ont également été traitées avec de l'EDTA. Le calcium forme un complexe très stable avec cette molécule, ce qui liquéfie le gel formé par les pectines et le calcium. Ce traitement empêcherait la fixation d'ions calcium à la surface des fibres (Garcia-Jaldon *et al.* (1995)).

Le troisième traitement envisagé consiste à modifier la charge de surface des fibres. En effet, la charge globale de surface des fibres étant négative, nous utilisons un polyélectrolyte cationique, le polyéthylène imine (PEI), pour qu'il se lie à la surface des fibres et empêche alors le calcium de se fixer (Ramos-Tejeda (2006)).

4 Influence des traitements sur les propriétés des mortiers

4.1 Influence des traitements chimiques sur le temps de prise des mortiers

Le temps de prise des mortiers a été mesuré avec un prisomètre Vicat. L'introduction des fibres dans la matrice chaux retarde le début du temps de prise d'environ 60 min, et augmente la durée de prise de 20 min. Des effets similaires ont été observés lors de l'introduction de fibres de chanvre dans des matrices cimentaires, et sont attribués au piégeage des ions calcium à la surface des fibres (Sedan *et al.* (2007)). En effet, les fibres fixent des ions Ca^{2+} par l'intermédiaire des pectines. La première prise rapide de la chaux étant une prise hydraulique, avec formation de gels d'hydrate de silicate de calcium, les ions Si^{4+} provenant d'argiles naturellement présentes dans la chaux, cette prise est retardée car la concentration en calcium est modifiée.

Tous les traitements chimiques effectués diminuent considérablement le début du temps de prise ainsi que la durée de la prise des mortiers. Le plus efficace, avec une diminution du début du temps de prise de près de 60 min et une durée de prise inchangée par rapport à la chaux seule reste le traitement avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En effet, les fibres étant pré-saturées avec des nodules calciques, celles-ci n'influencent plus la durée de la prise. Une fois encore, l'évolution des temps de prise et du début de prise montrent que les différents traitements chimiques affectent le captage ou non des ions calcium par les fibres de chanvre.

4.2 Influence des traitements chimiques sur les propriétés mécaniques

La Figure 1 représente l'évolution de la force appliquée en fonction de la flèche au centre de l'éprouvette pour une éprouvette de chaux pure et pour un échantillon à fraction volumique de fibres égale à 10%. L'introduction de fibres de chanvre dans une matrice minérale, telle que la chaux, modifie le caractère linéaire et fragile de la matrice (1) pour donner un comportement composite typique (2). Pour ce dernier, on distingue 3 régions principales et 2 points caractéristiques. Le point F^* , à partir duquel on observe une légère chute de charge, correspond au point de premier endommagement macroscopique du composite. Le point F_{max} correspond lui à la force maximale appliquée. Dans la phase I [O- F^*], le comportement du matériau est linéaire. Cette phase représente le comportement de la chaux seule, où la charge est supportée uniquement par la matrice. Dans la région II [F^* - F_{max}], le comportement du matériau est non linéaire avec une reprise de la charge par les fibres. Au point associé à F^* , on

observe un crochet de décohésion totale de la fibre dans la matrice, qui représente l'extraction et le frottement de la fibre dans la gaine de la matrice, suivi de l'accroissement de l'effort. Cette reprise de la charge par les fibres de chanvre permet une légère augmentation de la contrainte maximale moyenne et une diminution de la rigidité globale du composite (Tableau 1) : ceci peut être considéré comme le début de l'endommagement macroscopique. Au point associé à F_{max} , la rupture du matériau composite se produit et s'accompagne d'une décroissance progressive de la force appliquée. Contrairement à ce qui est observé pour les éprouvettes de chaux seule, le composite présente une chute de charge contrôlée, qui est associée à une rupture progressive des interfaces fibres-matrice suivi d'un déchaussement et d'une rupture des fibres.

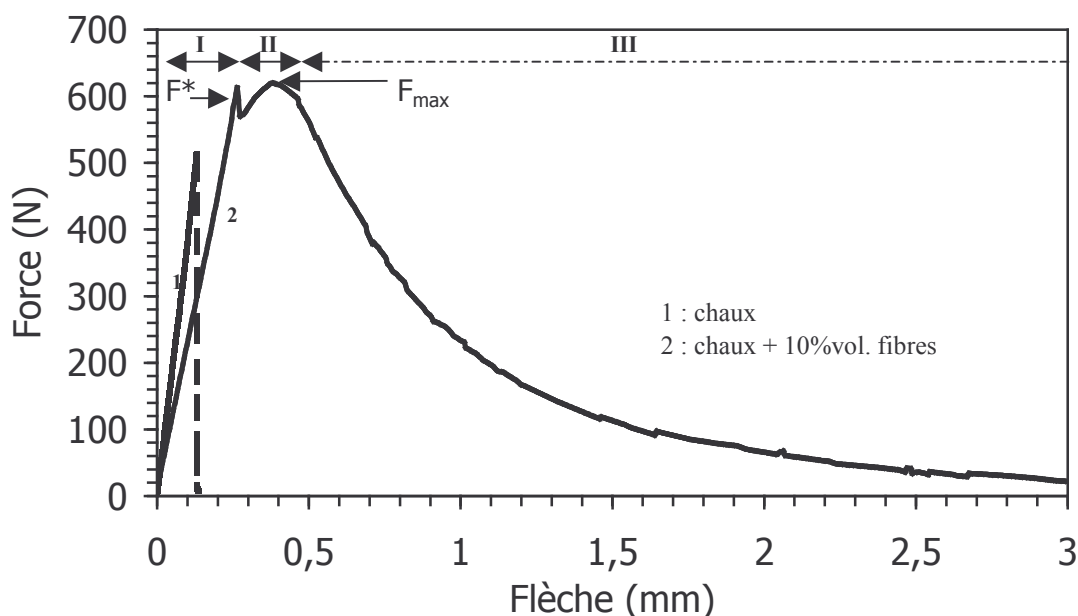


Figure 1 : Flexion 3 points : influence de l'introduction de fibres de chanvre.

Le tableau 1 présente les résultats des essais mécaniques de flexion pour des éprouvettes contenant 10% volumique de chanvre ayant subi les traitements chimiques précités.

Tout d'abord, on remarque que l'introduction de fibre de chanvre augmente de 23 % la contrainte à la rupture par rapport à la chaux seule. Seules les fibres traitées à l'EDTA et avec Ca(OH)_2 présentent des variations significatives de contrainte à la rupture. L'EDTA permet d'augmenter σ_{max} de 6%, alors qu'avec le traitement à l'eau de chaux saturée, on observe une diminution de σ_{max} de 24 %.

La rigidité expérimentale diminue lors de l'introduction de fibres de chanvre. Tous les traitements chimiques, et en particulier celui avec NaOH, produisent une augmentation de la rigidité expérimentale par rapport aux résultats obtenus avec les fibres non traitées. La diminution dans tous les cas de la rigidité expérimentale après F^* est quant à elle révélatrice de la progression d'un endommagement macroscopique dans l'échantillon.

échantillon	contrainte moyenne (MPa)	écart-type (MPa)	flèche moyenne (mm)	rigidité expérimentale (MPa/mm)		Rt-Rs (%) Rt
				avant F* : Rt	après F* : Rs	
chaux	1,54	0,14	0,16	3,86	3,33	0,14
chaux + fibres	1,89	0,23	0,65	1,09	0,92	0,16
fibres + NaOH	1,92	0,16	0,29	2,59	2,05	0,21
fibres + EDTA	2,01	0,05	0,4	1,67	1,61	0,04
fibres + PEI	1,95	0,22	0,48	1,51	1,30	0,14
Fibres + Ca(OH) ₂	1,43	0,21	0,42	1,32	1,25	0,05

Tableau 1 : Influence des différents traitements chimiques sur les résultats obtenus en flexion 3 points.

4 Conclusions

L'objectif de ce travail était d'explorer les potentialités du renforcement de matrice chaux par des fibres de chanvre en améliorant l'adhésion à l'interface fibre-matrice à l'aide de différents traitements chimiques.

Les échanges chimiques entre la chaux et les fibres, à la fois en terme de dégradation de la structure des fibres par le milieu alcalin et de l'effet des composés présents dans les fibres qui retardent les cinétiques d'hydratation sont modifiés par les traitements chimiques réalisés.

- Le traitement avec de la soude élimine les parties amorphes à la surface des fibres, ce qui permet d'augmenter le taux de cristallinité des fibres (Knill *et al.*(2003), Ouajai *et al.*(2005)) et donc d'améliorer la rigidité du mortier.
- Le traitement à l'EDTA augmente la contrainte à la rupture des mortiers réalisés or, ce traitement chimique est celui qui permet de fixer le moins de calcium à la surface des fibres. Le calcium présent en surface influence donc la contrainte à la rupture des composites. Ce phénomène provient peut-être du fait que l'EDTA, en complexant les ions calcium, détruit les complexes pectine/calcium à la surface des fibres.
- Le traitement au PEI entraîne un comportement intermédiaire de toutes les propriétés étudiées, mais son effet sur les propriétés mécaniques n'est pas prédominant.
- Le traitement à l'eau de chaux n'améliore que la rigidité des mortiers.

Références

- Arandigoyen, M. Perez Bernal, J.L., Bello Lopez, M.A., Alvarez JI. 2005 Lime-pastes with different kneading water : Pore structure and capillary porosity *Applied Surface Science* **252**, 1449-1459.
- Garcia-Jaldon C. 1995 Caractérisation morphologique et chimique du chanvre (*cannabis sativa*), prétraitement à la vapeur et valorisation Thèse d'université, Université de Grenoble I, France 17/10-10139578.
- Govin, A. 2004 Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment – Modification de l'hydratation du ciment par le bois Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, France 331 CD.
- John, V.M., Cincotto, M.A., Sjöström, C., Agopyan, V., Oliveira, C.T.A. 2005 Durability of slag mortar reinforced with coconut fibre *Cement and Concrete Composites* **27**, 565-574.
- Knill, C.J., Kennedy, J.F. 2003 Degradation of cellulose under alkaline conditions *Carbohydrate Polymers* **51**, 281-300.
- Lanas, J., Pérez Bernal, J.L., Bello, M.A., Alvarez Galindo, J.I. 2004 Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars *Cement and Concrete Research* **34**, 2191-2201.

- Li, Z., Wang, X., Wang, L. 2006 Properties of hemp reinforced concrete composites *Composites: Part A* **37**, 497-505.
- Mac Vicar, R., Matuana, L.M., Balatinecz, J.J. 1999 Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites *Cement and Concrete Composites* **21**, 189-196.
- Ouajai, S., Shanks, R.A. 2005 Morphology and structure of hemp fibre after bioscouring *Macromolecular Bioscience* **5**, 124-134.
- Ouajai, S., Shanks, R.A. 2005 Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments *Polymer Degradation and Stability* **89**, 327-335.
- Ramos-Tejeda, M. M., Ontiveros-Ortega, A., Giménez-Martin, E., Espinosa-Jimenez, Molina Diaz A. 2006 Effect of polyethyleneimine ion on the sorption of a reactive dye Leacril fabric: Electrokinetic properties and surface free energy of the system *Journal of Colloid and Interface Science* **297**, 317-321.
- Sédaïbi, Y., Dheilly, R.M., Quéneudec, M. 2003 Study of the water-retention capacity of a lime-sand mortar: Influence of the physicochemical characteristics of the lime *Cement and Concrete Research* **33**, 689-696.
- Sedan, D., Pagnoux, C., Chotard, T., Smith, A., lejolly, D., Gloagen, V., Krausz, P. 2007 *Journal of Material Sciences* article soumis pour publication.
- Stefanidou, M. Papayianni, I. 2005 The role of aggregates on the structure and properties of lime mortars *Cement and Concrete Composites* **27**, 914-919.
- Toledo Filho, R.D., Ghavami, K., England GL, Scrivener K. 2003 Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability *Cement and Concrete Composites* 185-196.
- Toledo Filho, R.D., Joseph, K., Ghavami, K., England, G.L. 1999 The use of sisal fibre as reinforcement in cement based composites *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **3**, 245-256.
- Tserki, V., Zafeiropoulos, N.E., Simon, F., Panayiotou, C. 2005 A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres *Composites Part A*, 1110-1118.
- Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J.M., Olayo, R., Herrera Franco, P.J. 1999 Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fibres reinforced composites *Composites Part B*, 309-320.
- Van de Weyenberg, I., Chi Truong, T., Vangrimde, B., Verpoest I. 2005 Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying alkaline fibre treatment *Composites Part A*
- Zhang, W., Okubayashi, S., Bechtold, T. 2005 Fibrillation of cellulosic fibers-Part 4. Effects of alkali pre-treatment of various cellulosic fibers *Carbohydrate Polymers* **61**, 427-433.