



HAL
open science

Elaboration de matelas à base de fibres de verre par voie humide

Flavien Lozano

► **To cite this version:**

Flavien Lozano. Elaboration de matelas à base de fibres de verre par voie humide. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI001 . tel-03790073

HAL Id: tel-03790073

<https://theses.hal.science/tel-03790073>

Submitted on 28 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, procédés, énergétique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Flavien LOZANO

Thèse dirigée par **Evelyne MAURET, Professeur, Grenoble INP**
et coencadrée par **Martine Rueff, Enseignant-chercheur, Agefpi**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédé
Papetiers, UMR CNRS 5518**

dans **l'École Doctorale I-MEP2 : Ingénierie – Matériaux,
Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés,
Production**

Elaboration de matelas à base de fibres de verre par voie humide

Thèse soutenue publiquement le **11 Janvier 2019**
devant le jury composé de :

M. Didier CHAUSSY

Professeur, Grenoble INP, Président

Mme. Laurence LE COQ

Professeur, IMT Atlantique, Rapporteur

Mme. Maria Angels PELACH SERRA

Professeur, Université polytechnique de Gérone, Rapporteur

Mme. Evelyne MAURET

Professeur, Grenoble INP, Directrice de thèse

Mme. Martine RUEFF

Enseignant-chercheur, Agefpi, Membre invité

M. Julien THIERY

Manager des marchés internationaux, Saint-Gobain Isover, Membre invité

M. Ulrich PASSON

Ingénieur développement produit, Saint-Gobain Isover, Membre invité



Remerciements

Voilà, on y arrive. Après 3 ans et demi de thèse et plus de 6 ans dans les locaux de Pagora/LGP2, je peux regarder derrière moi et dire : « je l'ai fait ! ». J'aimerais remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à ce travail intense et, de temps à autres, éprouvant.

Cette thèse s'est effectuée au laboratoire du génie des procédés papetiers et je tiens à remercier la direction du laboratoire et de l'agefpi : Didier Chaussy et Naceur Belgacem pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et pour tous les conseils prodigués. Ces remerciements vont aussi à l'équipe administrative et technique du laboratoire pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Merci à l'ensemble des membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse :

- M. Didier Chaussy pour avoir présidé ce jury, pour avoir été membre de mon comité de suivi de thèse, pour avoir assuré la direction du laboratoire, pour toutes les discussions concernant le travail ou pas, pour tous les conseils prodigués. Sincèrement, Merci Didier.
- Mme. Laurence Le Coq et Mme Maria Angels Pelach Serra pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse en tant que rapporteurs, pour la qualité

Merci à mes encadrantes de thèse : Evelyne Mauret et Martine Rueff. Je tiens à vous remercier pour votre appui scientifique à travers vos conseils, votre disponibilité et votre écoute, j'ai énormément appris avec vous, particulièrement la rigueur professionnelle. Merci également de la confiance que vous m'avez accordé et pour votre soutien moral.

Merci à mes encadrants à Saint Gobain. Merci à l'équipe d'origine qui m'a fait confiance pour m'attribuer ce projet : Frédéric Bordeaux, Charline Jenny, Olivier Pons-Y-Moll, Julien Thiery et Ulrich Passon. Je tiens tout particulièrement à remercier Julien et Ulrich qui ont été présents sur toute la durée de ce projet. Merci pour les réunions de travail passées dans la bonne humeur et la rigueur scientifique.

Merci à l'ensemble des personnes qui ont pu m'aider lors de mon travail expérimental : Bertine Khelifi au MEB, Cécile Sillard pour la chimie, Stéphane Dufreney pour la fabrication des papiers, Veneta Grigorova Moutiers pour la caractérisation thermique de mes matelas, Lucie Bailly pour les essais en traction et Sabine Rolland du Roscoat pour toute l'analyse en microtomographie de mes matelas.

Merci à tous mes collègues du laboratoire, qu'ils soient profs, service technique, ou autres ! pour l'accueil dans cet endroit si chaleureux qui est papet ! Merci à Céline, Raphaël, Julien, Dominique, Nathalie, Isabelle, Nevin, Karim, Aurore, Nadège, Momo, Lolo, Olivier, Chu et Charlotte, Mickaël, Karine, Mazen, Agnès, Anne-Marie, et tous ceux que j'oublie sur ce mot.

Merci aux thésards que j'ai vu se succéder dans les locaux, et qui m'ont permis de sortir la tête de l'eau de temps en temps. Merci à Hippo, Charlène, Erwan, Vincent, Claire, Fleur, Fanny 1,2 et 3 ^^, Benoit, Valentin, Vivien. Merci de plus à ceux qui restent dans les locaux et qui n'ont pas encore fini ! ahahah Manon, Gab, Estelle, Bastien, Clémentine, Mathieu je vous souhaite bonne chance et bon courage ! :p

Merci à mon bureau le B125 et à tous ses locataires : Elsa, Awatef, Jennifer, Sudha, Amina, Axelle, Hugo. Merci de m'avoir supporté et laissé grogner tout seul devant mon ordi ^^.

Enfin, **Merci** à ma famille et à mes amis pour m'avoir soutenu sans forcément comprendre ce que je faisais à quoi cela servait et de m'avoir conseillé dans toutes mes décisions de vie. Merci aussi à Karim pour toujours avoir été là et m'avoir supporté/épaulé/réconforté durant ce travail. Je t'aime et je suis fier de t'avoir dans ma vie.

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	1
---	----------

<u>Chapitre 1 : Contexte de l'étude</u>	5
--	----------

1. Introduction	9
2. Les cœurs de VIPs	11
2.1 Composition	11
2.2 Propriétés d'usage des cœurs de VIPs	12
3. Procédés de production de matelas fibreux	15
3.1 Production par voie sèche	15
3.2 Production par voie humide	17
3.3 Comparaison des deux procédés	21
4. Projet	22
5. Références bibliographiques	23

<u>Chapitre 2 : Matière première : production et caractérisation</u>	25
---	-----------

1. Introduction	29
2. Etude bibliographique	30
2.1 Le verre	30
2.2 La fibre de verre	32
2.3 Conclusion de l'étude bibliographique	41
3. Etude expérimentale	42
3.1 Matière première et dénomination	42
3.2 Caractérisation morphologique des fibres de verre	43
3.3 Propriétés physico-chimiques des fibres de verre en suspension aqueuse : étude de la surface	55
4. Conclusion	69
5. Références bibliographiques	70

Chapitre 3 : Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu73

1. Introduction	77
2. Etude bibliographique.....	78
2.1 Homogénéité de la suspension et floculations des fibres	78
2.2 Mise en suspension des fibres de verre	82
2.3 Formation de la feuille et évacuation de l'eau	85
2.4 Propriétés des matelas de fibres de verre.....	87
3. Etude expérimentale.....	90
3.1 Matériels et méthodes	90
3.2 Résultats et discussion	102
3.3 Microstructure.....	117
4. Conclusion	128
5. Références bibliographiques	130

Chapitre 4 : Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux – Masse volumique et résistance à la traction 133

1. Introduction.....	137
2. Etude bibliographique.....	138
2.1 Effet de la formulation sur la contexture des matériaux coeurs	138
2.2 Effet de la formulation sur la résistance à la traction des matelas	139
2.3 Fibres lignocellulosiques.....	141
3. Etude expérimentale.....	147
3.1 Influence du diamètre moyen de fibres sur la masse volumique apparente des matelas 100 % fibres de verre et leur résistance à la traction.....	147
3.2 Ajout de fibres de renfort dans la composition matelas de Fibres 1.....	154
3.3 Ajout de renfort dans la composition de matelas de différents grades de fibres de verre..	167
3.4 Conclusion	176
4. Conclusion.....	177
5. Références bibliographiques.....	178

Chapitre 5 : Propriétés d'usage des matelas obtenus - Conductivité thermique et résistance à la compression 181

1. Introduction	185
2. Etude bibliographique.....	186
2.1 Propriétés de résistance à la compression des matelas de fibres de verre	186
2.2 Propriétés thermiques.....	189
3. Etude expérimentale.....	194
3.1 Propriétés d'usage.....	194
3.2 Essai industriel.....	212
4. Conclusion	221
5. Références bibliographiques	222

Chapitre 6 : Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspects économiques du procédé global 223

1. Introduction	227
2. Etude bibliographique.....	228
2.1 Principales définitions utiles à l'étude du séchage.....	228
2.2 Transferts intervenant au cours de séchage	231
2.3 Les différentes étapes du séchage	236
2.4 Conditions de séchage des matelas de fibres de verre	237
3. Etude expérimentale du séchage au laboratoire	238
3.1 Matériels et méthodes	238
3.2 Résultats et discussion	243
4. Aspect économique du procédé global	249
4.1 Bilans de production du procédé par voie humide	249
4.2 Aspect économique du procédé par voie humide.....	264
4.3 Comparaison au procédé par voie sèche	265
5. Conclusion	266
6. Références bibliographiques	267

Conclusion générale.....269

Références bibliographiques.....273

Annexes.....283

Introduction générale

De nos jours, les termes de transition écologique et de consommation énergétique sont entrés dans le vocabulaire courant. Le réchauffement climatique actuel nous impose de diminuer notre consommation énergétique afin de respecter les accords de Paris sur le climat (COP21) et de contenir d'ici à 2100 ce réchauffement en dessous de 2°C par rapport aux niveaux préindustriels.

En France, la consommation énergétique globale est répartie entre plusieurs secteurs tels que l'industrie, le transport ou le bâtiment (résidentiel ou tertiaire). Ce dernier secteur constitue à lui seul presque la moitié de la consommation énergétique finale. Il est désormais utile de s'intéresser aux paramètres pouvant faire diminuer cette consommation. L'isolation thermique haute performance est un des moyens pour y parvenir. Dans ce secteur, les super-isolants thermiques (matériaux dont la conductivité thermique est inférieure à celle de l'air : 25 mW/(m.K)) constituent la seule piste permettant d'atteindre ces objectifs de performance. Le panneau isolant sous vide, PIV ou VIP en anglais, avec une conductivité thermique inférieure à 5 mW/(m.K) semble être une des technologies les plus prometteuses.

Le VIP est un matériau relativement récent constitué d'un milieu poreux (appelé matériau cœur) qui est introduit dans une enveloppe. L'air est retiré de cette enveloppe qui est ensuite thermoscellée. La conduction de la chaleur, résultant en grande partie de la présence d'air, ne se fait quasiment plus et le matériau devient donc un isolant haute performance. La majorité des cœurs de VIP est composée de fibres de verre ou de silice pyrogénée. Ils sont habituellement produits par voie sèche et présentent une forte porosité.

C'est dans ce contexte que se situe ce travail dont l'objectif est d'étudier la production de VIP à partir de fibres de verre en se focalisant sur un procédé par voie humide utilisant des fibres de verre produites à bas coût, habituellement employées pour la laine de verre.

Ce travail a été réalisé en étudiant les principales étapes de fabrication par voie humide d'un matelas fibreux que sont la trituration des fibres, la formation de la feuille et son séchage et en caractérisant les matériaux produits (propriétés de contexture, résistance à la traction, compressibilité, conductivité thermique). Le but de cette thèse est de mettre en évidence le lien susceptible d'exister entre les opérations unitaires de production d'un matériau et ses propriétés d'usage. Une étude a par ailleurs été menée pour améliorer la tenue mécanique des cœurs de VIP sans dégrader les propriétés de résistance thermique. Nous nous sommes également intéressés aux coûts de production de ces matériaux et en particulier à celui de l'opération de séchage.

Ce manuscrit est composé de six chapitres, comportant (hormis le chapitre 1) une étude bibliographique et une étude expérimentale.

Dans le chapitre 1, nous présentons successivement les cœurs de VIP et les procédés de production des matelas fibreux. Nous donnons les principales caractéristiques des cœurs, en particulier ceux composés de fibres de verre. Le projet et le cahier des charges des propriétés que doit respecter un cœur de VIP sont définis.

Le chapitre 2 s'intéresse à la matière première utilisée dans ce projet. Les technologies de production de fibres de verres sont présentées et une caractérisation morphologique est effectuée. Enfin, dans un but d'optimisation du procédé par voie humide, le comportement des fibres de verre en suspension aqueuse est étudié. Pour ce faire, une étude de la variation de pH et de conductivité de suspensions fibreuses est décrite. Le potentiel zêta des fibres en suspension est également suivi lorsque l'on fait varier le pH de la suspension.

Dans le but de produire des matelas fibreux par voie humide, les étapes du procédé de fabrication du matelas fibreux ont également été étudiées. La production de suspensions est effectuée en utilisant différents tritrateurs et en examinant l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps de la trituration, la concentration ou le pH de la suspension sur la résistance à la traction et la masse volumique des matelas produits. L'étape de formation du matelas fibreux est traitée pour des productions de matelas par voie statique ou dynamique. La formation dynamique peut offrir une orientation préférentielle des fibres dans le matelas. La quantification des agrégats fibreux (dans la suspension et dans le matelas) est aussi abordée avec plusieurs techniques (Jar-test, microtomographie aux rayons X). Ces travaux font l'objet du chapitre 3.

Le chapitre 4 est une étude de la formulation et son influence sur les propriétés du matelas produit. Des fibres de renfort peuvent être intégrées à la formulation dans le but d'améliorer la résistance mécanique des matelas et ainsi assurer leur manipulabilité. Dans ce chapitre, deux matériaux de renfort sont testés. L'influence de leur intégration dans la formulation sur la masse volumique et la résistance à la traction des matelas est étudiée.

Une fois le matelas produit avec une formulation optimisée, il doit respecter le cahier des charges concernant ses propriétés d'usage et plus particulièrement sa conductivité thermique. Le chapitre 5 est une étude de la caractérisation des différents matelas produits et de l'effet de la formulation optimisée sur les propriétés d'usage (résistance à la compression et conductivité thermique).

Enfin, le chapitre 6 concerne l'étude de la dernière étape du procédé par voie humide : le séchage. Des cinétiques de séchage sont effectuées dans le but d'identifier les paramètres limitants. Cette étape étant la plus onéreuse du fait de sa consommation énergétique, elle nécessite d'être optimisée pour que le coût global du procédé ne soit pas trop élevé. Ce chapitre comprend aussi une analyse économique du procédé global comparée aux coûts de production du procédé par voie sèche.

Chapitre 1 :

Contexte de l'étude

1. Introduction	9
2. Les cœurs de VIPs	11
2.1 Composition	11
2.2 Propriétés d'usage des cœurs de VIPs	12
2.2.1.Propriétés mécaniques et structurales	12
2.2.2.Propriétés thermiques	13
3. Procédés de production de matelas fibreux.....	15
3.1 Production par voie sèche	15
3.1.1.Cardage	15
3.1.2.Procédé par voie aéroportée	16
3.1.3.Procédé par voie fondue.....	16
3.2 Production par voie humide	17
3.2.1.La partie humide	18
3.2.2.La section des presses.....	20
3.2.3.La sècherie	20
3.3 Comparaison des deux procédés.....	21
4. Projet	22
5. Références bibliographiques	23

1. Introduction

Les matériaux d'isolation thermique sont des « substances ou mélanges de substances dont les propriétés d'isolation résultent de leur nature chimique et/ou de leur structure physique » (Feidt, 2018). Ces propriétés d'isolation sont représentées par la résistance thermique exprimée en $m^2.K/W$, qui caractérise la résistance au flux de chaleur. Cette grandeur dépend de la conductivité thermique et de l'épaisseur du matériau comme le montre l'équation (1-1) :

$$R = \frac{e}{\lambda} \quad (1-1)$$

- R : Résistance thermique du matériau [$m^2.K/W$]
- e : Epaisseur du matériau [m]
- λ : Conductivité thermique du matériau [$W/(m.K)$]

Pour une résistance thermique donnée, l'épaisseur requise du matériau isolant est d'autant plus réduite que sa conductivité thermique est faible (voir Figure 1-1).



Figure 1-1 - Différentes épaisseurs de matériaux pour une même résistance thermique égale à $3.15 m^2.K/W$ (ISOVER, 2018)

La conductivité thermique (λ) est une propriété intrinsèque au matériau. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par une unité de temps sous un gradient de température.

Par convention, un matériau destiné au secteur du bâtiment est un isolant lorsque sa conductivité thermique est inférieure à $0.065 W/(m.K)$ et sa résistance thermique supérieure à $0.5 m^2.K/W$. Quelques ordres de grandeurs de conductivité thermique sont reportés dans le Tableau 1-1.

Chapitre 1 :
Contexte de l'étude

*Tableau 1-1 - Ordres de grandeur de la conductivité thermique de quelques matériaux (en W/(m.K))
(energieplus-lesite.be, 2018)*

Matériaux		Conductivité thermique [W/(m.K)]
Isolants thermiques	Polyuréthane	0.035
	Laine minérale	0.045
	Polystyrène extrudé (XPS)	0.040
Bois et dérivés	Bois de charpente	0.13 à 0.18*
	Panneau de contreplaqué	0.09 à 0.24*
	Panneau de particules	0.10 à 0.18*
	Panneau de fibres de bois	0.07 à 0.18*
Autres	Caoutchouc	0.17
	Verre	1.00
	Béton armé	1.70
Roches	Marbres	2.91
	Granit	3.50
Métaux	Plomb	35
	Acier	50
	Aluminium	160

*la conductivité thermique est mesurée perpendiculairement aux fibres. Elle varie avec la masse volumique.

Les panneaux d'isolation sous vide (PIV ou VIP en anglais) sont des matériaux relativement récents présentant des propriétés d'isolation thermique particulièrement intéressantes. Les premiers brevets concernant ces produits sont parus en 1955 et les premières mises sur le marché ont eu lieu dans les années 1990. La conductivité thermique des VIP est en effet comprise entre 2 et 5 mW/(m.K) alors que celle des laines de verre est en moyenne de 35 mW/(m.K). Cette faible conductivité thermique résulte d'une étape d'extraction de l'air dans la matrice solide.

Les VIP sont en effet composés principalement d'un matériau poreux sous vide partiel, qui constitue le cœur du VIP, et d'une enveloppe multicouche ayant des fonctions de protection mécanique du cœur et de barrière à la pénétration de gaz dans le panneau (Figure 1-2). Selon les matériaux utilisés, l'épaisseur des VIPs varie entre 8 et 36 mm avec des dimensions comprises entre 10 cm x 10 cm et 150 cm x 150 cm (Morlidge, 2014).



Figure 1-2 - Vue d'un VIP ouvert (à gauche) et fermé par thermoscellage (à droite)

Les enveloppes doivent satisfaire des exigences fortes en termes d'imperméabilité aux gaz et de maintien des propriétés sur des durées très longues (entre 15 et 50 ans selon les applications), ceci dans le but de maintenir un niveau de vide suffisant à l'intérieur de l'isolant. Elles sont majoritairement constituées de matériaux polymères stratifiés en polytéréphtalate d'éthylène (PET), métallisés et thermoscellables. L'intérieur du panneau contient également des pièges à gaz (getter) qui limitent la dégradation du vide interne au cours du temps par absorption de l'humidité et des autres gaz pénétrant ou libérés à l'intérieur de l'enveloppe.

Les étapes de fabrication d'un VIP sont résumées dans la Figure 1-3.

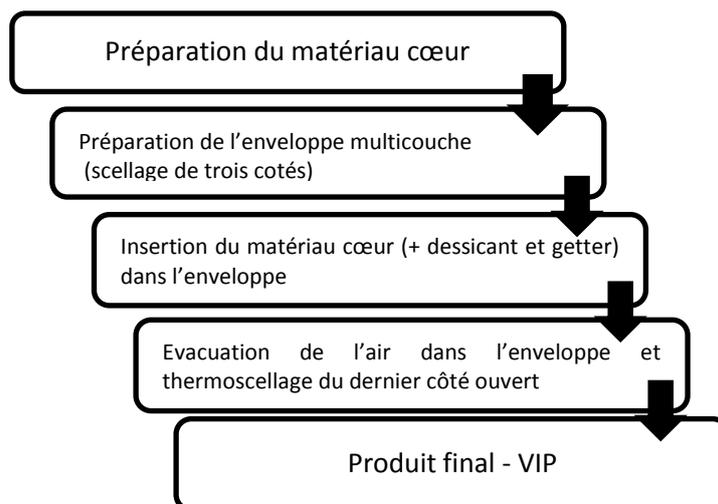


Figure 1-3 - Etapes de fabrication d'un VIP (Adapté de Alam et al., 2011)

Ces panneaux sont actuellement utilisés pour isoler des systèmes de type réfrigérateur, camion frigorifique..., applications pour lesquelles les durées de vie sont compatibles avec les performances des matériaux constitutifs d'environ 20 ans. Depuis une dizaine d'années, leur utilisation est testée dans l'isolation des bâtiments. Dans ce secteur, la permanence de leurs propriétés doit atteindre des durées voisines de 50 ans. Cette durée de vie est étudiée dans la littérature (Kalnæs et Jelle, 2014, par exemple). Elle dépend majoritairement de l'évolution du niveau de vide à l'intérieur du VIP (Dubelley, 2016). Ces aspects ne seront pas étudiés dans ce projet.

2. Les cœurs de VIPs

2.1 Composition

Les matériaux utilisés pour les cœurs de VIP sont classés en trois grandes catégories selon la structure de leur matrice solide (Langlais et Klarsfeld, 2004) :

- Les milieux fibreux (laines minérales, fibres organiques...)
- Les milieux cellulaires (verre expansé, matières plastiques alvéolaires, matériaux microporeux...)
- Les milieux pulvérulents ou granulaires (silicate de calcium, perlite...)

Les matelas à base de fibres de verre utilisés pour les cœurs de VIPs sont fabriqués par voie sèche ou par voie humide. Dans le premier cas, de la laine de verre non ensimée est comprimée à chaud (500°C) pour obtenir des panneaux. Dans le second cas, les fibres de verre sont dispersées en phase aqueuse et un matelas fibreux est formé par égouttage sur une toile de formation puis séché. Les masses volumiques des VIP obtenus à partir de ces deux procédés sont similaires et voisines de 200-250 kg/m³.

Les cœurs de VIPs composés de poudres et de mousses sont produits par compression jusqu'à atteindre une masse volumique d'environ 200 kg/m³ (Simmler et Brunner, 2005). Les mousses sont peu utilisées du fait de leur faible performance d'isolation (Kim et Song, 2013). Elles présentent en effet des pores pouvant être occlus. L'air présent dans les mousses ne peut donc pas être complètement extrait.

La Figure 1-4 est une observation par microscopie électronique à balaye de cœurs de VIP de différentes compositions. On peut noter que les dimensions des éléments constitutifs sont sensiblement différentes.

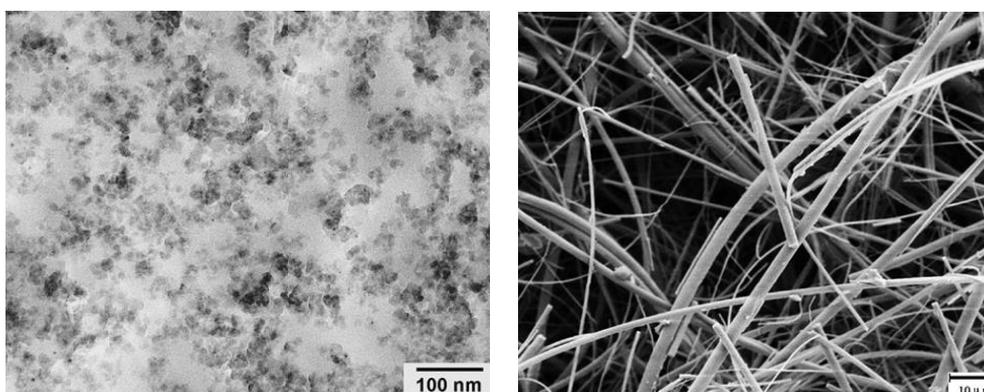


Figure 1-4 - Observation par Microscopie électronique à balayage de cœurs de VIPs à base de silice pyrogénée à gauche (Bouquerel et al., 2012) et de fibres de verre à droite (Di et al., 2013)

Les matériaux les plus utilisés et les plus étudiés en tant que cœurs de VIP sont la silice pyrogénée et les matelas de fibres de verre produits par voie sèche en raison de leurs bonnes propriétés thermiques.

2.2 Propriétés d'usage des cœurs de VIPs

Dans cette partie, nous nous intéresserons principalement au cœur de VIP en fibres de verre. Les cœurs en silice pyrogénée ou les mousses ne seront mentionnés qu'à titre de comparaison.

2.2.1. Propriétés mécaniques et structurales

Dans le but de résister aux contraintes subies lors des différentes étapes de production, le matériau cœur doit présenter une résistance minimale pour être manipulable, en particulier au cours de l'étape d'insertion dans l'enveloppe. La propriété mécanique généralement choisie pour caractériser les matériaux cœurs est la résistance à la traction. Cette grandeur est également utilisée pour la caractérisations de panneaux isolants sous vide (Davraz et Bayrakci, 2013).

Lors de la mise sous vide du panneau, le matériau cœur est comprimé du fait de l'évacuation de l'air dans l'enveloppe. Une pression proche de 1 bar est alors exercée sur le matériau (pression atmosphérique). Par conséquent, une propriété importante est la résistance à la compression qui a une influence sur la valeur de la masse volumique du matelas sous une pression de 1 bar. Cette masse volumique doit répondre à des normes. A titre d'exemple, la norme DIN4108-10 donne une valeur de 210 kg/m³ comme limite supérieure de la masse volumique (Davraz et Bayrakci, 2013).

Pour les cœurs de VIP en fibres de verre, les propriétés de résistance en traction ou en compression sont principalement influencées par la taille des fibres utilisées et plus précisément par le rapport longueur (L) sur diamètre (d) de ces fibres. L'utilisation de fibres présentant un rapport L/d élevé (cas des fibres submicroniques) est un moyen d'améliorer la résistance mécanique des matelas fibreux. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 4.

2.2.2. Propriétés thermiques

1. Cas d'un milieu poreux classique

Dans un milieu poreux, si on néglige l'effet convectif (voir Chapitre 5), le transport thermique s'effectue par conduction solide, conduction gazeuse et rayonnement. La conductivité thermique apparente λ_{eff} d'un milieu est la somme des conductivités solide λ_s , gazeuse λ_g et radiative λ_r :

$$\lambda_{eff} = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r \quad (1-2)$$

Généralement, le plus grand terme de λ_{eff} est celui correspondant à la conduction solide (λ_s), mais cette contribution peut être beaucoup plus faible de le cas des milieux poreux de très forte porosité, comme c'est le cas des cœurs de VIP. La contribution de chacun des termes de λ_{eff} milieu poreux est décrite par Berge et Johansson (2012) et elle est reportée en Figure 1-5.

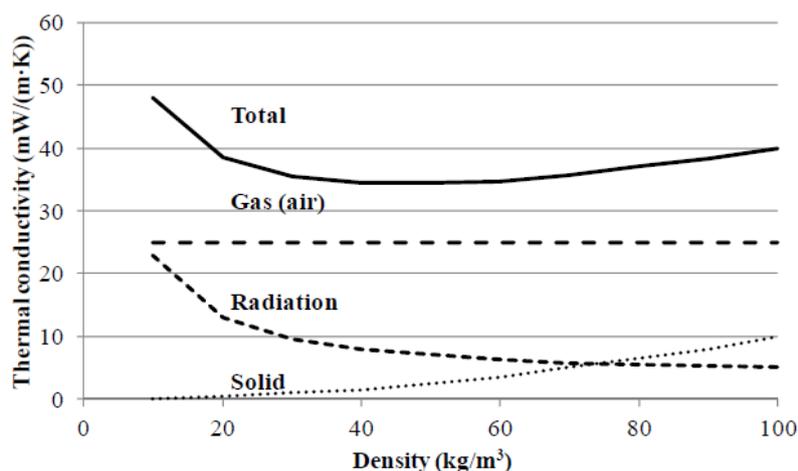


Figure 1-5 - Répartition de la conductivité thermique dans un cœur de VIP entre la conductivité solide, gazeuse et radiative (Berge et Johansson, 2012)

Ainsi, dans un matériau très peu dense, la conductivité thermique par rayonnement peut être supérieure à la conductivité solide. Il existe donc un point optimal, pour un matériau donné, où la somme des différentes conductivités thermiques solide et par rayonnement est minimale. A cette somme, s'ajoute la conduction gazeuse qui, pour les isolants conventionnels, peut être considérée

comme constante. On obtient une conduction thermique totale minimale voisine de 35 mW/(m·K), qui est principalement due à la conductivité thermique de l'air égale à 25 mW/(m·K) à température ambiante voisine de 10 °C.

2. Cas d'un VIP

L'isolation avec un VIP est intéressante étant donné que la mise sous vide permet de diminuer la conductivité thermique gazeuse de façon significative et de ramener la conductivité thermique apparente à la somme des conductivités solide et radiative.

La conductivité thermique des VIPs est donc très fortement dépendante du niveau de vide, mais cette dépendance varie selon le type de matériau utilisé. En effet, ces évolutions sont fonction du mode de transfert thermique prédominant. Ainsi, la laine de verre est un matériau qui présente des tailles de pore élevées (supérieurs à 10 μm , dans la majorité des cas), pour lequel les transferts par rayonnement et conduction gazeuse sont élevés à pression atmosphérique. A l'opposé, la silice pyrogénée présente des diamètres de pores beaucoup plus petits et de ce fait, les transferts en phase gaz deviennent négligeables : seuls les phénomènes de transfert radiatif et par conduction en phase solide jouent un rôle (Kim et Song, 2013). En effet, les pores des cœurs de VIP à base de silice pyrogénée étant plus petits que le libre parcours moyen des molécules d'air, le transfert de chaleur par conduction dans la phase gazeuse du VIP est fortement diminué. Cet effet, connu sous le nom d'effet Knudsen, est observé même à pression ambiante. Les aérogels ont ainsi des conductivités thermiques de l'ordre de 13-15 mW/m.W à 10 °C alors que la conductivité thermique de l'air à cette température est de 25 mW/(m.K) (Kwon et al., 2009). L'évolution des conductivités thermiques de différents cœurs de VIPs en fonction de la pression du gaz dans le cœur est résumée en Figure 1-6.

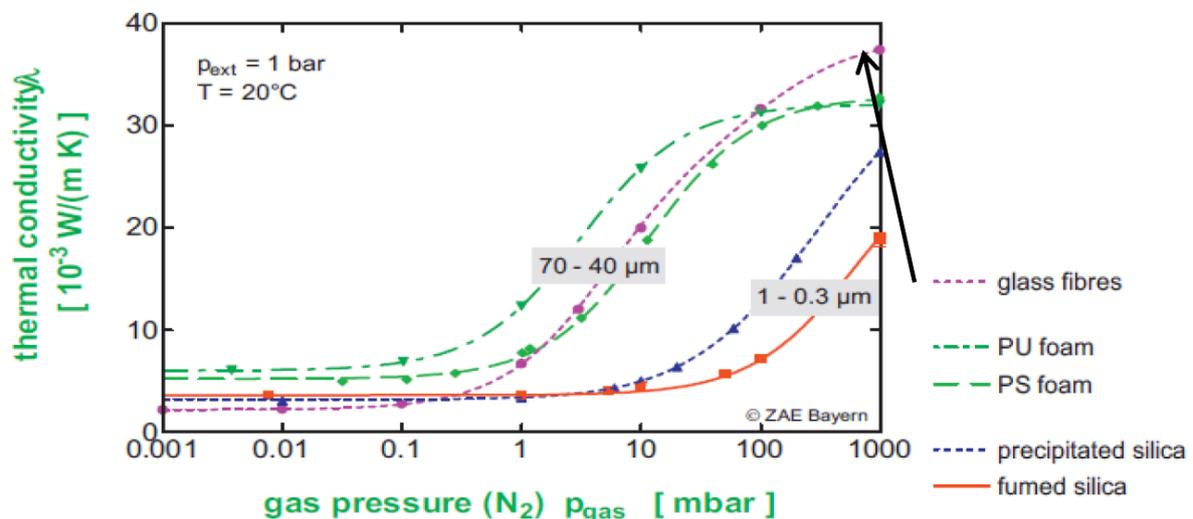


Figure 1-6 - Conductivité thermique en fonction de la pression de gaz pour différents matériaux de cœur (Fricke et al., 2008)

Aux très faibles pressions, les cœurs en fibres de verre présentent la plus faible conductivité thermique mais cette conductivité augmente rapidement quand la pression augmente et ce matériau perd ses propriétés pour des pressions supérieures à 0.1-1 mbar (Figure 1-6). Les cœurs en silice pyrogénée conservent leurs propriétés d'isolant pour des pressions plus élevées. Ce comportement

laisse à penser que les VIP à base de silice pyrogénée seront plus stables dans le temps en termes de conductivité thermique que ne le seront les VIP à base de laine de verre.

Enfin, l'organisation microstructurale des matériaux cœurs en fibres de verre peut être optimisée pour minimiser le transfert de chaleur par conduction solide. En ce sens, une structure fibreuse, feuilletée ou multicouche analogue à celle du papier et donc obtenue par un procédé par voie humide, est intéressante. Cette structure permet l'évacuation de l'air lors de la fabrication du VIP et limite le nombre de fibres traversant l'épaisseur du cœur, contribuant à augmenter la conductivité solide.

3. Procédés de production de matelas fibreux

Dans cette partie, nous décrivons succinctement les différents procédés industriels permettant la fabrication de matelas fibreux, que ce soit par voie sèche ou par voie humide.

3.1 Production par voie sèche

Les matériaux cœurs de panneau d'isolation sous vide et plus généralement les matériaux non-tissés à l'exception du papier sont actuellement produits en majorité par voie sèche. Il existe plusieurs techniques de fabrication des non-tissés :

- Cardage
- Voie aéroportée
- Voie fondue.

3.1.1. Cardage

Le cardage est un procédé mécanique apparu au milieu du 18^e siècle principalement pour subvenir aux besoins de l'industrie textile et de la laine en particulier. Ce procédé permet de transporter, guider et lisser les fibres. Il est schématisé en Figure 1-7.

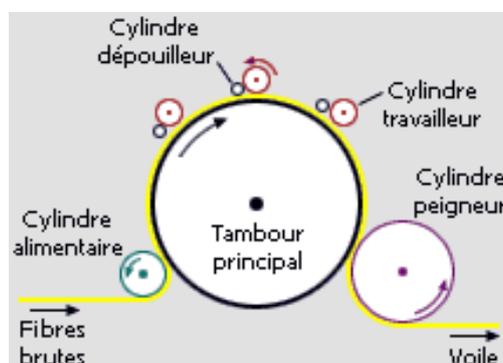


Figure 1-7 - Schématisation du procédé de formation par cardage (Coste, 2004)

Dans ce procédé, les fibres utilisées sont de longueur comprise entre 30 et 150 mm (fibres longues). La matière première est acheminée vers le tambour principal via un cylindre appelé « cylindre alimentaire ». Le tambour principal est entouré de plusieurs couples de cylindres. Ces

couples de cylindres comportent un cylindre travailleur, chargé d'éliminer les impuretés (graines, fibres courtes, poussières...) et d'aligner les fibres, et un cylindre dépouilleur, nettoyant le cylindre travailleur. Les cylindres travailleurs et le tambour principal possèdent un revêtement aiguilleté.

Le matériau fibreux, qui est orienté et lissé, est ensuite récupéré par un cylindre peigneur et envoyé vers l'étape de consolidation.

L'aiguilletage, la solidification du matelas par jets d'eau qui engendrent un enchevêtrement hydraulique des fibres ou bien l'imprégnation (habituellement par un latex) suivie d'un traitement thermique sont les voies les plus classiques permettant la consolidation du produit.

3.1.2. Procédé par voie aéroportée

La voie aéroportée consiste à transporter les fibres dans un flux d'air, à travers un cylindre perforé dans le but de les individualiser. Ces fibres arrivent ensuite dans un répartiteur servant à les distribuer de façon homogène sur la toile de formation (Figure 1-8). Sous cette toile se trouve une caisse aspirante de façon à maintenir les fibres sur la toile jusqu'à l'étape de consolidation. Ce procédé utilise des fibres très courtes dont la longueur est comprise entre 1 et 10 mm.

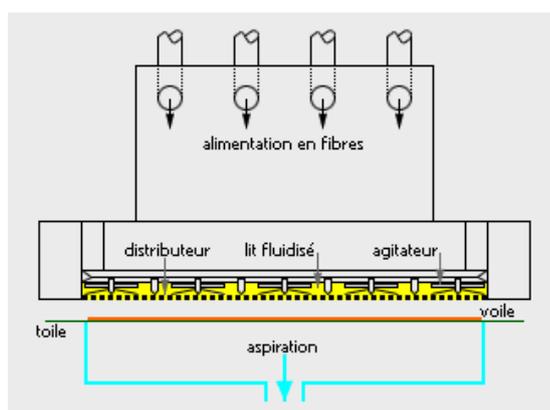


Figure 1-8 - Schématisation du procédé de formation par voie aéroportée (Coste, 2004)

Les processus de consolidation sont globalement comparables à ceux utilisés pour le cardage. Le principal inconvénient de la formation par voie aéroportée est que les fibres utilisées doivent avoir une longueur maximale de 6 mm. Dans le cas contraire elles peuvent boucher les perforations des tubes d'alimentation. En revanche, cette méthode permet l'utilisation de n'importe quelle nature de fibres (verre, polymères, naturelles...) car elle n'engendre pas de contraintes mécaniques importantes contrairement au cardage qui peut casser certaines fibres trop rigides comme les fibres de verre.

3.1.3. Procédé par voie fondue

Cette méthode n'est utilisée que pour les polymères pouvant être filés à l'état fondu. Les polymères sont livrés sous forme de granules et introduits dans l'extrudeuse où ils sont mélangés. Le mélange est pompé ensuite jusqu'à des filières permettant la formation de filaments. Ces filaments sont étirés et coupés en fibres par un jet d'air froid. Une fois formées, les fibres sont déposées sur un tapis qui transporte le matériau fibreux vers l'étape de consolidation. Ce processus a un avantage économique, car les fibres et le matériau fibreux sont produits en continu. Le schéma de principe du procédé est présenté en Figure 1-9.

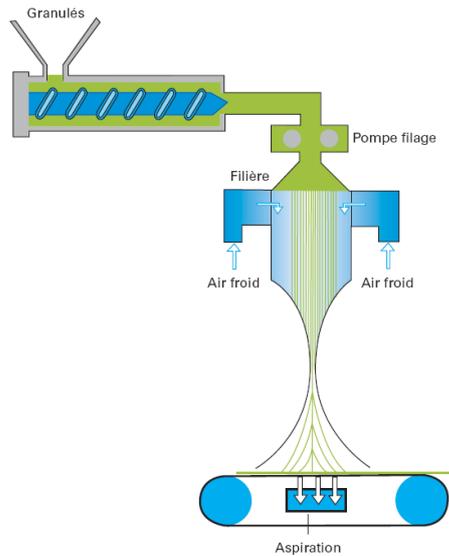


Figure 1-9 - Schématisation du procédé de formation par voie fondue (Payen, 2013)

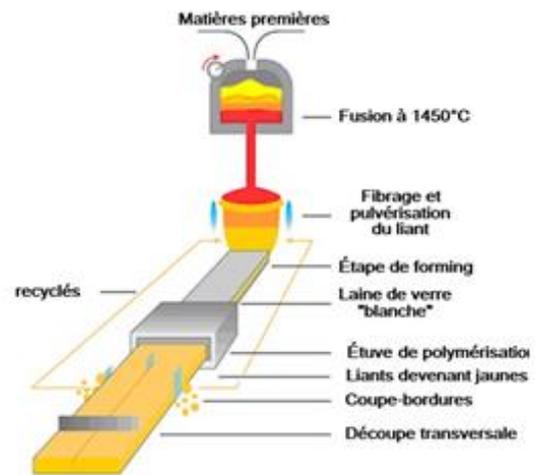


Figure 1-10 - Production de laine de verre par voie sèche (Saint Gobain Isover)

Il est important de noter que ce procédé de fabrication de matériau fibreux par voie fondue est aussi utilisé pour la fabrication de la laine de verre. Le matériau utilisé comme matière première est en majorité du calcin qui est du verre de récupération. La matière première, principalement du calcin (verre de récupération broyé) est mélangée à des produits chimiques afin d'ajuster sa composition. Une fois les fibres de verre produites, elles sont ensimées et tombent aléatoirement sur la toile de formation. L'ensimage est l'étape de pulvérisation d'un liant (polymère thermodurcissable). Ce liant permet d'assurer de la cohésion à la laine de verre et rend la laine de verre jaune alors que les fibres de verre non ensimées sont blanches.

Le matelas de fibres de verre est ensuite passé dans un four pour polymériser le liant. Le principe de fabrication de la laine de verre est schématisé en Figure 1-10. Précisons que les matelas obtenus ne présentent pas d'orientation préférentielle.

3.2 Production par voie humide

Le procédé par voie humide est similaire au processus de fabrication du papier. En effet, les fibres sont dispersées dans l'eau pour former une suspension aussi homogène que possible. La suspension diluée (concentration massique comprise entre 0.5% et 2%) est distribuée sur une toile de formation sous laquelle on exerce une dépression ce qui permet l'égouttage de l'eau. Le matelas de fibres humide est ensuite acheminé vers les sections de consolidation. La consolidation lors d'une formation par voie humide se fait au cours des opérations de pressage et de séchage.

Le procédé par voie humide est composé de trois parties :

- Partie humide
- Section des presses (éventuelles)
- Sécherie

3.2.1. La partie humide

Une fois la suspension diluée préparée, celle-ci est transportée par des pompes vers la zone de formation du matelas fibreux où elle est projetée via un répartiteur (caisse de tête) sur la toile de formation. Le jet de suspension possède une géométrie et une vitesse constantes. La partie humide du procédé est l'étape primordiale de la fabrication du matelas fibreux puisqu'elle détermine l'orientation des fibres, leur distribution et l'homogénéité du matelas.

Lorsque la suspension est distribuée sur la toile en mouvement, la formation du matelas résulte des effets de trois processus hydrodynamiques se produisant simultanément : égouttage, cisaillement et turbulence (Figure 1-11). Ces phénomènes permettent de créer un réseau de fibres, d'orienter ou non le matelas suivant le rapport entre les vitesses de jet et de toile et de contrôler l'homogénéité du matelas fibreux.

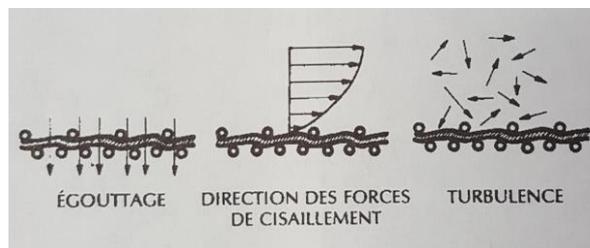


Figure 1-11 - Processus hydrodynamique de formation de la feuille (Bonin, 2000)

Pour la technologie la plus courante (machines Fourdrinier à table plate), la majorité de l'eau contenue dans la suspension de fibres est éliminée d'abord par égouttage gravitaire (marbre), puis sous l'effet d'organes déprimogènes hydrodynamiques (racles ou pontuseaux), ce qui amène la concentration massique en fibres à 2%. L'aspiration est ensuite assurée grâce à différents modules placés sous la toile de formation (Figure 1-12). On obtient un matelas fibreux en fin de partie humide possédant une siccité (taux de matière sèche) avoisinant les 20%.

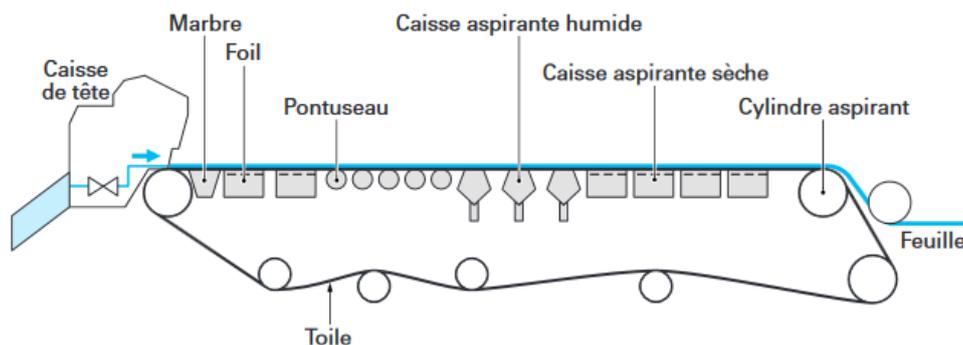


Figure 1-12 - Schématisation d'une unité de formation à table plate (Lemaître, 2003)

Il existe d'autres technologies de formation utilisées dans l'industrie papetière ou celle des non-tissés : formation sur table inclinée et sur forme ronde. Chaque technologie possède ses propres spécificités et son propre domaine d'application. Ces trois méthodes les plus utilisées sont représentées en Figure 1-13.

La formation par table inclinée est basée sur le même principe que la formation par table plate. Elle permet, grâce à l'inclinaison de la toile de formation, de travailler à une dilution plus importante.

C'est pour cette raison qu'elle est majoritairement employée dans l'industrie des non-tissés pour lesquels on utilise des fibres présentant des longueurs généralement plus élevées que celles des fibres papetières classiques (facteur d'encombrement élevé – voir Chapitre 3). Enfin, la forme ronde est une technologie principalement utilisée pour la production de cartons. Elle consiste à produire le matelas directement à l'intérieur de la suspension grâce à un rouleau aspirant.

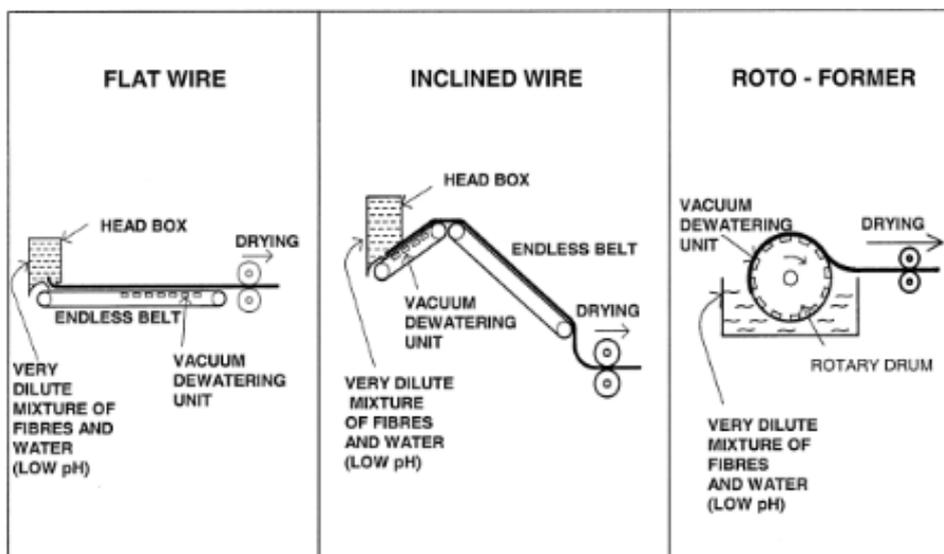


Figure 1-13 - Technologies de parties humides utilisées dans l'industrie papetière (Ferreira, 1999)

Les concentrations des suspensions sont différentes selon le procédé (table plate, table inclinée et forme ronde). Les gammes de variation sont données dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 - Concentration de la suspension avant formation pour 3 procédés papetiers

Procédé de formation	Table plate	Table inclinée	Forme ronde
Concentration suspension [g/L]	Entre 2 et 15	Entre 0.2 et 2	Entre 20 et 60*

*Pour du carton

La formation par filtration sur table permet d'obtenir une structure feuilletée comprenant la majorité des fibres dans le plan, contrairement à la voie sèche pour laquelle les fibres ne présentent pas (ou peu) d'orientation préférentielle.

Le matelas de fibres, une fois formé, nécessite d'être consolidé pour assurer sa résistance. Cette consolidation est synonyme d'élimination de l'eau résiduelle dans le matelas fibreux, tout d'abord par pressage puis par séchage.

3.2.2. La section des presses

La section des presses du procédé par voie humide permet d'extraire une partie de l'eau restant dans le réseau fibreux après l'étape de formation (partie humide). Au cours de cette étape, le matelas est comprimé à plusieurs reprises entre deux rouleaux (Figure 1-14). Ce matelas est donc soumis à d'importantes forces de compression. En raison de sa fragilité, il est transporté par un feutre (ou une série de feutres) dans le but de le soutenir et d'absorber l'eau extraite.

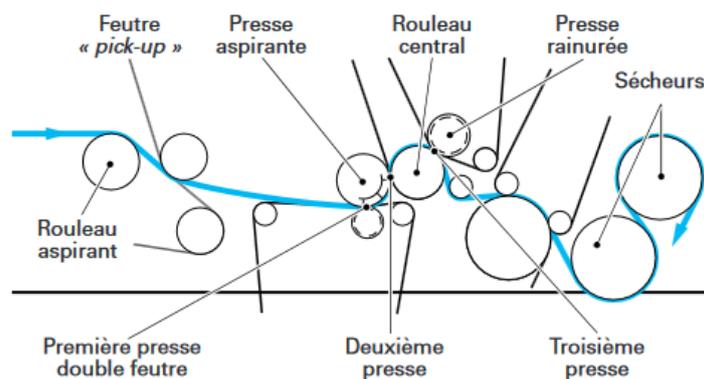


Figure 1-14 - Exemple de section de presse (Lemaître, 2003)

En sortie de la section des presses, le matelas fibreux contient encore environ 60% d'eau, correspondant à une siccité de 40%.

3.2.3. La sècherie

Cette étape permet d'éliminer l'eau résiduelle dans le matelas. L'objectif est d'atteindre une siccité de 92 à 97%. Pour une siccité de 40% avant séchage, il faut donc éliminer environ 1.25 kg d'eau par kilogramme de fibres.

Au cours du séchage, qui sera présenté dans le Chapitre 6, deux phénomènes physiques rentrent en jeu : le transfert de chaleur et le transfert de matière.

La technologie majoritairement utilisée dans l'industrie est la sècherie multicylindres (Figure 1-15). Elle est le plus souvent composée de deux rangées de cylindres creux chauffés à la vapeur. Le matelas, guidé par une toile, passe sur les rouleaux pour ressortir à une siccité supérieure à 90%.

En règle générale, les ordres de grandeurs des paramètres d'une sècherie sont :

- Taux d'évaporation sur un cylindre : 30 kg/(m².h)
- Température de la vapeur d'eau dans le cylindre : 100-150°C
- Pression de la vapeur d'eau dans le cylindre : quelques bars
- Diamètre des cylindres sécheurs : 1-2 m

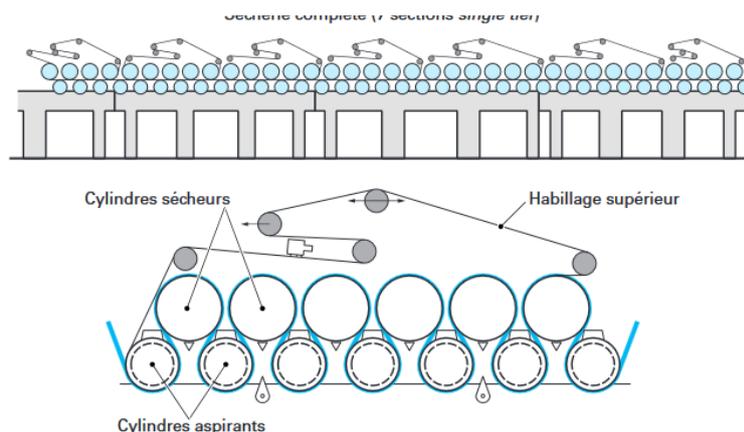


Figure 1-15 - Schématisation d'une sécherie multicylindre (sécherie adaptée à des machines dont la vitesse est supérieure à 500 m/min)(Lemaître, 2003)

Il est important de préciser que pour les non-tissés produits par voie humide, d'autres moyens de séchage peuvent être utilisés. Il n'est pas rare de trouver des séchages par air traversant ou des fours tunnels.

La sécherie est la section la plus onéreuse d'un procédé par voie humide en raison de l'énergie nécessaire pour extraire l'eau. On estime dans la littérature que les coûts d'élimination de 1000 kg d'eau de la feuille sont les suivants (Bonin, 2000) :

- Table plate : 0.025\$ pour 989 kg d'eau éliminés
- Section des presses : 1.25\$ pour 10 kg d'eau éliminés
- Sécherie : 20.00\$ pour 1 kg d'eau éliminé

Un travail nécessaire dans la production de matelas par voie humide est celui de l'optimisation du séchage de ce matelas car il peut en découler une économie non négligeable.

3.3 Comparaison des procédés : cas des matelas de fibres de verre

Nous comparerons ici uniquement le procédé par voie humide au procédé par voie fondue pour la voie sèche. La principale différence réside dans la structure des matelas fibreux obtenus. Compte-tenu des procédés mis en œuvre, les matelas de fibres produits par voie humide présentent une structure feuilletée et assez homogène tandis que la voie sèche produit des matelas peu homogènes et peu stratifiés. En ce sens, une production par voie humide permettrait donc de former des matelas possédant une plus faible conductivité thermique. La présence de fibres traversant l'épaisseur du matelas a en effet pour conséquence d'abaisser les propriétés d'isolation thermique, la conduction de chaleur se produisant plus facilement dans le sens des fibres.

Le principal avantage du procédé par voie sèche est lié au faible coût de production des matériaux en comparaison avec le procédé par voie humide. Seule une étape de pressage à chaud est nécessaire à la fabrication des cœurs de VIP par voie sèche.

4. Projet

Ce projet découle de l'idée qu'un matériau fibreux à structure feuilletée posséderait une conductivité thermique sous vide plus faible que celle d'un matériau fibreux sans orientation préférentielle. La production de cœur de VIP par voie humide permettrait donc l'obtention de matériaux présentant des propriétés de résistance thermique améliorées. C'est dans ce contexte que Saint-Gobain Isover a contacté le laboratoire du génie des procédés papetiers (LGP2) à Grenoble. L'originalité du projet est liée à la matière première utilisée. Un des objectifs est en effet de produire des cœurs de VIP à partir de fibres de verre habituellement mises en œuvre pour la production de laine de verre. En revanche, l'utilisation de ces fibres présente des inconvénients car elles présentent des distributions en taille importantes et des diamètres assez élevés (rapport longueur/diamètre faible). Ceci conduit à l'obtention de matelas présentant des propriétés mécaniques réduites.

La finalité de ce travail est ainsi de proposer un procédé de fabrication et de produire un matériau respectant un cahier des charges établi au cours de la thèse grâce une étude comparative de matériaux existant sur le marché, étude qui ne sera pas présentée dans ce manuscrit. Les principales conclusions de ce travail sont résumées dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 - Cahier des charges du matériau produit

Formulation	Matelas de fibres de verre
	Sans liant
Caractéristique structurale	Porosité : > 90%
	Masse volumique sous une compression de 1 bar : < 250 kg/m ³
Caractéristiques mécaniques	Résistance à la traction : Objectif de l'indice de rupture : 1.6 N.m/g pour 300 g/m ²
Caractéristiques thermiques	Conductivité thermique sous vide : < 5 mW/m.K

Les matelas de fibres de verre produits par voie humide doivent être produits sans liant : l'addition de polymères n'est pas envisagée compte tenu de la possibilité de libération de composés volatils au cours de l'utilisation du matériau, libération conduisant à une diminution des propriétés d'isolation.

Sachant que les matelas produits sont manipulés pour être insérés dans l'enveloppe avant l'étape d'évacuation d'air, ils doivent présenter une résistance minimale. La force de rupture mesurée au cours d'un essai de résistance à la traction sur des matelas de 300 g/m² doit donc être supérieure ou égale à 10 N.

De plus, le matelas de fibres de verre, une fois mis sous vide, subit une pression extérieure de 1 bar (pression atmosphérique). La valeur limite de masse volumique (sous une compression de 1 bar) est égale à 250 kg/m³.

Enfin, le matériau final devra posséder une conductivité thermique sous vide inférieure à 5 mW/(m.K) pour être qualifié de super isolant.

5. Références bibliographiques

Berge, A., et Johansson, P. (2012). Literature Review of High Performance Thermal Insulation (Rapport de Chalmers University of Technology).

Bonin, J. (2000). Les machines à papier (Montréal: CCDMD).

Bouquerel, M., Duforestel, T., Baillis, D., et Rusaouen, G. (2012). Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—A review. *Energy and Buildings* 54, 320–336.

Davraz, M., et Bayrakci, H.C. (2013). Performance properties of vacuum insulation panels produced with various filling materials. *Science and Engineering of Composite Materials* 21, 521–527.

Di, X., Gao, Y., Bao, C., Hu, Y., et Xie, Z. (2013). Optimization of glass fiber based core materials for vacuum insulation panels with laminated aluminum foils as envelopes. *Vacuum* 97, 55–59.

Dubelley, F. (2016). Mécanismes de dégradation des enveloppes barrières pour application panneaux isolants sous vide. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes.

Feidt, R. (2018). Isolation thermique - Définition et principes. *Techniques de l'ingénieur - "Thermique industrielle" BE9858 v2*.

Fricke, J., Heinemann, U., et Ebert, H.P. (2008). Vacuum insulation panels—From research to market. *Vacuum* 82, 680–690.

Kalnæs, S.E., et Jelle, B.P. (2014). Vacuum insulation panel products: A state-of-the-art review and future research pathways. *Applied Energy* 116, 355–375.

Kim, J., et Song, T.-H. (2013). Vacuum insulation properties of glass wool and opacified fumed silica under variable pressing load and vacuum level. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 64, 783–791.

Kwon, J.-S., Jang, C.H., Jung, H., et Song, T.-H. (2009). Effective thermal conductivity of various filling materials for vacuum insulation panels. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52, 5525–5532.

Langlais, C., et Klarsfeld, S. (2004). Isolation thermique à température ambiante. *Isolants. Techniques de l'ingénieur- "Thermique industrielle" BE9858 v1*.

Lemaître, A. (2003). Procédés papetiers - Machines à papier. *Techniques de l'ingénieur - "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique" J6902*.

Morlidge, M. (2014). A critical review of long-term thermal performance of vacuum insulation panel in building envelope construction. (Toronto, Canada: Proceedings of the 14th Canadian Conference on Building Science and Technology), pp. 467–481.

Chapitre 1 :
Contexte de l'étude

Simmler, H., et Brunner, S. (2005). Vacuum insulation panels for building application: Basic properties, aging mechanisms and service life. *Energy and Buildings* 37, 1122–1131.

Chapitre 2 :
Matière première :
production et caractérisation

1. Introduction	29
2. Etude bibliographique.....	30
2.1 Le verre	30
2.2 La fibre de verre	32
2.2.1.Différentes technologies de production de fibres de verre	32
2.2.2.Propriétés physico-chimiques des suspensions aqueuses de fibres de verre.....	34
2.3 Conclusion de l'étude bibliographique.....	41
3. Etude expérimentale.....	42
3.1 Matière première et dénomination	42
3.2 Caractérisation morphologique des fibres de verre	43
3.2.1.Objectif de l'étude	43
3.2.2.Matériels et méthodes.....	43
3.2.3.Résultats et discussion	45
3.2.4.Relation entre le micronaire, la perméabilité intrinsèque et la surface spécifique des fibres	46
3.2.5. Détermination du diamètre des fibres à partir du micronaire	47
3.2.6. Détermination de diamètre de fibres par microscopie optique	49
3.3 Propriétés physico-chimiques des fibres de verre en suspension aqueuse : étude de la surface.....	55
3.3.1. Objectif de l'étude	55
3.3.2. Matériels et méthodes.....	55
3.3.3. Résultats et discussion	61
4. Conclusion	69
5. Références bibliographiques	70

1. Introduction

Ce chapitre s'intéresse à la caractérisation des fibres de verre utilisées pour la production de matelas fibreux. Les fibres de verre peuvent en effet posséder différentes compositions chimiques, et présenter différentes morphologies. Ces caractéristiques dépendent bien sûr de l'application visée mais aussi de la technique de production des fibres.

Compte tenu du fait qu'un procédé de fabrication par voie humide est considéré dans ce travail, l'étude du comportement de ces fibres dans l'eau doit également être étudiée. Leur comportement peut être influencé par des réactions susceptibles de se produire à la surface des fibres en milieu aqueux.

Pour ces raisons, la caractérisation de la matière première est incontournable avant de commencer la production de matelas fibreux.

Ce chapitre est organisé en deux parties : une étude bibliographique et une étude expérimentale.

L'étude bibliographique portera sur la description du matériau « verre » d'une part, et des moyens de production des fibres de verre d'autre part. De plus, la description des phénomènes physico-chimiques intervenants à la surface des fibres lors de leur immersion dans l'eau sera traitée dans le but de posséder une meilleure connaissance de la matière première utilisée.

L'étude expérimentale sera, quant à elle, tournée vers la caractérisation de la matière première utilisée pour le projet. Nous caractériserons tout d'abord les différentes fibres utilisées par leur morphologie pour ensuite nous intéresser à leur comportement dans l'eau.

2. Etude bibliographique

Cette étude bibliographique est divisée en deux parties. Tout d'abord, la structure du verre et sa composition chimique sont abordées. Ensuite, l'étude porte plus précisément sur les fibres de verre, leurs techniques de production et le comportement des fibres de verre dans l'eau.

2.1 Le verre

Le verre est un solide amorphe composé en majorité de silice (Figure 2-1). Les autres constituants présents (oxydes de sodium, potassium, magnésium, baryum...) confèrent aux verres des propriétés spécifiques.

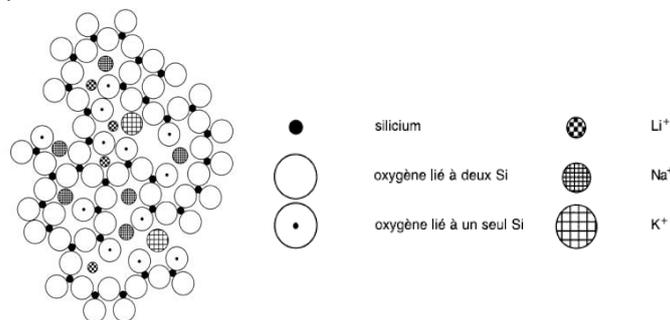


Figure 2-1 - Représentation plane de la structure d'un verre de silicate alcalin (Barton et Guillemet, 2005)

Ce matériau est composé d'oxydes formateurs de réseau, d'oxydes modificateurs de réseau et d'oxydes intermédiaires.

Les oxydes formateurs constituent le réseau primaire du verre et lui confèrent sa résistance mécanique. Ces oxydes permettent par leur unique présence de former un verre. Ce sont les oxydes de silicium (SiO_2), de germanium (GeO_2), de bore (B_2O_3), d'arsenic (As_2O_3) ou de phosphore (P_2O_5) (Phalippou, 2001a). Le réseau obtenu est désordonné et sa cohésion résulte des liaisons entre les oxydes par des atomes d'oxygène nommés oxygènes « pontants » par Zachariasen (1932). Dans le cas de l'oxyde de silicium, qui est le principal constituant du verre, ces liaisons sont appelées liaisons siloxane ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$).

Les oxydes modificateurs de réseau permettent de conférer des propriétés spécifiques au verre. Ces modificateurs de réseau sont majoritairement des oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux (Na_2O , K_2O , CaO , BaO , MgO). Lorsqu'ils sont introduits dans le réseau primaire, ces oxydes rompent les liaisons siloxanes et donnent lieu à la formation de deux atomes d'oxygène « non-pontants » comme illustré sur la Figure 2-2 (Barton et Guillemet, 2005).

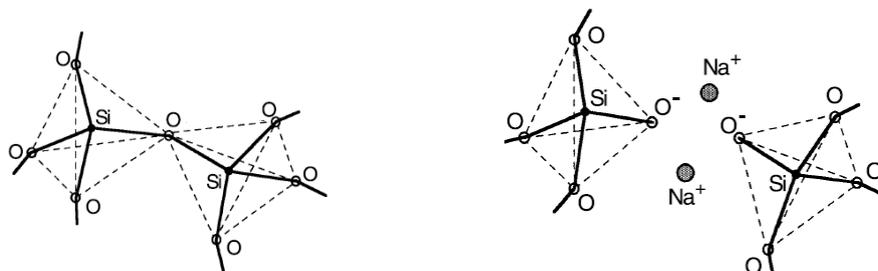


Figure 2-2 – Rupture d'une liaison siloxane par un oxyde modificateur de réseau (ici Na_2O) (Barton et Guillemet, 2005)

Chapitre 2 :

Matière première : production et caractérisation

Les modifications de composition peuvent donc causer des changements de propriétés physiques. Ainsi, une augmentation de la quantité d'oxyde de métal alcalin (Na_2O , K_2O) est la cause d'une sensibilité à l'eau plus élevée et d'un point de fusion plus faible ce qui diminue la viscosité du verre. D'autre part, une forte présence d'oxyde de zirconium (de 16 % à 20 % en masse) confère une résistance aux alcalis.

La présence d'autres oxydes modificateurs (CaO , BaO , MgO) augmente la stabilité chimique par la création de liaisons ioniques entre deux oxygènes « non-pontants ».

Les oxydes intermédiaires, quant à eux, jouent le rôle d'oxydes formateurs ou modificateurs selon la composition du verre. Leur rôle est moins bien défini (Barton et Guillemet, 2005). Les plus connus sont les oxydes de métaux bivalents (BeO , ZnO , PbO) ou trivalents (Al_2O_3 et Fe_2O_3).

Il existe aussi des oxydes non classés comme le trioxyde de bore (B_2O_3). C'est un oxyde modificateur à haute température car il diminue la viscosité du verre en se comportant comme un fluidifiant et un oxyde formateur à basse température (Barton et Guillemet, 2005). Ces propriétés sont intéressantes lors du filage du verre.

Différents types de verre de composition chimique différente selon l'application visée sont utilisés dans l'industrie. Ces catégories et les oxydes majoritaires correspondants sont listés dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1- Types de verre : Propriétés et applications (Barton et Guillemet, 2005; Guillon, 1995)

Catégorie	Oxydes majoritaires	Propriétés	Applications
A – Sodocalcique	SiO_2 , CaO , Na_2O	Transparence Résistance à la chaleur faible (500-600°C)	Vitrage Bouteille Flaconnage Gobeletterie
C – Sodium borosilicate	SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O	Durée de vie améliorée Résistance à la corrosion	Pharmacie Culinaire Laboratoire
D - Borosilicate	SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O	Faible densité Résistance diélectrique élevée	Domaine électrique
E- Aluminosilicate	SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , B_2O_3	Résistance mécanique Résistivité électrique élevée	Fibres de renforcement
ECR	SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , B_2O_3	Résistance à la corrosion en milieu acide	Canalisations
AR – Zircon	SiO_2 , ZrO_2 , Na_2O	Alcali-résistance forte	Renforcement du ciment
R– Calcium aluminosilicate	SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , B_2O_3	Résistance mécanique élevée – grand module Moins cher que le verre « S »	Renforcement
S – Aluminosilicate de magnésium	SiO_2 , Al_2O_3 , MgO		Aérospatial

La composition des fibres de verre est un compromis technique et économique entre les propriétés spécifiques souhaitées, la capacité au filage dans des conditions industrielles et un prix acceptable. Ces compositions sont toujours sujettes à des variations entre producteurs ou même à des ajustements au fil du temps chez le même producteur.

Pour des raisons sanitaires ou dans certaines applications (domaine médical), la sensibilité à l'eau du verre peut être une propriété qu'il faut ajuster. Ainsi, les verres dits biosolubles se dissolvent lors d'un contact prolongé avec une solution aqueuse.

2.2 La fibre de verre

2.2.1. Différentes technologies de production de fibres de verre

La matière utilisée pour de la production des fibres est du calcin de verre, c'est-à-dire des morceaux broyés de verre recyclé prêts à être refondus. Il existe trois moyens de produire des fibres de verre : le fibrage mécanique, l'étirage par frottement gazeux et l'étirage centrifuge qui conduisent à des propriétés morphologiques très différentes. Par exemple, les fibres centrifuges présentent d'importantes distributions en diamètre et en longueur tandis que le diamètre des fils étirés mécaniquement puis coupés en fibres est bien contrôlé.

Le fibrage mécanique consiste à étirer à l'aide d'un bobinoir (ou enrouleur) le fil qui a été formé par assemblage de filaments en sortie de filière (Figure 2-3). Avec cette technologie, le diamètre des filaments dépend donc de la vitesse d'enroulage du fil, de la viscosité du verre en sortie de filière et de la hauteur de verre dans la filière (Berthereau et Dallies, 2008). Les diamètres des filaments sont généralement compris entre 5 et 25 μm (Barton et Guillemet, 2005). Le fil obtenu est ensuite coupé en fibres. Ces fibres, appelées « chopped-strand », sont le plus souvent destinées à des applications de renforcement de matériaux composites.

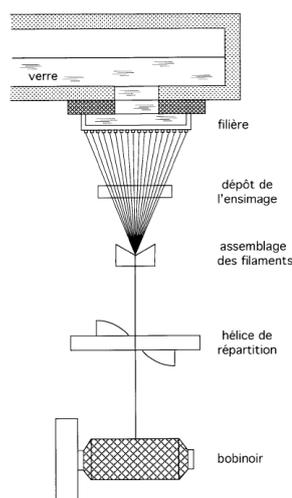


Figure 2-3 - Fabrication de fibres de verre de renforcement par fibrage mécanique (procédé Silionne) (Barton et Guillemet, 2005)

L'étirage par frottement gazeux peut se faire de deux manières différentes : soit par étirage à la flamme, ou procédé Aerocor, soit par étirage à la vapeur. Ces deux procédés permettent de produire des fibres fines dont la longueur n'est pas contrôlée.

Lors de la production de fibres par étirage à la flamme, ce qui correspond au cas de la laine de verre, les filaments en sortie de filière sont rassemblés puis envoyés vers une flamme transversale (voir Figure 2-4). Lorsque cette flamme traverse le verre, celui-ci est étiré par le gaz issu de la flamme. Il se forme donc des fibres qui sont projetées sur la toile de formation (Figure 2-4) pour constituer un matelas de laine de verre.

Comme noté sur cette figure, un polymère thermodurcissable peut être pulvérisé sur les fibres pour donner de la cohésion au matelas de laine de verre. Dans ce cas, l'étape de réticulation s'effectue dans un four, juste après l'étape de formation du matelas fibreux. Le principe d'étirage à la

vapeur est semblable à celui d'étirage à la flamme. La principale différence réside en l'orientation des jets de vapeur sous haute pression. La vapeur est injectée dans le même sens que celui des fibres en sortie de filière (Figure 2-5).

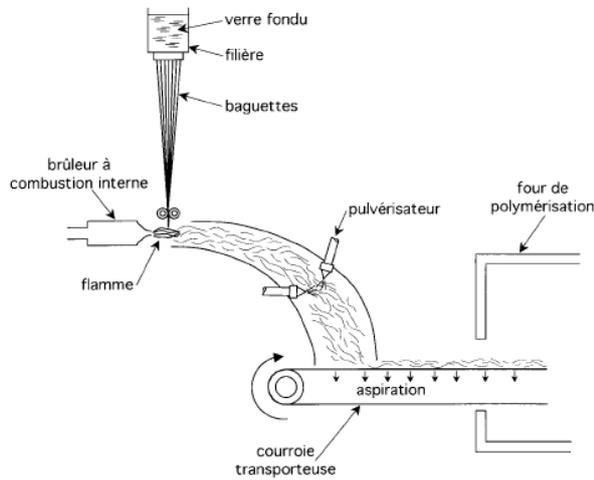


Figure 2-4 - Principe de production de laine de verre par étirage à la flamme (Barton et Guillemet, 2005)

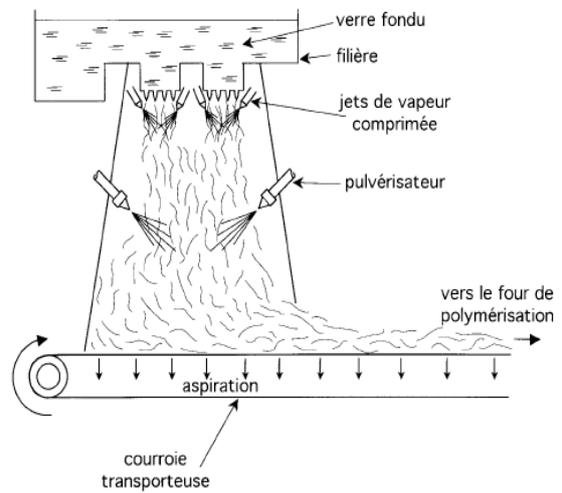


Figure 2-5 - Production de laine de verre par étirage à la vapeur (Barton et Guillemet, 2005)

L'étirage centrifuge s'effectue de deux manières, soit par étirage sur roues, soit selon un procédé de type TEL.

Lors du procédé par étirage sur roues, un filet de verre fondu tombe sur un disque métallique tournant à grande vitesse qui permet de former des gouttes. Ces gouttes tombent alors sur un autre disque tournant dans le sens opposé au premier puis sur un dernier disque tournant dans le même sens que le premier. A l'issue du passage sur les trois rouleaux, les projections sont alors constituées d'un mélange de fibres et de gouttelettes de verre. Ces dernières sont éliminées par aspiration sous la toile de formation (ou courroie transporteuse) (Figure 2-6).

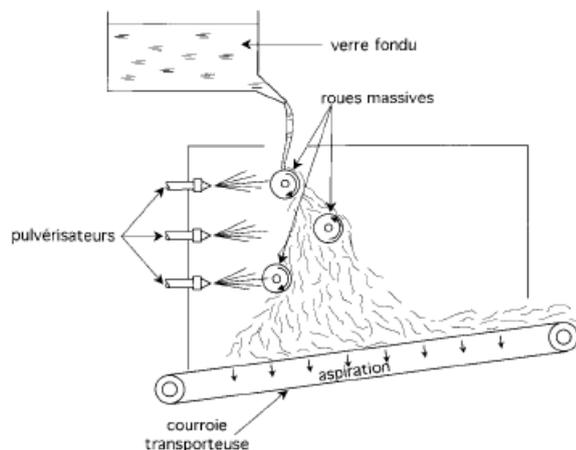


Figure 2-6 - Production de laine de verre par étirage sur roues (Barton et Guillemet, 2005)

Le procédé TEL, illustré sur la Figure 2-7 est développé et utilisé par Saint-Gobain. Ce nom vient d'un laboratoire de Saint-Gobain nommé LET pour « Laboratoire d'Essais Thermiques » qui travaillait sur le fibrage de laine de verre. Cette technologie produit des fibres de verre selon un procédé centrifuge. Le calcin fond dans un four à 1450 °C et s'écoule vers la machine rotative de fibrage ; « le

panier » recueille le verre et le disperse à travers de larges orifices dans le centrifugeur. Puis, le verre s'écoule à travers les petits orifices de « l'assiette » (appelée aussi centrifugeur). Les fibres produites sont étirées par jet d'air chaud et ensuite refroidies et, comme indiqué précédemment, un polymère thermodurcissable est pulvérisé si nécessaire. Les fibres tombent enfin sur la toile de formation, puis sont acheminées vers un four où le polymère réticule et les matelas de laine de verre qui en résultent sont coupés. C'est principalement à partir de ce procédé que les fibres étudiées dans ce travail sont fabriquées.

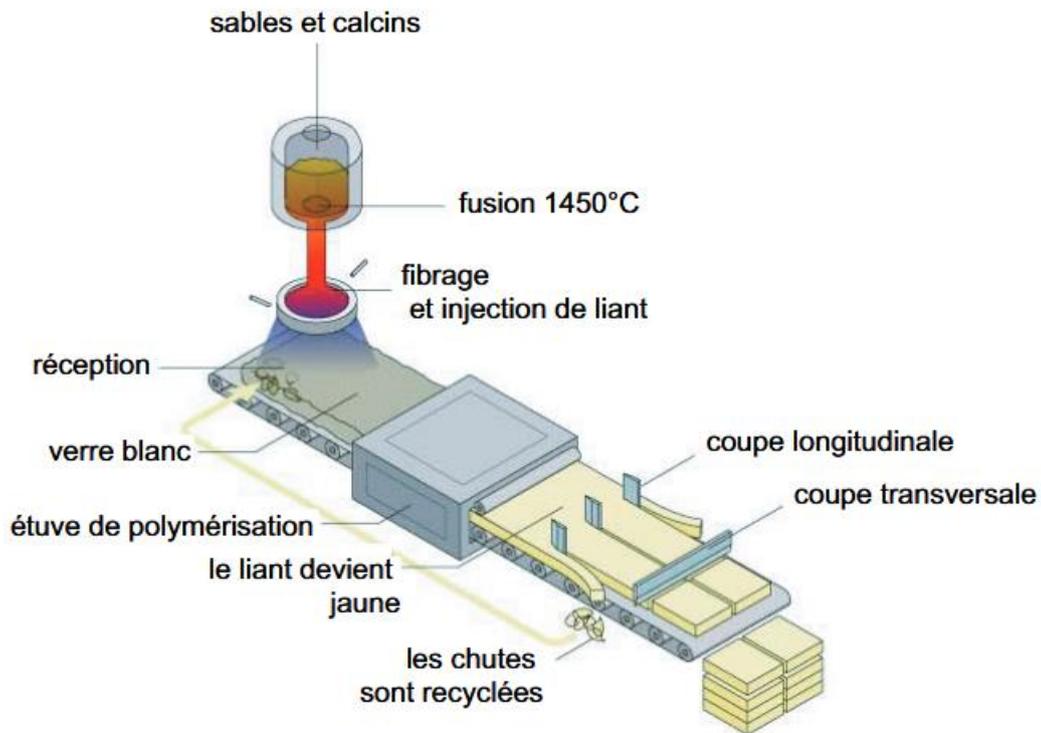


Figure 2-7 - Description du procédé de fibrage TEL utilisé par Saint-Gobain (Eurima.org)

Les divers moyens de production existants conduisent à l'obtention de fibres possédant des morphologies différentes. Selon le procédé utilisé, les fibres possèdent des diamètres calibrés (fibrage mécanique) ou présentent une grande dispersion en diamètre (procédés Aerocore et TEL). C'est un point important car le comportement des fibres en suspension aqueuse peut être influencé par leur facteur de forme (rapport longueur sur diamètre).

2.2.2. Propriétés physico-chimiques des suspensions aqueuses de fibres de verre

Lorsqu'un procédé par voie humide est utilisé pour produire un matelas de fibres de verre, une suspension aqueuse de fibres est mise en œuvre. Il faut donc connaître leur comportement. En effet, lorsque le diamètre des fibres est petit, la surface en contact avec l'eau est importante du fait de la surface spécifique élevée. Les phénomènes physico-chimiques intervenant à l'interface verre-eau peuvent alors jouer un rôle crucial.

La Figure 2-8 montre comment la surface de la silice, par exemple, peut se modifier en présence

de vapeur d'eau ou d'eau liquide (Chartier, 2001). Il y a d'abord une phase d'hydratation de la surface : les liaisons siloxane sont rompues et des sites silanols (Si-OH) se forment (chimisorption). Dans un second temps, il y a physisorption d'eau sur les sites silanols par liaisons hydrogène sans dissociation. Cette liaison hydrogène est possible du fait de la différence d'électronégativité entre le silicium (1.9) et l'oxygène (3.44). Cette réaction est réversible grâce à un traitement thermique.

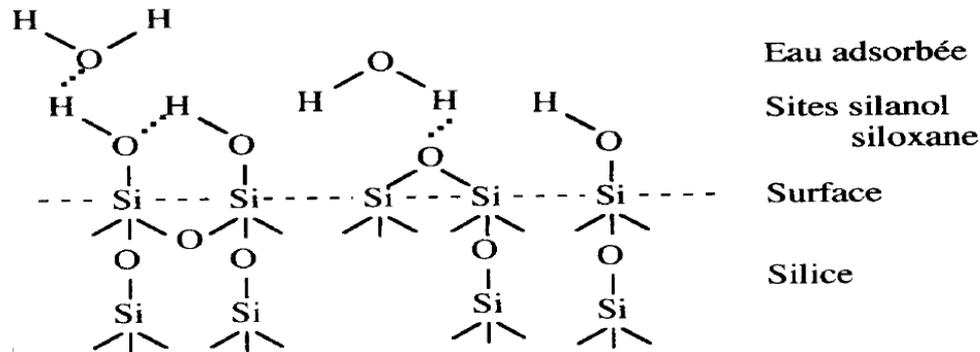


Figure 2-8 - La surface hydratée de la silice (Chartier, 2001)

Selon le pH du milieu et les pKa des fonctions silanol Si-OH (Figure 2-9), des phénomènes de protonation ou de déprotonation peuvent se produire.

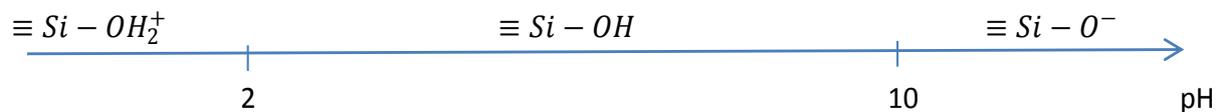


Figure 2-9 - pKa du groupement Si-OH

Des phénomènes identiques ont lieu pour le verre mais ils sont rendus plus complexes par la présence d'oxydes intermédiaires et modificateurs de réseau.

La surface hydratée d'un verre en contact avec une solution aqueuse acide est ainsi le siège d'échanges ioniques (attaque électrophile soit par un cation métallique, soit par un proton). Il y a passage en solution d'ions Na^+ , par exemple, qui sont particulièrement labiles et qui sont substitués par des protons. Cette réaction conduit à une augmentation du pH de la solution. La réaction d'échange ionique est facilitée en milieu acide et elle est limitée en milieu basique.

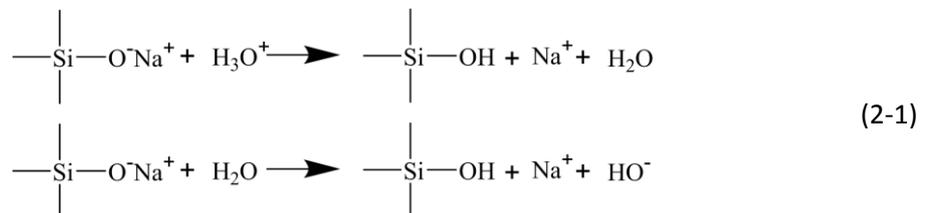


Figure 2-10 - Réactions de protonation de la surface du verre en solution aqueuse (Chartier, 2001)

Les cations monovalents peuvent aussi être substitués (substitution isomorphique) par des cations de valence plus élevée (Mg^{2+} , Ca^{2+}) : cette substitution donne lieu, dans ce cas, à des charges locales positives à la surface de la fibre de verre.

Dans le verre, la réaction de protonation ne se limite pas à l'extrême surface car les ions peuvent diffuser dans le volume du verre (au moins jusqu'à une certaine profondeur). De ce fait, la surface du verre peut se transformer en une surface poreuse fortement hydratée que l'on appelle gel microporeux de silice (Chartier, 2001; Ooi et Miyatake, 1992).

Barton et Guillemet (2005) ont schématisé la surface d'un verre corrodé par une solution alcaline (Figure 2-11). Cette surface peut donc être vue comme un empilement de 4 zones distinctes :

1. La zone interne du verre non modifiée.
2. Une zone où le réseau primaire du verre n'est pas altéré mais où l'on peut trouver des ions hydronium qui remplacent les cations précédemment liés aux oxygènes « non-pontants ».
3. Une zone plus proche de la surface du verre, dans laquelle le réseau primaire du verre est hydrolysé, ce qui donne lieu à un gel microporeux de silice dans lequel l'eau peut aisément pénétrer.
4. Une zone composée de précipités amorphes ou cristallins lorsque la solution est saturée en composés alcalins ou silicates.

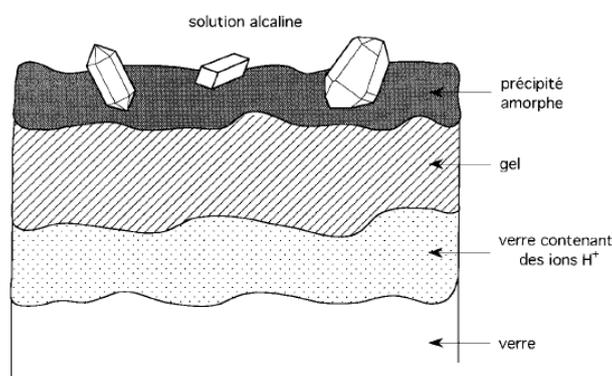


Figure 2-11 – Surface d'un verre corrodé par une solution alcaline (Barton et Guillemet, 2005)

Le verre peut également subir une attaque nucléophile, en particulier en milieu basique (au-delà de pH 9). Elle correspond à une hydrolyse du réseau et à la formation de groupements silanols Si-OH. Les atomes de silicium liés à des oxygènes « non-pontants » facilitent cette réaction :

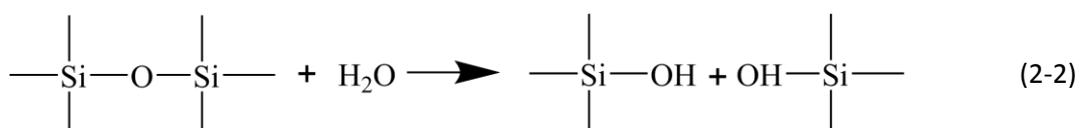


Figure 2-12 - Attaque nucléophile sur une liaison siloxane

Cette réaction se fait facilement et le verre est donc très vite recouvert de sites silanols. A pH très basique, cette réaction peut provoquer la dissolution totale du verre. Notons que la réaction d'échange ionique précédemment décrite en Figure 2-10 conduit à une augmentation importante du pH, susceptible d'amorcer l'attaque nucléophile.

Il est possible, en jouant sur la composition du verre, d'amplifier ou de limiter ces réactions (Barton et Guillemet, 2005). De nombreuses études s'intéressent ainsi à la stabilité du verre (Cannillo et al., 2009; Chartier, 2001; Jedlicka et Clare, 2001; Jupille, 2001; White, 1989). La Figure 2-13 et la Figure 2-14 reproduisent les résultats d'une étude de la stabilité du pH d'une suspension de fibres de verre et la perte de masse de différents verres en solution aqueuse. On observe, dans la Figure 2-13,

que le pH de la suspension aqueuse des deux verres augmente dès l'introduction du verre dans l'eau (temps 0). Le pH, entre 1 et 2 semaines, atteint un palier différent selon le verre testé. Cette évolution de pH est aussi observée pour des fibres de verre de compositions différentes et pour des temps beaucoup plus courts (Bismarck et al., 2004). L'augmentation de pH observée est due à la réaction d'échange ionique présentée en Figure 2-10. La Figure 2-14 montre le cas de certains verres qui perdent jusqu'à 11 mg sur 0.5 g en 1000 heures d'immersion dans l'eau (40 jours), soit environ 2.2% de perte de masse. La perte de masse peut atteindre 10 % par heure de contact lorsque le pH de l'eau est basique (0.1 N de NaOH) et à forte température (White, 1989), dans le cas de fibres de verre E de diamètre 1 μm .

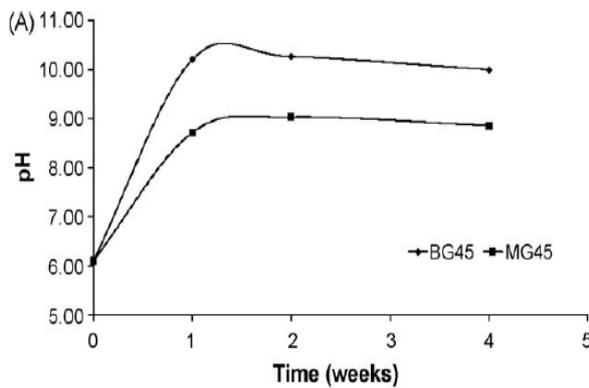


Figure 2-13 - Evolution du pH d'une solution aqueuse (eau bi-distillée) pour deux verres traduisant la dissolution du verre (Cannillo et al., 2009)

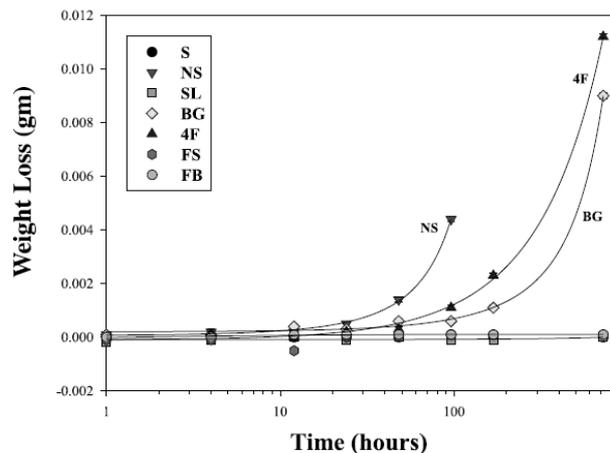


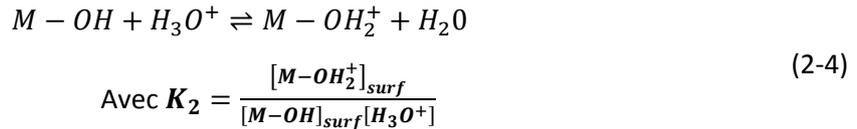
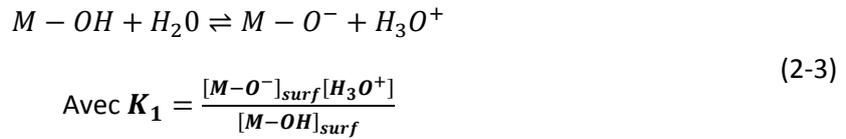
Figure 2-14 - Perte en masse de plusieurs verres traduisant la dissolution du verre dans l'eau (Jedlicka et Clare, 2001)

Quand la perte en masse est rapide, on parle de verre biosoluble. Les verres biosolubles ont des compositions adaptées permettant de limiter les risques sanitaires liés à l'exposition aux fibres ou pour des applications médicales. C'est un verre non biopersistant dans le sérum physiologique. Sa demi-vie est généralement de 40 jours.

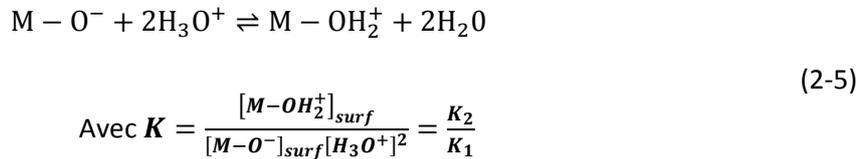
On notera que la corrosion des verres, et en particulier ceux dont la composition comprend des oxydes alcalins, accélère également les mécanismes de fissuration (Phalippou, 2001b) qui conduisent à une fragilisation du matériau. La surface spécifique est également un paramètre important qui fixe la sensibilité du matériau à la corrosion.

Lors de l'introduction d'un solide chargé en surface dans l'eau, plusieurs réactions peuvent se produire, modifiant la charge de surface. La charge de surface d'un oxyde immergé dans une solution aqueuse dépend du niveau de dissociation des groupements M-OH qui se forment par chimisorption de l'eau à la surface du matériau. L'oxyde se comporte comme un acide de Brönsted. Le point de charge nulle (PCN) est la valeur du pH (pH_0) pour laquelle le solide présente une charge nette nulle. Le PCN peut correspondre à une absence totale de charge à la surface ou à la présence en quantités équivalentes de charges positives et de charges négatives (Parks, 1965; Sposito, 1998). Dans ces conditions, les forces de répulsion entre deux surfaces de même nature sont minimales. Pour des pH inférieurs à la valeur de pH_0 , les surfaces deviennent chargées positivement et à des pH supérieurs, les sites se déprotonant, la surface se charge négativement. La charge de surface dépend donc directement des interactions existant entre les sites M-OH et les protons que l'on peut évaluer à

partir des valeurs de pK_A . On peut ainsi écrire pour un oxyde donné :



On arrive donc à :



Pour $pH = pH_0$, on a $[M - O^-]_{surf} = [M - OH_2^+]_{surf}$ et la constante d'équilibre K devient :

$$K = \frac{1}{[H_3O^+]^2} \quad (2-6)$$

On obtient enfin :

$$pH_0 = -\log[H_3O^+] = \frac{1}{2} \log K \quad (2-7)$$

Expérimentalement, les valeurs de pH_0 peuvent être mesurées de deux façons : par adsorption d'indicateurs colorés à la surface des oxydes (Carre et al., 1992) ou par titrage acido-basique (Cattania et al., 1993; Sabia et Ukrainczyk, 2000). Il faut noter que cette dernière technique nécessite des concentrations minimales en groupements OH à la surface des oxydes pour être suffisamment précise (d'où la nécessité d'une importante surface développée de solide dans le milieu titré puisqu'il s'agit de doser les espèces présentes en surface).

Des valeurs de pH_0 issues de la littérature sont regroupées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 - Valeurs de pH_0 pour différents verres (données de la littérature)

Verre testé	Technique utilisée	pH_0	Source
Verre de Silice Fondue*	Détermination de l'acidité de surface par adsorption d'indicateurs colorés	3.1-4.6	Carre et al (1992)
	Théorie	5.5	
Verre sodocalcique*	Détermination de l'acidité de surface par adsorption d'indicateurs colorés	6.8-7.8	
	Théorie	8.1	
Pyrex*	Détermination de l'acidité de surface par adsorption d'indicateurs colorés	4.9-5.9	
	Théorie	7.5	
Silice pure	Titration colloïdale par adsorption de latex	1.7-2.3	Jupille (2001)
Verre sodocalcique	Titration colloïdale par adsorption de latex	2.6-3.0	
Verre borosilicate	Angle de contact (eau/verre) en fonction du pH	2.8-3.3	(Amadu et Miadonye, 2017)
Verre E	Angle de contact (eau/verre) en fonction du pH	2.0	(Bunsell, 2009)
Verre E sans bore	Angle de contact (eau/verre) en fonction du pH	3.0	

*Mesures réalisées dans l'heptane

On observe que les valeurs de pH_0 présentées dans le tableau ci-dessous sont inférieures à 6 hormis une valeur (Verre sodocalcique (Carre et al., 1992)). Cette valeur élevée de pH_0 n'est pas vérifiée lors de mesure par titration colloïdale (Jupille, 2001). La composition du verre et particulièrement de sa surface modifie le pH_0 . Par exemple, un ajout de bore dans un Verre E fait diminuer le pH_0 .

On peut également approcher la valeur de la charge de surface par mesure du potentiel zêta de la surface solide (Bismarck et al., 2004; Cattania et al., 1993). Lorsque le potentiel zêta est nul, pour une valeur de pH donnée, on parle de point isoélectrique (IEP pour isoelectric point). Il convient de préciser que le PCN et le point isoélectrique peuvent être sensiblement différents, certains auteurs utilisant pourtant l'une ou l'autre notion indifféremment. En effet, une mesure de potentiel zêta permet de déterminer la charge au plan de cisaillement, la mesure étant basée sur des phénomènes électrocinétiques mettant en jeu un déplacement relatif de la surface solide par rapport au liquide environnant. Cette charge inclut la charge de surface à proprement parler mais également la charge portée par les ions adsorbés dans la couche dite de Stern. En règle générale, on considère que le plan de cisaillement est confondu avec le plan externe de Helmholtz (c'est-à-dire la limite séparant la couche de Stern de la couche diffuse). Cependant, dans bien des cas, le plan de cisaillement peut être légèrement repoussé vers l'extérieur et la mesure du potentiel zêta peut donc inclure également une petite part des ions mobiles présents dans la couche diffuse. La différence entre PCN et IEP peut donc devenir significative lorsque la force ionique de la solution est élevée.

Il existe des modèles permettant de calculer la charge de surface pour un oxyde donnée (Carre et al., 1992). Ces modèles se basent sur le fait que les oxydes se comportent comme des acides de Brønsted. Le groupement M-OH est considéré comme donneur ou accepteur de protons et son comportement dépend de la force de la liaison –OH et donc de son caractère acido-basique (modèle de Parks, par exemple). D'autres modèles se basent sur l'électronégativité des éléments et le potentiel d'ionisation (acide de Lewis, donneur-accepteur d'électron).

Les charges de surface peuvent se prédire de façon relativement précise lorsque l'oxyde considéré est pur, bien qu'il faille tenir compte d'un certain nombre de paramètres dont le niveau d'hydratation de la surface. Dans le cas d'oxydes complexes comme le verre, des écarts importants sont souvent constatés entre valeurs prédites et expérimentales car la composition de la surface est hétérogène, souvent différente de la composition moyenne du verre et elle peut évoluer en fonction du temps et des conditions physico-chimiques. Des caractérisations fines de la composition de surface peuvent permettre d'expliquer au moins en partie ces écarts (Cattania et al., 1993).

La charge électrique du verre dans l'eau est donc la résultante de plusieurs phénomènes (réaction d'échanges ioniques, dissolution de la silice avec création de groupements silanols (substitution isomorphique)). Le point de charge nulle de la silice est compris entre 2 et 4 selon les travaux (Carre et al., 1992). Il est plus élevé pour le verre et varie en fonction de sa composition (Tableau 2-2). Les écarts sont essentiellement liés à l'existence de sites silanols présentant des acidités différentes qui résultent de leur environnement et notamment de la présence d'oxydes modificateurs. Ces écarts peuvent également résulter de l'utilisation de techniques de mesure différentes.

A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Bismarck et al. (2004) qui ont étudié le comportement de plusieurs types de verre (fibres) dans l'eau. La Figure 2-15 montre l'évolution du potentiel zêta de fibres de verre, et celle de la conductivité électrique et du pH de l'électrolyte (2g de fibres de verre dans 1L d'électrolyte / KCl 10^{-3} M). Ce graphique montre que le pH et la conductivité de la solution aqueuse augmentent quand le temps de contact entre les fibres de verre et l'électrolyte augmente. En parallèle, le potentiel zêta des fibres (potentiel négatif déterminé à partir du potentiel d'écoulement) croît (décroît en valeur absolue).

Pour la plupart des verres testés par Bismarck et al. (2004), le potentiel zêta des fibres est négatif. Il décroît (croît en valeur absolue) quand le pH augmente pour atteindre dans certains cas un plateau entre pH=6 et pH=10. Quand le pH diminue, le potentiel zêta croît (décroît en valeur absolue). Ce comportement traduit la présence de fonctions acides à la surface des fibres qui sont totalement ionisées en milieu basique et se protonent au fur et à mesure que le pH diminue. Pour des verres riches en oxydes formateurs de réseau, le comportement devrait être proche de celui de la silice avec des valeurs d'IEP (point isoélectrique) proches de 2. Cependant, ce point n'est pas atteignable expérimentalement du fait de la force ionique trop importante lui correspondant : celle-ci entraînerait une compression forte de la couche diffuse telle que le potentiel zêta s'annulerait. Dans ce cas, comme nous l'avons détaillé plus haut, la valeur du point isoélectrique devient très différente de la valeur correspondant au point de charge nulle. En revanche, quand les verres contiennent davantage d'oxydes modificateurs de réseau, le potentiel zêta est généralement moins

négatif et un IEP peut être déterminé. Il est compris entre 3 et 4 pour les fibres de verre étudiées. Les valeurs les plus faibles d'IEP traduisent une faible affinité des fonctions acides avec les protons.

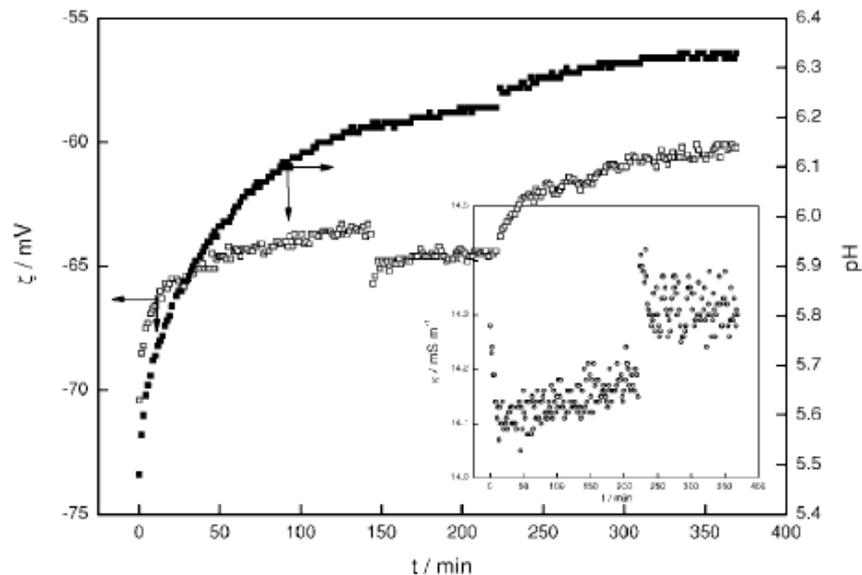


Figure 2-15 - Evolution du potentiel zêta, pH et conductivité électrique en fonction du temps - fibres de verre S dans une solution aqueuse de KCl (1mM)(Bismarck et al., 2004)

2.3 Conclusion de l'étude bibliographique

Dans cette bibliographie, le verre a été défini. Nous avons observés que des modifications de sa composition chimique permettent d'obtenir des caractéristiques spécifiques selon l'utilisation finale désirée (comme la biosolubilité par exemple).

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux fibres de verre, leurs moyens de production et les propriétés physico-chimiques des suspensions aqueuses.

Selon la technique de production des fibres de verre utilisées, les fibres ne possèdent pas les mêmes caractéristiques morphologiques et les mêmes dispersions en diamètre (fibrage mécanique par rapport au procédé TEL par exemple). La morphologie des fibres (par le biais du facteur de forme) est une propriété importante car elle influe sur la capacité à produire une suspension homogène. La notion d'homogénéité de la suspension sera abordée dans le chapitre 3.

Lorsque les fibres de verre sont introduites dans l'eau pour former une suspension, des réactions chimiques de dissociation ou de substitutions isomorphiques ont lieu à la surface des fibres. Des attaques nucléophiles peuvent aussi se tenir dans le verre favorisant la propagation de fissure et pouvant mener à la dissolution de la fibre. Ces réactions engendrent une modification de la chimie de surface des fibres (plus ou moins importante selon la composition). Les caractérisations permettant de suivre ces modifications, développées dans l'étude bibliographique, sont le suivi du pH de la suspension de fibres et la mesure du potentiel zêta des fibres de verre (détermination du point isoélectrique). On note que le temps de contact fibres/eau ou la composition chimique des fibres font varier ces paramètres.

Une étude expérimentale de la morphologie des fibres testées et des propriétés physico-chimiques des fibres de verre dans l'eau est donc menée.

3. Etude expérimentale

Cette étude expérimentale est articulée autour de deux types caractérisations de la matière première utilisée au cours de ce travail pour mieux connaître les propriétés morphologiques des fibres et leur comportement dans l'eau.

Tout d'abord, le diamètre des fibres disponibles est déterminé selon deux méthodes. Ensuite, le comportement physico-chimique des fibres de verre dans l'eau est étudié dans le but de comprendre les éventuelles modifications subies par la surface du verre.

3.1 Matière première et dénomination

Les fibres utilisées ont toutes été produites par Saint Gobain exceptées les **Fibres Flame-blown** (Tableau 2-3).

Tableau 2-3 - Grades de fibres utilisées

Appellation des matières premières	Grade de fibres					
	1	2	Insulsafe	3	4	Flame-blown
<i>Production par Saint Gobain</i>	<i>Oui</i>	<i>Oui</i>	<i>Oui</i>	<i>Oui</i>	<i>Oui</i>	<i>Non</i>

La matière première utilisée a été en grande partie produite par Saint-Gobain : ce sont des fibres de verre non ensimées destinées à la fabrication de laine de verre ; elles sont biosolubles. La composition chimique des fibres est présentée dans le Tableau 2-5.

Composition chimique des fibres de verre

Les fibres étudiées possèdent des compositions chimiques comprises dans la plage de donnée reportée dans le Tableau 2-4. Les fibres produites par Saint-Gobain possèdent la même composition chimique (différente des **Fibres Flame-blown**).

Tableau 2-4 - Détail des compositions chimiques des fibres de verre utilisées

	Apport dans le verre	Composition [%]
Na₂O	Fluidité	10-17
MgO	Stabilité chimique	1-3
Al₂O₃	Résistance à l'eau	2-5.5
SiO₂	-	55-65
K₂O	Fluidité	0-2
CaO	Stabilité chimique	3-8
BaO	Stabilité chimique	0-5
ZnO	Eclat et l'élasticité	0-4
Fe₂O₃	Stabilité et couleur verdâtre	0-0.5
SO₃	Oxydant	0-0.5
F₂	Transmission Infrarouge	0-0.5
B₂O₃	Stabilité thermique	4-11

3.2 Caractérisation morphologique des fibres de verre

3.2.1. Objectif de l'étude

La caractérisation morphologique des fibres est primordiale. Les dimensions (longueur et diamètre) agissent sur la qualité de la suspension et le degré de floculation (formation d'agrégats fibreux) par le biais du facteur d'encombrement qui représente le nombre de fibres dans le volume d'encombrement d'une fibre.

Il est cependant extrêmement difficile de mesurer la longueur de ces fibres car leur distribution est très étalée. Elles se brisent par ailleurs très facilement. Nous avons donc dû limiter la caractérisation morphologique au diamètre. Cette dimension est mesurée par microscopie optique.

3.2.2. Matériels et méthodes

1. Micronaire des fibres

Dans le but de caractériser la finesse des fibres, la mesure de la perméabilité à l'air d'un tampon fibreux est classiquement effectuée. Cette mesure, appelée micronaire ou indice de finesse (Seghers et Boyer, 2006), est réalisée grâce à un appareil breveté (Brevet EP1506394B1). Le micronaire (Figure 2-16) représente la mesure d'un débit d'air (en L/min) traversant 5 g de fibres de verre dans une chambre cylindrique de diamètre 2.54 cm et de hauteur 2.54 cm (volume 12.87 cm³) sous une différence de pression de 254 mmHg (340 mbar). Plus la valeur du micronaire est grande, plus les fibres possèdent un diamètre élevé. La mesure de la masse de l'échantillon est effectuée avec une précision de 0.01 g.

Pour la mesure du micronaire, les fibres sont tassées manuellement dans l'appareil sans orientation préférentielle. On peut faire l'hypothèse que le matelas de fibres est quasi-isotrope.

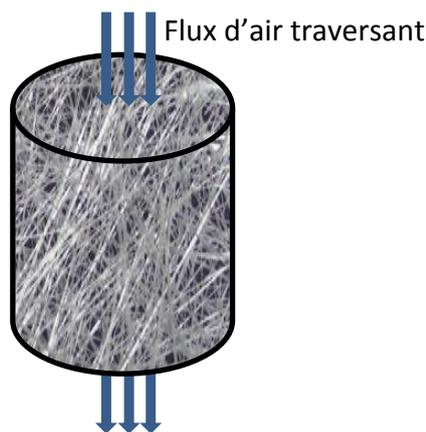


Figure 2-16 - Schéma du dispositif de mesure du micronaire

Relation entre le micronaire, la perméabilité intrinsèque et la surface spécifique des fibres

Dans le cas d'un écoulement laminaire dans un milieu homogène isotrope et continu, le débit d'un fluide traversant perpendiculairement un milieu poreux (fibres de verre) est régi par la loi de Darcy :

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{B \Delta P}{\mu H} \quad \text{ou} \quad B = \frac{Q H \mu}{S \Delta P} \quad (2-8)$$

- v : Vitesse de l'air traversant [m/s]
- Q : Débit de fluide [m³/s]
- S : Section du milieu poreux [m²]
- ΔP : Différence de pression appliquée [Pa]
- H : Epaisseur de l'échantillon [m]
- μ : Viscosité dynamique du fluide [Pa.s]
- B : Perméabilité intrinsèque [m²]

La relation de Kozeny-Carman décrit les pertes de pression subies par un fluide s'écoulant dans un milieu poreux en régime laminaire et en se basant sur une représentation capillaire de ce milieu :

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{1}{k (S_v)^2} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{\mu H} \quad (2-9)$$

- k : Constante de Kozeny
- S_v : Surface spécifique des fibres [m²/m³]
- ε : Porosité du milieu fibreux

Lors de la mesure du micronaire, l'écoulement n'étant pas à travers un lit de fibres strictement parallèles entre elles. Le calcul de la surface spécifique et donc du diamètre moyen de fibre est légèrement faussé mais il donne une bonne approximation.

Cette relation peut être appliquée au cas de la mesure du micronaire si l'écoulement est laminaire. Connaissant les conditions expérimentales (dimensions de la cellule et masse de fibres), on peut déduire la porosité du milieu :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{milieu fibreux}}}{\rho_{\text{verre}}} = 1 - \frac{m/V}{\rho_{\text{verre}}} = 1 - \frac{390}{2500} = 0.84 \pm 0.02 \quad (2-10)$$

- ρ : Masse volumique [kg/m³]
- V : Volume du milieu poreux [m³]

A partir des valeurs de porosité et de la constante de Kozeny, il est alors possible de calculer la surface spécifique des fibres et donc leur diamètre moyen si on suppose qu'elles s'apparentent à des cylindres de longueur infinie.

2. Caractérisation morphologique

Un **microscope optique** (Microscope NIKON YS2 – H équipé d'un oculaire micrométrique) a été utilisé pour mesurer le diamètre des fibres à l'état sec avec un grossissement global utilisé de x1000 (oculaire et objectif). Les diamètres de fibre ont été mesurés à $\pm 0.5 \mu\text{m}$ près jusqu'à ce que l'erreur type soit inférieure à $0.1 \mu\text{m}$.

On rappelle que l'erreur type (ET) [μm] est définie par la formule suivante :

$$ET = \frac{\sigma_n}{\sqrt{n}} \quad (2-11)$$

- n : Nombre de valeurs
- σ_n : Écart type de la mesure [μm]

Les diamètres de fibres de verre ont été mesurés directement sur la matière première et non sur les matelas produits dans lesquels les fibres peuvent avoir subi des modifications morphologiques. En effet, la modification du diamètre par formation d'un gel superficiel ou encore un effet de la trituration (abrasion) pourraient ainsi avoir un effet sur le diamètre.

Précisons que la microscopie optique ne permet pas d'observer d'éléments dont l'une des dimensions est inférieure au micromètre.

Un **microscope électronique à balayage** de la marque Zeiss Ultra 55 a été utilisé pour observer les grades de fibres. Les échantillons ont été métallisés au préalable (Au – 5 nm) pour obtenir une meilleure qualité de l'image. L'acquisition de l'image s'est effectuée à une tension de 10 kV, une taille de spot de 3.5, en mode EDT. La distance de travail était de 10 mm.

3.2.3. Résultats et discussion

1. Micronaire des fibres

Les micronaires des fibres sont déterminés, lors de leur production, par le laboratoire de Saint Gobain ISOVER. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2-5.

Tableau 2-5 - Grades de fibres utilisées et micronaires respectifs

Echantillons	Grade de fibres					
	1	2	Insulsafe	3	4	Flame-blown
Micronaire [L/min]	18	12	10	5.5	4	1-2

Les fibres testées possèdent des micronaires compris entre 1 et 18 L/min. Les **Fibres Flame-blown** possèdent un micronaire compris entre 1 et 2 L/min car la mesure n'est pas très précise pour des micronaires faibles.

Le classement de la largeur des fibres testées est donc le suivant :

Fibres 1 > Fibres 2 > Fibres Insulsafe > Fibres 3 > Fibres 4 > Fibres Flame-blown

Les **Fibres Flame-blown** sont les fibres les plus fines.

3.2.4. Relation entre le micronaire, la perméabilité intrinsèque et la surface spécifique des fibres

Appliquée au cas de la mesure du micronaire, la loi de Darcy (équation (2-8)) devient :

$$10^{12}B = 0.451 \text{ Micronaire} \quad (2-12)$$

Le micronaire est le débit exprimé en L/min et la viscosité dynamique de l'air est évaluée à 20°C (1.8×10^{-5} Pa.s).

La perméabilité intrinsèque est proportionnelle au micronaire dans la plage de validité de la loi de Darcy (régime laminaire).

L'évolution de la perméabilité intrinsèque en fonction du micronaire est illustrée en Figure 2-17. Sur ce graphique les losanges représentent les micronaires des fibres testées. Les **Fibres Flame-blown** possédant un micronaire compris entre 1 et 2 L/min, la perméabilité intrinsèque est calculée pour des valeurs de micronaire égales à 1 L/min et 2 L/min.

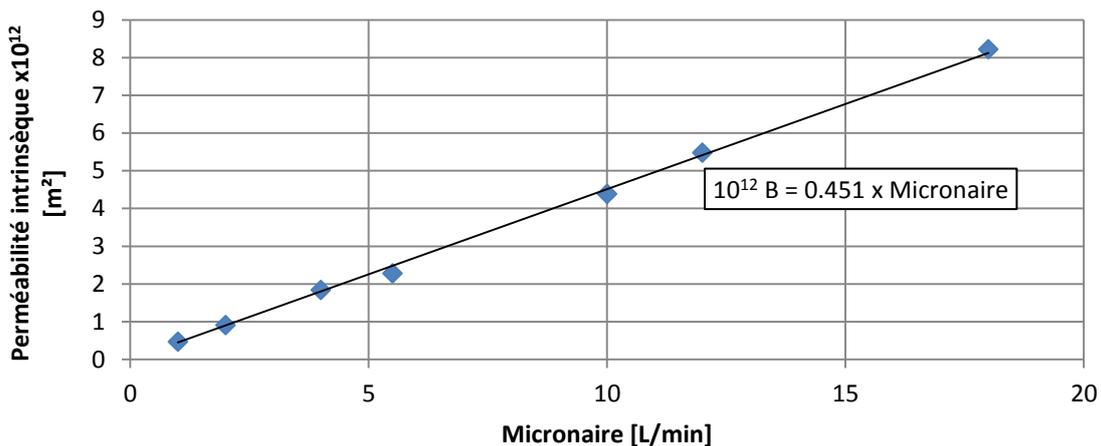


Figure 2-17 - Perméabilité calculée par la loi de Darcy pour les micronaires des fibres étudiées

En combinant les relations (2-9) et (2-10), la relation de Kozeny-Carman peut alors s'écrire :

$$S_v = \frac{3.0 \times 10^4}{\sqrt{k Q}} \quad (2-13)$$

Toutes conditions égales par ailleurs, la surface spécifique est donc fonction du débit d'air traversant le matelas de fibres et de la constante de Kozeny.

Cette constante est égale à 5.55 lorsque la porosité du matelas de fibres cylindriques est comprise entre 0.6 et 0.8 en régime laminaire (Ingmanson, 1959; Kyan et al., 1970).

Or, la porosité du milieu poreux étudiée est égale à 0.84 et on sait que la constante de Kozeny augmente au-dessus de la zone de porosité. La valeur de la surface spécifique est donc plus faible que celle calculée avec la valeur standard de la constante de Kozeny.

3.2.5. Détermination du diamètre des fibres à partir du micronaire

L'objectif ici est d'établir un lien entre le diamètre moyen des fibres et le micronaire.

Divers auteurs ont mené des travaux expérimentaux pour estimer la valeur de la constante de Kozeny pour des porosités supérieures à 0.8 et modéliser empiriquement son évolution avec la porosité (Tableau 2-6). Ils considèrent que les fibres sont des cylindres et que l'écoulement du fluide est perpendiculaire au grand axe des cylindres.

Tableau 2-6 - Relations liant la constante de Kozeny k à la porosité ε des matelas fibreux

Auteur	Relation	Valeur de k pour $\varepsilon = 0.84$
Ingmanson (1959) *	$k = 3.5 \frac{\varepsilon^3}{\sqrt{(1-\varepsilon)}} [1 + 57(1-\varepsilon)^3]$	6.48
Davies (1952)*	$k = 4.0 \frac{\varepsilon^3}{\sqrt{(1-\varepsilon)}} [1 + 56(1-\varepsilon)^3]$	7.38
Carroll (1965)*	$k = 5.0 + \exp[14(\varepsilon - 0.80)]$	6.85
Happel (1959)**	$k = \frac{2\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)(-\ln(1-\varepsilon) + \frac{(1-\varepsilon)^2 - 1}{(1-\varepsilon)^2 + 1})}$	8.51

*Relation empirique basée sur des phénomènes phénoménologiques

**Résolution de l'équation de Stokes en considérant que le milieu est idéal

Le modèle d'Ingmanson donne une valeur de la constante de Kozeny 17 % plus élevée que $k=5.55$ et celui de Happel 53 % , pour une porosité de 84%. Les valeurs de la constante de Kozeny déterminées d'après les formules d'Ingmanson et de Carroll sont assez proches. La surface spécifique estimée à partir de la valeur du micronaire serait surestimée de 8 à 20 % en considérant la valeur standard de k (5.55).

L'expression (2-13) donne une relation entre la surface spécifique des fibres, le micronaire et la constante de Kozeny pour un milieu de porosité 0.84. Pour des milieux poreux présentant une porosité élevée, on peut considérer que la surface spécifique du milieu peut être confondue avec la surface accessible par le fluide lors d'écoulement à travers ces milieux.

La surface spécifique a été tracée en fonction de la constante de Kozeny pour des valeurs comprises entre 5.5 et 8.5 et pour tous les micronaires étudiés (Figure 2-18). Ces valeurs sont choisies comme étant la valeur de k pour une porosité de 80 % (5.55) et la valeur de k calculée la plus élevée pour une porosité de 84 % (Happel, 1959).

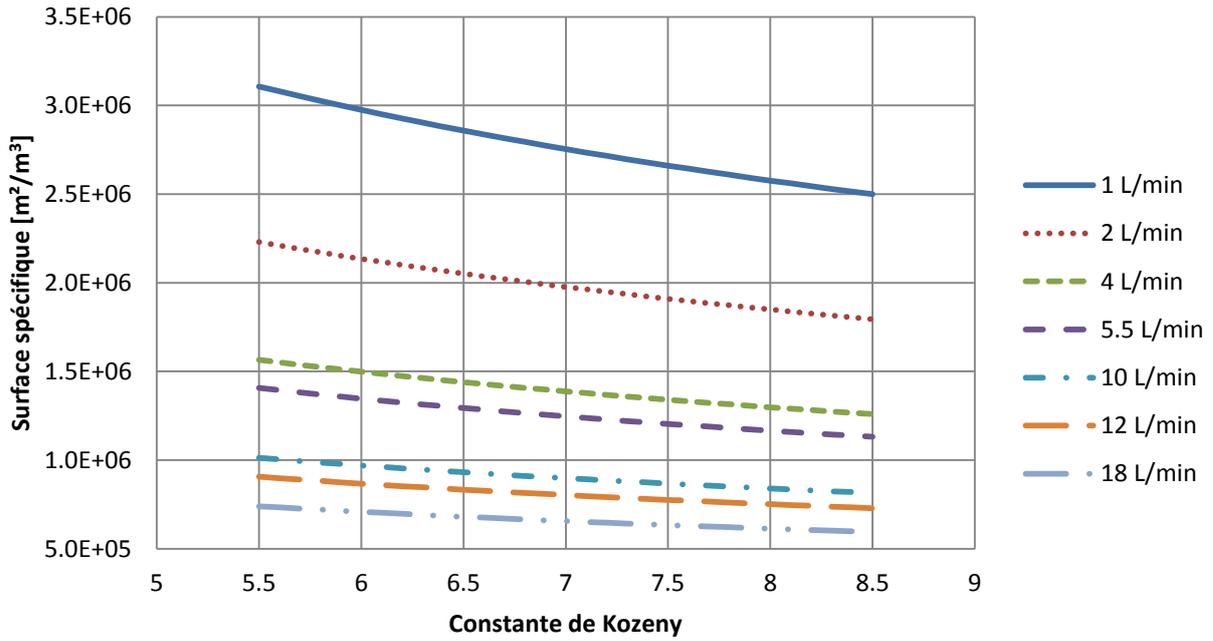


Figure 2-18 - Evolution de la surface spécifique des fibres de verre en fonction de la valeur de la constante de Kozeny

Plus la constante de Kozeny augmente, plus la surface spécifique des fibres diminue : entre 5.5 et 8.5, elle décroît de 24%, à micronaire constant.

Chaque valeur de la constante de Kozeny, obtenue dans le Tableau 2-6, permet de calculer la surface spécifique des fibres. Avec l'hypothèse que la fibre est un cylindre de longueur infinie et de diamètre constant, la surface spécifique est reliée au diamètre de la fibre par la relation :

$$S_v = \frac{4}{D} \quad (2-14)$$

On obtient alors un intervalle de surface spécifique et de diamètre des fibres pour un micronaire donné dans la plage de variation de la constante de Kozeny considérée. Les valeurs pour les micronaires étudiés sont recensées dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7 - Surface spécifique et diamètre des fibres calculés pour chaque dénomination

	Micronaire [L/min]	Surface spécifique calculée ($\times 10^5$) [m ² /m ³]	Diamètre calculé [μm]
Flame-blown	1-2	17.9 < S_v < 28.6	1.4 < D < 2.2
Fibres 4	4	12.6 < S_v < 14.4	2.8 < D < 3.2
Fibres 3	5.5	11.3 < S_v < 13.0	3.1 < D < 3.5
Insulsafe	10	8.1 < S_v < 9.3	4.4 < D < 4.9
Fibres 2	12	7.3 < S_v < 8.4	4.8 < D < 5.5
Fibres 1	18	6.0 < S_v < 6.8	5.9 < D < 6.7

On retrouve bien que plus le micronaire d'un grade de fibres est élevé, plus son diamètre moyen l'est aussi. Les intervalles de diamètres définis peuvent discriminer certains grades de fibres par rapport à d'autres. On peut donc différencier 4 groupes de fibres :

- Les **Fibres Flame-blown** possédant le diamètre moyen minimal
- Les **Fibres 3** et les **Fibres 4** possédant un diamètre moyen compris entre 2.8 et 3.5 μm
- Les **Fibres Insulsafe** et **Fibres 2** possédant un diamètre moyen compris entre 4.4 et 5.5 μm
- Les **Fibres 1** possédant le diamètre moyen le plus grand.

3.2.6. Détermination de diamètre de fibres par microscopie optique

La Figure 2-19 montre un exemple de stabilisation de la moyenne et l'évolution de l'erreur-type en fonction du nombre de mesures. La moyenne des diamètres mesurés se stabilise après 300 mesures. Pour toutes les fibres testées, au moins 500 mesures de diamètre de fibre sont nécessaires pour que l'erreur type respecte le critère statistique de stabilité retenu (erreur-type inférieure à 0.1 μm).

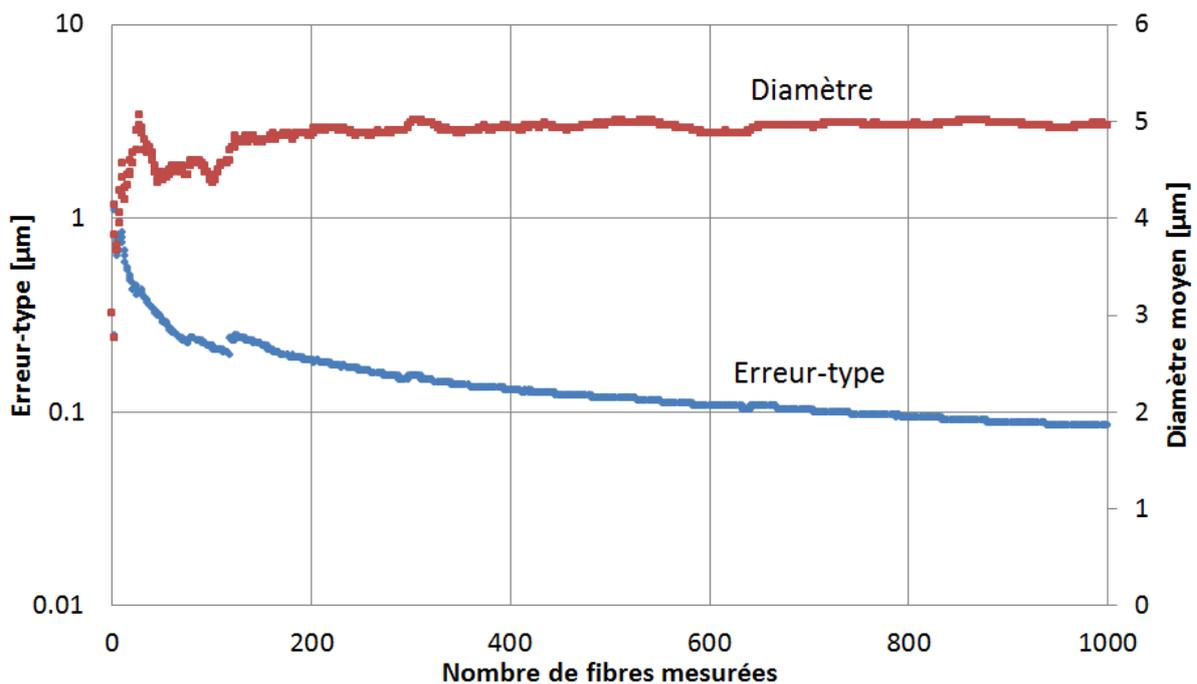


Figure 2-19 - Erreur type et diamètre moyen en fonction du nombre de fibres mesurées (Fibres 1)

Les valeurs moyennes des diamètres des fibres et leur écart-type sont reportés dans le Tableau 2-8. Lors de la mesure, les diamètres relevés sont arrondis au micromètre, par conséquent les moyennes des diamètres le seront aussi. Les diamètres des fibres de verre étudiées varient donc entre 3 et 5 μm en moyenne.

Tableau 2-8 - Diamètres moyens des fibres mesurés par microscopie optique (valeurs mesurées à $\pm 0.5 \mu\text{m}$)

Grade de fibre de verre	1	2	Insulsafe	3	4
Micronaire [L/min]	18	12	10	5.5	4
Diamètre moyen [μm]	5	5	4	3	3
Ecart type [μm]	3	3	2	3	2
Coeff. de variation [%]	60	60	50	100	70
Nombre de mesures	1000	838	503	700	500
Diamètre Kozeny [μm]	$5.9 < D < 6.7$	$4.8 < D < 5.5$	$4.4 < D < 4.9$	$3.1 < D < 3.5$	$2.8 < D < 3.2$

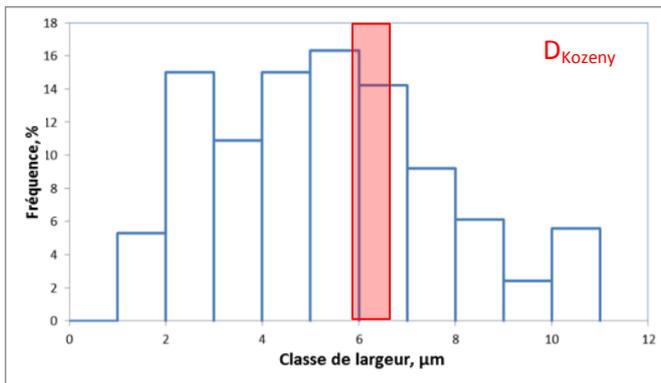
D'après les données du Tableau 2-8 et compte-tenu des valeurs de diamètre moyen et d'écart-type sur ce diamètre, on ne peut pas faire de distinction entre les cinq grades de fibres. Les valeurs obtenues par microscopie optique suivent la même tendance et ont les mêmes ordres de grandeurs que celles obtenues par calcul à l'aide de la constante de Kozeny. Le micronaire donne donc une bonne estimation du diamètre moyen d'un grade de fibres mais l'analyse de la dispersion des valeurs n'est pas possible. De plus, on remarque que le diamètre moyen mesuré est très souvent inférieur au diamètre calculé avec la constante de Kozeny hormis pour les **Fibres 2** et les **Fibres 4**.

Pour tenter de mettre en évidence une différence entre les cinq grades, la distribution en diamètre des fibres a été analysée.

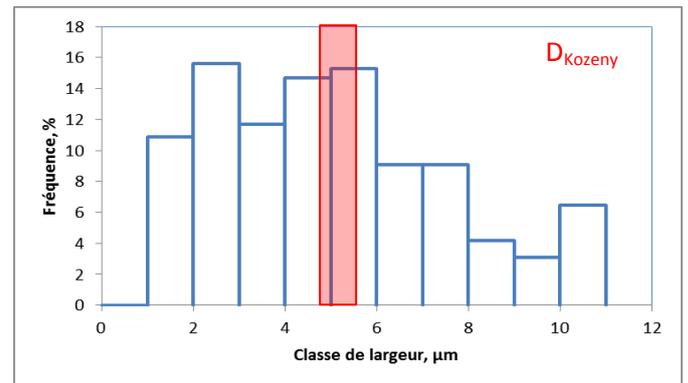
2. Analyse de la distribution en diamètre des fibres

La répartition en fréquence des classes de diamètre des fibres est représentée sous forme d'histogrammes dans la Figure 2-20 pour chaque grade.

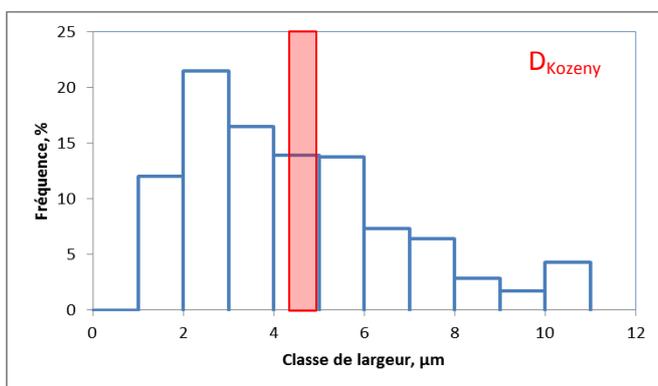
On note que les **Fibres 1** et **2** semblent suivre une distribution bimodale en diamètre. En effet, dans les figures 2-20.1 et 2-20.2, deux pics apparaissent aux classes de diamètre $[2;3[$ et $[5;6[$ μm . Cependant, les fréquences d'apparition pour des classes de diamètres entre 1 et 7 μm sont proches. Il faut donc rester prudent sur la présence de ces deux pics.



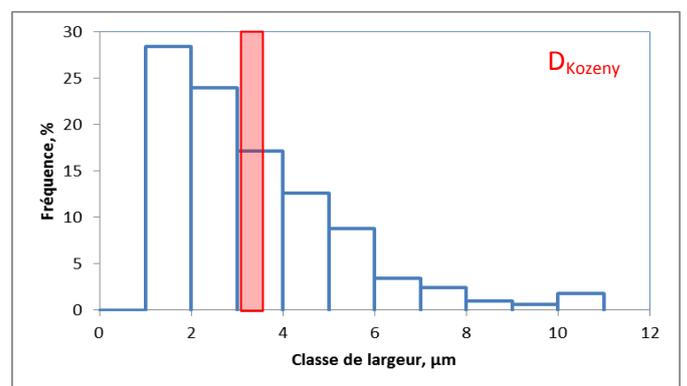
2-20.1 - Fibres 1



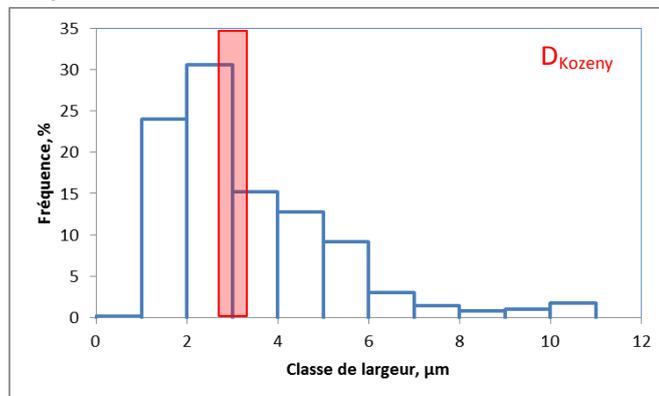
2-20.2 - Fibres 2



2-20.3 - Fibres 3



2-20.4 - Fibres 4



2-20.5 - Fibres 5

Figure 2-20 - Histogrammes de la distribution en fréquence des diamètres des fibres observées

Les distributions pour les **Fibres Insulsafe, 3 et 4** possèdent un seul pic (20.3, 20.4 et 20.5). Or, une observation de **Fibres 4** au microscope électronique à balayage (Figure 2-23) a montré que des fibres de diamètre inférieur à 1 μm sont présentes. Ces fibres ne sont pas visibles avec la résolution obtenue en microscopie optique. On peut postuler que les **Fibres Insulsafe, 3 et 4** (micronaires inférieurs) ont une plus grande quantité de fibres dont les diamètres ne sont pas visibles par microscopie optique.

Malgré cela, le diamètre Kozeny, prenant en compte les fibres fines, semble donner une bonne approximation du diamètre moyen des fibres mesuré par microscopie. La difficulté d'observation des fibres les plus fines en microscopie optique est compensée par la possible orientation des fibres dans le matériau lors de la mesure du micronaire. Le débit d'air n'est pas strictement perpendiculaire au lit de fibres.

L'analyse précédente ne permet pas de distinguer les grades de fibres. Une étude de la fréquence cumulée des diamètres des fibres a été effectuée en Figure 2-21.

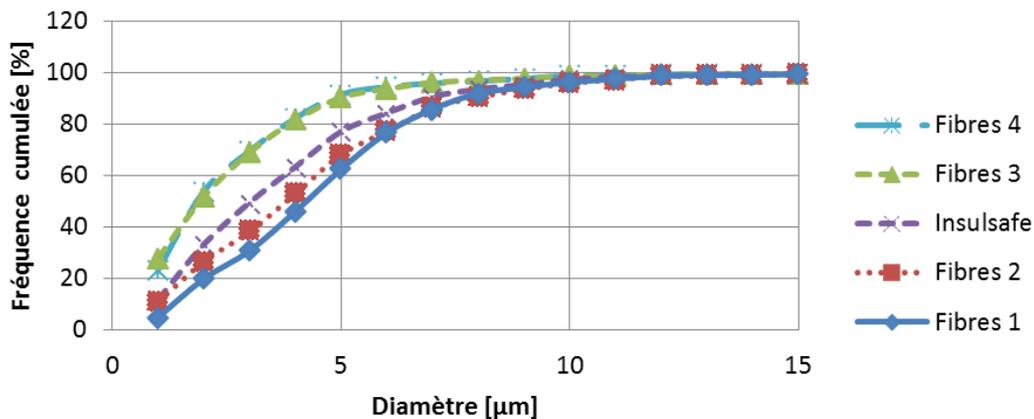


Figure 2-21 – Fréquences cumulées des distributions en diamètre des grades de fibres

D'après l'observation des fréquences cumulées, il est possible de classer les grades de fibres en trois « familles ». Les **Fibres 1** et les **Fibres 2** contiennent plus de fibres de gros diamètres (les fréquences cumulées sont inférieures aux autres à même diamètre). Les **Fibres Insulsafe** possèdent des diamètres intermédiaires.

Concernant les fibres de petit micronaire (**Fibres 3** et **Fibres 4**), l'analyse en fréquence cumulée nous permet de conclure que ces deux grades sont ceux qui possèdent le plus de fibres fines (les courbes étant au-dessus des autres). Cependant, cette analyse ne permet pas la distinction de ces deux grades. Le micronaire reste la technique la plus discriminante pour distinguer des grades de fibres.

Dans la suite du travail, le classement des grades de fibre se fera donc par leur micronaire.

3. Observation au microscope électronique à balayage

Les fibres étudiées ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) comme le montre la Figure 2-23. Cette image nous montre que dans le grade de **Fibres 4** reçu, plusieurs types de fibres coexistent :

- Des fibres ayant un diamètre supérieur à 8 µm
- Des fibres ayant un diamètre entre 1 et 8 µm
- Des fibres submicroniques.

La Figure 2-22 est une photographie par MEB de **Fibres Flame-blown**. On observe que ce grade de fibres est composé en grande partie de fibres submicroniques.

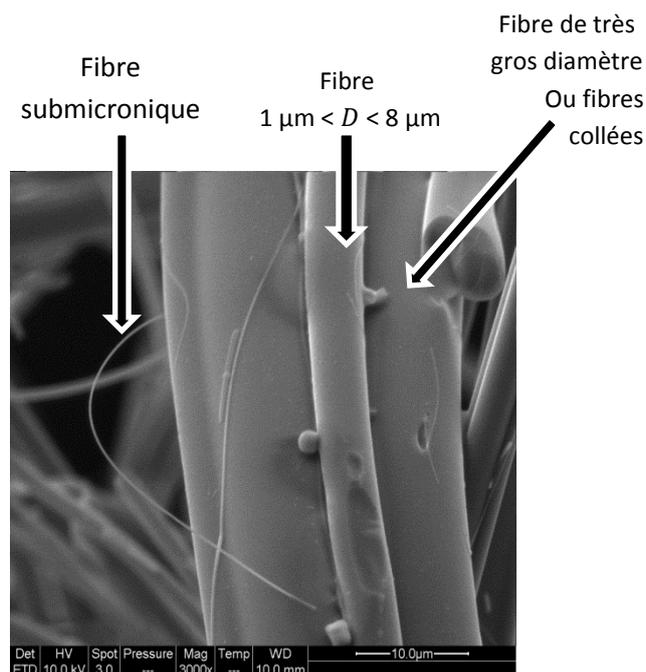
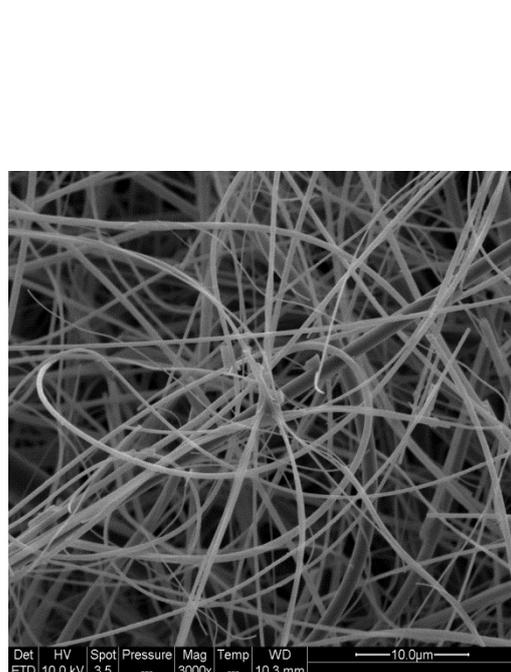


Figure 2-22 - Observation de Fibres Flame-Blown au microscope électronique à balayage

Figure 2-23 - Observation de Fibres 4 au microscope électronique à balayage

L'observation par microscopie électronique permet aussi de juger de la qualité des fibres utilisées dans l'étude. En effet, chacun des grades de fibres utilisés dans ce projet – excepté les **Fibres Flame-Blown** – présente des déchets de production. Ils peuvent se trouver sous la forme de fibres refondues ou collées entre elles. La Figure 2-24 et la Figure 2-25 sont des photographies MEB de déchets de production observables dans deux différents grades de fibres (**Fibres 1** et **Fibres 3**).

Notons tout de même que ces déchets de production sont assez fréquents pour le procédé TEL. Ce procédé ne permet pas un fibrage homogène. De plus, nous avons observé une augmentation du nombre de déchets de production dans les grades de **Fibres 3** et **4**. Cette baisse de qualité peut s'expliquer par le fait que la production de fibres de verre à faible micronaire (inférieure à 6 L/min) n'est pas usuelle pour le laboratoire producteur de fibres. Les conditions opératoires ne sont donc pas optimisées.

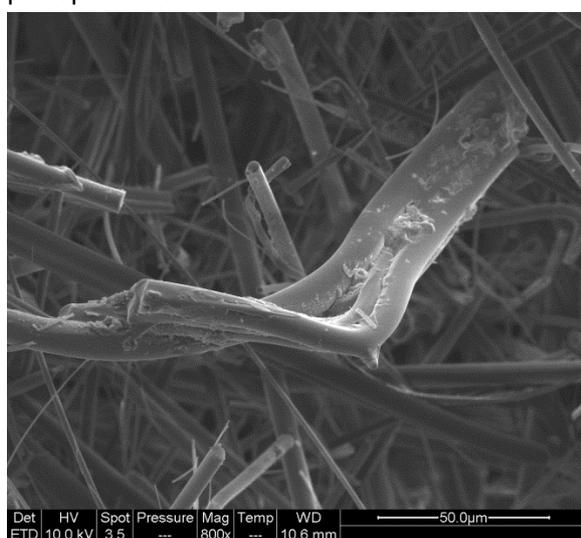


Figure 2-24 - Exemple de déchets de production présents dans le grade de Fibres 1

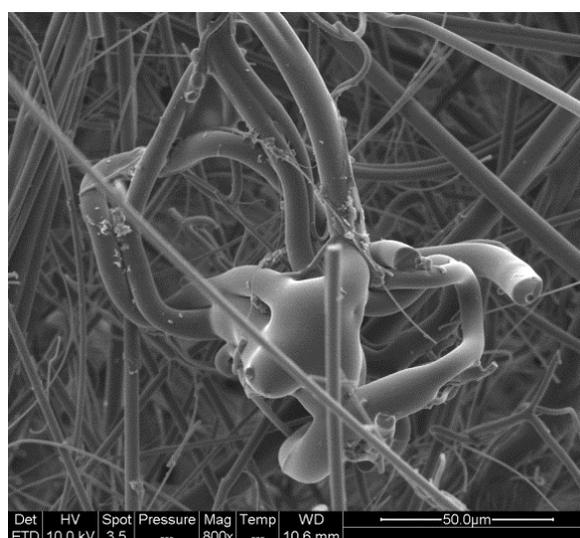


Figure 2-25 - Exemple de déchets de production présents dans le grade de Fibres 3

4. Cas des Fibres Flame-blown

Les **Fibres Flame-blown** présentent un micronaire compris entre 1 et 2 L/min. La détermination de leur diamètre moyen par microscopie optique n'est pas possible car ils sont trop faibles.

Afin d'effectuer une comparaison visuelle entre les **Fibres 1** et les **Fibres Flame-blown**, des observations par microscopie électronique à balayage ont été effectuées. La Figure 2-26 et la Figure 2-27 montrent des photographies de ces fibres observées avec un grandissement de x800.

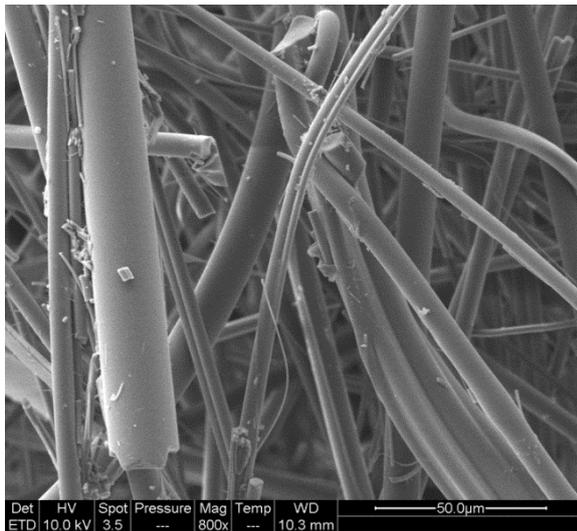


Figure 2-26 - Photographie MEB d'un grade de Fibres 1 (18 L/min)

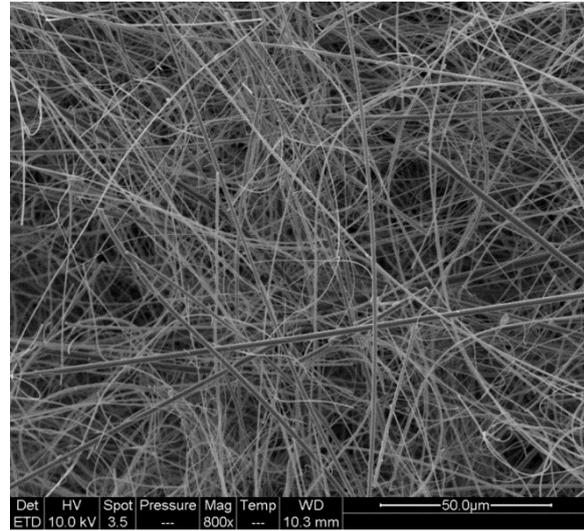


Figure 2-27 - Photographie MEB d'un grade de Fibres Flame-blown (1-2 L/min))

Ces images mettent très clairement en évidence la différence de diamètre moyen existant entre les deux grades de fibres. Les **Fibres Flame-blown** contiennent beaucoup d'éléments submicroniques. Le diamètre moyen donné par le micronaire est proche de 2 μm. De plus, les **Fibres Flame-blown** semblent être moins dispersées en diamètre que les autres fibres étudiées.

3.3 Propriétés physico-chimiques des fibres de verre en suspension aqueuse : étude de la surface

3.3.1. Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude est d'observer l'évolution des propriétés physico-chimiques telles que le pH et le potentiel zêta d'une suspension de fibres de verre, au cours du temps ou lorsque le pH initial est modifié. Cette observation a pour but de suivre les modifications chimiques de la surface des fibres de verre dans l'eau. Ces propriétés peuvent influencer, par exemple, la dispersion des fibres dans l'eau ce qui impacte les propriétés finales des matelas de fibres de verre produits.

L'analyse est complétée d'un suivi de la composition des fibres de verre par chromatographie gazeuse inverse (IGC) et résonance magnétique nucléaire (RMN du solide).

3.3.2. Matériels et méthodes

1. Suivi du pH et de la conductivité électrique d'une suspension fibreuse

Pour préparer la suspension fibreuse à étudier, une quantité définie de fibres (entre 1 et 10 g) est introduite dans un 1 L d'eau déminéralisée. La suspension est agitée à l'aide d'un barreau aimanté. Le pH est mesuré en fonction du temps en prenant comme temps initial (temps 0 s) le moment où les fibres sont introduites dans l'eau. L'essai se déroule en milieu fermé.

Les fibres testées lors de cet essai sont les fibres de micronaire de 4 L/min (**Fibres 4**), et les fibres les plus larges, de micronaire de 18 L/min (**Fibres 1**). A poids égal, les **Fibres 1**, ayant une surface spécifique inférieure aux **Fibres 4**, ont une surface totale de contact fibres-eau inférieure.

La mesure a été réalisée pour deux échelles de temps : un temps court égal à 5 min et un temps long égal à 24 h. Pour les temps courts, le pH mètre/conductimètre est de la marque Orion 5 Stars avec prise de valeur toutes les 60 secondes. Lors que la mesure se déroulait sur 24 heures, un pH-mètre (Modèle : Metler Toledo) avec enregistrement automatique toutes les 90 secondes est utilisé.

2. Suivi du potentiel zêta de fibres de verre

Le potentiel zêta renseigne sur la charge nette de surface des fibres. Il existe deux grands types de méthodes de mesure adaptées à la détermination du potentiel zêta :

- la mobilité électrophorétique
- le potentiel d'écoulement

Dans l'industrie papetière, cette grandeur est déterminée par la mesure du potentiel d'écoulement : les dimensions des éléments étudiés sont en effet trop grandes pour utiliser la mobilité électrophorétique. La méthode de détermination du potentiel zêta par potentiel d'écoulement, schématisée en Figure 2-28, consiste à imposer un déplacement à un fluide (eau) au travers d'un milieu poreux fixe grâce à une différence de pression. Si les fibres sont chargées, il existe des contre-ions en solution (mobiles). Le déplacement du fluide crée un mouvement des charges et par conséquent un courant électrique qui est mesuré entre les deux électrodes. L'appareil utilisé pour ces essais est un Mütek SZP-10.

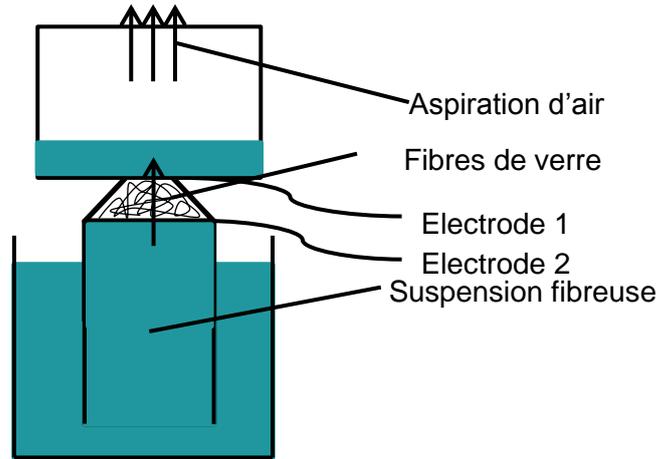


Figure 2-28 - Schématisation de la mesure du potentiel zêta par potentiel d'écoulement

Le potentiel zêta est relié au potentiel d'écoulement par la formule de Smoluchowski :

$$\zeta = \frac{E \mu k_0}{\varepsilon \Delta P} \quad (2-15)$$

- ζ : Potentiel zêta [mV]
- ΔP : Différence de pression à travers le milieu poreux (vide appliqué) [Pa]
- k_0 : Conductivité électrique de la suspension [S/m]
- μ : Viscosité dynamique [Pa.s]
- ε : Permittivité diélectrique de l'eau [F/m]
- E : Potentiel d'écoulement [V/m]

Afin de comparer des échantillons, il faut veiller à ce que les forces ioniques des suspensions (ici évaluées par la mesure de la conductivité électrique) soient voisines et pas trop élevées. En effet, plus la conductivité électrique de la suspension est élevée, plus l'épaisseur de la couche diffuse (longueur de Debye) entourant la particule est faible (Figure 2-29). A des conductivités très élevées, la couche diffuse peut se confondre avec le plan de cisaillement. La mesure peut donc être faussée par les ions mobiles environnant la particule.

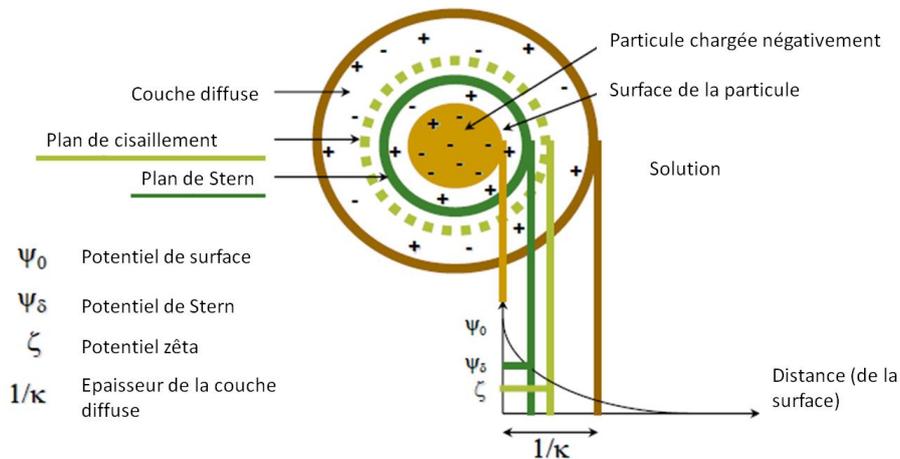


Figure 2-29 - Représentation d'une particule chargée immergée dans une solution aqueuse. Arrangement des particules environnantes.

Conditions opératoires

Lors de cette étude, une suspension de fibres de verre est préparée en introduisant 10 g de fibres de verre dans 1 L d'eau déminéralisée puis en dispersant les fibres à l'aide d'un Ultra-turrax modèle IKA T-25 (20000 tr/min pendant 5 min). Le temps de contact entre les fibres de verre et l'eau est de 30 min avant d'effectuer la première mesure de potentiel zêta.

Pour une mesure, 400 mL de suspension sont prélevés dans la suspension de 1L (suspension mère). Ce prélèvement est alors analysé puis réintégré dans la suspension mère. La suspension mère est enfin mélangée pour être réutilisée et la mesure répétée 4 fois. Avant chaque mesure, la conductivité électrique de la suspension est mesurée.

Les conductivités électriques des suspensions mères testées sont ajustées par ajout de sel (NaCl). Elles sont égales à la conductivité électrique de la suspension à pH=3 qui est celle la plus élevée (environ 500 $\mu\text{S/cm}$).

3. Analyse RMN du solide

Les analyses RMN ^{29}Si ont été effectuées à l'Institut Nanoscience et Cryogénie (INAC) au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) de Grenoble par Marie-Christine Brochier-Salon, Ingénieure de recherche au LGP2.

L'analyse RMN du solide est une analyse de la chimie du solide. Cette étude n'est pas limitée à la surface du solide, mais à tout son volume. Dans le but d'observer des modifications de la chimie de surface, les fibres de verre ont été réduites en poudre afin de maximiser le rapport surface/volume.

Préparation des échantillons

Les échantillons nécessaires à cette mesure sont des solides secs.

Le broyage s'est effectué à l'aide d'une presse à plateau produite par Saint Eloi Mécanique. Une force de 20 kN est exercée sur 100 g de **Fibres 1** durant 30 s. La poudre formée est retirée et les fibres restantes sont remises dans la presse à plateau.

La poudre est ensuite divisée en 3 échantillons de 5 g. Chaque échantillon subit un traitement différent dans le but d'observer l'effet du pH de la suspension sur la composition chimique de surface des fibres de verre.

L'échantillon 1 est uniquement lavé avec 5 L d'eau déminéralisée tandis que les échantillons 2 et 3 sont immergés pendant une heure dans 5 L d'eau déminéralisée respectivement ajustée à pH 3 avec une solution d'acide chlorhydrique et à pH 10 avec une solution de soude puis lavés avec 5 L d'eau déminéralisée.

Lors de l'immersion des échantillons, ceux-ci sont placés dans 2 toiles nylon 10 μm superposées. Les sachets sont placés dans les 5 L d'eau déminéralisée ajustée en pH et sous agitation.

Le lavage est effectué sous filtration avec un entonnoir Büchner. Les échantillons sont enfin séchés à l'étuve à 120 °C durant 24h.

Les paramètres de préparation des échantillons sont reportés dans le Tableau 2-9.

Tableau 2-9 - Paramètres des échantillons préparés pour l'analyse RMN du solide

Echantillon	1	2	3
Fibres	1	1	1
Quantité [g]	5	5	5
pH de la suspension	-	3	10
Temps de contact [h]	-	1	1
Rinçage à l'eau déminéralisée	5L	5L	5L

Conditions opératoires RMN

Les spectres RMN du solide ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE400 équipé d'une sonde de 4 mm résonnant à 79.4997 MHz pour le ^{29}Si et 400.156 MHz pour le ^1H . Le logiciel TopSpin 3.2 sous LINUX a permis l'acquisition et le traitement des données.

Les échantillons sont placés dans des rotors en oxyde de zirconium de 4mm de diamètre extérieur.

Tous les spectres sont enregistrés avec une combinaison de transfert de polarisation avec découplage proton à haute puissance, et rotation à l'angle magique (CP/MAS).

L'acquisition des spectres ^{29}Si s'effectue avec une vitesse de rotation de 5 kHz, à 298 K (25°C), 4 s de délai de relaxation, 5 ms pour le transfert de polarisation. Deux mille points sont utilisés pour l'acquisition des données sur une fenêtre de 250 ppm centrée sur -50 ppm. Avant la transformée de Fourier, un zéro-filling à 16 k points suivi d'une apodisation avec une exponentielle de 10 Hz sont appliqués. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS (tetramethylsilane, $\delta = 0$ ppm), en utilisant M8Q8 comme référence secondaire en fixant le signal du dernier pic à $\delta = -109.8$ ppm (Brus et al., 2002).

4. Suivi de la charge de surface par chromatographie gazeuse inverse (IGC)

Une caractérisation complète de chaque échantillon par cette méthode est effectuée. Elle consiste à mesurer :

- leur composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d),
- leur nanorugosité,
- leur caractère acido-basique.

Principe de la mesure

L'IGC passe en revue, à l'échelle des molécules sondes, plusieurs aspects des propriétés de surface des échantillons de fibres. En effet, l'énergie de surface mesurée (γ_s^d) est dépendante à la fois de la chimie de surface, de la topologie de surface et de la façon dont ces deux aspects se combinent. L'IGC est une technique basée sur la chromatographie gazeuse, mais où le rôle de la phase mobile et de la phase stationnaire (remplissage) sont inversés. Ici, la phase stationnaire, dans la colonne, est remplacée par le matériau (solide) à analyser.

Quant à la phase mobile, elle est constituée par le gaz vecteur (hélium) et des molécules "sondes" choisies en fonction de leur capacité d'interaction et du type d'information recherché.

Les mesures sont réalisées en injectant individuellement et en très faibles quantités (dilution infinie), chaque sonde en mélange avec du méthane dans la colonne (Figure 2-30).

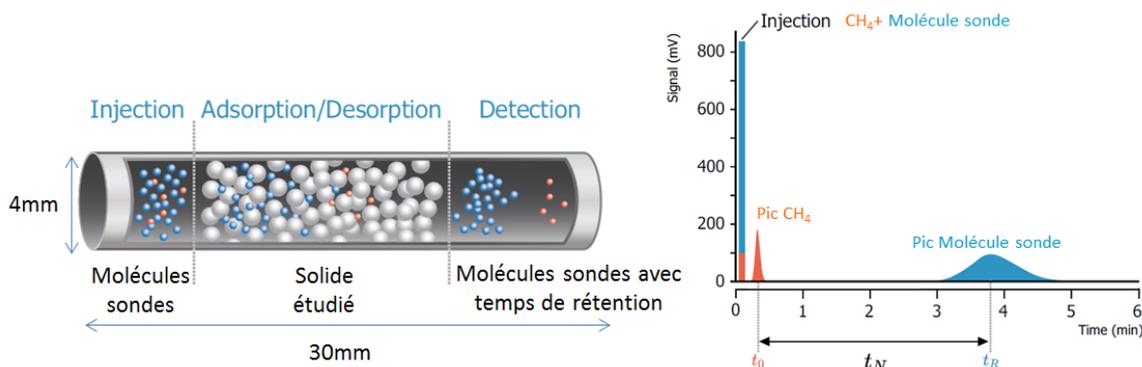


Figure 2-30 - Schéma de principe de la mesure d'IGC

Le méthane est utilisé pour déterminer t_0 , le temps mort de la colonne. La soustraction de ce temps mort au temps de rétention de la sonde injectée conduit au temps de rétention net (t_N) de celle-ci. Ces conditions opératoires, propres à la dilution infinie, font que ces temps de rétention reflètent uniquement l'interactivité de l'échantillon vis-à-vis de ces molécules. Physiquement, t_N correspond au temps que la molécule a passé au contact de la phase stationnaire, c'est à dire du solide analysé.

Ce temps de rétention permet la détermination des caractéristiques recherchées.

Préparation des échantillons

Cette analyse a été menée sur 4 échantillons de poudre de fibres de verre. La poudre a été produite avec la méthode utilisée pour la production d'échantillons de RMN du solide.

La poudre obtenue est ensuite divisée en 4 échantillons de 10 g. Ces échantillons ont subi des traitements différents dans le but d'observer l'effet du pH de la suspension sur la composition chimique de surface des fibres de verre.

Les traitements administrés pour préparer les échantillons sont identiques à ceux appliqués lors de l'analyse RMN du solide. Un échantillon a été ajouté pour cette analyse. Il s'agit de poudre de **Fibres 1** sans aucun traitement (immersion ou rinçage).

Les paramètres de préparation des échantillons sont reportés dans le Tableau 2-10.

Tableau 2-10 - Paramètres des échantillons préparés pour l'analyse IGC

Echantillon	1	2	3	4
Fibres	1	1	1	1
Quantité [g]	10	10	10	10
Concentration de la suspension [g/L]	1	1	-	-
pH de la suspension	3	10	-	-
Temps de contact [h]	1	1	-	-
Rinçage à l'eau déminéralisée	10 L	10 L	10 L	-
Masse sèche utilisée pour l'analyse [g]	3.7	3.3	3.4	3.5

Chapitre 2 :

Matière première : production et caractérisation

Conditions opératoires

Les conditions opératoires utilisées lors de cette analyse sont reportées dans le Tableau 2-11.

Tableau 2-11 - Conditions opératoires de l'analyse IGC

Echantillon	- 4 échantillons de fibres de verre (cf. Tableau 2-10)
Préparation	- Aucune opération nécessaire
Colonnes	- Tube en acier inoxydable, certifié pour chromatographie Ø Externe : ¼'' - Ø Interne : 4 mm - Longueur de colonne : 30 cm
Remplissage	- A la pince à bouts recourbés - Entre 3.3 et 3.7g de fibres introduites
Instruments	- NeuronIC Automatique (chromatographe phase gazeuse, système d'injection automatique et modules logiciels) - PerkinElmer Clarus 580 avec double FID - Robot PAL RSI - Débitmètre : Agilent AMD 1000 - Manomètre : Bioblock MP 330
Logiciels	- Nucleus 1.0 développé par Adscientis couplé avec une carte d'acquisition National Instrument et Robot PAL RSI - SoliD 1.0 pour les traitements
Sondes CGI	- n-alcane : octane, nonane, décane et undécane - alcanes cycliques et branchés : cyclooctane, isooctane, 2,2-diméthylhexane - Sondes polaires : CHCl ₃ , benzène, éther, THF, acétone, acétonitrile, et acétate de méthyle.
Mesures	- Composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), - Nanorugosité (IM), - Caractère acido-basique (ISP).
Conditionnement	- Nettoyage et stabilisation de la surface - Gaz vecteur : hélium - Débit : environ 5 mL/min - Durée : 16 heures - Température : 110 °C
Conditions opératoires	- Gaz vecteur : hélium sec - Débit : 20 mL/min (déterminé avec précision) - Température : 30°C - Injections automatiques

Les analyses IGC ont été confiées à la société Adscientis (Wittelsheim (68)). Un rapport d'essais nous a été transmis. Il recense l'explication de la mesure de chromatographie gazeuse inverse, les résultats et des commentaires. Ce rapport est disponible en annexe 1.

3.3.3. Résultats et discussion

1. Evolution du pH et de la conductivité électriques d'une suspension de fibres de verre sur une courte durée en milieu fermé

Afin de suivre le pH et la conductivité électrique d'une suspension de fibres de verre, plusieurs quantités de **Fibres 1** (1 g, 2 g, 5 g et 10 g) ont été introduites dans 1 L d'eau déminéralisée. Les variations sur 5 min de mesure sont présentées en Figure 2-31 et Figure 2-32.

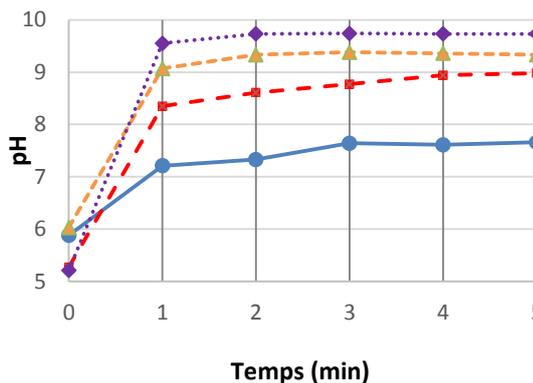


Figure 2-31 - Evolution du pH d'une suspension de Fibres 1 dans de l'eau déminéralisée (1L) en fonction du temps

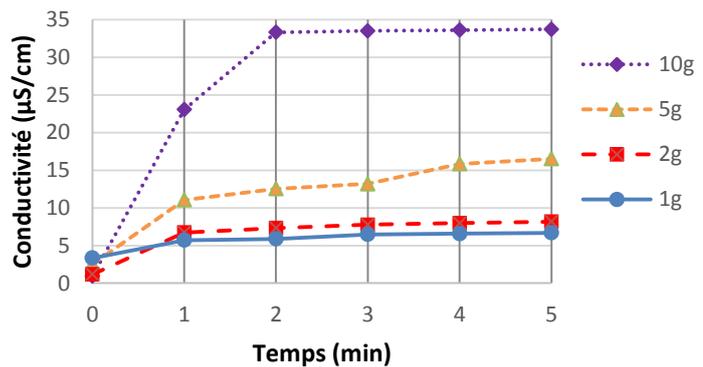


Figure 2-32 - Evolution de la conductivité électrique d'une suspension de Fibres 1 dans de l'eau déminéralisée (1L) en fonction du temps

Le pH et la conductivité électrique de la suspension augmentent de manière significative dès que les fibres sont introduites dans l'eau déminéralisée. Ensuite, un plateau est rapidement atteint au bout de deux minutes : il n'y a plus aucune variation du pH et de la conductivité électrique au-delà.

Si on considère que le cas des ions sodium Na^+ , les réactions exposées par Chartier (2001) et présentées en Figure 2-10 expliquent l'augmentation de pH et de la conductivité électrique de la suspension par le relargage d'ions sodium. Le verre contient cependant d'autres ions susceptibles d'être relargués (Tableau 2-4).

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans l'étude bibliographique (Cannillo et al., 2009; Chartier, 2001).

La Figure 2-31 et la Figure 2-32 montrent un lien entre les valeurs des plateaux obtenues et les différentes concentrations.

Si on prend en compte la réaction chimique de la Figure 2-10, le rajout de deux fois plus de fibres doit engendrer la production du double d'ions hydroxydes et de cations sodium. Par conséquent, la relation entre les conductivités électriques est une relation de proportionnalité.

L'évolution de la variation de conductivité électrique rapportée à la concentration de fibres dans le milieu (C_0) en fonction du temps de contact fibres/eau est reportée en Figure 2-33.

La variation de conductivité électrique est définie comme telle :

$$\Delta(\text{Conductivité})_{\text{temps } t} = \text{Conductivité}_{\text{temps } t} - \text{Conductivité}_{\text{temps initial}}$$

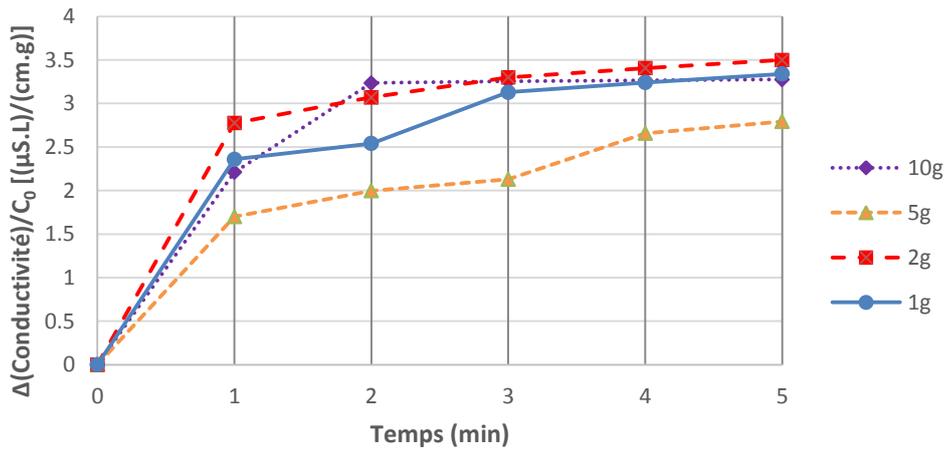


Figure 2-33 - Evolution de la variation de conductivité électrique d'une suspension de Fibres 1 rapportée à la concentration en fibres C_0 en fonction du temps

On remarque que lorsque les variations de conductivité électrique sont rapportées à la concentration en fibres, les courbes se rapprochent.

En considérant une précision de mesure de conductivité électrique de $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$, les graphes peuvent être considérés comme superposés. Les échanges d'ions entre les fibres et la solution aqueuse sont donc identiques quelle que soit la concentration de la suspension.

La relation pour le pH est différente. La relation entre la concentration d'ions hydroxydes dans la suspension et le pH de celle-ci est la suivante :

$$pH = 14 - \log([OH^-]) \quad (2-16)$$

En formulant l'hypothèse que si on double la quantité de fibres de verre dans la suspension de fibres, on double la quantité d'ions silanols à la surface, on peut dire que la quantité d'ions d'hydroxydes produits est doublée.

L'évolution de variation de la concentration en ions hydroxyde par rapport au temps initial rapportée à la masse de fibres dans le volume en fonction du temps de contact fibres/eau est reportée en Figure 2-34.

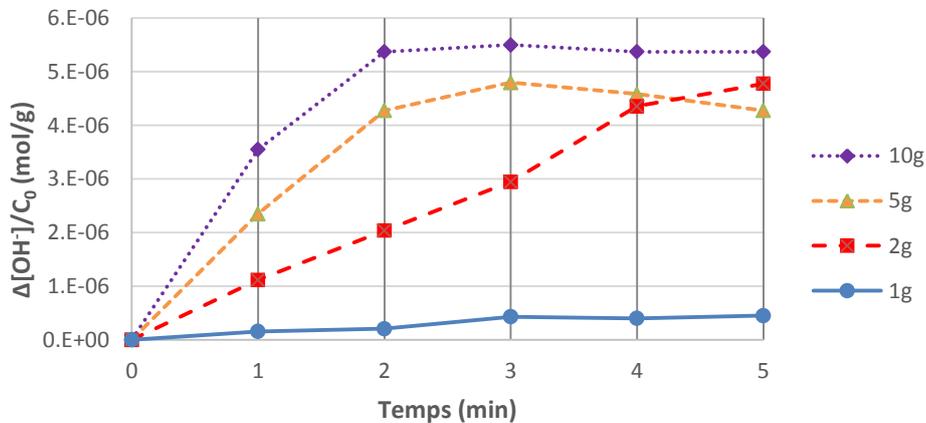


Figure 2-34 - Evolution de la différence de concentration d'ions hydroxydes produits dans d'une suspension de Fibres 1 dans de l'eau déminéralisée (1L) rapportée à la concentration en fibres C_0 en fonction du temps

L'ordre de grandeur des variations de concentration en ions hydroxydes est de 10^{-5} mol/L pour 10g de fibres. En rapportant ces variations à la concentration en fibres, les courbes se rapprochent.

De plus, il existe un lien entre le pH de la suspension et la réactivité de la surface des fibres de verre. Les fibres de verre utilisées dans cette étude sont de *composition 1* qui permet la biosolubilité et la dissolution totale de la fibre en milieu basique. Par conséquent, dans des cas de pH élevés, la fibre et sa surface seront plus réactives.

Or, la quantité de fibres introduites dans l'eau influe sur le pH stabilisé : un ajout de 10 g de **Fibres 1** dans de l'eau déminéralisée engendrera un pH stabilisé de suspension supérieur au pH d'un ajout de 1 g de **Fibres 1** (Figure 2-31).

Les variations de concentrations en ions hydroxydes rapportées à la concentration en fibres reportées en Figure 2-34 ne sont pas superposées. Cet écart peut donc être expliqué par la différence de réactivité du milieu.

Il existe une relation visible entre la concentration de la suspension, le plateau de pH et celui de la conductivité de la suspension, mais ces plateaux n'existent que si le milieu est fermé. Si les fibres étaient lavées par cycle, le pH et la conductivité ne cesseraient d'augmenter car les échanges d'ions se produiraient jusqu'à dissolution totale de la fibre.

Les conditions physico-chimiques de suspensions de fibres de verre, telles que le pH ou la conductivité électrique de la suspension, sont stabilisées en 3 minutes quelle que soit la concentration de la suspension (dans le domaine étudié).

Aussi, pour la suite de cette recherche, lors de la production de suspensions de fibres de verre, le choix d'un temps d'attente de 15 min a été fait entre le moment où les fibres entrent en contact avec l'eau et l'étape de trituration. Ce temps est nécessaire pour que tous les échanges ioniques de surfaces des fibres se produisent. Le temps de contact avant essai de potentiel zêta ou avant formation de la feuille est de minimum 30 min.

2. Evolution du pH d'une suspension de fibres de verre durant 24 heures en milieu fermé

Dans l'industrie papetière, compte tenu de la durée des traitements et des stockages, une suspension de fibres peut être stockée pendant plusieurs heures avant d'être utilisée.

Il existe donc un intérêt de suivre des paramètres physico-chimiques de la suspension de fibres de verre sur une grande durée afin d'en prévoir le potentiel stockage. Le choix de 24 heures de contact fibres-eau a été fait afin d'obtenir une évolution globale du pH d'une suspension de fibres de verre. Les résultats sont représentés dans la Figure 2-35. Les expériences ont été répétées 3 fois et chaque point est la moyenne de trois valeurs.

Ces essais ont été effectués sur des **Fibres 4** qui possèdent une plus grande surface spécifique que les **Fibres 1**. Le rapport entre leurs surfaces spécifiques est d'environ 2.

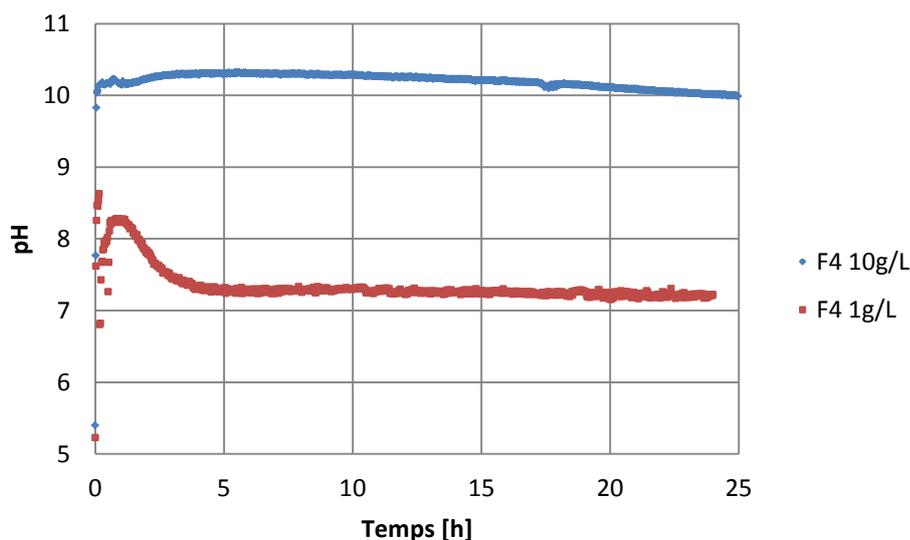


Figure 2-35 - Evolution du pH d'une suspension de Fibres 4 en fonction du temps pour différentes concentrations

D'après cette figure, le pH de la suspension augmente dès l'introduction des fibres dans l'eau déminéralisée (pH≈5.5) jusqu'à une stabilisation vers pH=10 pour une concentration de suspension de 10g/L et vers pH = 7 pour une concentration de 1g/L.

La différence de pH est explicable par le fait que la concentration est différente donc que la surface totale de fibres en contact avec l'eau est différente.

De plus, on observe la présence d'un pic lors de l'introduction de 1g de **Fibres 4** dans l'eau déminéralisée. Ce pic n'est pas observable pour une concentration de 10 g/L car le milieu aqueux de la suspension est saturé en ions. Il résulte d'une consommation des OH⁻ précédemment relargués par les fibres.

On peut conclure sur cet essai que, en milieu fermé, une suspension de fibres de verre à 10 g/L subit une augmentation immédiate du pH puis une stabilisation au cours du temps.

Dans la suite de l'étude, il faudra stocker les suspensions de fibres de verre. Le temps de stockage maximal est désormais fixé à 24h. Il est réfléchi par rapport à la constance du pH au cours du temps et aux temps de stockage habituels dans l'industrie papetière.

3. Suivi du potentiel zêta d'une suspension aqueuse de fibres de verre

Dans le but d'évaluer la charge nette (le signe) de surface des fibres de verre en suspension aqueuse, le potentiel zêta de deux grades de fibres de verre de *composition 1* a été suivi tout en diminuant le pH de la suspension par addition d'acide chlorhydrique. Les fibres étudiées sont les plus fines (**Fibres 4** : 4 L/min) et celles ayant le micronaire le plus élevé (**Fibres 1** : 18 L/min).

Les résultats sont représentés dans la Figure 2-36.

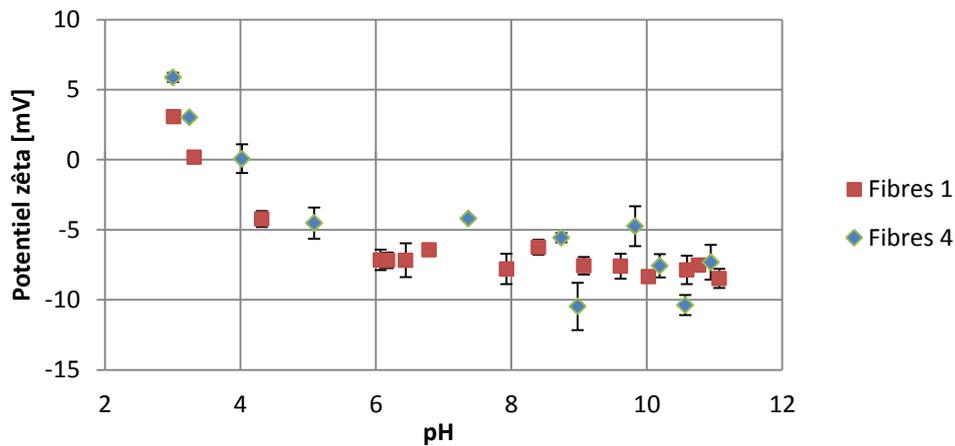


Figure 2-36 - Evolution du potentiel zêta (méthode du potentiel d'écoulement) en fonction du pH pour deux grades de fibres (moyenne de 4 mesures). La conductivité électrique des suspensions est amenée à 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Pour les deux grades de fibres, on observe tout d'abord la présence d'un plateau de potentiel zêta pour des pH supérieurs à 6. En effet, le potentiel zêta se stabilise aux alentours de -7 mV lorsque le pH est supérieur à 6. Ce potentiel négatif s'explique par le fait que la charge globale de surface des fibres est majoritairement négative lors de l'augmentation du pH. Il se produit une déprotonation de la surface des fibres par ajout d'ions hydroxyde.

Ensuite, pour des pH inférieurs à 6, le potentiel zêta augmente car l'ajout d'ions hydronium vient diminuer la charge globale de surface des fibres de verre (protonation).

Quel que soit le grade de fibres testé, le point isoélectrique (pH de la suspension correspondant à un potentiel zêta nul) est atteint pour $\text{pH} \approx 3-4$. La taille des fibres ne devrait pas avoir une influence sur l'IEP (IsoElectric Point) car la densité de charge de surface est la même pour des fibres de même composition mais de tailles différentes. L'écart visible sur la courbe peut être dû à une légère différence de composition entre les grades étudiés.

En conclusion, il est clair que le pH modifie la charge électrique globale de surface des fibres. Ce changement de charge peut influencer le comportement en milieu aqueux des fibres, leur affinité avec l'eau, leur dissolution et la floculation de la suspension entre autres.

L'analyse de l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH tendrait à montrer qu'il est nécessaire travailler à pH basique pour limiter la floculation. Cependant, compte tenu de la composition du verre qui contient plusieurs oxydes dont les pKa sont différents, des charges positives et négatives peuvent coexister dans la zone de pH allant de 6 à 10, provoquant la floculation des fibres. Cette hypothèse permettrait d'expliquer à la fois des observations faites dans le cadre de ce projet (forte floculation de suspension basiques) ainsi que les travaux décrits dans la littérature préconisant de travailler à de très faibles pH (2 - 3.5). Dans l'industrie papetière on choisit d'opérer avec un potentiel zêta négatif afin de limiter la floculation. Les fibres cellulosiques possédant une charge globale de surface négative ont davantage tendance à se repousser contrairement à des fibres dont la charge globale de surface est proche du point de charge nulle. Pour les fibres de verre, il est observé que le travail à pH basique ne permet pas d'obtenir une suspension dispersée. Les fibres forment moins de floccs que lors de travail à pH aux alentours de 3 (point isoélectrique). D'autres mécanismes influent alors sur la floculation des fibres de verre.

Dans la suite de la thèse, les suspensions seront majoritairement préparées à $\text{pH}=3$ pour être en

accord avec la bibliographie. Certaines suspensions seront tout de même produites à des pH basiques afin d'étudier l'influence du pH de la suspension sur les propriétés des matelas finaux

4. Suivi de la chimie de surface par analyse RMN et IGC

Analyse RMN

L'analyse RMN du solide permet de suivre les modifications chimiques d'une surface. L'étude effectuée sur la poudre de verre modifiée est une étude comparative par rapport à un étalon.

Trois échantillons sont caractérisés par RMN du solide. Ce sont des échantillons de poudre de **Fibres 1** ayant été en contact d'eau déminéralisée à différents pH puis lavés à l'eau déminéralisée. L'échantillon 1, considéré comme référence, a uniquement été rincé à l'eau déminéralisée. Les échantillons 2 et 3 ont été mis en contact d'eau déminéralisée ajustée respectivement à pH=3 et à pH=10.

La Figure 2-37 présente les spectres RMN des 3 échantillons étudiés.

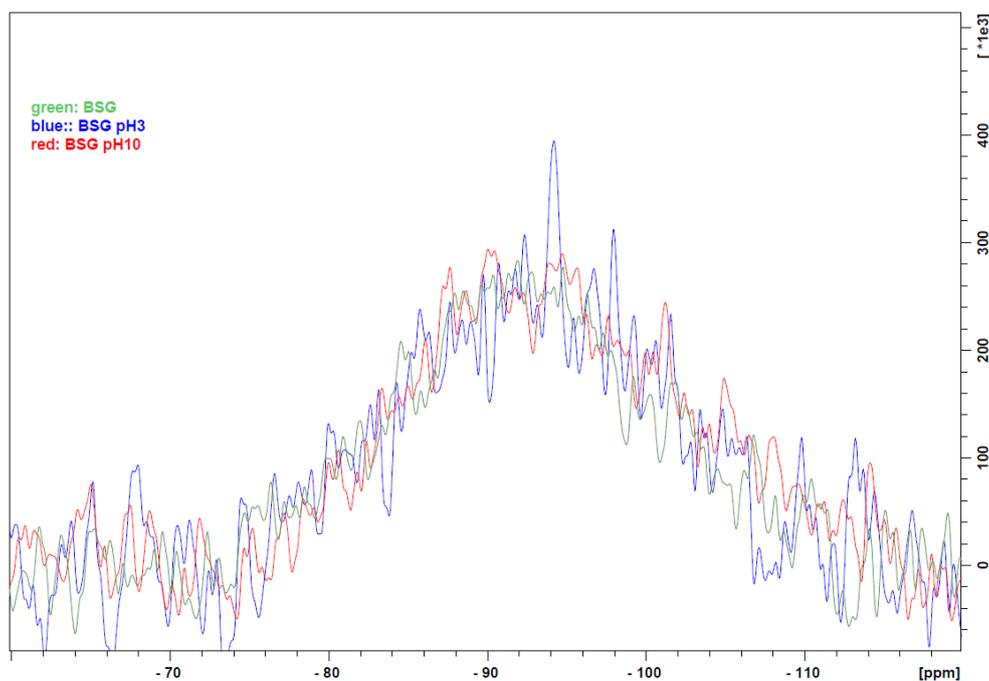


Figure 2-37 - Spectres RMN du solide d'échantillons de poudre de verre (**Fibres 1**) ayant subis différents traitements chimiques (immersion dans l'eau déminéralisée à différents pH) (BSG=biosoluble glass)

Cette figure qui représente l'intensité du signal en fonction du déplacement chimique montre que le signal est fortement bruité. Même si le signal est important, le rapport signal/bruit est faible. On a donc une allure du signal qui est très mal définie. Les éventuelles modifications entre les 3 spectres sont difficiles à observer.

Les trois échantillons se superposent et présentent le même pic à -92 ppm. C'est un pic correspondant à des silicium de type "Q", c'est à dire un silicium porteur de 4 liaisons -O : $\text{Si}(-\text{OR})_4$.

Nous pouvons en conclure que la RMN du solide n'est pas la bonne technique d'analyse pour observer une modification chimique de surface des fibres lors de leur mise en suspension.

Analyse IGC

L'analyse IGC est effectuée en mesurant trois grandeurs :

- la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d),
- la nanorugosité (IM),
- le caractère acido-basique (ISP).

Ces caractérisations ont été menées sur 4 échantillons de poudre de verre dont 3 sont identiques à ceux utilisés pour l'analyse RMN. Le dernier étant de la poudre de **Fibres 1** n'ayant subi aucun traitement.

La composante dispersive de l'énergie de surface représente la réactivité de la surface du matériau. Plus cette valeur sera élevée, plus l'échantillon sera réactif.

Les valeurs des composantes dispersives mesurées sont reportées graphiquement dans la Figure 2-38.

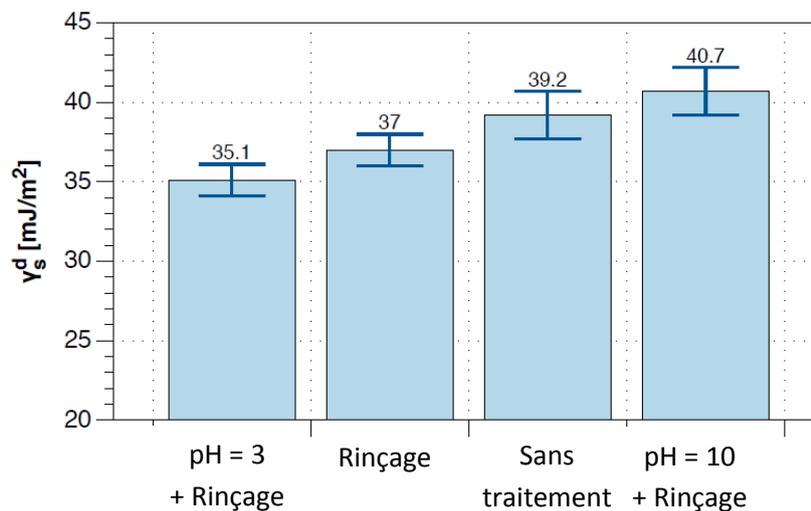


Figure 2-38 - Comparaison des échantillons selon leur valeur de γ_s^d , mesurée à 30 °C

Les valeurs obtenues pour γ_s^d sont comprises entre 35 et 41 mJ/m². De telles valeurs ont déjà été mesurées par Adscientis dans le cas de fibres de verre ensimées, désensimées ou partiellement désensimées.

On observe une évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface. Le pH de la solution en contact avec la poudre influence la réactivité de la surface. Etant donné que le pH de l'eau de rinçage est voisin de 5.5, nous pouvons affirmer que plus le pH de la solution en contact avec les fibres de verre est basique, plus la surface est réactive.

Les tests de détermination de la nanorugosité de surface des fibres ne permettent pas de distinguer tous les échantillons. Les résultats et analyses par la société Adscientis sont disponibles en annexe 1 mais ne seront pas décrits et commentés ici.

La détermination des caractéristiques acido-basiques des fibres est réalisé en injectant des molécules polaires comme molécules sonde.

Pour conclure, des analyses RMN du solide et IGC ont été demandées pour rechercher les potentielles modifications de surface se produisant lorsque les fibres de verre sont immergées dans l'eau (à différents pH), dans le but d'aider à la compréhension des phénomènes de floculation observés lors de la production de suspension à pH basique.

Les résultats des analyses ne permettent pas de comprendre totalement les phénomènes observés. La seule conclusion effectuée est que le verre étudié devient plus réactif lorsque le pH de la solution est plus basique (analyse IGC). Cette conclusion a déjà été obtenue par l'analyse des pKa du groupement silanol effectuée dans l'étude bibliographique.

4. Conclusion

Les caractérisations de la matière première en vue de son intégration dans le procédé par voie humide ont été menées dans ce chapitre.

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence certaines propriétés des fibres de verre utilisées dans ce projet.

Le procédé de fabrication (procédé TEL) engendre une dispersion des dimensions (diamètre et longueur) des fibres de verre. La connaissance de ces grandeurs est nécessaire à la production d'une suspension fibreuse homogène.

Le procédé de fabrication de matelas par voie humide entraîne une immersion des fibres de verre dans l'eau. Des réactions chimiques de substitution ou de dissociation ont alors lieu à la surface des fibres qui est donc modifiée. La modification de surface est observée par le suivi du pH et de la conductivité de la suspension fibreuse et par la mesure du potentiel zêta des fibres. Le temps de contact fibres/eau fait varier ces paramètres.

L'étude expérimentale a été portée sur la morphologie des fibres testées d'une part les propriétés physico-chimiques des fibres de verre dans l'eau d'autre part.

L'étude de la morphologie de fibres s'est limitée à la détermination du diamètre moyen de deux manières : par leur micromètre et par microscopie optique. Pour rappel, la longueur des fibres de verre est très difficile à mesurer du fait de leur fragilité. La détermination du diamètre moyen des fibres de verre par le micromètre permet de donner une bonne estimation du diamètre moyen. Cependant, cette technique ne permet pas d'analyser la dispersion des valeurs. La microscopie optique montre cette dispersion permettant ainsi d'effectuer un classement des fibres selon leur morphologie. La gamme de diamètre moyen des fibres est resserrée (3-5 μm).

Il a été noté que dans tous les grades de fibres, il existe une quantité de fibres submicroniques invisibles par microscopie optique. Cette quantité est très importante dans le cas des Fibres Flame-Blown ce qui ne permet pas l'analyse du diamètre par microscopie optique. Les fibres ont alors été observées au microscope électronique à balayage et des déchets de production ont été trouvés dans les fibres produites par procédé TEL. La quantité de déchets est plus importante dans les grades de Fibres 3 et 4.

Les propriétés physico-chimiques des fibres de verre dans l'eau ont été étudiées par le suivi du pH et de la conductivité électrique de la suspension et du potentiel zêta des fibres de verre par potentiel d'écoulement. Lorsqu'on introduit des fibres de verre dans l'eau, le pH et la conductivité électrique de la suspension augmente jusqu'à atteindre un plateau au bout de 3 minutes quelle que soit la concentration de la suspension étudiée (entre 1 et 10 g/L). Dans la suite des expériences, nous choisirons un temps de contact supérieur à 15 minutes avant utilisation de la suspension pour avoir stabilisation des propriétés physico-chimique de la suspension.

Par le suivi du potentiel zêta, on observe que le pH de la suspension modifie la charge électrique globale de surface des fibres et donc leur interaction mutuelle. Notons qu'un pH aux alentours de 3 (point isoélectrique) permet de produire une suspension plus homogène.

Les modifications chimiques de surface des fibres de verre ont enfin été étudiées par analyse chimique (RMN et IGC). Ces techniques n'ont pas permis l'observation de différence entre les échantillons. Ceci peut s'expliquer en partie par le fait que la RMN n'est pas une technique adaptée pour analyser des surfaces. Une analyse XPS serait plus judicieuse dans ce cas.

5. Références bibliographiques

Amadu, M., et Miadonye, A. (2017). Determination of the Point of Zero Charge pH of Borosilicate Glass Surface Using Capillary Imbibition Method. *International Journal of Chemistry* 9, 67.

Barton, J., et Guillemet, C. (2005). *Le verre - science et technologie* (EDP Sciences).

Berthereau, A., et Dallies, E. (2008). *Fibres de verre de renforcement. Techniques de l'ingénieur - "Plastiques et composites" AM5132.*

Bismarck, A., Boccaccini, A.R., Egia-Ajuriagojeaskoa, E., Hülsenberg, D., et Leutbecher, T. (2004). Surface characterization of glass fibers made from silicate waste: Zeta-potential and contact angle measurements. *Journal of Materials Science* 39, 401–412.

Brus, J., Dybal, J., Sysel, P., et Hobzova, R. (2002). Mobility, Structure, and Domain Size in Polyimide–Poly(dimethylsiloxane) Networks Studied by Solid-State NMR Spectroscopy. *Macromolecules* 2002, 1253–1261.

Bunsell, A.R. (2009). *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres* (Elsevier).

Cannillo, V., Pierli, F., Ronchetti, I., Siligardi, C., et Zaffe, D. (2009). Chemical durability and microstructural analysis of glasses soaked in water and in biological fluids. *Ceramics International* 35, 2853–2869.

Carre, A., Roger, F., et Varinot, C. (1992). Study of acid/base properties of oxide, oxide glass, and glass-ceramic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 154, 174–183.

Carroll, C.W. (1965). Communication à diffusion restreinte. cité par Mauret (1995).

Cattania, M.G., Ardizzone, S., Bianchi, C.L., et Carella, S. (1993). An experimental correlation between points of zero charge and X-ray photoelectron spectroscopy chemical shifts of oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 76, 233–240.

Chartier, P. (2001). *La surface du verre - Bases scientifiques pour la recherche industrielle. In Surfaces, tribologie et formage des matériaux, (Paris), p. 168.*

Davies (1952). *Proceedings -institution of Mechanical Engineers. B1, 185, cité par Mauret (1995).*

Eurima.org How glass wool is made (<https://www.eurima.org/about-mineral-wool/production-process.html>; Consulté le : 24/08/18).

Guillon, D. (1995). *Fibres de verre de renforcement. Techniques de l'ingénieur. Archives A2110.*

Happel, J. (1959). Viscous flow relative to arrays of cylinders. *Journal of American Institute of Chemical Engineers* 5, 174–177.

Ingmanson, W.L. (1959). Internal Pressure Distribution in Compressible Mats under Fluid Stress. *TAPP1 42*, 840–849.

Jedlicka, A.B., et Clare, A.G. (2001). Chemical durability of commercial silicate glasses. I. Material characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids 281*, 6–24.

Jupille, J. (2001). Les surfaces du verre : structure et physico-chimie. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IV - Physics-Astrophysics 2*, 303–320.

Kyan, C.P., Wasan, D.T., et Kintner, R.C. (1970). Flow of Single-Phase Fluids through Fibrous Beds. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 9*, 596–603.

Ooi, K., et Miyatake, M. (1992). Studies of surface, structural, and sorption properties of acid-leached E-glass fibers. *Journal of Colloid and Interface Science 148*, 303–309.

Parks, G.A. (1965). The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews 65*, 177–198.

Phalippou, J. (2001a). Verres – Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur - "Sciences fondamentales - Physique Chimie" AF 3600*.

Phalippou, J. (2001b). Verres – Propriétés et applications. *Techniques de l'ingénieur. Electronique - Automatique - Optique Photonique AF3601*.

Sabia, R., et Ukrainczyk, L. (2000). Surface chemistry of SiO₂ and TiO₂-SiO₂ glasses as determined by titration of soot particles. *Journal of Non-Crystalline Solids 277*, 1–9.

Seghers, A., et Boyer, G. (2006). Dispositif de détermination de la finesse de fibres minérales (Brevet européen EP1506394B1).

Sposito, G. (1998). On Points of Zero Charge. *Environmental Science & Technology 32*, 2815–2819.

White, C.F. (1989). Wet-formed nonwoven webs from high performance fibers. *Tappi Journal Décembre 1989 109–118*.

Zachariasen, W.H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society 54*, 3841–3851.

Chapitre 3 :
Effet des conditions de
trituration et de formation
sur les propriétés des
matelas fibreux

1. Introduction	77
2. Etude bibliographique.....	78
2.1 Homogénéité de la suspension et floculations des fibres	78
2.1.1. Définition de la floculation	78
2.1.2. Paramètres influençant la floculation	80
2.1.3. Techniques expérimentales d'évaluation de la floculation	81
2.2 Mise en suspension des fibres de verre	82
2.3 Formation de la feuille et évacuation de l'eau	85
2.4 Propriétés des matelas de fibres de verre.....	87
2.4.1. Contexture	87
2.4.2. Résistance à la traction	88
3. Etude expérimentale.....	90
3.1 Matériels et méthodes	90
3.1.1. Trituration des fibres de verre	90
3.1.2. Evaluation de la floculation de la suspension	92
3.1.3. Production de matelas de fibres de verre.....	93
3.1.4. Caractérisation des matelas produits	98
3.2 Résultats et discussion	102
3.2.1. Effet du pH de trituration des fibres de verre sur la résistance mécanique des matelas.....	102
3.2.2. Effet de l'étape de trituration des fibres de verre	103
3.2.3. Etape de formation de la feuille.....	111
3.3 Microstructure.....	117
3.3.1. Objectif de l'étude	117
3.3.2. Matériels et méthodes.....	117
3.3.3. Résultats et discussion	122
3.3.4. Conclusion	127
4. Conclusion	128
5. Références bibliographiques	130

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

1. Introduction

Les opérations unitaires étudiées dans ce chapitre sont l'étape de trituration et la formation de la feuille.

L'étape de trituration des fibres (dispersion mécanique des fibres dans l'eau) est une opération incontournable du procédé papetier car elle permet de produire une suspension dispersée de fibres. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 2, les fibres de verre en suspension dans l'eau ont une forte propension à la floculation. Les propriétés des cœurs de VIP fabriqués par voie humide peuvent donc être affectées par la présence d'agrégats de fibres. Il n'existe pas, à notre connaissance, de travaux approfondis traitant spécifiquement de l'effet de la floculation des fibres de verre sur les propriétés de contexture des cœurs de VIP. Pour les matelas fabriqués par voie humide, les conditions de mise en suspension doivent ainsi être optimisées. Nous nous intéresserons donc à l'effet du pH et de la force ionique de la suspension qui peuvent jouer un rôle important sur le niveau de floculation de la suspension fibreuse et donc sur l'homogénéité du matelas produit. Par ailleurs, les paramètres de la trituration (type de désintégrateur, concentration de suspension, durée de trituration) peuvent affecter la qualité de la suspension. Par exemple, des conditions sévères conduisent à une diminution notable de la longueur des fibres (si celles-ci sont fragiles) entraînant une chute des propriétés mécaniques. Cependant, une diminution raisonnée de la longueur des fibres peut jouer un rôle positif sur la formation de la feuille en limitant la floculation. Il est donc important d'optimiser cette opération.

L'étape de formation du matelas est l'opération de filtration (gravitaire ou forcée) permettant la production du matelas. La maîtrise des conditions opératoires est essentielle lors de l'étude de la structure des matelas produits. Il est important de rappeler que le procédé de production (et en particulier la formation) intervient sur la structure des matelas de fibres de verre : les deux procédés, voie sèche et voie humide, conduisent à une organisation structurale différente des cœurs de VIP. Ceux fabriqués selon un procédé papetier (voie humide) présentent une structure relativement feuilletée dans l'épaisseur avec une orientation préférentielle du grand axe des fibres dans le plan de la feuille. De plus, les fibres ont tendance à s'orienter de façon privilégiée dans le sens de la fabrication (on parle de sens marche, en opposition au sens travers qui correspond à la largeur de la feuille). Les matelas fabriqués par voie humide sont donc anisotropes dans le plan et dans l'épaisseur. En revanche, les matelas obtenus par voie sèche (compression à chaud d'une laine de verre) ne présentent pas d'anisotropie marquée. La production par voie statique et par voie dynamique de matelas de fibres de verre est donc étudiée dans ce chapitre.

Enfin, toutes ces conditions opératoires ont une influence sur l'homogénéité et la structure du réseau fibreux et donc sur **sa contexture et ses propriétés mécaniques (résistance à la traction)**.

Dans ce chapitre, une étude bibliographique est menée sur la floculation des fibres en suspension et les étapes du procédé de fabrication de matelas de fibres de verre par voie humide (trituration et formation). Les paramètres influençant l'homogénéité et la résistance mécanique des matelas produits sont mis en avant.

Ensuite, les résultats expérimentaux sont présentés et l'influence des étapes du procédé et des conditions opératoires sur les propriétés de matelas est discutée. Cette étude est complétée par une analyse par microtomographie aux rayons X de la microstructure des matelas produits.

2. Etude bibliographique

Pour fabriquer des matelas de fibres de verre par voie humide, on doit tout d'abord disperser les fibres dans l'eau afin de produire une suspension aussi homogène que possible. Nous avons vu au chapitre 2 que des paramètres physico-chimiques et morphologiques interviennent dans les interactions entre fibres et avons pu choisir des conditions de dispersion et de stockage les plus favorables. La suspension est ensuite utilisée lors de la formation du matelas fibreux. Le but de l'étude bibliographique est de définir les paramètres de production nécessaires à l'élaboration d'une suspension bien dispersée d'une part, et à la formation de matelas homogènes par voie humide d'autre part.

2.1 *Homogénéité de la suspension et floculation des fibres*

Une suspension de fibres peut présenter des fluctuations locales de concentrations traduisant la présence d'agrégats de fibres. Ces flocs résultent d'interactions de nature mécanique et électrostatique. Ce phénomène est d'autant plus important que le nombre de contacts interfibres en suspension est grand.

2.1.1. Définition de la floculation et du facteur d'encombrement

Mason (1950) fut le premier à caractériser les flocs comme étant un enchevêtrement mécanique de fibres. Il aborde également le concept de concentration critique de fibres dans la suspension avant apparition de flocs. C'est la concentration de suspension la plus élevée pour laquelle les fibres sont seules dans leur sphère d'encombrement (volume balayé par une fibre supposée cylindrique en rotation) schématisée en Figure 3-1.

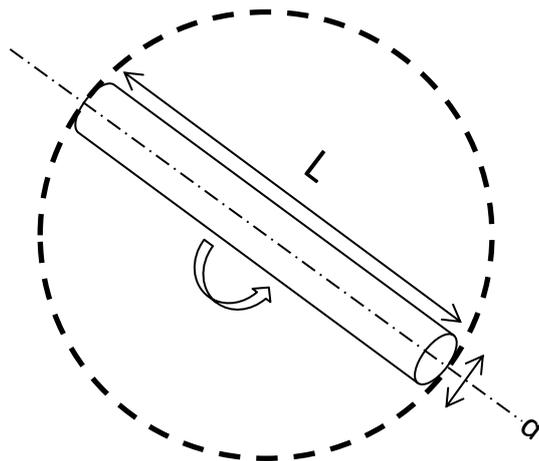


Figure 3-1 - Sphère d'encombrement d'une fibre cylindrique de longueur L et de diamètre d

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Le nombre de fibres dans la sphère d'encombrement d'une fibre joue un rôle sur les possibilités d'enchevêtrement. Ce nombre de fibres est appelé facteur d'encombrement. Il dépend du facteur de forme des fibres (L/d) et de la concentration de la suspension c :

$$N = \frac{16}{3} \left(\frac{L}{d}\right)^2 \frac{c}{\rho} \quad (3-1)$$

- ρ : masse volumique des fibres [kg/m^3]

A concentration constante, le facteur de forme a un impact sur la floculation. Plus cette grandeur est élevée (la longueur des fibres augmente ou leur diamètre diminue), plus la floculation peut être importante car le nombre de fibres dans une sphère d'encombrement est proportionnel au carré du facteur de forme. Dans le cas des fibres cellulosiques classiquement utilisées en papeterie, ce facteur se situe entre 10 et 100 pour les fibres de feuillus (diamètre 15 à 75 μm et longueur 0.8 mm à 1.6 mm) et entre 25 et 160 pour les résineux (diamètre 25 à 75 μm et longueur 2 mm à 4 mm)(Voillot et Passas, 2016). En ce qui concerne les fibres de verre, nous avons vu qu'il était délicat de déterminer ce facteur car la mesure de la longueur des fibres est difficile. La production de fibres de verre par procédé TEL (procédé utilisé pour les fibres de laine de verre) engendre par ailleurs une dispersion importante des diamètres et longueurs des fibres. Si l'on considère un diamètre de fibres de verre (5 μm par exemple), ce facteur peut s'élever à 5000, d'après nos observations.

La dimension des flocs est une de leurs principales caractéristiques. On évalue généralement la floculation par la taille des flocs. Cette dernière est dépendante de la longueur des fibres et, selon Kerekes et J. Schell (1995), elle peut être modélisée de la façon suivante (pour une suspension de 5g/L) :

$$D = 0.3L + 3.5 \quad (3-2)$$

- D : Diamètre du flocc [mm]
- L : Longueur de fibre [mm]

Cette dimension a aussi été étudiée et estimée par Dodson (1996) en intégrant le nombre de contacts (n_c):

$$D = \frac{L}{2} \left(1 + \frac{n_c}{3}\right), \quad n_c \geq 3 \quad (3-3)$$

Ces formules donnent un ordre de grandeur de diamètre moyen de floccs dans la suspension de fibres de cellulose mais ne permettent pas d'évaluer leur distribution de la taille.

2.1.2. Paramètres influençant la floculation

Plusieurs auteurs (Meyer et Wahren, 1964; Schmid et Klingenberg, 2000; Soszynski et Kerekes, 1988) montre que la cohésion des floccs de fibres cellulosiques résulte d'un encombrement stérique important dans la suspension qui peut empêcher la relaxation complète des fibres en contact avec d'autres. Un réseau de fibres peut alors se former. La présence de floccs est donc en lien avec la concentration de la suspension fibreuse, comme le montre le facteur d'encombrement.

Soszynski (1987) a caractérisé le régime de floculation des fibres cellulosique par rapport à leur facteur d'encombrement et a distingué 3 catégories (Figure 3-2) :

- $N < 1$: les fibres sont seules dans leurs sphères d'encombrement et ne rentrent pas en collisions entre elles. Le régime est appelé régime dilué.
- $1 < N < 60$: les sphères d'encombrement se recouvrent en permanence et les fibres sont donc constamment en collision. La limite $N = 60$ correspond à environ 3 contacts par fibre (Kerekes et Schell, 1992; Meyer et Wahren, 1964). Ce régime est dit semi-concentré.
- $N > 60$: les fibres sont en contact permanent et la suspension est nettement flocculée. C'est le régime concentré.

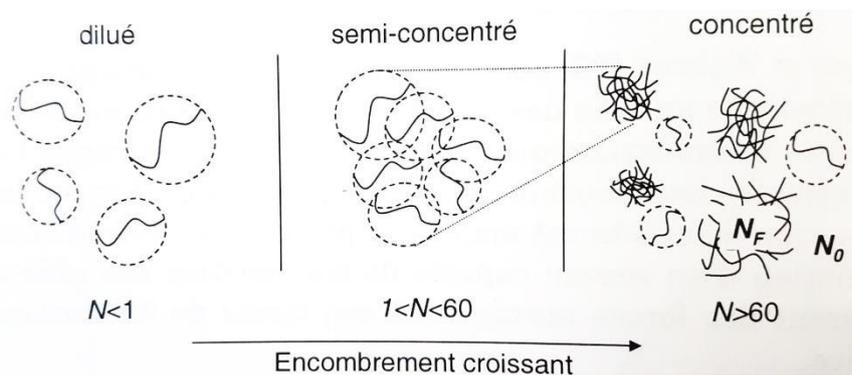


Figure 3-2 - Evolution des contacts interfibres en fonction du facteur encombrement (Soszynski, 1987)

Indépendamment des effets de la concentration et du facteur de forme, d'autres paramètres rentrent en jeu. Les conditions hydrodynamiques dans lesquelles s'effectuent les écoulements de suspensions fibreuses jouent ainsi un rôle important. En effet, les forces de cisaillement et la turbulence dans la suspension qui peuvent détruire les floccs partiellement et les reformer très rapidement. La trituration de la suspension, son transport ou encore lors de la formation de la feuille (caisse de tête) peuvent donc influencer la floculation des fibres. De plus, la charge de surface des fibres possède un rôle non négligeable sur la dispersion des fibres dans la suspension. Même si l'on considère que la floculation inter-fibre est un phénomène principalement mécanique, l'ajout de modificateurs de charge de surface influence l'apparition de la floculation.

Une autre technique utilisée pour limiter la floculation est d'ajouter des modificateurs de viscosité. Lorsque la suspension est visqueuse, les floccs se forment plus difficilement car les fibres se déplacent plus lentement dans la suspension. Notons enfin que la floculation est un phénomène se produisant très rapidement et il est très difficile de reproduire à l'échelle laboratoire tous les paramètres qui l'influencent à l'échelle industrielle. Le changement d'échelle est trop délicat pour prédire ce phénomène.

De façon générale, il n'existe que peu d'études approfondies sur la floculation des fibres. Le phénomène est connu mais finalement assez mal quantifié. Il n'y a en revanche aucune étude dans les cas des suspensions de fibres de verre à l'exception du travail de Chen et al. (2014). Ces auteurs ont testé l'effet de trois dispersants sur le degré de floculation d'une suspension de fibres de verre :

- Un surfactant non ionique modifiant la viscosité de la suspension : l'hydroxyethyl cellulose (HEC)
- Un polymère pouvant s'adsorber à la surface des fibres : l'hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC)
- Un dispersant anionique qui s'adsorbe sur les fibres : l'hexametaphosphate de sodium (SHP)

Chen et al. (2014) suppose que la HEC augmente la viscosité de la suspension freinant ainsi la formation de floccs dans la suspension. La HPMC formerait quant à elle un film lubrifiant à la surface des fibres. Celles-ci glissent alors les unes contre les autres diminuant ainsi l'enchevêtrement. Le SHP, une fois adsorbé à la surface de la fibre, permet de rendre la charge de surface des fibres encore plus négative et ainsi favoriser la répulsion des fibres. Le travail montre qu'une suspension produite avec de la HEC est davantage floculée qu'une suspension produite avec de la HPMC comme dispersant. Cependant, ces auteurs ne comparent pas les effets de la HPMC par rapport au SHP et aucune vérification de l'adsorption n'est indiquée.

2.1.3. Techniques expérimentales d'évaluation de la floculation

L'évaluation de la floculation se fait par analyse de l'hétérogénéité de matière dans une suspension. Cette évaluation se traduit par le rapport entre la variation de concentration locale et la concentration moyenne de la suspension (Wahren, 1967).

La plupart des dispositifs étudiés actuellement se basent sur ce principe. Les fluctuations de concentration dans un petit volume sont observées par la mise en œuvre d'un banc d'essais. La suspension circule à travers une cellule où les variations temporelles de lumière transmise au travers de la suspension sont analysées. Une analyse spectrale par transformée de Fourier du signal lumineux sert à décrire l'état de floculation de la suspension (Beghello et al., 1996). La floculation peut aussi être caractérisée par la détermination de la longueur des floccs. Elle peut être évaluée, par exemple, par microscopie à balayage laser (SLM) (Alfano et al., 1998). Cependant, l'analyse par balayage de la suspension ne donne pas accès à la distribution en taille des floccs. En effet, les fibres papetière ne se présentent pas sous une forme géométrique simple et ne sont pas toutes identiques. La reconstruction est alors trop délicate car les objets à analyser ont des géométries trop complexes (Alfano et al., 1998).

Une autre évaluation de la floculation consiste à caractériser les floccs par leurs frontières et non par leur opacité. Cette technique, basée sur des méthodes de morphologies binaire, permet d'obtenir un indice de floculation (I_f) décrivant mieux l'impression visuelle de la floculation (Figure 3-3) (Huber et al., 2003) :

$$I_f = \sum_i S_i D_i^2 \quad (3-4)$$

- S : Aire cumulée des floccs de classe i [m^2]
- D : Diamètre du disque de même surface [m]

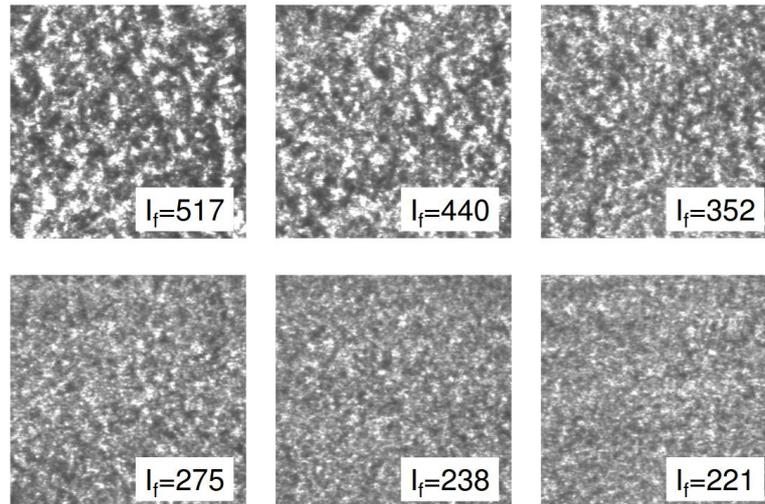


Figure 3-3 - Images de suspensions fibreuses de feuillus (concentration : 8 kg/m^3) à des vitesses moyenne dans la veine de mesure de 0.55 - 0.6 - 1.19 - 1.57 - 1.96 - 2.35 m/s. Les indice de floculation sont calculés par analyse d'image (Huber et al., 2005)

Enfin, la caractérisation de la floculation d'une suspension peut se faire par l'analyse de certaines propriétés des matelas produits :

- **L'épaisseur du matelas** : c'est l'aspect du matelas par transparence.

L'épaisseur peut être fondue (où on ne distingue pas les fibres), persillé (les floccs sont très petits et répartis assez régulièrement) ou nuageux (ils sont plus ou moins importants et bien visibles). La qualité d'un épaisseur fondue indique une bonne formation du matelas à sa fabrication, son opacité est meilleure, l'état de surface est plus régulier. Un épaisseur nuageux traduit une irrégularité de la masse de matelas. Cette caractérisation donne une description qualitative de l'homogénéité du matelas produit.

- **Les variations de masse volumique** (ou de grammage)

Les variations de concentration dans la suspension causées par la floculation des fibres se traduisent par des variations de masse volumique dans le matelas produits

- **Observation par microtomographie aux rayons X**

Les floccs et les fluctuations de masse volumiques peuvent être observés par imagerie aux rayons X avec un microtomographe.

- **Suivi des propriétés mécaniques**

La floculation peut influencer les propriétés mécaniques des matelas produits car ils présentent des points faibles à l'intérieur de celui-ci.

2.2 Mise en suspension des fibres de verre

Lors de la production de suspensions de fibres de verre, la charge électrique globale de la fibre peut avoir une incidence sur l'homogénéité de la suspension produite. En règle générale, les principaux paramètres influençant la charge nette de la fibre dans l'eau sont :

- le pH de la solution,
- la composition chimique de la solution et sa force ionique,
- la composition chimique de la fibre,
- le temps de contact entre la solution et les fibres.

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Pour limiter la floculation de suspension de fibres, différentes stratégies peuvent être utilisées : la suspension est généralement très diluée afin de minimiser l'enchevêtrement des fibres et le pH est ajusté afin de contrôler les interactions électrostatiques. Ces interactions sont maximales pour des pH basiques (Bismarck et al., 2004). Les fibres de verre sont alors majoritairement chargées négativement à leur surface et elles se repoussent. Cependant, de nombreuses publications montrent qu'un pH acide favorise la dispersion des fibres de verre dans l'eau, le pH étant généralement réglé entre 2 et 3,5 (Chase et al., 2000; Chen et al., 2014; Guo et Qin, 2011; White, 1989). Ce pH correspond à peu près aux valeurs des points isoélectriques classiquement déterminées pour ce type de verre. La floculation des fibres de verre est donc gouvernée par des phénomènes plus complexes.

Enfin, les suspensions de fibres de verre peuvent subir un traitement mécanique en vue de réduire la longueur des fibres donc diminuer le facteur d'encombrement pour limiter la floculation (Chen et al., 2014; Das et al., 2012; Li et Chen, 2015).

Ces paramètres (pH, additifs, traitement mécanique, dilution) constituent les principaux leviers pour produire une feuille présentant une bonne qualité de formation.

En ce qui concerne les désintégrateurs utilisés pour disperser les fibres, Li et Chen (2015) ainsi que Yousfani et al. (2012) utilisent un désintégrateur de laboratoire à pales horizontales dont la marque n'est pas spécifiée mais qui est semblable au désintégrateur Lhomargy (ISO 5263) constitué d'un bol, d'une hélice à trois pales horizontales (Figure 3-4). Ce désintégrateur permet de produire des petits volumes de suspension (2 L environ).

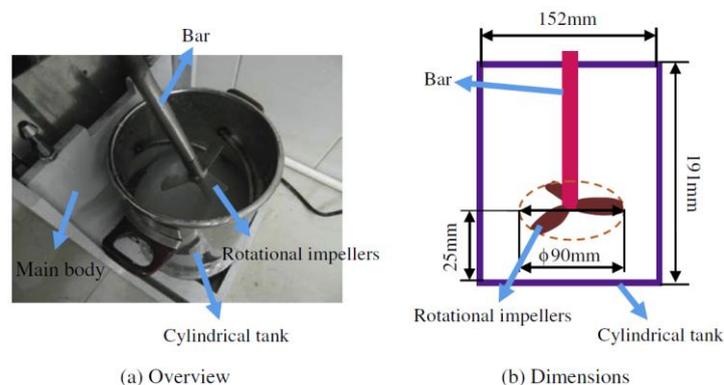


Figure 3-4 - Triturateur utilisé pour la dispersion des fibres de verre dans l'eau (Li et Chen, 2015)

Lorsqu'il s'agit de plus grandes quantités, Xu et al. (2012) utilisent aussi un désintégrateur à 3 pales horizontales dont les dimensions ne sont pas spécifiées.

White (1989) a étudié la mise en suspension des fibres de verre à une concentration de 20 g/L et à un pH de 3.4 ajusté avec de l'acide chlorhydrique. La suspension a été produite à l'aide d'un désintégrateur non décrit. Bailey et McKean (1989) ont effectué la mise en suspension dans un hydropulpeur à échelle pilote (100 L de capacité de marque de Black Clawson) et à une concentration de 5.8 g/L.

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Plusieurs études ont été menées sur des matelas de fibres de verre dans le but de déterminer l'influence du pH de la suspension et du temps de trituration sur la résistance à la traction des matelas.

Li et Chen (2015) ont étudié la résistance à la traction de matelas produits à partir de fibres de verre étirées par flamme de diamètre moyen $3.5 \mu\text{m}$. Leurs résultats étudient l'effet de la durée du traitement mécanique lors de l'étape de dispersion des fibres dans l'eau sur la résistance à la traction des matelas obtenus. Les suspensions ont été produites à 3.14 g/L soit cinq fois plus diluées que dans la Norme ISO 5263, utilisée pour les fibres cellulosiques. Des suspensions ont été produites en faisant varier le nombre de tours de l'hélice donc la durée de trituration. Les matelas étudiés ont ensuite été produits à l'aide d'un appareil à formette Rapid-Köthen (Norme ISO 5269-1) semblable à celui utilisée pour produire des papiers cellulosiques. Les matelas obtenus après séchage ont une masse volumique de 95 kg/m^3 . Ils ont été testés en traction (appareil Instron). L'écart entre les mors de traction est 50 mm et la vitesse de traction est 10 mm/min . L'évolution de la force de traction par unité de largeur en fonction du nombre de tours de l'hélice est présentée en Figure 3-5. Les résistances à la traction de tous les matelas étudiés varient entre 70 et 170 N/m .

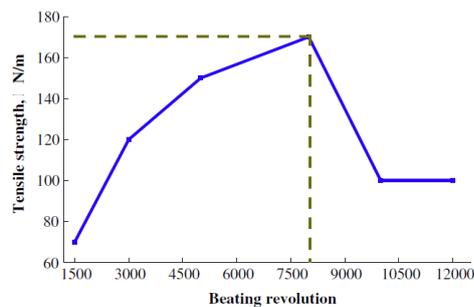


Figure 3-5 - Evolution de la résistance à la traction en fonction de la durée de traitement mécanique lors de la mise en suspension (Li et Chen, 2015) – Graphique modifié car erreur d'unité

Cette figure montre que la durée du traitement mécanique a une incidence sur la qualité des matelas produits. En effet, lorsque les fibres de verre sont triturées dans l'eau, leur longueur diminue ce qui diminue le facteur de forme des fibres et engendre une baisse de la floculation conduisant à une meilleure homogénéité du matelas et donc à une résistance à la traction plus élevée. Par contre, si la trituration dure trop longtemps, la longueur des fibres devient trop faible pour que la cohésion du matelas se fasse correctement et donc la résistance à la traction chute. Le point optimum à 8000 tours correspond à une durée de trituration de $2 \text{ minutes } 40 \text{ secondes}$ (fréquence de rotation de l'hélice : 3000 tr/min).

Bailey et McKean (1989) ont étudié l'influence du pH de la suspension sur la résistance à la traction des matelas de fibres de verre obtenus. Les fibres de verre ont été dispersées dans un pulpeur de 100 L à une concentration de 5.8 g/L . Les essais de traction ont été effectués sur un appareil de traction Instron selon la norme TAPPI T404 (distance entre les mors 180 mm , largeur 25.4 mm).

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

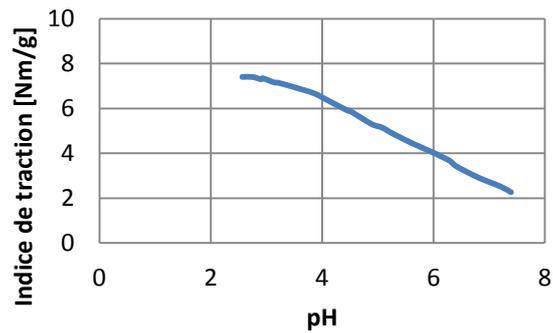


Figure 3-6 - Effet du pH de la suspension pour des fibres de diamètre moyen $0.8 \mu\text{m}$ sur la résistance à la traction (Bailey et McKean, 1989)

La Figure 3-6 montre qu'un pH acide de la suspension permet d'obtenir une résistance à la traction plus élevée. Notons que Chen et al. (2014) constatent également que l'acidification du milieu permet d'obtenir une suspension plus homogène.

La trituration des fibres est donc une étape qui a des conséquences sur la qualité des matelas résultants. D'après l'étude bibliographique, la modification de paramètres tels que le pH de suspension et le temps de trituration influence significativement des caractéristiques comme la résistance à la traction des matelas.

2.3 Formation de la feuille et évacuation de l'eau

Très peu d'articles ont été publiés sur le procédé de formation par voie humide de matelas de fibres de verre. Le procédé statique par filtration frontale est utilisé pour une production à l'échelle laboratoire (Bailey et McKean, 1989; Li et Chen, 2015; Yousfani et al., 2012).

Ce procédé de formation est décrit par Yousfani et al. (2012). Le système est composé d'une colonne barométrique de 1 m (Figure 3-7).

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

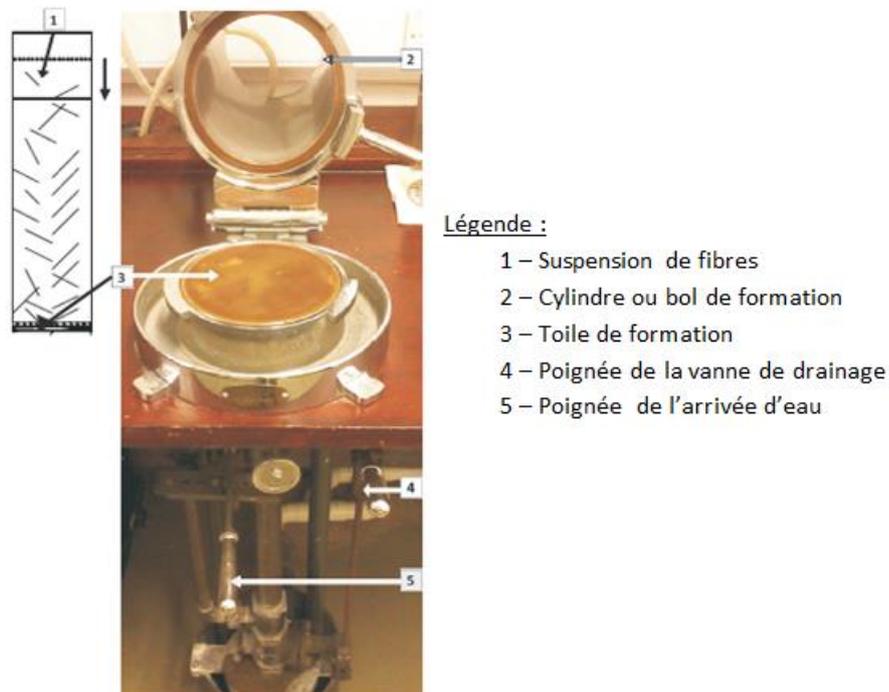
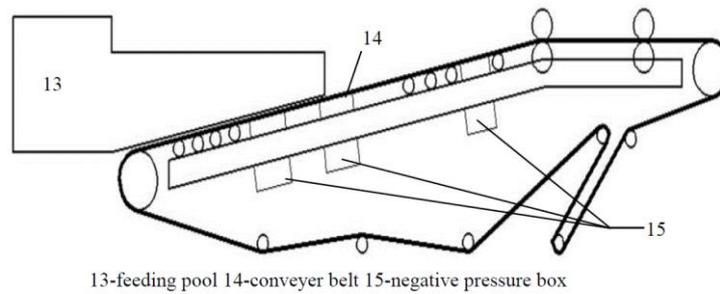


Figure 3-7 - Appareil de formation de matelas fibreux par voie humide à l'état ouvert (Yousfani et al., 2012)

Lors de la production de matelas (appelées formettes), l'appareil est fermé et l'arrivée d'eau est ouverte pour remplir le bol de formation. La suspension est alors introduite par le dessus du cylindre et mélangée à l'aide d'un agitateur manuel. Ensuite, la vanne de drainage est ouverte pour que la suspension soit filtrée à travers la toile de formation par dépression grâce à la hauteur de colonne d'eau. Cette technique est normalisée par la méthode Tappi T205 et est aussi utilisée (adaptée) par Bailey et McKean (1989). Li et Chen (2015) utilisent un appareil analogue où le drainage de la suspension est forcé par une pompe à vide (semblable à un appareil Rapid-Köthen). La suspension est filtrée à travers une toile de cuivre de 80 mesh (177 microns). La concentration de la suspension et le grammage des matelas obtenus ne sont pas précisés dans leur travail.

Pour une production à échelle industrielle, seuls deux articles spécifient une formation par table inclinée (Li et al., 2013; Xu et al., 2012). Afin de retirer l'eau de la suspension, plusieurs caisses aspirantes sont situées sous la toile et la dépression appliquée augmente au fur et à mesure de l'avancée de la suspension dans le formeur (0.1, 0.35 et 0.6 bar de dépression pour Xu et al. (2012)). Un schéma explicatif du procédé par table inclinée est disponible en Figure 3-8.

Aucun de ces travaux ne mentionne de concentration de la suspension à l'entrée de la machine ou de taux de matière sèche (siccité) en sortie.



13-feeding pool 14-conveyer belt 15-negative pressure box
Figure 3-8 - Procédé de formation avec table inclinée (Xu et al., 2012)

L'utilisation d'une machine à forme ronde est également mentionnée dans la littérature. Avec ce procédé, White (1989) produit des matelas de 52 g/m² à une vitesse de 50 m/min et à une concentration de 0.3g/L. Cette concentration est comparable à celle utilisée pour une table inclinée.

Miura et Hosono (1994) utilisent une machine à table plate pour produire des matelas de fibres de verre entre 140 et 160 g/m². Aucune autre donnée concernant la production n'est indiquée dans cet article.

Au vu des travaux déjà publiés sur la production par voie humide de matelas de fibres de verre et sur la morphologie des fibres, on peut supposer que la formation par table inclinée est le procédé le plus adapté. Il permet de produire des matelas de fibres à partir d'une suspension très faiblement concentrée ce qui peut diminuer la floculation des fibres et donc être favorable à l'obtention d'un matelas homogène.

2.4 Propriétés des matelas de fibres de verre

Dans la littérature, les matelas de fibres de verre produits par voie humide sont généralement caractérisés par leur contexture (masse volumique et porosité) et leur résistance à la traction. Les études présentées ici font référence à des matelas qui ne contiennent aucun additif susceptible d'améliorer la résistance mécanique.

2.4.1. Contexture

Lors de l'étape d'encapsulation, le matelas doit posséder une forte perméabilité afin d'extraire aisément l'air. Une perméabilité élevée est synonyme de forte porosité ouverte. Par ailleurs, l'intérêt d'une forte porosité et donc d'une masse volumique faible est d'une part économique car la matière première est économisée et d'autre part thermique : plus la masse volumique est faible, plus le nombre de contacts interfibres diminue ce qui provoque une baisse de la conductivité globale. Pour rappel, la porosité est reliée à la masse volumique du matelas par la formule :

$$\varepsilon (\%) = 1 - \frac{\rho_{\text{matelas}}}{\rho_{\text{verre}}} \quad (3-5)$$

- ρ_{matelas} : Masse volumique du matelas [kg/m³]
- ρ_{verre} : Masse volumique du verre [kg/m³] = 2500 kg/m³

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Peu de travaux font référence au cas de matelas produits par voie humide en l'absence de liant et en spécifiant les propriétés de contexture. Les valeurs recensées sont reportées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 - Contexture des matelas produits sans liants par voie humide

Masse volumique [kg/m ³]	Porosité [%]	Source
177	92	(Li et al., 2013)
125-250*	90-95	(Arora et Zhang, 2004)**
250-270	92	(Di et al., 2013)
200*	92	(Xu et al., 2012)
200-300	88-92	(Burashnikova et al., 2015)**

* Valeurs calculées d'après la relation (3-5)

** Etude concernant des matelas de fibres de verre fabriqués par voie humide utilisés comme séparateurs de batterie et non comme cœurs de VIP.

Dans ces travaux, les matelas possèdent tous une porosité comprise entre 88 et 95% et une masse volumique comprise entre 125 et 300 kg/m³. Ces valeurs sont convenables pour des matelas destinées à devenir des cœurs de VIP sous réserve que la compressibilité ne soit pas trop grande. Nous rappelons que les matelas produits dans ce projet doivent posséder une porosité supérieure à 90 % donc une masse volumique inférieure à 250 kg/m³.

2.4.2. Résistance à la traction

La résistance mécanique des cœurs de VIP n'est a priori pas un paramètre de première importance. Les matelas doivent cependant présenter une certaine cohésion pour être transportés et manipulés sans problème. La résistance à la traction est une grandeur simple à mesurer permettant d'évaluer la cohésion du réseau fibreux.

Le grammage du matériau a une influence sur la résistance dont il faut tenir compte lors de la comparaison des valeurs de résistance en traction. Il est classique dans ce cas d'utiliser des indices de traction en divisant la force à la rupture par le grammage ou la longueur de rupture. Cette dernière correspond à la longueur d'une éprouvette qui romprait sous l'effet de son propre poids et elle est déterminée de la façon suivante (NF Q 03 002) :

$$L_R = \frac{F_R}{G \cdot l \cdot g} \quad (3-6)$$

- F_R : Force de rupture [N]
- G : Grammage [kg/m²]
- l : largeur de l'échantillon [m]
- g : accélération gravitationnelle [m/s²]

L'utilisation des indices, quels qu'ils soient, ne peut cependant se faire que dans une gamme raisonnable de variation de grammage.

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Les valeurs de résistance à la traction, qui peuvent être exprimées différemment selon les études, ainsi que les longueurs de rupture correspondantes que nous avons estimées sont reportées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 - Résistance à la traction pour des matériaux 100% fibres de verre de différents grammages

Grammage [g/m ²]	Résistance à la traction	Longueur de rupture estimée [m]	Source
140	400 g/10mm ²	190	Miura et Hosono (1994)*
150	700 g/10mm ²	310	
160	900 g/10mm ²	375	
285	70 - 170 N/m	25-60	Li et Chen (2015)
530	575 N/m	110	Li et al. (2013)
-	2 - 7.5 N.m/g	200-765	Bailey et McKean (1989)

* A partir des valeurs de contraintes données par Miura et Hosono (1994), nous avons recalculé des longueurs de rupture pour des largeurs d'échantillon de 15 mm et une même section transverse de 10 mm².

Les valeurs de longueur de rupture présentées dans ce tableau sont faibles et laissent supposer que les matelas sont peu résistants. Lorsqu'ils sont fabriqués en l'absence d'additifs conférant une résistance au matériau final, les matelas de fibres de verre sont très peu cohésifs. Il n'existe pas d'interaction de nature électrostatique suffisamment forte entre les fibres susceptible de conférer une résistance au matériau. La solidité du réseau est principalement due à l'enchevêtrement des fibres et aux frottements interfibres qui en résultent, lorsqu'un effort est appliqué sur le matelas (White, 1989). En comparaison, la longueur de rupture du papier est environ 10 fois supérieure comme le montrent les valeurs données dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 - Exemples de valeurs de longueur de rupture de différentes sortes de papiers

Papier	Longueur de rupture [m]
Journal	1500
Impression – Ecriture	4000
Emballage	4500
Calque	8000

Notons que les valeurs de longueur de rupture vont du simple au double dans le travail de Miura et Hosono (1994). Cette variation entre les valeurs est expliquée par le fait que différentes fibres ont été utilisées pour produire les matelas, sans spécification morphologique ou de composition des fibres.

3. Etude expérimentale

L'étude expérimentale qui suit aborde les deux étapes étudiées dans l'étude bibliographique (désintégration et formation) en faisant varier les paramètres suivants : concentration et pH de la suspension, type de désintégrateur, durée de désintégration et type de formeur. Les matelas produits sont ensuite caractérisés par mesure de la résistance à la traction et des propriétés de contexture. Enfin, une observation par microtomographie aux rayons X est effectuée pour observer l'influence du pH de trituration et de la formation sur la microstructure de ces matelas. Précisons que dans l'ensemble de ce travail (chapitre 3), les **Fibres 1** ont majoritairement été testées.

3.1 Matériels et méthodes

Les suspensions sont produites dans de l'eau déminéralisée. Certaines sont acidifiées à pH = 3 avec de l'acide chlorhydrique à 2 %. Dans ce cas, la conductivité électrique de la suspension est comprise entre 400 et 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Quand les suspensions sont produites sans contrôle initial du pH, ce dernier augmente pour se stabiliser autour d'une valeur égale à 9. Dans ce cas, la conductivité électrique de la suspension est ajustée à 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La conductivité électrique varie peu au cours d'un essai (moins de 10%). La température n'est pas contrôlée et elle peut très fortement augmenter pendant la désintégration ; en particulier lorsque sa durée est importante : à titre d'exemple, après une heure de désintégration dans le pulpeur Noviprofibre, nous avons observé une augmentation de la température de 30°C.

3.1.1. Trituration des fibres de verre

1. Désintégrateurs étudiés

Le **désintégrateur Lhomargy** est un appareil produisant de petits volumes de suspension (environ 2L) et possédant une hélice plongeante et des chicanes hélicoïdales (Figure 3-9).

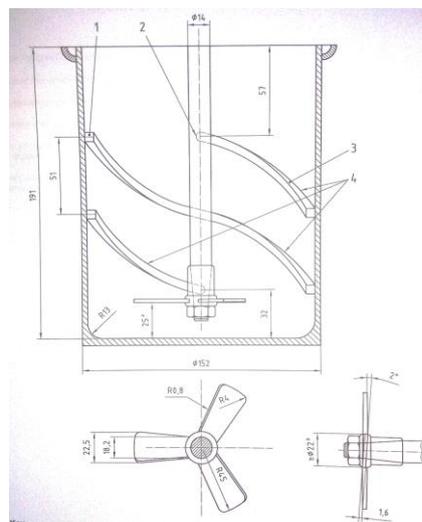


Figure 3-9 - Schéma d'un désintégrateur Lhomargy (Norme ISO 5263-3:2004)

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Le pulpeur Noviprofibre possède une hélice de fond de cuve ainsi que 4 chicanes verticales. Son volume utile est d'environ 15 L. La Figure 3-10 est une photographie prise de l'intérieur du pulpeur Noviprofibre utilisé. Contrairement au pulpeur Lhomargy, les pales du pulpeur Noviprofibre sont inclinées d'un angle d'environ 45° par rapport à l'horizontale.



Figure 3-10 - Photographie de l'intérieur du pulpeur Noviprofibre utilisé

Les principales caractéristiques des deux désintégrateurs étudiés sont décrites dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 - Caractéristiques principales des deux désintégrateurs étudiés

Pulpeur	Cuve			Mobile				Suspension
	Volume [L]	Diamètre [mm]	Chicanes	Diamètre [mm]	Fréquence de rotation [tr/min]	Vitesse périphérique [m/s]	Placement	Concentration préconisée [g/L]
Noviprofibre	15	300	Verticales	155	1950	15.8	Fond de cuve	35
Lhomargy	2	150	Hélicoïdales	90	2940	13.9	Plongeant	10 ou 20

Ce tableau montre que même si les tritrateurs ont des dimensions différentes, les vitesses périphériques des mobiles sont très proches.

Le protocole expérimental de désintégration est disponible en annexe 4. Dans une première étape, on prélève la quantité de fibres nécessaire pour réaliser une désintégration. Les fibres sont introduites dans l'eau (t_0) et immergées manuellement (les fibres offrent beaucoup de bouffant et ne s'immergent pas complètement). Après un temps de contact de 5 minutes sous agitation manuelle (stabilisation du pH et de la conductivité électrique de la suspension), le pH peut être ajusté à 3 par ajout d'acide chlorhydrique. Après 10 minutes d'agitation manuelle intermittente, la suspension est transférée dans le désintégrateur. Les amas de fibres sont prélevés dans la suspension, égouttés puis placés dans le désintégrateur. L'eau et le reste de fibres sont ensuite ajoutés. La désintégration débute pour une durée variable (de 5 à 30 minutes). Le désintégrateur est vidangé et lavé avec de l'eau déminéralisé servant à la dilution de la suspension. La durée de cette étape est voisine de 10 minutes.

2. Caractérisation des fibres et suspensions

Au bout d'un temps contact total $t_f = 60$ minutes compté à partir de l'immersion des fibres dans l'eau (t_0) et ce quelle que soit la durée de la trituration, des mesures de potentiel zêta, de pH et de conductivité électrique sont réalisées. Ces méthodes de mesure ont été présentées dans le chapitre 2.

3. Paramètres de production étudiés

Les paramètres retenus pour l'étude de l'étape de trituration sont reportés dans le Tableau 3-5. Les suspensions sont des suspensions de **Fibres 1** (micronaire de 18 L/min)

Tableau 3-5 - Paramètres expérimentaux retenus pour l'étude de l'étape de trituration des Fibres 1

Pulpeur	Concentration désintégration [g/L]	Temps de désintégration [min]
Noviprofibre	35	5
	35	15
	35	30
Lhomargy	10	5
	10	15
	10	30
	20	5

3.1.2. **Evaluation de la floculation de la suspension**

Dans ce travail, nous avons tenté d'évaluer le niveau de floculation des suspensions fibreuses en utilisant des tests très simples, comme le Jar Test et l'observation visuelle de matelas de très faible grammage.

1. Méthode du Jar test

La méthode du Jar test (Figure 3-11) est habituellement utilisée pour la caractérisation de boues de stations d'épuration et, en particulier, pour la mesure de la vitesse de décantation. De plus, cette méthode a été mise en œuvre par Chen et al. (2014). En effet, on sait, par expérience, que le degré de floculation influence la hauteur des sédiments : généralement, plus une suspension est floculée, plus la hauteur de sédiment est élevée.

Pour ces essais, une masse de suspension de 800 g est prélevée puis introduite dans un bécher. La suspension est agitée à 50 tr/min pendant 30 secondes puis la pale d'agitation est retirée et on laisse la suspension décanter durant 15 minutes. A l'issue de ce temps, la hauteur de sédiment est mesurée en trois points à l'aide d'une règle graduée.

Le pH de la suspension lors de la désintégration (3 ou 9) est le premier paramètre étudié. Des fibres de même composition chimique mais de diamètres différents (**Fibres 1** et **Fibres 3**) sont testées. On rappelle que les **Fibres 3** possèdent un micronaire de 5.5 L/min.



Figure 3-11 - Photographie de l'appareil Jar Test

L'étude est ensuite menée sur deux désintégrations différentes. Les fibres sont mises en suspension à l'aide d'un pulpeur (Pulpeur Noviprofibre) à pH acide et à 35 g/L. Une fois la suspension obtenue, celle-ci est divisée en deux puis une partie est placée dans une pile Valley (raffineur, norme ISO 5264/1) afin de subir un affleurage durant 20 min qui peut permettre de défloculer la suspension (durée usuelle dans le cas d'une suspension papetière).

2. Observation visuelle de matelas fins

Pour chaque suspension produite à 10 g/L lors de l'étude de la trituration des **Fibres 1** (Tableau 3-5), une quantité constante de 30 mL est prélevée puis placée dans une boîte de Petri de diamètre 8.5 cm et laissée à l'air libre jusqu'à séchage complet.

Les boîtes de Petri sont ensuite comparées visuellement.

3.1.3. **Production de matelas de fibres de verre**

Deux voies de production sont étudiées dans cette étude :

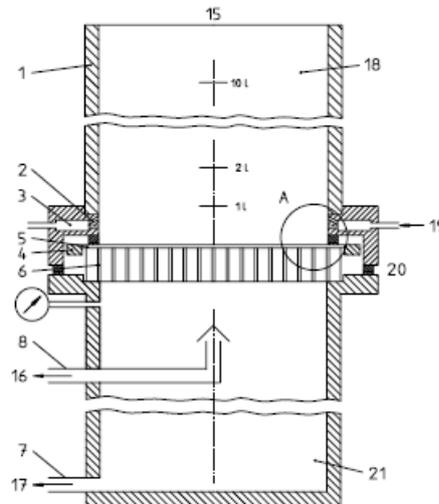
- La voie statique : la toile de formation est fixe (filtration frontale)
- La voie dynamique : la toile de formation est en mouvement

1. Formation par voie statique

La formation de matelas de fibres de verre par voie statique est effectuée par un appareil Rapid Köthen décrit dans la norme ISO 5269-1 et schématisé en Figure 3-12. Cette norme est utilisée pour produire des feuilles de papier à l'échelle laboratoire appelées « formettes ». Les matelas obtenus sont des disques de diamètre 20 cm (surface de 0.0314 m²). Dans l'industrie papetière, l'utilisation du formeur Rapid Köthen est très répandue car la voie statique permet d'étudier en petite production la relation entre les propriétés physiques d'un papier et la nature de la suspension dont il est issu.

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu



Légende :

1	Tube cylindrique transparent	15	Formette
2	Rangées de trous	16	Air
3	Cavité circulaire	17	Eau
4	Toile de formation de feuilles	18	Réservoir à pâte
5	Toile de support	19	Eau ou air
6	Barres	20	Partie toile
7	Orifice d'évacuation d'eau	21	Chambre d'aspiration
8	Tuyau à vide		

Figure 3-12 - Schéma du dispositif de formation de l'appareil à formettes Rapid-Köthen (Norme ISO 5269-1)

Cet appareil, Figure 3-12, est constitué d'une chambre de remplissage positionnée au-dessus d'un tamis. La chambre et le tamis sont conçus de manière à assurer une étanchéité lors du fonctionnement.

Lors de la production de matelas de fibres de verre par voie statique, 1 L de suspension de concentration 10 g/L est introduit dans le cylindre de remplissage qui est préalablement rempli de 4 L d'eau de ville. La concentration de la suspension est alors de 2 g/L.

Cette suspension diluée est agitée et homogénéisée par injection de bulles d'air. Après quelques secondes de repos, le matelas est formé par égouttage sous vide, sans agitation, à travers la toile métallique. Cette toile est une toile tissée « simple mesh » de vide de maille 100 µm et de diamètre de fils 55 µm (observation au microscope). Le protocole de fabrication de matelas de fibres de verre par voie statique est disponible en annexe 2.

Le séchage est effectué dans une étuve ventilée à 120 °C durant 1 h, sans contrainte.

Les matelas obtenus possèdent une structure homogène dans le plan mais la répartition en éléments fins est dissymétrique avec une accumulation de fibres fines du côté de la toile de formation comme le montre la Figure 3-13. Ils sont isotropes dans le plan du fait de l'absence de mouvement de la suspension ou de la toile dans le procédé.

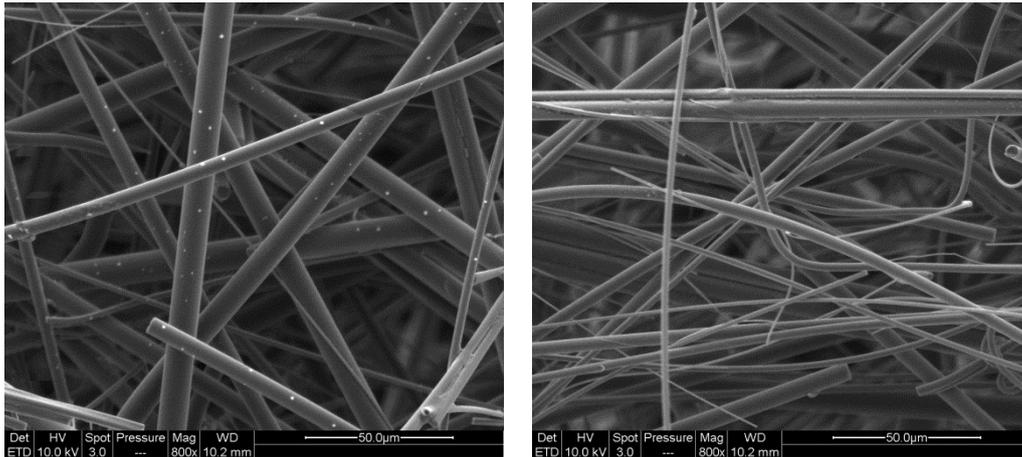


Figure 3-13 - Observation en microscopie électronique à balayage des deux faces d'un matelas de fibres de verre produit par voie statique (image de droite : côté toile)

2. Formation par voie dynamique

La formation par voie dynamique est ensuite choisie dans le but de produire des matelas orientés dans le plan et d'une surface environ 6 fois plus grande que celle obtenue lors de la formation par voie statique. Ce procédé se rapproche de la production industrielle par table plate ou table inclinée. Les appareils de formation dynamique, développés et commercialisés à l'origine par le Centre technique du Papier (CTP), ne font pas l'objet d'une norme d'utilisation.

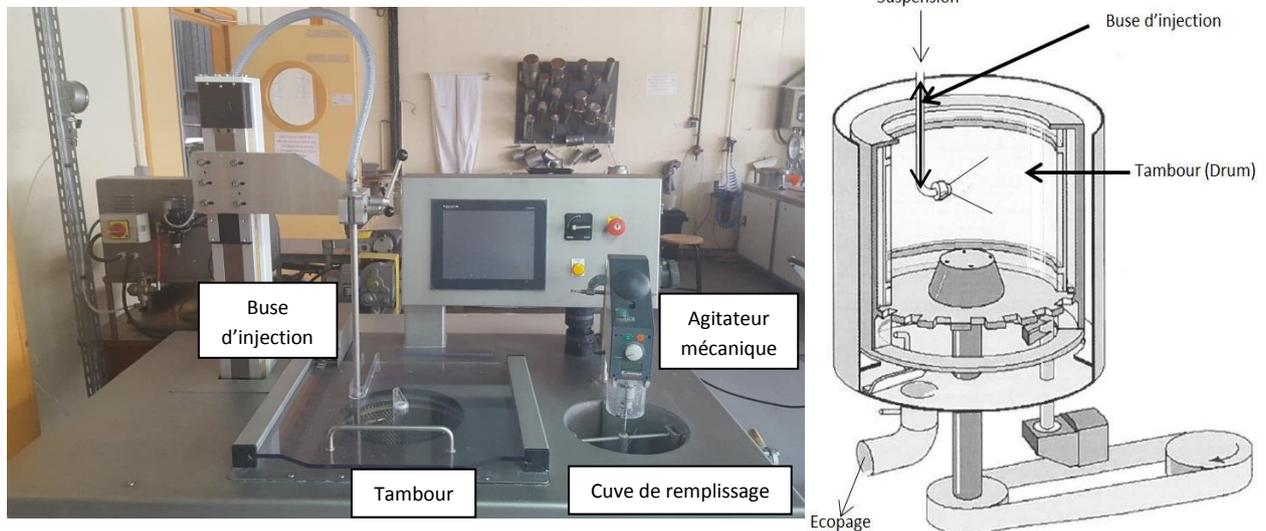


Figure 3-14 - Formette dynamique : photographie et représentation de l'appareil

Le principe de fonctionnement est le suivant. Un papier buvard et la toile de formation sont placés sur la face intérieure d'un tambour. Ce tambour est mis en rotation dans le sens horaire et de l'eau est ajoutée. Un mur d'eau est alors créé sur les parois par l'action de la force centrifuge. Le tambour supporte un papier buvard et une toile en bronze sur laquelle sera formé le matelas. Cette toile possède un vide de maille de 240 µm et de diamètre de fils 220 µm (caractéristiques producteur). Une photographie par loupe binoculaire de cette toile est disponible en Figure 3-15.

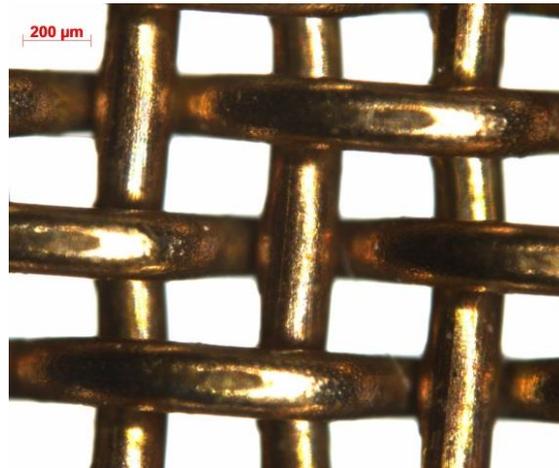


Figure 3-15 - Photographie par microscopie optique d'une toile de formette dynamique

La suspension diluée à 2 g/L est acheminée par une pompe de la cuve de remplissage jusqu'à la buse d'injection qui se déplace verticalement. Ce déplacement permet une répartition homogène de la suspension sur toute la hauteur de la toile de formation. La suspension est projetée en éventail (selon la géométrie de la buse) vers la toile en mouvement. Les fibres, projetées dans le mur d'eau, sont pratiquement individualisées du fait de la dilution élevée et du cisaillement de la pâte au passage dans la buse.

La vitesse de rotation du tambour et la fréquence rotation de la pompe (donc la vitesse du jet) sont réglables indépendamment et influencent l'orientation des fibres dans le matelas fibreux. Dans l'industrie papetière, plus la différence entre la vitesse de jet et la vitesse de toile est importante, plus les fibres cellulosiques seront orientées dans le sens marche (sens long du matelas).

Une fois la suspension écoulee (cuve vide), le mur d'eau est retiré par un écopage mécanique dans le tambour et le matelas se forme sur la toile. Le matelas est enfin récupéré. Dans notre cas, il est séché à 120°C pendant 1 h dans une étuve ventilée.

Afin d'observer l'homogénéité de la formation, un matelas de fibres d'eucalyptus est produit par voie dynamique. Des bandes de papier (15 cm x 2.5 cm) sont découpées dans le papier de gauche à droite et d'autres de bas en haut comme illustré dans la Figure 3-16. Ces bandes sont pesées et leurs épaisseurs sont mesurées en 5 points sous une pression de 1 bar (micromètre normalisé EN ISO 53855)

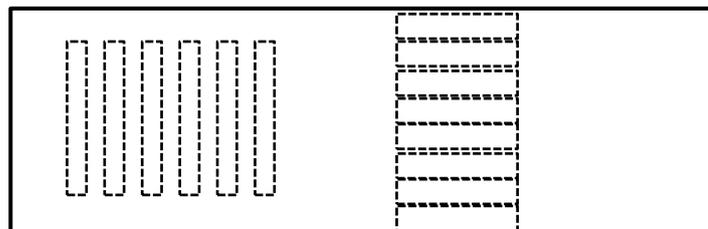


Figure 3-16 - Cartographie de la découpe d'échantillon sur un formette dynamique pour vérifier l'homogénéité de la masse volumique

Les matelas produits par voie dynamique sont homogènes dans le plan comme le montre la Figure 3-17. En effet, que ce soit dans le sens de la largeur ou de la longueur, les fluctuations de grammage dans la formette sont inférieures à 15 %. Malgré cela, on observe une augmentation du grammage du matelas fibreux lorsque l'on se rapproche des bords haut et bas. Ceci est dû au ralentissement de la buse lorsque celle-ci arrive en fin de course et change de sens. Plus de fibres sont alors projetées car la pompe fonctionne indépendamment du moteur assurant le mouvement de la buse. Lors de l'échantillonnage pour la caractérisation des matelas, les bords supérieur et inférieur de la formette seront chacun amputés de 2 cm pour une largeur totale de 22 ou 25 cm. La masse volumique suit les mêmes tendances.

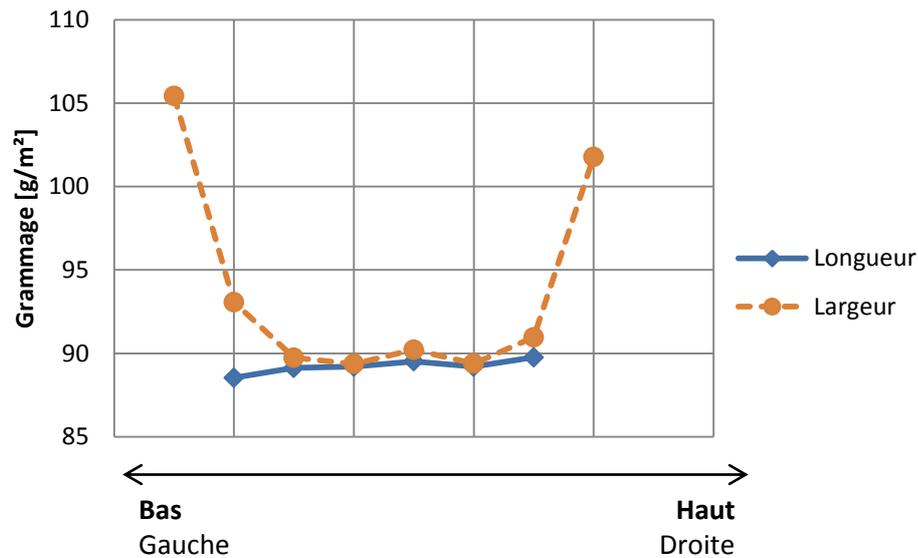


Figure 3-17 – Illustration de l'homogénéité d'une formette dynamique

De même que pour la voie statique, la voie dynamique produit des matelas présentant une dissymétrie des faces de la quantité de fibres fines visible en Figure 3-18.

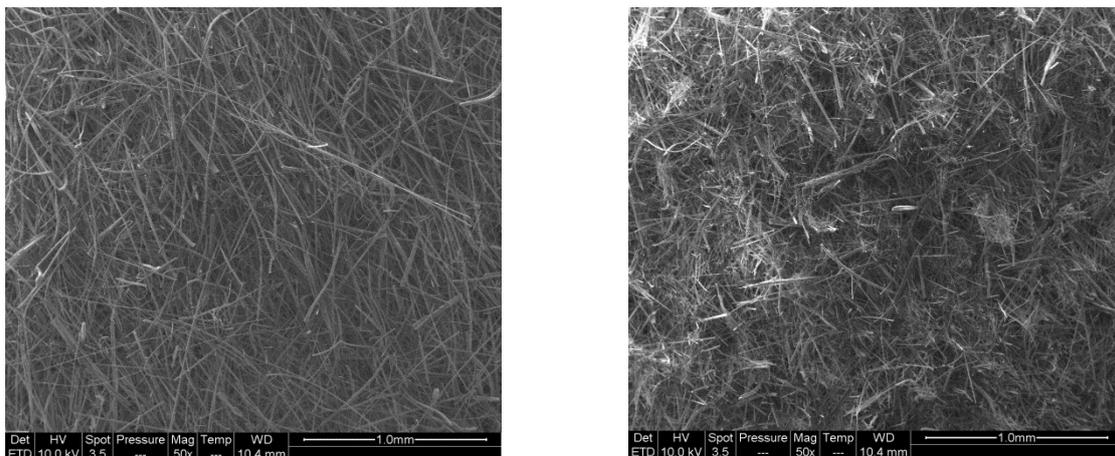


Figure 3-18 - Observation en microscopie électronique à balayage des deux faces d'un matelas de fibres de verre produit par voie dynamique (image de droite : côté toile)

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Nous avons été amenés à utiliser 4 différents appareils de formation pour diverses raisons (remise à neuf d'un formeur). Les différents appareils utilisés, leur provenance, leurs caractéristiques et la dimension des matelas produits sont rassemblés dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 – Formeurs dynamiques utilisés pour la production de matelas de fibres de verre et caractéristiques

	Formeur 1	Formeur 2	Formeur 3	Formeur 4
Entreprise fournisseur	CTP	Techpap	EPMeca	CTP/EPMeca
Modèle	1970	?	2015	1970/2017
Laboratoire d'utilisation	LGP2	CTP	LGP2	LGP2
Dimension matelas [m*m]	0.88*0.22	0.92*0.25	0.92*0.25	0.88*0.22
Diamètre tambour [m]	0.28	0.29	0.29	0.28
Consigne Vitesse tambour [tr/min]	-	900	1000	1000
Vitesse périphérique [m/s]	-	13.7	15.2	14.7
Consigne Vitesse pompe [tr/min]	-	900	900	900
Débit sortie pompe [L/min]	-	-	-	4.5
Buse utilisée	2504 	2510 	2520 	

Avec ces réglages, les vitesses périphériques sont du même ordre de grandeur. Le plus grand écart, entre le formeur 2 et le formeur 3, est d'environ 10%. Les consignes de vitesse de pompe sont identiques.

Les buses des appareils sont de tailles différentes entre les formeurs. Elles ont toutes une forme d'ellipse permettant la distribution du jet en éventail. Les formeurs 3 et 4 possèdent la même buse (la plus grosse). Cette taille de buse permet la diminution de problème de bouchage de la buse avec les fibres. Ce phénomène est récurrent lors de formation avec les buses 2504 et 2510.

3.1.4. Caractérisation des matelas produits

1. Mesure des propriétés de contexture

Les propriétés évaluées dans ce chapitre sont la masse surfacique (ou grammage), la masse volumique et la porosité du matelas fibreux. Les propriétés de contexture des matelas produits sont déterminées grâce à la mesure de l'épaisseur sur les matelas entier et à celle de la masse sur les échantillons destinés aux essais de traction.

La mesure de l'épaisseur des matelas se fait à l'aide d'un comparateur. Cet appareil possède une surface de contact carrée de $0.1 \times 0.1 \text{ m}^2 = 0.01 \text{ m}^2$. La pression appliquée sur le matelas, tenant compte de la force d'appui du comparateur et de la masse de la pièce en contact avec l'échantillon est 230 Pa (Figure 3-19). La mesure est faite en 3 points du matelas et la moyenne arithmétique des trois valeurs est calculée. Les échantillons sont de dimension supérieure à celle du module de mesure. Il peut y avoir recoupement des zones de mesure. Compte tenu de la compressibilité des

matelas produits, la mesure de l'épaisseur est très délicate. Il est classique pour la laine de verre de mesurer dans ce cas l'épaisseur à une faible pression, ce qui justifie cette valeur de 230 Pa.

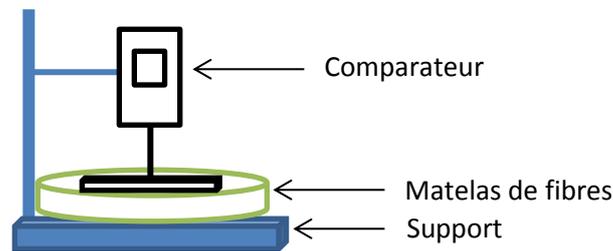


Figure 3-19 - Schéma du comparateur utilisé pour la mesure d'épaisseur sous 230 Pa

La masse des échantillons est mesurée à l'aide d'une balance Mettler Toledo avec une précision au centième de gramme. Pour des matelas produits par voie dynamique, la moyenne arithmétique des valeurs obtenues sur 5 échantillons destinés aux essais de traction, provenant d'un même matelas est calculée. Connaissant les dimensions des échantillons (150 mm x 20 mm), le rapport de la masse (en g) sur la surface de l'échantillon (en m²) est calculé. Les matelas obtenus par voie statique sont directement pesés et la masse obtenue est rapportée à leur surface.

La masse volumique est calculée de la manière suivante :

$$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)} = \frac{G}{e_{230Pa}} \quad (3-7)$$

- G : Grammage de la formette [kg/m²]
- e_{230Pa} : épaisseur de la feuille mesurée à l'aide d'un comparateur sous 230 Pa [m]

La porosité du milieu fibreux est déterminée avec l'équation (3-5).

2. Résistance à la traction

Les matelas produits sont testés mécaniquement. Des éprouvettes de traction (150 mm x 20 mm) sont découpées à l'aide d'un massicot sans appliquer de pression : 5 éprouvettes pour les matelas obtenus par voie dynamique et deux pour ceux obtenus par voie statique.

Les tests sont effectués sur un appareil Instron 5944 (2011) connecté à un logiciel d'acquisition Bluehill au laboratoire 3SR à Grenoble. Les échantillons sont placés entre deux mors à rouleaux excentrés (Figure 3-20).

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu



Figure 3-20 - Mors excentrés utilisé lors des essais de traction

L'essai de traction se déroule à la vitesse constante de 10 mm/min. La cellule de force usuelle pour les tests de résistance à la traction est un capteur d'étendue de mesure 2 kN. Or, les matelas produits dans ce chapitre possèdent une force de rupture trop faible (inférieure à 1 N) pour être correctement définie par cette cellule. Par conséquent, une autre cellule de force est utilisée pour les tests de résistance à la traction sur des matelas de fibres de verre ; elle possède une capacité maximale de 10 N. La cellule 2kN sera utilisée dans les travaux décrits au chapitre 4.

La Figure 3-21 représente des courbes de traction sur des échantillons de matelas de fibres de verre en sens travers (sens orthogonal au sens de production du matelas).

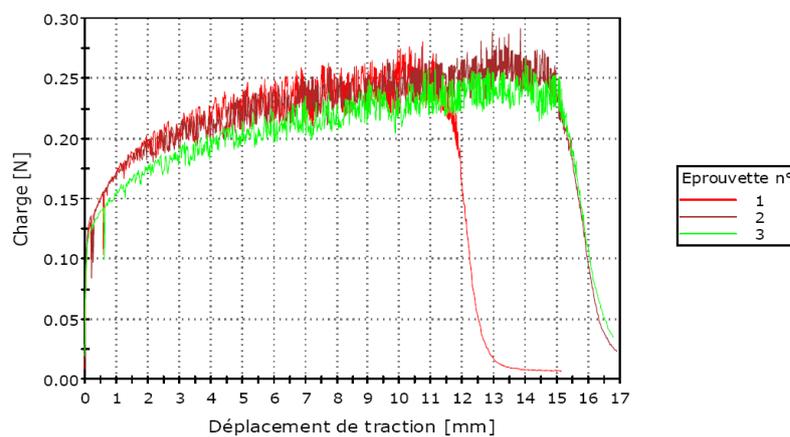


Figure 3-21 - Exemple de courbe d'essais en traction sur F1AD3_1 en sens travers

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Le test de traction donne une valeur de force à la rupture (exprimée en N). Pour s'affranchir du grammage, on divise la charge par le grammage de la feuille. A l'issue des tests de traction, les grandeurs suivantes sont calculées :

- Indice de force à la rupture I_R [N.m/g] :

$$I_R = \frac{F_R}{G \cdot l} \quad (3-8)$$

- G : Grammage de l'échantillon [g/m²]
 - F_R : Force de rupture à la traction [N]
 - l : largeur de l'échantillon [m]
- Rapport d'anisotropie mécanique (lors de la formation dynamique):

$$RI = \frac{F_R(\text{sens marche})}{F_R(\text{sens travers})} = \frac{I_R(\text{sens marche})}{I_R(\text{sens travers})} \quad (3-9)$$

3.2 Résultats et discussion

3.2.1. Effet du pH de trituration des fibres de verre sur la résistance mécanique des matelas

L'objectif de cette étude est d'observer l'effet du pH de trituration sur la résistance à la traction des matelas produits sans aucun additif conférant une résistance mécanique. Des suspensions de **Fibres 1** sont donc triturées à deux pH différents : un pH acide (≈ 3) et un pH basique (≈ 9). Ces suspensions servent à produire des matelas par voie statique qui sont ensuite testés en traction. Lors de cette étude, neuf matelas sont produits par pH. Dans chaque matelas, 2 éprouvettes sont découpées et testées en traction. Les résultats sont représentés en Figure 3-22. Chaque point est la moyenne de 18 valeurs.

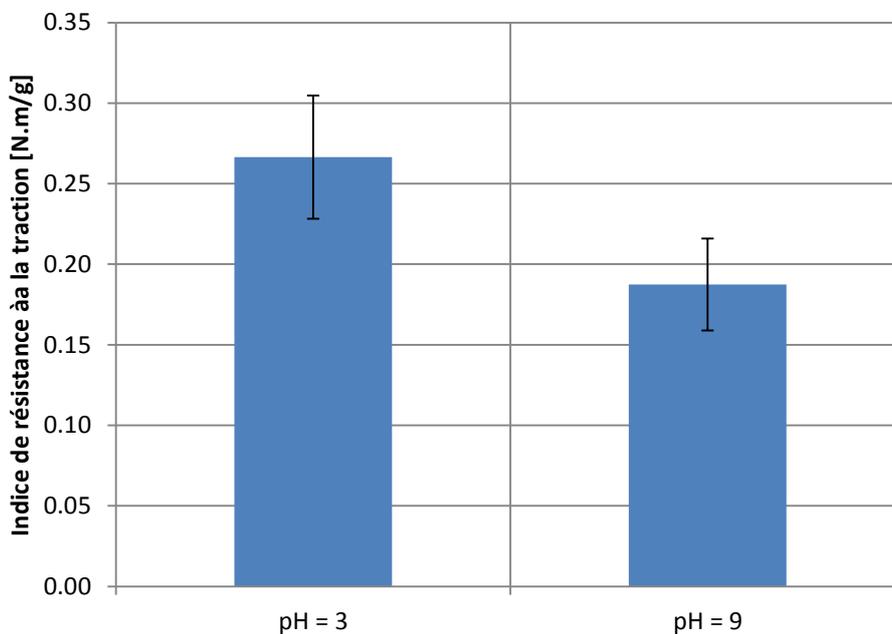


Figure 3-22 - Influence du pH de trituration de suspensions de Fibres 1 sur la résistance à la traction des matelas produits sans liants

Les indices de résistance à la traction (équation (3-8)) sont compris entre 0.19 et 0.25 N.m/g. Les longueurs de rupture, calculées d'après l'équation (3-5), sont de 19 m pour une trituration à pH basique et de 27 m pour une production à pH acide. Ce sont des valeurs très faibles qui ne permettent pas la manipulation des matelas lors d'une production industrielle. Elles sont très inférieures à celles présentées dans l'étude bibliographique (Tableau 3-2). On peut l'expliquer par le fait que les fibres de verre utilisées dans cette étude ont des diamètres moyens élevés et possèdent une dispersion en diamètre importante. De plus, des refondus présents dans les lots de fibres de verre provoqués par le procédé de fabrication TEL peuvent former des points faibles dans les matelas ce qui diminue leur résistance à la traction.

Malgré ces faibles valeurs, un pH de trituration acide conduit à des matelas possédant une résistance à la traction plus élevée en moyenne qu'un pH basique. Cependant, nous devons rester prudents sur ces conclusions car les valeurs obtenues pour les deux pH testés sont très faibles.

Des essais ont également été menés en acidifiant l'eau de remplissage du bol de formette Rapid Köthen afin de l'amener à pH = 3. Aucune évolution notable de la résistance à la traction n'a été notée. L'eau du formeur statique n'est donc pas acidifiée par la suite.

Enfin, nous avons constaté que la formation par voie dynamique en milieu basique ne permettait pas de produire de matelas suffisamment manipulables pour effectuer des tests de traction.

3.2.2. Effet de l'étape de trituration des fibres de verre

1. Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude est de comparer l'effet des conditions de désintégration, pour deux appareils, en faisant varier différents paramètres tels que le temps ou encore la concentration de la suspension. Cette étude est une première étape dans l'optimisation du procédé de formation de matelas de fibres de verre par voie humide. Toutes les suspensions étudiées dans cette partie sont produites à partir de **Fibres 1**. Les paramètres étudiés sont :

- Le désintégrateur :
 - o Pulpeur Noviprofibre
 - o Pulpeur Lhomargy
- Le temps de désintégration :
 - o 5 minutes
 - o 15 minutes
 - o 30 minutes
- La concentration de la suspension :
 - o 10 g/L
 - o 20 g/L
 - o 35 g/L

Au cours de cette étude, le potentiel zêta de la suspension ainsi que la conductivité électrique et le pH sont suivis. Une observation visuelle des suspensions et des tests de traction sur les matelas obtenus par formation dynamique complètent ce travail.

2. Effet des conditions de trituration sur les propriétés physico-chimique des suspensions et les propriétés des matelas

Suivi des propriétés physico-chimiques : potentiel zêta des fibres et conductivité électrique de la suspension

Le potentiel zêta est mesuré sur chacune des suspensions produites en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2. Pour rappel, on laisse 60 minutes de contact fibre/eau avant chaque mesure pour que les échanges d'ions entre les fibres et le milieu aqueux soient stabilisés. Les valeurs de pH et conductivité électrique mesurées avant chaque essai sont répertoriés dans le Tableau 3-7.

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Tableau 3-7 – Valeurs de pH et de conductivité électrique mesurées sur des suspensions de Fibres 1 (moyennes sur 4 valeurs)

Désintégration	Temps de désintégration [min]	pH		Conductivité [μ S/cm]	
		Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Noviprofibre	5	3.0	0.0	495	4
Noviprofibre	15	3.0	0.0	521	2
Noviprofibre	30	3.1	0.0	533	7
Lhomargy	5	2.9	0.0	573	2
Lhomargy	15	2.9	0.0	576	2
Lhomargy	30	2.9	0.0	592	11

D'après ce tableau, la conductivité électrique mesurée tend à augmenter légèrement avec le temps de désintégration. Ceci peut-être dû à une libération plus importante d'ions par les fibres lorsque la suspension est agitée. Cette quantité d'ions n'est pas suffisante pour observer une modification du pH. Ces faibles variations peuvent également résulter de la précision des prélèvements. En effet, lors de l'échantillonnage, la suspension prélevée peut être plus ou moins concentrée en fibres, ce qui peut modifier dans le temps l'évolution de la conductivité électrique et sa valeur finale.

Les résultats obtenus pour le potentiel zêta sont synthétisés dans la Figure 3-23. Chaque point représente une moyenne de 4 mesures sur des échantillons pris dans un prélèvement de 1 litre. Les écarts-types sont donc calculés à partir de 4 mesures.

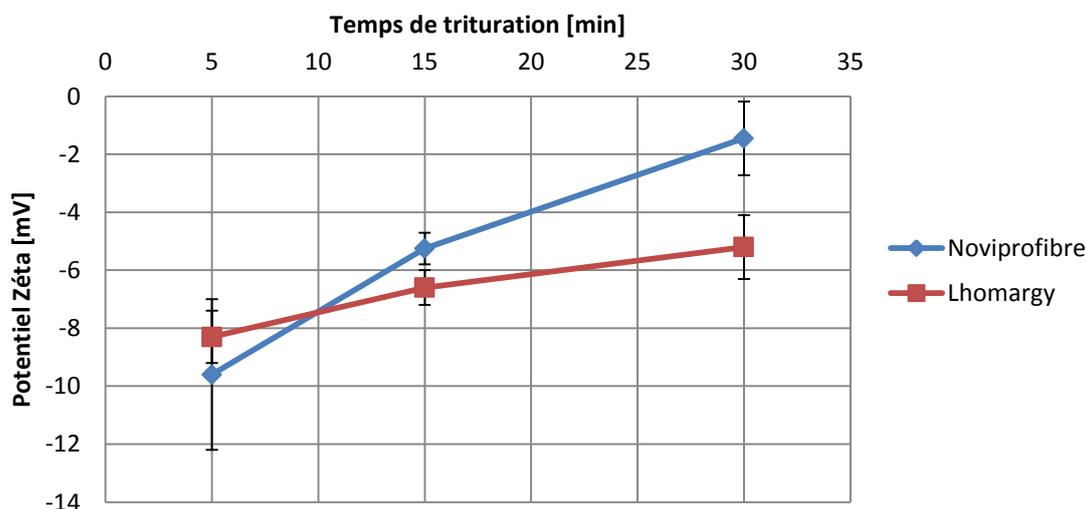


Figure 3-23- Evolution du potentiel zêta en fonction du temps de désintégration pour deux types de désintégrateurs (mesures effectuées après 60 minutes de temps de contact fibres/eau)

Il faut rappeler que le potentiel zêta résulte de la présence de charges électriques en surface des fibres de verre. Dans nos conditions de travail, ce potentiel est toujours négatif du fait de la présence de groupes silanols à la surface des fibres de verre. La Figure 3-23 montre que la désintégration possède un effet non négligeable sur la charge de surface des fibres. En effet, on observe que quel

que soit le désintégrateur utilisé, le potentiel zêta diminue en valeur absolue lorsque le temps de désintégration augmente dans la plage de temps étudiée

Si l'on compare l'effet des deux désintégrateurs, on constate que le pulpeur Noviprofibre provoque une modification plus importante du potentiel zêta. En considérant que la variation du potentiel zêta résulte de phénomènes d'échange d'ions entre le verre et l'eau, cette tendance paraît logique car le cisaillement et la turbulence sont plus importants dans ce pulpeur. Les échanges ioniques seraient alors accélérés. Les variations sont cependant de faible amplitude.

Les résultats obtenus pour les deux pulpeurs sont donc intéressants car ils montrent que, selon le type de mise en suspension, la surface des fibres subit probablement des modifications différentes, ce qui se traduit par des potentiels zêta différents. Mais un temps de désintégration trop important peut également provoquer une diminution de la longueur des fibres et conduire à une baisse de la résistance des matelas (Li et Chen, 2015).

Dans le but de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, les suspensions fibreuses obtenues dans ces différentes conditions sont utilisées pour fabriquer des formettes dynamiques. Ces matelas sont testés en traction dans le but d'évaluer l'influence de la trituration sur la qualité de matelas produits.

Influence des paramètres sur la rétention des fibres lors de la production

Le Tableau 3-8 récapitule les conditions de fabrication des suspensions fibreuses et les grammages obtenus pour chaque matelas fibreux. Les matelas de fibres de verre sont produits par formation dynamique à partir d'une suspension acide (pH=3) diluée à 2 g/L.

Il est important de préciser que, suite à des problèmes techniques, deux appareils de formation dynamique différents ont dû être utilisés pour les **Fibres 1**. Les matelas obtenus après une désintégration au pulpeur Noviprofibre sont produits sur le formeur du LGP2 et les matelas obtenus après une désintégration au pulpeur Lhomargy sur celui du Centre Technique du Papier (CTP). Il est donc difficile de comparer les deux désintégrations. Les conclusions porteront donc uniquement sur l'effet de la durée et de la concentration de désintégration.

Tableau 3-8 – Etude de la trituration - Production de formettes dynamiques en milieu acide et conditions opératoires

Désintégrateur	Concentration désintégration [g/L]	Temps de désintégration [min]	Formeur	Grammage [g/m ²]
Noviprofibre	35	5	1	267
	35	15		278
	35	30		277
Lhomargy	10	5	2	216
	10	15		226
	10	30		224
	20	5		219

Le Tableau 3-8 met en évidence des différences de grammage selon le formeur utilisé. Les matelas produits avec le formeur 1 possèdent un grammage moyen de $267 \pm 11 \text{ g/m}^2$ tandis que l'appareil de substitution (formeur 2) a produit des feuilles de grammage moyen $221 \pm 5 \text{ g/m}^2$. Les quantités de suspension introduites dans les deux formeurs sont identiques. Le rapport entre les deux grammages moyens (formeur 1/formeur2) est 1.21. Or, les toiles de formation possèdent des surfaces différentes : 0.19 m^2 pour le formeur 1 contre 0.23 m^2 pour le formeur 2. Le rapport entre les surfaces des toiles (formeur 2/formeur 1) est 1.19. La variation de grammage résulte donc de la différence de surface. On peut conclure que la rétention en fibres est sensiblement la même pour les deux appareils.

Influence des paramètres sur la résistance à la traction des matelas

La Figure 3-24 représente les indices de force à la rupture, calculés pour les éprouvettes découpées dans le sens marche de la feuille. Ces résultats montrent que le type de pulpeur et le temps de désintégration ont un rôle dans la qualité du matelas obtenu. En effet, pour les résultats concernant le pulpeur Noviprofibre, on observe qu'il existe un temps de désintégration optimal compris entre 5 et 30 min pour lequel la résistance à la traction du matelas obtenu est la plus élevée. Une fois ce temps passé, on peut supposer que la longueur moyenne des fibres diminue expliquant la faible valeur de l'indice de traction pour un temps de 30 min. Visuellement, la suspension est en effet plus « laiteuse » et sans gros floccs apparents.

Enfin, on peut remarquer que la concentration de désintégration peut jouer un rôle dans la qualité de la feuille obtenue. Pour le désintégrateur Lhomargy, une désintégration à 20 g/L engendre une feuille de moins bonne qualité qu'une désintégration à 10 g/L, qui se traduit par un indice de force à la rupture plus faible.

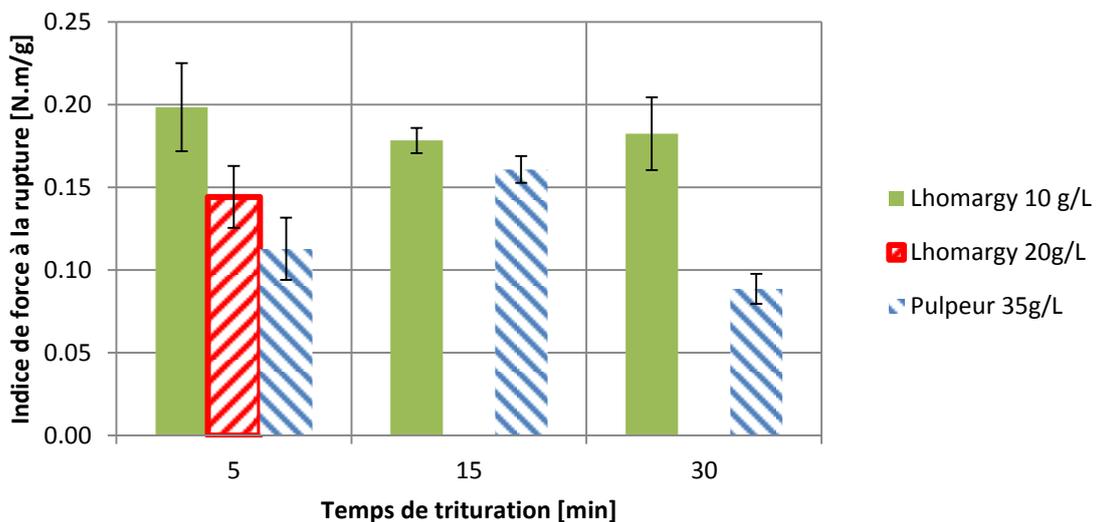


Figure 3-24 - Indice de force à la rupture de matelas fibreux en sens marche en fonction du temps de désintégration pour les deux appareils de désintégration utilisés (Lhomargy et pulpeur Noviprofibre)

En conclusion, l'étude de l'étape de trituration des fibres de verre nous permet de choisir deux types de désintégration selon le volume produit :

- Pour les petits volumes de production, le désintégrateur Lhomargy est utilisé avec une concentration de désintégration de 10 g/L. A cette concentration, les durées de désintégration testées ne modifient pas significativement la qualité de la feuille. Le choix de durée de désintégration est donc porté à 15 min.
- Concernant les plus gros volumes de production, le meilleur compromis semble celui du pulpeur Noviprofibre à 35 g/L pendant 15 min.

3. Effet des conditions de trituration sur la floculation de la suspension

Méthode du Jar test

Des suspensions sont spécifiquement produites pour les essais de Jar test.

Influence du pH

Le Tableau 3-9 recense les résultats des tests effectués sur les deux types fibres triturées à deux pH différents. La moyenne ainsi que l'écart-type sont calculés sur 12 valeurs.

Pour les **Fibres 1**, une tendance est observable : une désintégration à pH acide engendre une hauteur de sédiments plus élevée. La Figure 3-25 illustre ce comportement. Ceci peut s'expliquer par le fait que les floccs sont moins nombreux dans la suspension (Chen et al., 2014).

Le test a aussi été réalisé pour les Fibres 3 qui possèdent un micronaire inférieur mais aucune tendance n'est observable : les hauteurs sont semblables. Ceci peut-être dû à la mauvaise qualité du lot de fibres testé (voir Chapitre 2).

Tableau 3-9 - Hauteurs mesurées lors du Jar Test pour différents pH de désintégration

	Fibres 1		Fibres 3	
pH de désintégration	9.5	3	9.6	3.2
Moyenne hauteurs [cm]	6.6	9.0	7.2	7.1
Ecart type [cm]	0.2	0.5	0.9	0.9

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

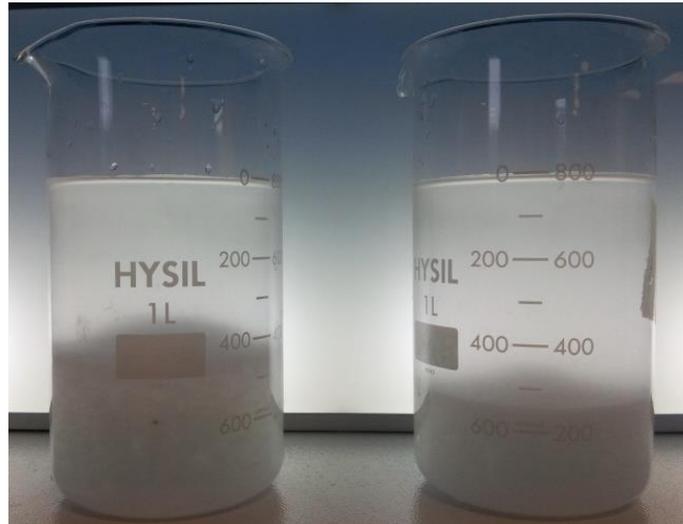


Figure 3-25 - Suspensions de Fibres 1 (pH=3 à gauche et pH non modifié à droite) après 15 minutes de décantation.

Influence d'un affleurage des fibres de verre

La Figure 3-26 montre les résultats obtenus lors de la comparaison de deux suspensions de **Fibres 1** à pH acide testées directement ou après affleurage. Pour chaque mode de préparation, une dispersion des hauteurs de sédiments est observable. De plus, il n'existe pas de différence significative entre les deux désintégrations.

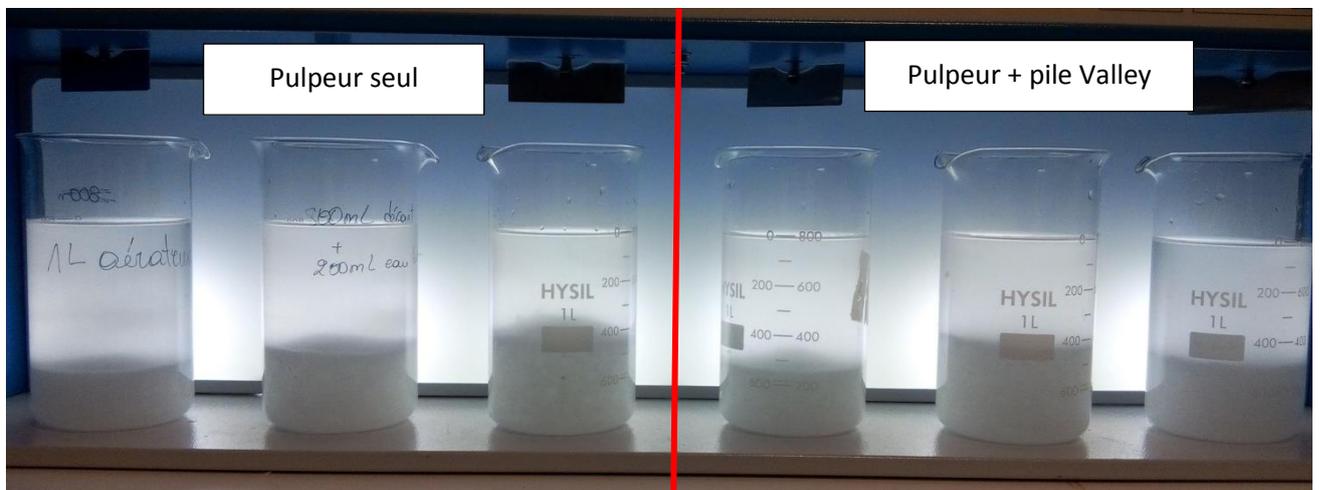


Figure 3-26 – Exemple de sédiments obtenus par Jar test pour deux désintégrations différentes sur les Fibres 1 à pH acide

En conclusion, l'essai de qualification de la floculation par le Jar Test s'est avéré globalement infructueux. En effet, les résultats obtenus ne sont pas très répétables et ne nous donnent pas de tendance nette du degré de floculation dans une suspension de fibres de verre. Cette méthode de caractérisation de la suspension fibreuse est donc écartée.

Observation visuelle de matelas fins

Les matelas de **Fibres 1** dans des boîtes de Petri sont photographiés et certaines images sont sélectionnées (voir Tableau 3-10). Pour information, le fond n'est pas le même. L'un est un papier noir tandis que l'autre est une table en bois.

Le Tableau 3-10 permet d'observer à l'œil nu l'état de floculation des suspensions. On peut constater par exemple que lors d'une désintégration avec le désintégrateur Lhomargy, les floccs sont moins gros pour un temps de désintégration plus long.

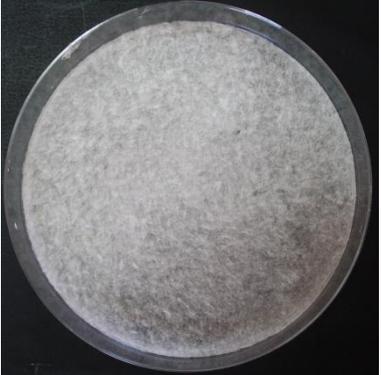
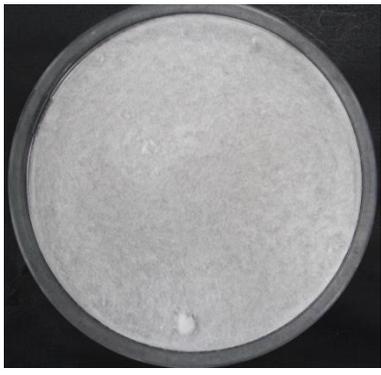
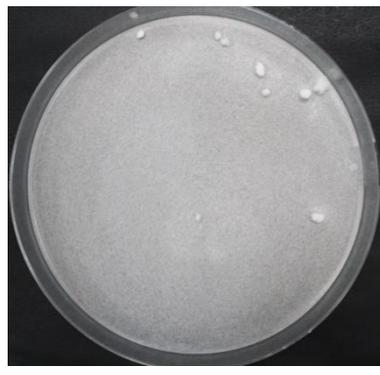
Pour ce qui est de la désintégration avec le pulpeur Noviprofibre, il est assez difficile de juger de l'effet du temps de trituration sur les photographies. On observe tout de même que la qualité du matelas semble meilleure lorsque la durée de désintégration augmente. Un essai est réalisé pour 60 minutes de désintégration. Dans ce cas, les fibres sont difficilement observables car elles ont probablement subi une coupe très importante. Notons qu'aucun matelas n'est produit à partir de cette suspension.

Cette méthode d'évaluation de la floculation est difficile à mettre en œuvre. En effet, la reproductibilité du prélèvement d'une petite quantité suspension dans environ 35L est très faible. La présence de floccs dans les photographies peut dépendre essentiellement du prélèvement.

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Tableau 3-10 - Photographies de suspensions de fibres de verre séchées à l'air libre pour les deux désintégrateurs testés à quatre temps de trituration (diamètre des boîtes de Petri : 9 cm)

Temps de désintégration	5 min	15 min	30 min	60 min
Noviprofibre				
Lhomargy				

3.2.3. Etape de formation de la feuille

La production de matelas 100 % fibres de verre par voie humide est effectuée avec deux appareils distincts : un appareil à formettes statique et un appareil à formettes dynamique. Ces deux appareils, utilisant des procédés de formation différents, produisent des matelas de fibres de verre présentant des propriétés qui leur sont propres. Le but de l'étude de cette étape est donc de comparer ces deux procédés en évaluant les propriétés de texture et mécaniques des matelas de fibres de verre.

Les matelas sont produits avec une suspension de **Fibres 1** (micronaire 18L/min) à pH \approx 3 et le grammage ciblé lors de la production est 300 g/m².

1. Effet de la formation sur les propriétés des matelas

Formation statique (Rapid-Köthen)

Contexture des matelas produits

Lors de la formation de matelas produits par voie statique, 1 L de suspension de fibre de verre de concentration 10 g/L est introduit dans l'appareil. Etant donnée la surface finale du matelas de 0.0314 m², le grammage attendu en l'absence de perte de matière durant la formation est 318 g/m².

Les propriétés de texture des matelas 100% **Fibres 1** produits par voie statique sont reportées dans le Tableau 3-11.

Tableau 3-11 - Propriétés de contexture de matelas de Fibres 1 produits par voie statique en milieu acide (moyenne sur 64 mesures)

	Grammage [g/m ²]	Epaisseur (230 Pa) [mm]	Masse volumique [kg/m ³]	Porosité [%]
Moyenne	301	1.9	159	94
Ecart-type	16	0.1	8	< 1

Les résultats montrent que le grammage moyen (301 g/m²) des matelas produits est inférieur au grammage attendu après formation (318 g/m²). Il y a une perte de 5 % de matière dans le procédé de fabrication, soit lors de la préparation de la suspension, soit à travers la toile de formation. Cet écart est tolérable. De plus, le coefficient de variation des mesures des grammages est de 5 % ce qui montre que la production de matelas de fibres de verre par voie statique est répétable.

La masse volumique moyenne observée sur les matelas produits par voie statique est de 159 kg/m³ ce qui est supérieur à la masse volumique de la laine de verre (inférieure à 100 kg/m³). Ceci est dû à la densification du matelas lors de la filtration de la suspension à travers la toile de formation. Les matelas produits par voie statique possèdent une porosité de 94 % respectant ainsi le cahier des charges du cœur de VIP.

Résistance à la traction des matelas produits

La résistance des matelas est évaluée par des essais de traction. Les valeurs moyennes et les écarts-types de la charge maximale à la rupture et de l'indice de force à la rupture sont rappelées dans le Tableau 3-12.

Tableau 3-12 - Résistance à la traction de matelas de Fibres 1 produits par voie statique à pH = 3 (moyenne sur 20 mesures)

	Charge à la rupture [N]	Indice de force à la rupture [N.m/g]	Longueur de rupture [m]
Moyenne	1.6	0.27	27
Ecart - type	0.3	0.04	4

Comme nous l'avons déjà mentionné, ces valeurs sont extrêmement faibles. Expérimentalement, les matelas 100% **Fibres 1** produits par voie statique sont très fragiles et nécessitent d'être manipulés avec précaution.

Les valeurs de charge à la rupture des échantillons testés sont représentées dans la Figure 3-27 en fonction de la masse volumique sous 230 Pa.

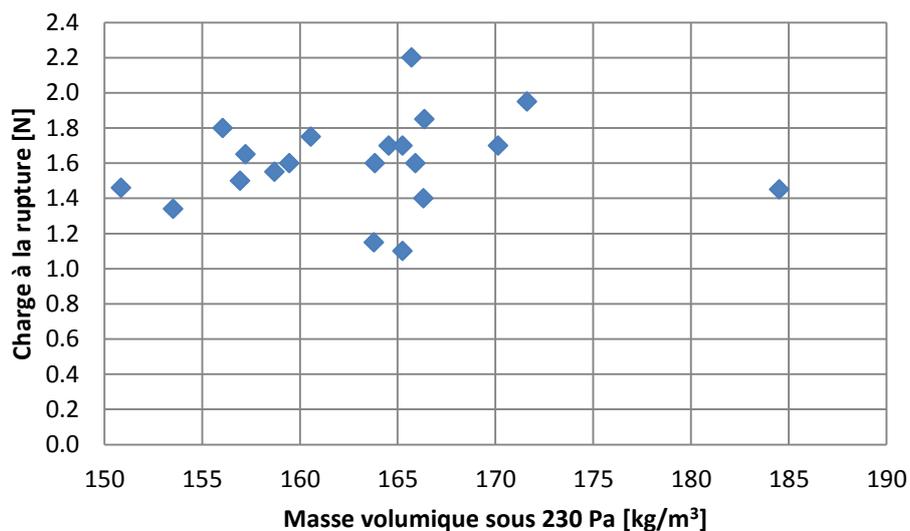


Figure 3-27 - Evolution de la charge à la rupture de matelas 100% Fibres 1 (voie statique, pH = 3) en fonction de la masse volumique sous 230 Pa

Comme les matelas fibreux sont réalisés dans des conditions identiques, la masse volumique varie peu si on exclut un point aberrant. La gamme de masse volumique n'est pas assez large pour observer une évolution de la charge à la rupture. Ces résultats ne permettent donc pas de dégager de tendance.

Formation dynamique**Contexture des matelas produits**

La formation de matelas de fibres de verre par voie dynamique s'effectue avec 40 L de suspension de **Fibres 1** à 2 g/L. Ici, la formation par voie dynamique est faite avec le formeur 2 décrit précédemment dans la partie « matériels et méthodes ». Pour la surface finale du matelas de 0.23 m², le grammage attendu en l'absence de perte de matière durant la formation est 348 g/m².

Les propriétés de contexture des matelas 100% **Fibres 1** produits par voie dynamique sont présentées dans le Tableau 3-13.

*Tableau 3-13 - Propriétés de contexture de matelas de Fibres 1 produits par voie dynamique (Formeur 2, pH = 3)
(moyenne sur 3 mesures)*

	Grammage [g/m ²]	Epaisseur (230 Pa) [mm]	Masse volumique [kg/m ³]	Porosité [%]
Moyenne	256	1.6	165	93
Ecart - type	5	0.1	5	0

D'après le Tableau 3-13, la différence entre le grammage attendu et le grammage mesuré est non négligeable (26 %). Cet écart peut être dû aux pertes de matière à travers la toile ou sur les bords de la toile.

La masse volumique des matelas de fibres de verre produits par voie dynamique sous une pression de 230 Pa est aussi supérieure à celle de la laine de verre. La voie dynamique permet également de produire des matelas dont la porosité est supérieure à 90%.

Résistance à la traction des matelas produits

Les matelas de **Fibres 1** produits par voie dynamique sont testés en traction. Pour ce faire, quatre échantillons de chaque matelas sont systématiquement testés dans le sens marche. Pour certains matelas, quatre échantillons dans le sens travers sont également testés dans le but de calculer le rapport d'anisotropie mécanique. Un exemple de courbes obtenues en sens marche et en sens travers est présenté en Figure 3-28.

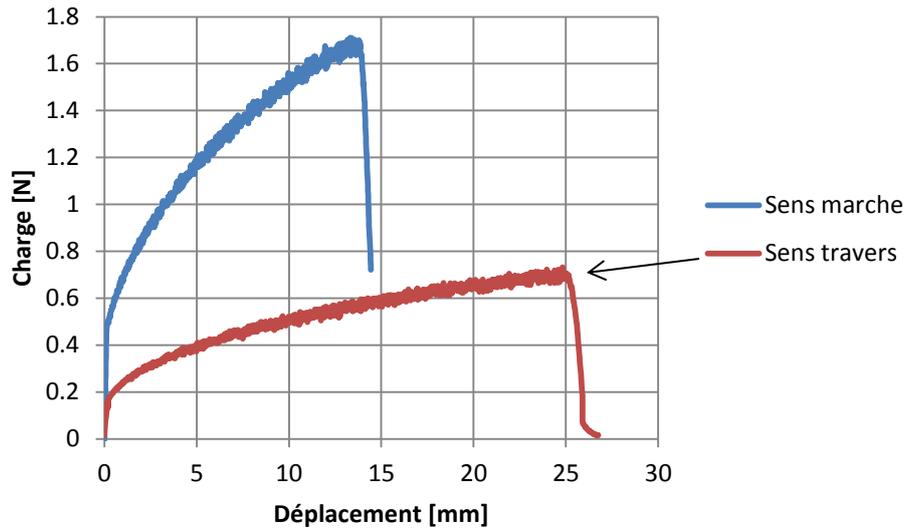


Figure 3-28 - Exemple de courbes de traction obtenues dans les deux directions d'un matelas 100% Fibres 1 produit par voie dynamique

La Figure 3-28 montre que selon le sens testé, les caractéristiques mécaniques ne sont pas les mêmes. Les fibres sont préférentiellement orientées dans le sens marche lors de la production de matelas par voie dynamique car la force à la rupture est plus élevée et l'allongement à la rupture est plus faible. Lorsqu'on soumet un échantillon à une force dans le sens orthogonal au sens préférentiel d'orientation des fibres, le matelas se déforme davantage car les fibres se réarrangent en glissant les unes sur les autres mais les forces de frottement interfibres résultant de ces mouvements sont plus faibles que dans le sens marche

Le Tableau 3-14 rassemble les valeurs moyennes et les écarts-types des propriétés de résistance à la traction dans le sens marche des matelas produits ainsi que le rapport d'anisotropie mécanique.

Tableau 3-14 - Propriétés de résistance à la traction dans le sens marche de matelas de Fibres 1 produits par voie dynamique sur le formeur 2 (moyenne sur 12 mesures) en milieu acide

	Charge à la rupture [N]	Indice de force à la rupture [N.m/g]	Rapport d'anisotropie mécanique
Moyenne	4.30	0.84	3.1
Ecart - type	1.23	0.24	0.2

On observe que les écarts-types des résistances à la traction sont importants. Ceci peut s'expliquer par le fait que les matelas 100% **Fibres 1** sont produits, par voie dynamique, sur deux appareils différents : le formeur 1 et le formeur 2. En effet, le formeur influence la résistance à la traction de matelas produits comme le montre la Figure 3-29.

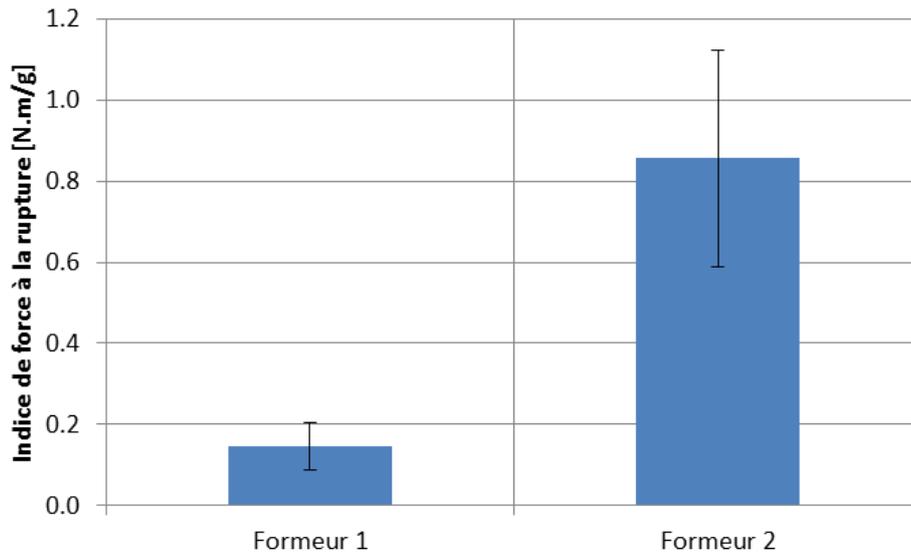


Figure 3-29 - Comparaison de deux formeurs sur des indices de force à la rupture lors de la production de matelas 100% *Fibres 1* par voie dynamique (sens marche)

Les dimensions des tambours sont peu différentes et n'expliquent pas la différence de valeurs. Mais il est important de noter que le rapport d'anisotropie mécanique est plus important pour le formeur 2 ce qui peut expliquer partiellement cette différence. L'hypothèse la plus probable est liée à un dysfonctionnement du formeur 1.

En conclusion, les caractéristiques mécaniques des matelas 100% *Fibres 1* produits par formation dynamique sont faibles quel que soit le formeur utilisé et ne permettent pas la manipulation aisée des matelas produits.

2. Comparaison des deux procédés

Rétention en fibres

Les pertes de matière lors de la formation du matelas sont différentes selon le procédé utilisé. La formation par voie statique provoque une perte de matière moindre (5 %) par rapport à la formation dynamique (26 %). Cet écart s'explique en partie par la différence de vide de maille de la toile de formation : la taille de maille est en effet 2.85 fois plus grande sur la toile de formation dynamique. Cette perte de matière peut aussi être expliquée par le fonctionnement du formeur dynamique. Au cours de la formation de la feuille, la buse d'injection se déplace verticalement en projetant la suspension sur la toile de formation. Afin d'obtenir un grammage homogène sur toute la largeur du matelas, la distance de parcours de la buse d'injection est légèrement supérieure à la largeur de la toile. Par conséquent, à chaque aller-retour de la buse, une petite quantité de suspension est projetée en dehors de la toile et donc perdue. Pour la suite du travail, cette distance est légèrement modifiée afin de minimiser la perte de matière.

Contexture des matelas produits

La masse volumique des matelas 100% **Fibres 1** produits par formation dynamique est sensiblement identique à celle des matelas obtenus par voie statique, les écarts-types se recoupant. Par conséquent, même si des différences peuvent exister après formation, les matelas après séchage présentent les mêmes masses volumiques.

Résistance à la traction des matelas produits

Les moyennes géométriques des indices de forces à la rupture des matelas obtenus par les deux procédés de formation sont représentées dans la Figure 3-30.

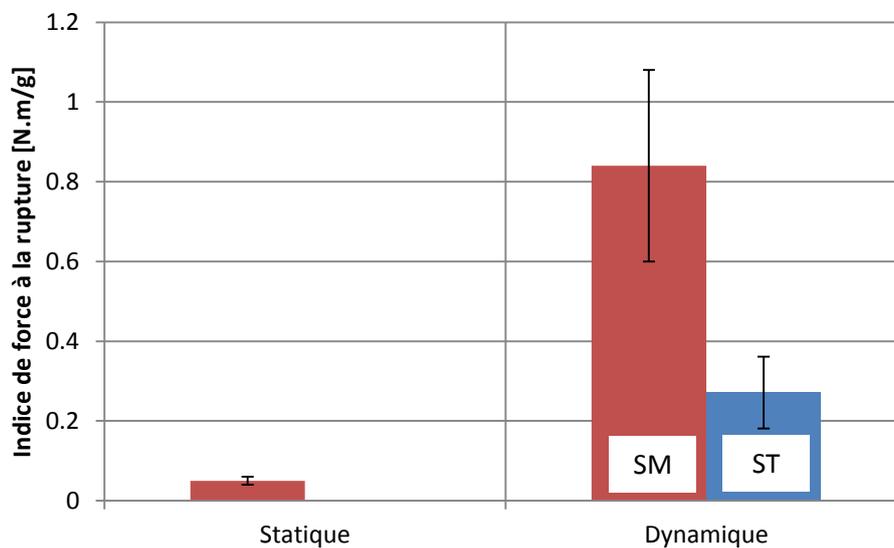


Figure 3-30 - Comparaison des deux procédés sur des indices de force à la rupture lors de la production de matelas 100% Fibres 1 (formeur 2 pour la formation dynamique)

Cette figure montre clairement que la formation dynamique conduit à des matelas possédant une résistance à la traction supérieure à celle obtenue pour les formettes statiques. Les causes physiques de cette différence sont difficiles à établir sans une étude de la microstructure des matériaux.

3.3 *Microstructure*

3.3.1. Objectif de l'étude

L'examen de la microstructure des matelas vise à déterminer les différences existant entre les matériaux résultant de conditions de trituration (pH) ou de formation (statique et dynamique) variables. Les différences recherchées sont en particulier la présence ou l'absence de floccs dans les matelas, la porosité du matelas et l'orientation des fibres.

3.3.2. Matériels et méthodes

1. Production et préparation d'échantillons

Trois matelas de **Fibres 1** sont produits dans des conditions différentes afin de comparer l'effet du pH de mise en suspension (pH=3 ou pH=9) et du moyen de production (statique ou dynamique). La production dynamique s'est effectuée avec le Formeur 4. Les caractéristiques des échantillons testés sont reportées dans le Tableau 3-15.

Tableau 3-15 - Caractéristiques des échantillons analysés en microtomographie aux rayons X

Production	Dynamique	Statique	Statique
pH de trituration	3	3	9
Grammage [g/m ²]	370	370	350
Masse volumique (230 Pa) [kg/m ³]	140	100	90

Un échantillon carré de 1 cm de côté est découpé dans chaque matelas à l'aide d'une lame de rasoir. Il est ensuite positionné sur le porte-échantillon avec un adhésif double face (Figure 3-31). L'échantillon prélevé sur le matelas produit par voie dynamique est découpé de façon à identifier le sens marche (sens de production). Le schéma de la découpe est représenté en Figure 3-32.

L'adhésif est tout d'abord placé sur le porte-échantillon. Ce dernier est ensuite appliqué manuellement sur l'échantillon pour le fixer sur l'adhésif. La pression exercée sur l'échantillon n'est pas connue, mais l'échantillon est légèrement comprimé.

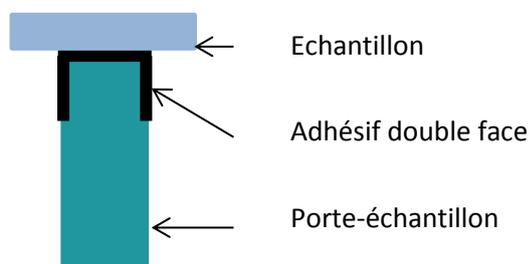


Figure 3-31 - Placement de l'échantillon sur le porte-échantillon

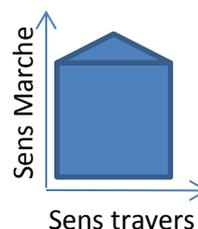


Figure 3-32 - Schéma de découpe de l'échantillon produit par voie dynamique en milieu acide

2. Microtomographie aux rayons X

Les expériences réalisées dans le cadre de cette étude sont menées au laboratoire 3SR de Grenoble.

Principe de la mesure

Un filament traversé par un courant électrique est chauffé et il émet des électrons thermiques qui sont accélérés par une différence de potentiel entre une cathode et une anode. Lorsque les électrons frappent l'anode, ceux-ci sont freinés et perdent leur énergie qui est réémise sous forme de photons. Ces photons ont une longueur d'onde de l'ordre de 10^{-10} m correspondant à celle des rayons X. Les rayons X ainsi produits forment un faisceau conique et polychromatique.

L'ensemble échantillon, adhésif et porte échantillon est traversé par le faisceau de rayons X. Le faisceau résultant est ensuite capturé à différents instants par le détecteur (Figure 3-33). Au cours d'un essai, la platine porte échantillon effectue une rotation de 360° autour de son axe

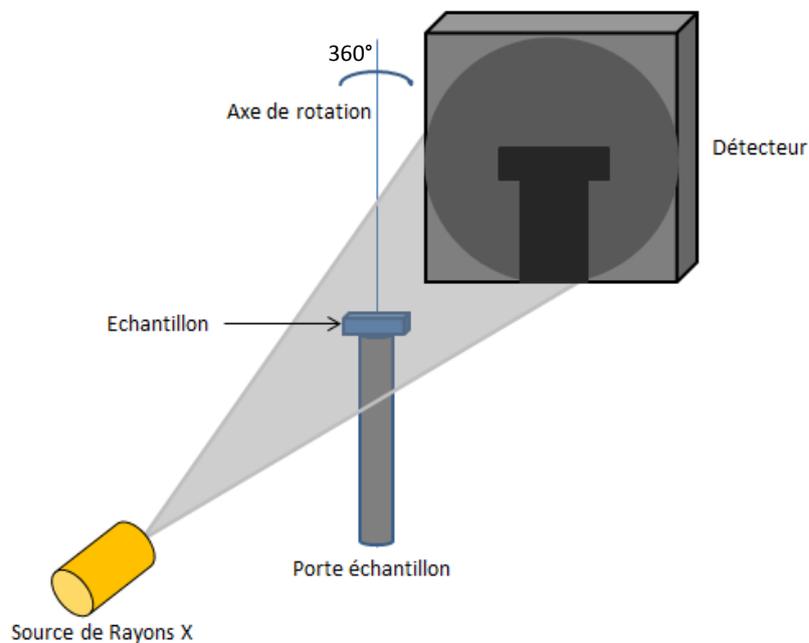


Figure 3-33 - Schéma de principe de la microtomographie aux rayons X par faisceau conique (Krasnoshlyk, 2017)

Microtomographe utilisé et paramètres fixés

La source de rayons X est une source scellée Hamamatsu Corporation L8121-03 avec une tension de source comprise entre 40 et 150 kV et un courant entre 0 et 500 μ A. Une vitre en plexiglas d'épaisseur 1 mm est placée à la sortie de la source pour filtrer le faisceau polychromatique (Figure 3-34). La tension choisie pour la mesure est 100 kV et l'intensité utilisée est 100 μ A.

Le détecteur est un écran plat (Varian PaxScan 2520 V) en silicium amorphe qui mesure l'intensité des photons de rayons X incidents sur un tableau de 1536 x 1920 pixels de pas 127 μ m. Le scintillateur du détecteur (iodure de césium, CSL) convertit les rayons X en lumière visible capturée par le tableau de photodiodes.

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

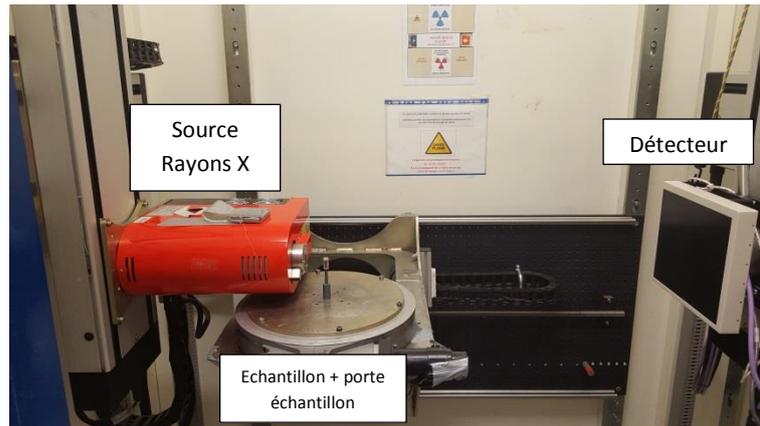


Figure 3-34 - Microtomographe du 3SR

La distance entre la source de rayons X, l'axe de rotation de la platine porte-échantillon et le détecteur définit la taille de pixel effective. Pour cette étude, la taille effective du pixel est de $9.41 \mu\text{m}$ ce qui permet d'observer des objets de l'ordre du millimètre. Nous avons en effet admis, compte tenu de l'observation des suspensions, que la taille des floccs pouvait varier du millimètre au centimètre, en particulier à pH basique. Nous avons également tenu compte du fait qu'une taille de pixel supérieure ne permettait pas une observation convenable des fibres. Ce choix résulte donc d'un compromis. Pour obtenir une qualité de données élevée, 900 images de projections 2D des rayons X de l'échantillon sont obtenues lors de la rotation de 360° de l'échantillon. L'appareil enregistre 8 images par seconde. Le logiciel XAct, fourni par RxSolutions, est utilisé pour la reconstruction du volume à partir des images.

3. Analyse d'image

Les images reconstruites sont obtenues en niveaux de gris, le voxel étant noir lorsqu'il est vide. Elles sont traitées avec un logiciel d'analyse d'image Fiji (ImageJ) avant d'être analysées. Le traitement de l'image consiste en un redimensionnement, une segmentation puis un filtrage pour enlever le bruit.

Ici, la segmentation permet de transformer une image codée sur 256 niveaux de gris en une image binaire : 1 (pixel blanc) et 0 (pixel noir). Une valeur de niveau de gris est alors choisie comme seuil de binarisation. Au-delà du seuil choisi, les pixels présentent une valeur de 1 et tous les autres possèdent comme valeur 0 (Figure 3-35). Les pixels noirs correspondent à des points dans les pores et les pixels blancs à des points dans les fibres. Le choix du seuil est une étape importante car il modifie considérablement l'image.

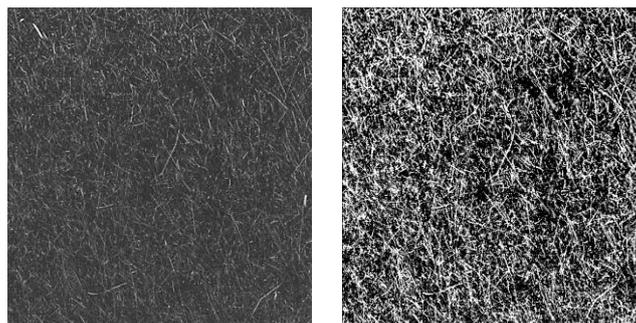


Figure 3-35 - Image originale (gauche) et après seuillage (droite) – Dimension réelle : $4.7 \text{ mm} \times 4.7 \text{ mm}$

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

L'analyse d'image est effectuée en utilisant des programmes développés en langage Matlab au laboratoire 3SR (Rolland du Roscoat, 2007).

Chaque image correspond à une tranche dans le plan xy dont l'épaisseur est 1 pixel soit 9.41 μm . La superposition des images permet de reconstruire une structure 3D. Dans le plan xy, les images correspondent à un carré de côté 500 pixels soit 4.7 mm.

Porosité du matelas

La porosité du matelas est calculée sur chaque image après traitement :

$$\varepsilon = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \quad (3-10)$$

Pour des tranches i de même épaisseur :

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \text{nombre de pixels noirs}]_i}{\text{nombre total de pixels}} \quad (3-11)$$

On peut calculer l'aire de la surface des pores et l'aire totale. La porosité de la tranche considérée (tranche i) est égale à :

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_i}{N} \quad (3-12)$$

avec

$$\varepsilon_i = \frac{A_{pores}]_i}{A_{total}]_i} = \frac{\text{nombre de pixels noirs}]_i}{\text{nombre total de pixels}]_i} \quad (3-13)$$

La porosité globale du milieu est la moyenne des valeurs de porosité de chaque tranche.

Orientation des fibres

L'angle d'orientation maximum et le rapport d'anisotropie de structure du matériau sont calculés en appliquant des principes de stéréométrie (Underwood, 1970). L'image est balayée par un faisceau de droites parallèles. Pour chaque orientation, on détermine le nombre d'intercepts (point d'intersection entre le contour d'un objet et la droite sécante) ainsi que la longueur totale des droites dans l'image (Figure 3-36).

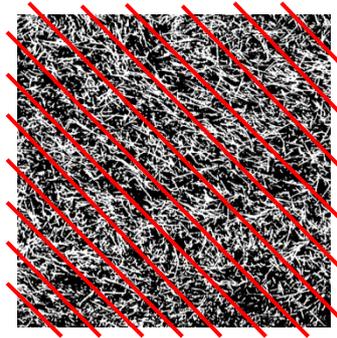


Figure 3-36 - Image de microtomographie balayée par un faisceau de droites parallèles pour une orientation donnée (dimension réelle : 4.7 mm x 4.7 mm)

Les intercepts sont les points de jonction entre les fibres et les pores. Sur une image, ils correspondent à un changement de couleur des pixels ((blanc/noir) et (noir/blanc)) sur les lignes d'observation.

Le calcul du nombre d'intercepts et de la longueur des cordes s'effectue sur 180° avec un pas de 10° dans le sens horaire (Figure 3-37). L'angle 0 est défini par une droite horizontale sur l'image. Sur l'échantillon de matelas produit par voie dynamique, cet angle correspond au sens travers de l'échantillon. Pour l'échantillon produit par voie statique, cet angle n'est pas défini par rapport à l'échantillon (le matelas produit est circulaire et ne permet pas de détection d'orientation).

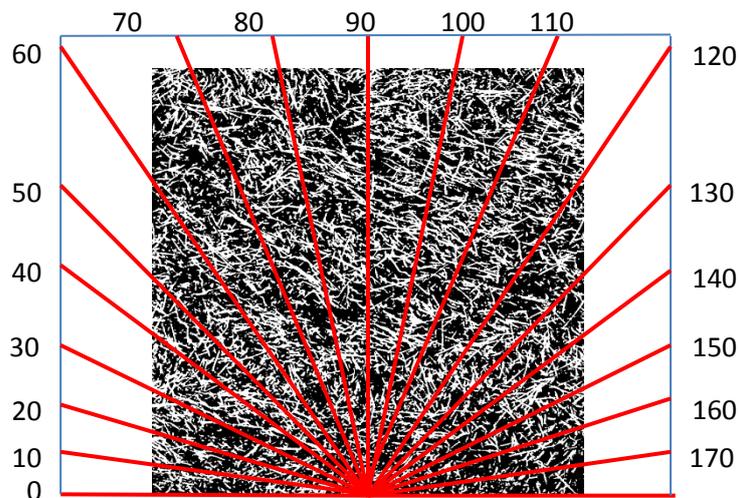


Figure 3-37 – Angles d'orientation pour le calcul du nombre d'intercepts par unité de longueur (dimension réelle : 4.7 mm x 4.7 mm)

Pour chaque orientation, on détermine la longueur moyenne des pores. C'est la distance qui correspond au passage d'un pixel 0 à un pixel 1 puis d'un pixel 1 à un pixel 0. Cette longueur est $\frac{L}{n}(\theta)$ (L : longueur cumulée des pores dans la direction, n : nombre d'intercepts), et l'on peut tracer la rose de longueurs de pore. On peut également déterminer l'angle pour lequel cette longueur est maximale, noté θ_{max} , et ensuite la valeur correspondant à l'angle d'orientation perpendiculaire, noté $\theta_{max\pm 90^\circ}$. Le rapport d'anisotropie du milieu est calculé selon la relation (3-14).

$$\text{Rapport d'anisotropie} = \frac{\frac{L}{n}(\theta_{max})}{\frac{L}{n}(\theta_{max\pm 90^\circ})} \quad (3-14)$$

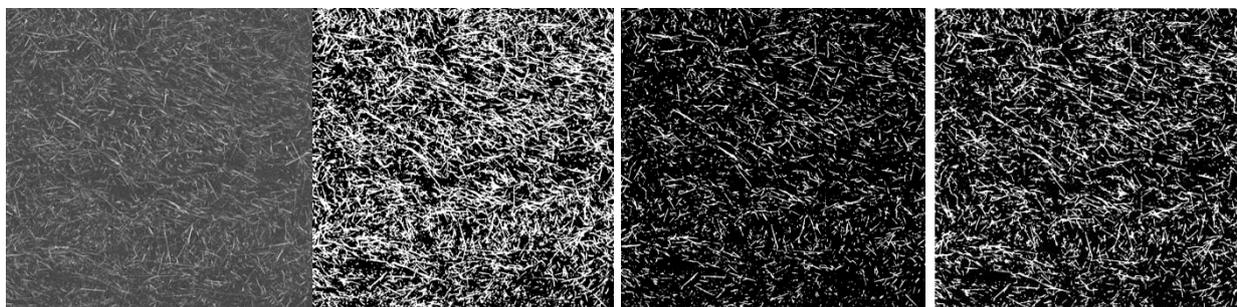
3.3.3. Résultats et discussion

1. Choix du seuillage

Le choix du seuillage est l'étape clé de l'analyse d'image. Il dépend de l'appréciation personnelle de l'observateur. Un mauvais seuillage peut causer une perte de fibres et de fines et /ou amplifier le bruit. Il peut aussi modifier le diamètre de fibre.

Pour chaque échantillon, trois seuils sont appliqués. Pour illustrer la démarche, les images d'une tranche d'échantillon obtenues pour chacun des seuillages sont montrées en Figure 3-38. Les seuillages sont choisis qualitativement afin de respecter l'une des deux caractéristiques de l'image originale choisies :

- densité de fibres dans l'image,
- diamètre des fibres.



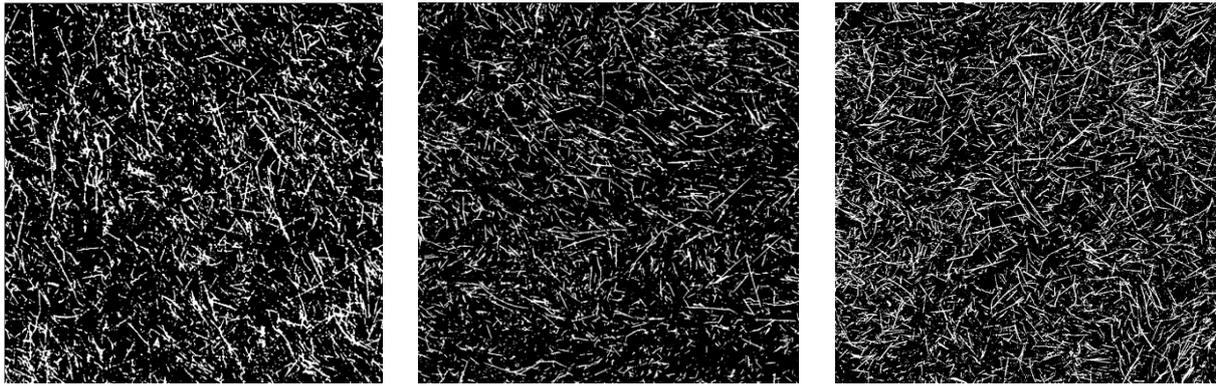
3-38.1- Image originale 3-38.2 - Seuillage 1 3-38.3 - Seuillage 2 3-38.4 - Seuillage 3
Figure 3-38 – Exemple d'image originale et des images résultant des différents choix de seuillage - Matelas de fibres 1
(milieu acide, production statique) (dimension réelle : 4.7 mm x 4.7 mm)

Le seuillage 1 respecte la densité de fibres dans l'image mais le diamètre des fibres est trop élevé par rapport à l'image originale. Le seuillage 2 respecte le diamètre des fibres mais l'image obtenue perd des fibres et des fines par rapport à l'image originale. Le seuillage 3 est intermédiaire entre le seuillage 1 et le seuillage 2. Les diamètres de fibres sont assez proches de ceux de l'image originale et la densité de fibres semble plus correcte. Pour chaque échantillon, le seuillage est choisi sur une image, validé sur une autre et appliqué à l'ensemble des images.

La porosité des matelas est déterminée pour chacun des seuillages dans le but d'observer l'influence du choix de seuillage sur l'analyse d'image qui en découle.

2. Comparaison des images traitées

Après traitement par le logiciel ImageJ, les images sont observées une par une. A titre d'exemple, une des images de chacun des échantillons analysés, traitée avec le seuillage 3, est reportée en Figure 3-39.



Production dynamique / milieu acide

Production statique / milieu acide

Production statique / milieu basique

Figure 3-39 - Exemple d'image traitée avec le seuillage 3 pour chaque échantillon (500 px x500 px soit 4.7 mm x 4.7 mm)

Ce travail a montré qu'il n'était pas possible d'observer une réelle différence entre les images. On n'observe pas non plus de flocons de taille inférieure à 5 mm dans les images, que ce soit à pH basique ou acide. Avec la résolution choisie pour cette étude, les flocons de fibres de verre (agrégats de fibres) de dimension inférieure à 5 mm ne sont pas détectables par microtomographie aux rayons X. Il est probable que la forte porosité des matelas rende cette détection très délicate sachant qu'elle est aussi difficile sur des échantillons de papier.

3. Porosité du matelas

Sur chaque image obtenue par microtomographie puis traitée avec le logiciel ImageJ, la porosité est calculée selon la relation (3-13). Chaque image représentant une tranche de matelas d'épaisseur 9.41 μm , la distribution de la porosité dans l'épaisseur de l'échantillon peut être tracée. Un exemple pour le matelas produit par voie statique en milieu acide est représenté en Figure 3-40 pour les trois seuillages sélectionnés.

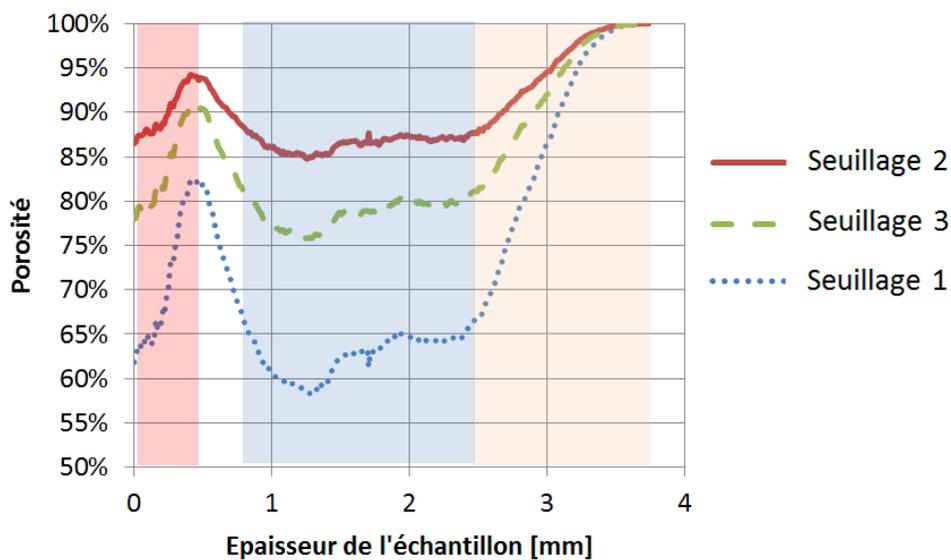


Figure 3-40 - Evolution de la porosité du matelas en fonction de l'épaisseur du matelas pour les trois seuillages choisis. Exemple du matelas de Fibres 1 (Statique, acide).

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Dans tous les cas, on observe un pic aux alentours de 0.5 mm d'épaisseur d'échantillon. Ce pic correspond à une délamination partielle de l'échantillon (observation visuelle) entre l'adhésif et le reste de l'échantillon. Les matelas sont très peu cohésifs et la manipulation des échantillons et du porte échantillon peut créer cet arrachage. Ce phénomène se produit aussi sur les autres échantillons. Il est situé entre 0 et 25% de l'épaisseur maximale.

Au-delà de 0.5 mm, on constate que la porosité décroît puis reste quasiment constante entre 1 et 2.5 mm d'épaisseur de matelas et enfin augmente de nouveau. Lorsque la porosité atteint 100%, on se trouve en dehors de l'échantillon.

Le plateau de porosité correspond à la porosité interne du matelas. Les valeurs plus élevées sur les bords (notamment pour les hauteurs supérieures à 2.5 mm) correspondent à la rugosité de surface du matelas. La forme observée, après l'arrachage, est habituelle pour les matelas fibreux (Rolland du Roscoat, 2007).

Le choix du seuillage possède une influence considérable sur valeur la porosité calculée de l'échantillon. On observe que la porosité de l'échantillon soumis au seuillage 1 est trop faible par rapport aux valeurs attendues. Ceci est expliqué par le fait que les diamètres de fibres sont surévalués dans l'image obtenue. Le seuillage 2 donne la porosité la plus élevée car la densité de fibres dans le matelas est sous-évaluée. Le seuillage 3 permet d'obtenir une porosité intermédiaire. Ce seuillage est conservé pour la comparaison des échantillons.

La distribution de la porosité avec un seuillage 3 en fonction du pourcentage d'épaisseur maximale d'échantillon est représentée en Figure 3-41.

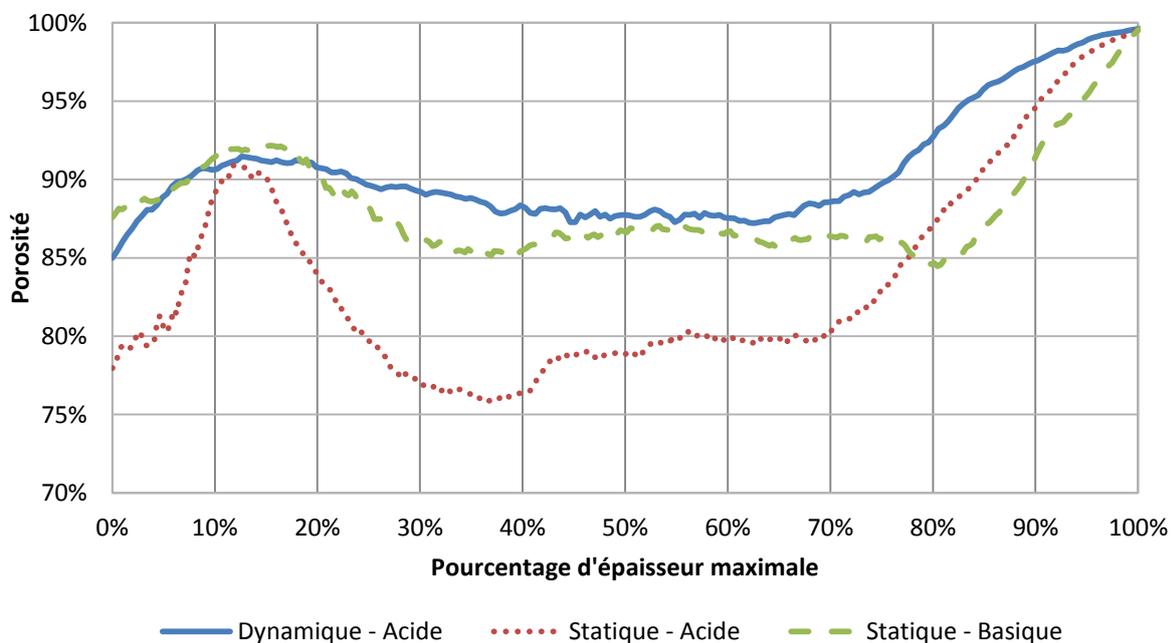


Figure 3-41 – Distribution de la porosité en fonction du pourcentage de l'épaisseur maximale pour les trois échantillons (Seuillage 3)

La porosité calculée est la moyenne des porosités entre l'arrachage et la sortie du matériau, soit entre 25% et 75% d'épaisseur. Elle est donc égale à la porosité interne.

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Les valeurs de porosité interne obtenues pour les trois échantillons avec le seuillage 3 et celles obtenues à partir de la masse volumique sont reportées dans le Tableau 3-16.

Tableau 3-16 - Valeurs de porosité obtenues par analyse des images de microtomographie (seuillage 3) entre 25 et 75% de l'épaisseur totale (porosité interne) et par calcul à partir de la masse volumique pour les trois échantillons testés

Mode de formation	pH de trituration	Porosité (%)	
		Microtomographie (25-75%)	Masse volumique
Dynamique	3	88	94
Statique	3	79	96
Statique	9	86	96

Les porosités déterminées à partir de la masse volumique sont supérieures à celles obtenues par microtomographie. En effet, la porosité déterminée par analyse d'images étant une porosité interne, elle est plus faible que la porosité globale. L'augmentation de la porosité en surface résulte de la rugosité des matelas.

En considérant que la porosité de l'échantillon est symétrique dans l'épaisseur (hypothèse), la porosité globale du matelas mesurée par microtomographie est égale à la porosité sur un demi-échantillon, soit la moyenne des porosités entre 50 et 100% de l'épaisseur du matelas.

Tableau 3-17 - Valeurs de porosité globale obtenues par analyse des images de microtomographie entre 50 et 100% de l'épaisseur totale (seuillage 3) pour les trois échantillons testés

Mode de formation	pH de trituration	Porosité (%)
		Microtomographie (50-100%)
Dynamique	3	92
Statique	3	86
Statique	9	88

Les porosités globales calculées sont supérieures aux porosités internes mais légèrement inférieures aux porosités déterminées avec la masse volumique du matelas fibreux.

Ce travail montre que pour des matelas de fibres de verre très poreux, les porosités déterminées par microtomographie sont très dépendantes du seuillage. Par ailleurs, le positionnement de l'échantillon sur le porte échantillon nécessite d'appliquer une pression sur le matelas d'autre part, qui peut être variable et qui a pour effet de le densifier à des niveaux différents et non connus.

Ces essais ont cependant permis d'obtenir certaines informations. Ils ont montré que la porosité n'est pas constante dans toute l'épaisseur du matelas. Il existe une porosité interne au matelas, plus faible que la porosité globale de celui-ci. Cette porosité interne est comprise dans une tranche allant de 25 à 75% de l'épaisseur maximale du produit.

Par conséquent, lors de la production de matelas de fibres de verre par voie humide, les matelas fins seront privilégiés pour que la porosité interne ait un impact minimal dans la porosité globale si

cela n'affecte pas la résistance mécanique. Le matériau cœur de VIP sera alors un empilement de matelas fins plutôt qu'un seul matelas épais.

Le mode de formation ou le pH de trituration des fibres de verre ne semble pas influencer la porosité des matelas produits. Les évolutions observées sont principalement dues à la manipulation des échantillons ou au seuillage appliqué.

4. Orientation des fibres dans le plan xy

Les valeurs de rapport d'anisotropie de structure et d'angle d'orientation moyen des fibres des deux échantillons (obtenus respectivement par formation statique et formation dynamique) sont reportées dans le Tableau 3-18. Elles sont mesurées sur les épaisseurs définies par la porosité interne pour s'affranchir du réarrangement de fibres dans l'épaisseur de l'arrachage.

Tableau 3-18 - Rapport d'anisotropie et angle d'orientation des fibres pour les échantillons des deux matelas formés en milieu acide

Mode de formation	pH de trituration	Rapport d'anisotropie de structure		Angle d'orientation des fibres (°)	
		Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
Dynamique	3	1.24	0.05	100	10
Statique	3	1.12	0.08	100	60

On note que les valeurs d'anisotropie de structure sont très inférieures aux valeurs d'anisotropie mécanique. Les rapports d'anisotropie de structure des deux échantillons sont légèrement différents mais leurs écarts-types se recoupent, ce qui est surprenant, en première analyse. Toutefois, l'expérience acquise permet de dire que des valeurs supérieures à 1.20 sont caractéristiques d'un matériau orienté dans le plan d'analyse et des valeurs environ égales à 1.10 sont caractéristiques d'un matelas isotrope (Bloch et Champon, 2000). Le matelas produit par voie dynamique est donc orienté en comparaison avec celui produit par voie statique.

L'angle moyen de la direction dans laquelle le nombre d'intercepts par unité de longueur est maximum associé à la valeur de son écart-type permet également d'évaluer l'orientation des fibres.

Ainsi, pour l'échantillon provenant du matelas produit par voie dynamique, θ_{max} est égal à 100° en moyenne avec un écart-type de 10°. Le repérage de l'orientation de l'échantillon produit par voie dynamique est effectué de façon à ce que le sens travers soit équivalent à l'angle 0°. L'échantillon est donc orienté presque perpendiculairement au sens travers, soit dans le sens marche de l'échantillon. La précision de découpe de l'échantillon peut expliquer l'écart d'orientation des fibres par rapport à 90° dans cet échantillon.

Concernant l'échantillon statique, l'angle d'orientation moyen ne possède pas de réelle signification physique car l'écart-type de cette valeur est très élevé (60°). Tous les angles d'orientation sont alors représentés dans l'épaisseur (25-75%) du matelas (les angles d'orientations de deux plans adjacents sont différents). Le matelas est donc isotrope.

Les roses montrant la répartition angulaire de l'ensemble des plans pour chaque échantillon sont représentés dans la Figure 3-42 et la Figure 3-43. On observe que la formation dynamique

permet d'obtenir des ellipses de grand axe aux environs de 100° tandis que la formation statique donne quasiment des cercles (l'orientation n'est pas marquée).

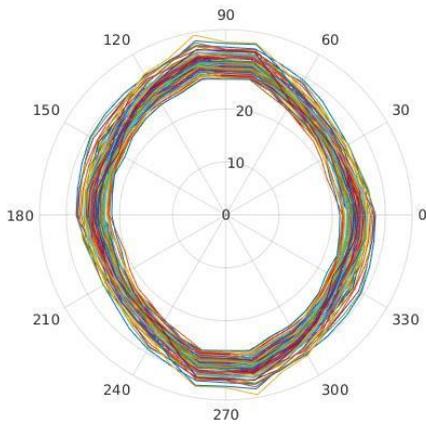


Figure 3-42 - Répartition angulaire de la longueur moyenne de pore pour l'ensemble des plans de l'échantillon produit par voie dynamique en milieu acide (25-75% de l'épaisseur totale du matelas)

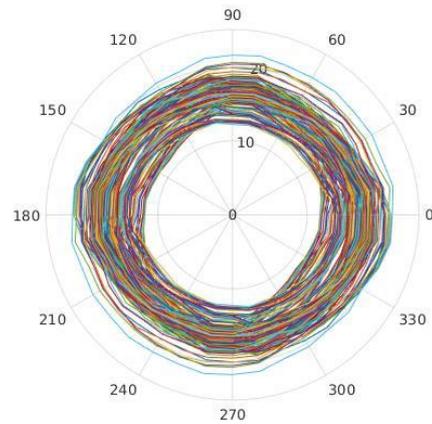


Figure 3-43 - Répartition angulaire de la longueur moyenne de pore pour l'ensemble des plans de l'échantillon produit par voie statique en milieu acide (25-75% de l'épaisseur totale du matelas)

3.3.4. Conclusion

La microtomographie aux rayons X est une technique permettant d'observer la microstructure des matelas fibreux. Lors de cette étude, trois matelas de **Fibres 1** ont été analysés dans le but d'observer l'influence du procédé de fabrication (statique ou dynamique) ou du pH de trituration de fibres de verre (pH = 3 ou pH = 9) sur leur microstructure. Différentes caractéristiques ont alors été étudiées comme la présence ou non d'agrégats de fibres (inférieurs à 5 mm) dans le matériau, la porosité du matériau ou encore l'orientation des fibres.

En premier lieu, cette étude n'a pas permis de mettre en évidence des agrégats de fibres dans les échantillons analysés. La cause est probablement liée à la taille des flocons qui ne sont pas visibles à cette échelle.

Des profils de porosité dans l'épaisseur des échantillons ont également pu être déterminés sur chaque image analysée. On observe que les porosités dépendent du seuillage appliqué lors de l'analyse d'image. La porosité varie selon l'épaisseur du matelas fibreux. En effet, on observe la présence d'un plateau de porosité compris entre 25 et 75 % de l'épaisseur totale (porosité interne) qui est inférieur à la porosité globale du matelas. Les valeurs de porosités obtenues par analyse d'image de microtomographie et par calcul à partir de la masse volumique sont proches. Elles ne sont pas influencées par la formation ou le pH de trituration de fibres mais la comparaison d'échantillons reste délicate.

Enfin, l'anisotropie de structure des matelas a été déterminée par calcul de la longueur moyenne de pore en fonction de l'angle d'orientation dans le plan. Comme attendu, on observe que la formation dynamique oriente les fibres dans le sens marche (angle 90°) tandis que la formation statique permet la production de matelas isotropes.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet du procédé par voie humide et des paramètres de production sur l'homogénéité de la suspension d'une part, et sur les propriétés des matelas produits d'autre part. Ce travail a essentiellement été mené pour des **Fibres 1** sur l'étape de trituration des fibres puis sur l'étape de formation du matelas.

Tout d'abord, l'étude bibliographique a montré que la floculation est un domaine peu étudié et difficile à caractériser car le phénomène peut se mettre en place très rapidement et le changement d'échelle (pilote à industrielle) est difficile à mettre en œuvre. Il existe tout de même des paramètres connus permettant de modifier le degré de floculation tels que le facteur de forme des fibres, la concentration de la suspension, les conditions hydrodynamiques de la suspension, la charge nette de surface des fibres ou l'ajout de dispersants.

Ensuite, les étapes de production étudiées (trituration et formation) font ressortir certains paramètres influençant les propriétés de matelas produits.

Les paramètres par étape de production sont :

- Le désintégrateur
 - Le temps de désintégration
 - La concentration de la suspension
 - Le pH
 - Le procédé de formation (statique ou dynamique)
- } Etape de trituration des fibres de verre

Enfin, certains travaux traitent des propriétés de contexture et de résistance à la traction de matelas 100 % fibre de verre produits par voie humide. Il est noté que les valeurs de résistance à la traction de matelas sans liant sont très faibles.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de l'étude expérimentale. Tout d'abord, les matelas produits possèdent une résistance mécanique extrêmement faible même par rapport aux valeurs obtenues dans la bibliographie. Ceci est causé par la qualité des fibres de verre testées, leur diamètre moyen ainsi que leur distribution. Le pH de trituration des fibres semble avoir une influence sur la résistance à la traction du matelas. Un pH de 3 au cours de la trituration améliore la résistance des matelas mais cet effet est peu important. Néanmoins, les futures productions seront majoritairement effectuées à pH acide.

Les étapes de trituration de fibres de verre et de formation de matelas ont permis de définir les paramètres de production pour la suite du projet. Les fibres de verre seront ainsi triturées dans un pulpeur Noviprofibre à une concentration de 35 g/L pendant 15 min. Compte tenu du fait que les matelas produits par voie dynamique présentent des propriétés de résistance supérieures et que ce procédé est de surcroît plus proche du procédé industriel, cette voie sera préférentiellement choisie.

Enfin, une étude de la microstructure des matelas par microtomographie aux rayons X a été menée. A l'échelle testée (9.4 μm – 5 mm), aucun floc n'est observable. Les valeurs de porosité déterminées par analyse d'image ne sont pas influencées par la formation ou le pH de trituration des fibres. Comme attendu, les essais montrent que le procédé dynamique permet d'orienter les fibres

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

dans le sens marche. Le rapport d'anisotropie de structure est inférieur au rapport d'anisotropie mécanique.

En conclusion, le travail réalisé a permis de montrer que, les matelas 100% fibres de verre produits par voie humide ne respectent pas le cahier des charges de Saint Gobain concernant la résistance à la traction. Ils ne sont pas aisément manipulables.

Le chapitre suivant sera donc consacré à l'étude de l'amélioration de ces propriétés de résistance.

5. Références bibliographiques

Alfano, J.C., Carter, P.W., et Gerli, A. (1998). Characterization of the flocculation dynamics in a papermaking system by non-imaging reflectance scanning laser microscopy (SLM). *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 13, 159–165.

Arora, P., et Zhang, Z.J. (2004). Battery separators. *Chemical Reviews* 104, 4419–4462.

Bailey, R.M., et McKean, W.T. (1989). The characterization of glass fibers for papermaking. *Tappi Journal* 157–161.

Beghello, L., Toivakka, M., et Eklund, D. (1996). A device for measuring fiber floc size in highly turbulent fiber suspensions. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 11, 249–253.

Bismarck, A., Boccaccini, A.R., Egia-Ajuriagojeaskoa, E., Hülsenberg, D., et Leutbecher, T. (2004). Surface characterization of glass fibers made from silicate waste: Zeta-potential and contact angle measurements. *Journal of Materials Science* 39, 401–412.

Bloch, J.-F., et Champon, G. (2000). Anisotropy of paper: comparison of different laser tools. In *Optical Diagnostic Methods for Inorganic Materials II*, (International Society for Optics and Photonics), pp. 106–116.

Burashnikova, M.M., Khramkova, T.S., Kazarinov, I.A., et Shmakov, S.L. (2015). Pressure influence on the structural characteristics of modified absorptive glass mat separators: A standard contact porosimetry study. *Journal of Power Sources* 291, 1–13.

Chase, G.G., Beniwal, V., et Venkataraman, C. (2000). Measurement of uni-axial fiber angle in non-woven fibrous media. *Chemical Engineering Science* 55, 2151–2160.

Chen, Q., Chen, Z.-F., Li, C.-D., Wu, W.P., Boapo, F.E., et Li, B.-B. (2014). Effect of Dispersants on Dispersion of Glassfiber Suspensions. *Asian Journal of Chemistry* 26, 5100–5104.

Das, D., Butola, B.S., et Renuka, S. (2012). An Investigation into Fiber Dispersion Behavior in Water with Reference to Wet-Lay Nonwoven Technology. *Journal of Dispersion Science and Technology* 33, 1225–1232.

Di, X., Gao, Y., Bao, C., Hu, Y., et Xie, Z. (2013). Optimization of glass fiber based core materials for vacuum insulation panels with laminated aluminum foils as envelopes. *Vacuum* 97, 55–59.

Dodson, C.T.J. (1996). Fibre Crowding, Fibre Contacts et Fibre Flocculation. *Tappi Journal* 79, 211–216.

Guo, M., et Qin, D. (2011). Thermal insulation core material and vacuum insulation panel and manufacturing process thereof (Brevet américain US 2011/0244167A1).

Huber, P., Roux, J.-C., Mauret, E., Belgacem, N., et C, P. (2003). Suspension Crowding for a General Fibre-Length Distribution: Application to Flocculation of Mixtures of Short and Long Papermaking Fibres. *Journal of Pulp and Paper Science* 29, 77–85.

Huber, P., Roux, J.-C., Mauret, E., et Carré, B. (2005). Effet de l'état d'agrégation d'une suspension fibreuse sur la qualité de formation d'une feuille de papier. 5, 9.

Kerekes, R., et J. Schell, C. (1995). Effects of fiber length and coarseness on pulp flocculation. 78, 133–139.

Kerekes, R., et Schell, C.J. (1992). Characterization of Fibre Flocculation Regimes by a Crowding Factor. *Journal of Pulp and Paper Science* 18, 32–38.

Krasnoshlyk, V. (2017). Etude multi-échelles et multiphysiques des mécanismes de fissuration dans les matériaux à base de fibres naturelles. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes.

Li, C.-D., et Chen, Z.-F. (2015). Effect of beating revolution on dispersion of flame attenuated glass wool suspension and tensile strength of associated glass fiber wet-laid mat. *Powder Technology* 279, 221–227.

Li, C.-D., Duan, Z.-C., Chen, Q., Chen, Z.-F., Boafu, F.E., Wu, W.-P., et Zhou, J.-M. (2013). The effect of drying condition of glassfibre core material on the thermal conductivity of vacuum insulation panel. *Materials & Design* 50, 1030–1037.

Mason, S.G. (1950). The flocculation of pulp suspension and the formation of paper. *Tappi Journal* 33, 440–444.

Meyer, R., et Wahren, D. (1964). On the elastic properties of three-dimensional fibre networks. *Svensk Papperstid* 67, 432–436.

Miura, H., et Hosono, H. (1994). Glass-fibre separators for valve-regulated batteries. *Journal of Power Sources* 48, 233–239.

Rolland du Roscoat, S. (2007). Contribution à la quantification 3D de réseaux fibreux par microtomographie au rayonnement synchrotron : applications aux papiers. Thèse de doctorat. Grenoble INP.

Schmid, C.F., et Klingenberg, D.J. (2000). Mechanical Flocculation in Flowing Fiber Suspensions. *Physical Review Letters* 84, 290–293.

Soszynski, R. (1987). The formation and properties of coherent flocs in fibre suspensions. PhD thesis of University of British Columbia.

Soszynski, R., et Kerekes, R.J. (1988). Elastic interlocking of nylon fibers suspended in liquid - Part 1: Nature of cohesion among fibers. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 3, 172–184.

Underwood, E.E. (1970). *Quantitative Stereology* (Reading, Mass., Addison-Wesley Pub. Co.).

Chapitre 3 :

Effet des conditions de trituration et de formation sur les propriétés du matelas obtenu

Voillot, C., et Passas, R. (2016). Matière première pour la fabrication de la pâte à papier. In *De La Fibre à l'imprimé*, (Grenoble: Agefpi), pp. 11–50.

Wahren, D. (1967). Proposed definitions of some basic papermaking terms (Rapport de Svenska träforskningsinstitutet Stockholm).

White, C.F. (1989). Wet-formed nonwoven webs from high performance fibers. *Tappi Journal* Décembre 1989 109–118.

Xu, T.Z., Chen, Z.F., Zhou, J.M., Cheng, X.Y., Wu, W.P., et Chen, Z. (2012). Ultrafine Glass Fiber Core Material Produced by Wet Method. *Advanced Materials Research* 430–432, 1343–1347.

Yousfani, S.H.S., Gong, R.H., et Porat, I. (2012). Manufacturing of Fibreglass Nonwoven Webs Using a Paper Making Method and Study of Fibre Orientation in These Webs. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 61–67.

Chapitre 4 :
Effet de la formulation sur les
propriétés du matelas
fibreuse

–

Masse volumique et
résistance à la traction

1. Introduction	137
2. Etude bibliographique	138
2.1 Effet de la formulation sur la contexture des matériaux coeurs	138
2.2 Effet de la formulation sur la résistance à la traction des matelas	139
2.3 Fibres lignocellulosiques.....	141
2.3.1. Microfibrilles de cellulose	145
3. Etude expérimentale	147
3.1 Influence du diamètre moyen de fibres sur la masse volumique apparente des matelas 100 % fibres de verre et leur résistance à la traction	147
3.1.1. Matériels et méthodes.....	147
3.1.2. Résultats expérimentaux	148
3.2 Ajout de fibres de renfort dans la composition matelas de Fibres 1.....	154
3.2.1. Objectifs.....	154
3.2.2. Matériels et méthodes.....	154
3.2.3. Résultats expérimentaux	159
3.3 Ajout de renfort dans la composition de matelas de différents grades de fibres de verre..	167
3.3.1. Objectif	167
3.3.2. Matériels et méthodes.....	167
3.3.3. Résultats expérimentaux	169
3.4 Conclusion	176
4. Conclusion	177
5. Références bibliographiques	178

1. Introduction

L'étape de trituration des fibres de verre et le procédé de formation influencent l'homogénéité et donc les propriétés des matelas produits. Une trituration à pH acide permet d'obtenir une suspension plus homogène visuellement et un matelas plus résistant. Malgré tout, la résistance à la traction des matelas produits à partir des fibres de verre à notre disposition est très faible et ne permet pas leur manipulation.

Plusieurs voies d'amélioration des caractéristiques mécaniques existent dans l'industrie. Durant l'étape de trituration, un ajout de dispersants dans la suspension pourrait diminuer la quantité de floccs et ainsi améliorer l'homogénéité du matelas produit. L'ajout de dispersants dans la suspension n'est pas étudié dans ce projet car les dispersants sont des produits chers et qui peuvent faire baisser le niveau de vide du cœur de VIP lors de son encapsulation.

On peut aussi tester d'autres grades de fibres ou ajouter des liants dans le matelas. La formulation du matelas produit est l'objet de ce chapitre.

Nous verrons dans l'étude bibliographique de ce chapitre que la formulation des cœurs de panneaux d'isolation sous vide est primordiale car elle modifie des propriétés utiles lors de leur manipulation et de leur mise sous vide telles que la contexture ou la résistance à la traction. Des valeurs de résistance à la traction et de masse volumique sont fournies pour des matelas ayant pour application le cœur de VIP. Une étude de certains liants choisis est aussi menée afin de connaître leurs moyens de production et leurs propriétés.

Ensuite, l'étude expérimentale s'organise en trois parties. Tout d'abord, nous étudierons l'influence du grade de fibres de verre (et donc du diamètre moyen) utilisé pour produire des matelas sur la contexture et la résistance à la traction. Ensuite, l'ajout de deux liants dans la composition de matelas de Fibres 1 est étudié et un liant est choisi pour la suite de l'étude. Enfin, nous aborderons l'influence de plusieurs paramètres sur des matelas de fibres de verre contenant un liant. Ces paramètres sont :

- Le formeur utilisé pour la production
- Le grade de fibres de verre utilisé
- La quantité de liant introduit dans la suspension
- L'architecture du matelas
- Le pH de trituration des fibres de verre

Cette étude doit permettre de proposer une formulation de matelas respectant le cahier des charges défini.

2. Etude bibliographique

Cette étude bibliographique présente l'effet de la formulation du cœur de VIP sur leur propriétés de contexture tout d'abord, et sur leurs propriétés de résistance à la traction ensuite.

Nous rappelons que les matelas produits dans ce projet doivent posséder une porosité supérieure à 90 % donc une masse volumique inférieure à 250 kg/m^3 .

L'intérêt d'une masse volumique faible est d'une part économique car la matière première est préservée et d'autre part thermique car plus la masse volumique est faible, plus le nombre de contacts interfibres diminue et donc la conductivité globale du milieu poreux diminue.

Enfin, pour améliorer la résistance à la traction, nous avons introduit des fibres de renfort qui sont des fibres lignocellulosiques (produits biosourcés hygroscopiques) décrites dans l'étude bibliographique.

2.1 Effet de la formulation sur la contexture des matériaux coeurs

Lors de l'étape d'encapsulation, le matelas doit posséder une forte perméabilité afin d'extraire aisément l'air. La perméabilité importante d'un matériau est synonyme de forte porosité ouverte.

Le diamètre des pores ainsi que leur forme et leur distribution en taille ont un effet sur les propriétés thermiques quand le cœur a été encapsulé et mis sous vide. Alam et al. (2011) donnent des grandeurs de tailles de pores pour les différents matériaux utilisés en tant que cœur.

Tableau 4-1 - Taille de pores et masse volumique de cœurs de VIP pour différents matériaux constitutifs

Matériaux utilisés	Masse volumique [kg/m^3]	Porosité calculée [%]	Surface spécifique [m^2/g]	Taille de pores [μm]	Source
Mousses polyuréthane ou Polystyrène	60-100	94.3-90.5	-	30-250	Alam et al. (2011)
Aérogel de silice	3-350	99.8-86.8	200-1000	0.001-0.1	Alam et al. (2011)
Poudres de silice	150-200	94.3-92.4	0.5-6	0.3-1	Alam et al. (2011)
Fibres de verre	200-300	92.1-88.1	7.3-10	5-75	(Burashnikova et al., 2015)*

* cette étude concerne des matelas de fibres de verre fabriqués par voie humide utilisés comme séparateurs de batterie et non comme cœur de VIP.

La surface spécifique des fibres de verre dans ce tableau ($7.3-10 \text{ m}^2/\text{g}$ soit $18.3-25 \text{ m}^2/\text{m}^3$) correspond à celle des fibres **Flame-blown**. On peut supposer que les fibres de verre décrites dans ce tableau sont submicroniques.

La taille des pores est extrêmement différente selon la matière utilisée : elle peut varier de 10^{-3} à $250 \mu\text{m}$. Les matériaux les plus classiquement utilisés comme composition de cœurs de VIPs (poudres de silice et fibres de verre) permettent d'obtenir des milieux présentant des tailles de pores comprises entre 0.1 et $100 \mu\text{m}$.

La silice, sous forme de grains, permet de produire des matelas présentant une taille de pores globalement inférieure à celle des matelas de fibres de verre. Ceci peut s'expliquer par la taille et la forme des éléments ainsi que leur distribution en taille (Lowery et al., 2010). En effet, un ensemble de sphéroïdes de même taille génère une structure plus compacte qu'un ensemble de fibres de mêmes dimensions. De plus, une large distribution en taille des éléments engendre une taille de pores faible car les plus petits éléments peuvent s'insérer dans les pores créés par les éléments plus grands.

Kim et Song (2013) ont étudié les propriétés d'un matelas de fibres de verre produit par voie humide, en comparaison avec un cœur de silice pyrogénée opacifiée. Le matelas de fibres de verre possède une masse volumique sous 230 Pa égale à 156 kg/m^3 tandis que celle du matelas de silice pyrogénée opacifiée est égale à 39 kg/m^3 . Les fibres (Figure 4-1) sont très variables en diamètre : allant de quelques centaines de nanomètres à $2 \text{ }\mu\text{m}$ environ. Les poudres ont des dimensions inférieures (Figure 4-1).

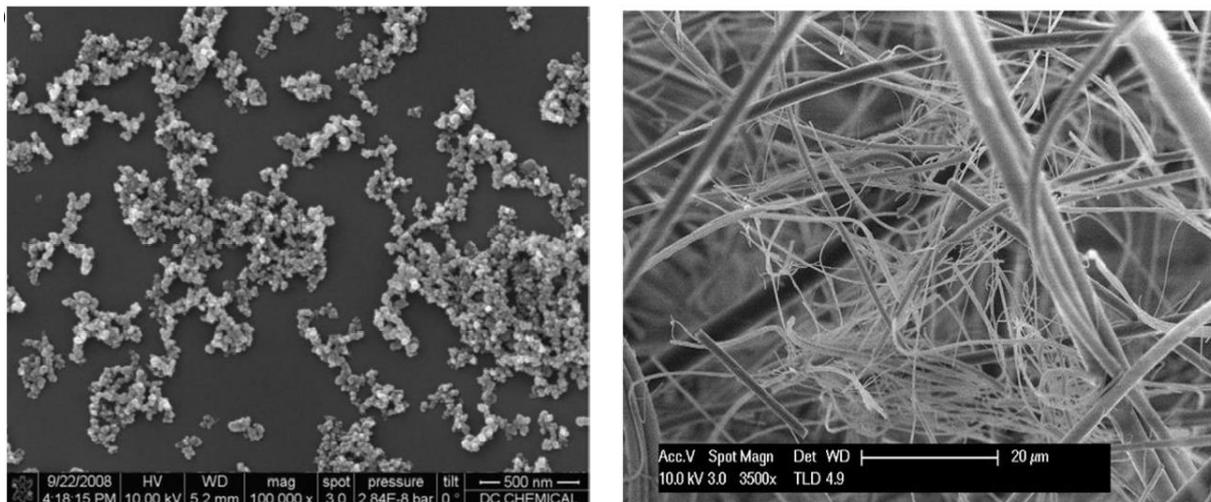


Figure 4-1 - Photographie par MEB de silice pyrogénée opacifiée (à gauche) et de laine de verre (à droite) (Kim et Song, 2013)

Cependant, Thorsell (2012) explique que les cœurs de VIPs composés de poudres doivent être mélangés à des fibres et ensachés dans un sac perméable en toile (pour permettre l'évacuation de l'air) afin qu'ils deviennent manipulables. La formulation du matelas peut donc impacter à la fois les caractéristiques mécaniques et de contexture.

2.2 Effet de la formulation sur la résistance à la traction des matelas

La résistance de ces matériaux sans liants est principalement influencée par la taille des fibres. Les fibres de petit diamètre permettent d'obtenir des matelas plus résistants. A même grammage, un matelas de fibres plus fines contiendra plus de fibres. Lors d'essais de traction, le nombre de points de contact interfibres est alors augmenté et le matelas possède une plus grande résistance à la

traction. L'influence du diamètre de fibres sur la résistance à la traction des matelas a été étudiée par Bailey et McKean (1989) et est présentée en Figure 4-2.

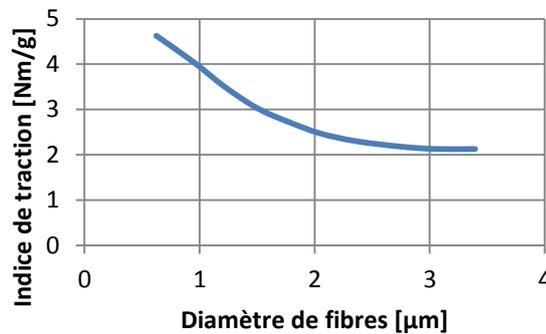


Figure 4-2 - Effet du diamètre des fibres sur la résistance à la traction (Bailey et McKean, 1989)

Comme attendu, les fibres de petit diamètre permettent de produire un réseau plus résistant. Lorsque le diamètre augmente, l'indice de traction semble atteindre un palier (2 N.m/g) pour un diamètre de 3 µm.

Des valeurs de résistance à la traction sont reportées dans le Tableau 4-2 qui permet de comparer des longueurs de ruptures de plusieurs matelas.

Tableau 4-2 - Résistance à la traction pour des matériaux fibreux de différents grammage – les longueurs de rupture sont estimées en considérant les dimensions d'une éprouvette de section transversale de 10 mm² et de largeur 15 mm

Matériaux utilisés	Grammage [g/m ²]	Résistance à la traction	Longueur de rupture estimée [m]	Source
100% fibres de verre	140	400 g/10mm ²	190	Miura et Hosono (1994)*
100% fibres de verre	150	700 g/10mm ²	310	
100% fibres de verre	160	900 g/10mm ²	375	
Fibres de verre et fibres organiques	150	1800 g/10mm ²	800	Li et Chen (2015)
100% fibres de verre	285	70-170 N/m	25-60	

* A partir des valeurs de contraintes données par Miura et Hosono (1994), nous avons recalculé des longueurs de rupture pour des largeurs d'échantillon de 15 mm et une même section transversale de 10 mm².

Les valeurs de longueur de rupture vont du simple au double dans une même publication. Cette différence entre les valeurs est expliquée par le fait que différentes fibres sont utilisées pour produire les matelas, sans spécification des fibres.

Les expériences précédentes ainsi que l'étude bibliographique, menées sur les matelas 100% fibres de verre, ont montré que les résistances à la traction des matelas n'étaient pas suffisantes pour assurer leur manipulation. Par contre, l'ajout de fibres organiques dans le milieu peut améliorer cette caractéristique (Miura et Hosono, 1994).

Lorsqu'un matériau fibreux est trop peu cohérent, il est d'usage d'intégrer des liants dans la composition finale. Ces liants se présentent sous la forme de polymères qui renforcent le matériau

en créant un réseau secondaire entre les fibres (polymère thermodurcissable) ou en s'adsorbant à la surface des fibres pour renforcer le réseau primaire. Ils peuvent également se présenter sous forme de fibres organiques créant un réseau secondaire par liaisons hydrogènes. Dans ce travail, les liants polymère ne sont pas étudiés car c'est une matière coûteuse et dont l'adsorption est difficilement maîtrisable d'une part, et parce qu'ils peuvent faire baisser le niveau de vide du cœur de VIP lors de l'encapsulation et donc faire baisser les caractéristiques thermiques du VIP final d'autre part.

Les fibres organiques telles que des fibres lignocellulosiques peuvent convenir en tant que fibres de renfort du matelas de fibres de verre. De plus, l'utilisation de fibres biosourcées peut être économique et écologique. L'abondance du matériau permet la production de fibres à prix réduit et l'ajout de fibres cellulose dans le matériau permet de s'affranchir d'autres fibres de renfort carbonées et possédant un impact environnemental plus important.

2.3 Fibres lignocellulosiques

La biomasse lignocellulosique peut être extraite du bois, des plantes annuelles (lin, coton...)... Elle est principalement composée de trois polymères différents, la cellulose (40-80%), les hémicelluloses (15-30%) et la lignine (10-25%). Les écarts de composition sont expliqués par le fait que certaines plantes annuelles peuvent posséder beaucoup plus de cellulose que le bois (40-55% de cellulose, 15-30 % d'hémicelluloses et 20-30% de lignine).

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur terre et ce polysaccharide est constitué de monomères D-glucose liés à la liaison 1, 4-β glucosidique, créant ainsi des unités anhydroglucoses. Sa formule chimique est $(C_6H_{10}O_5)_n$.

La cellulose est le composant principal qui confère la résistance et la rigidité au macro-matériau. Elle est organisée en microfibrilles compactées et le réseau fibreux est stabilisé par liaisons hydrogènes (Figure 4-3).

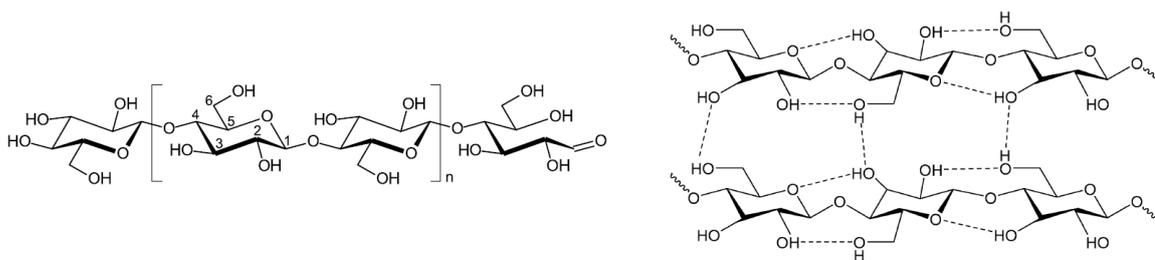


Figure 4-3 - Structure moléculaire de la cellulose et liaisons hydrogènes possibles entre deux macromolécules (droite)

La cellulose, les hémicelluloses et la lignine forment ensemble une structure complexe dans la paroi cellulaire des matériaux lignocellulosiques. Cette dernière présente une structure sous forme de fibres accolées et chaque fibre représente une cellule. Différentes couches composent la paroi cellulaire : la lamelle mitoyenne (ML), la paroi primaire (P), les couches externe (S1), intermédiaire (S2) et interne (S3) de la paroi secondaire et la couche tertiaire ou couche de Warty (W). La structure du bois est représentée en Figure 4-4.

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

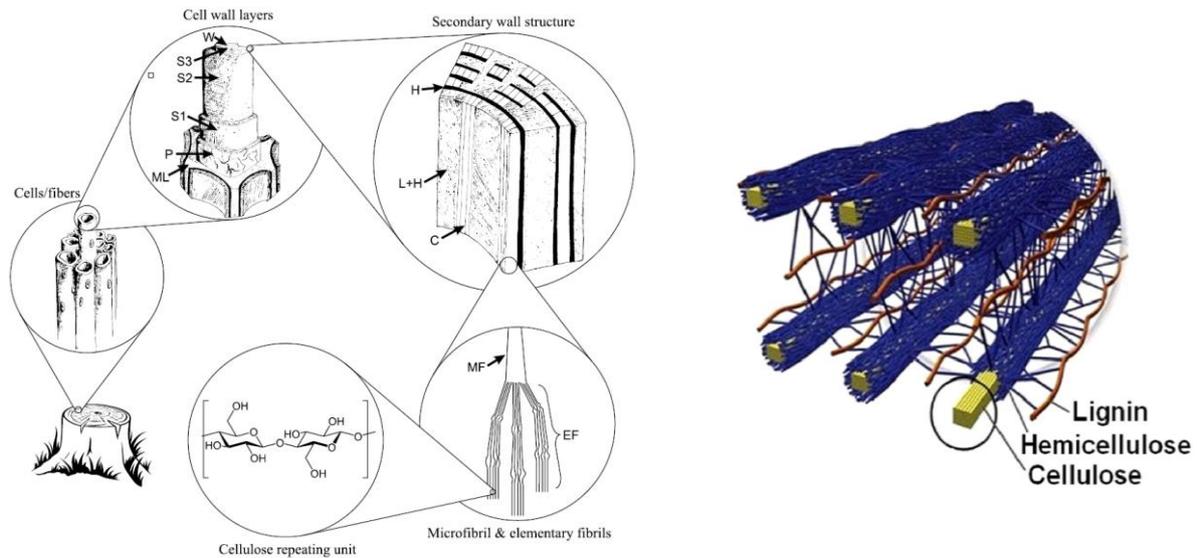


Figure 4-4 - Représentation de la structure du bois et de la fibre (Nechporchuk et al., 2016)

La cellulose (C) et les hémicelluloses (H) se trouvent principalement dans la paroi primaire et la paroi secondaire. Dans la paroi primaire, ces macromolécules sont associées à une matrice de pectine et dans la paroi secondaire, à une matrice de lignine (L). La cellulose est organisée en macrofibrilles qui peuvent être décomposées en faisceaux de microfibrilles puis en fibrilles élémentaires.

Le procédé chimique de fabrication des pâtes à papier (cuisson) permet d'isoler la fibre de cellulose en dissolvant la lignine, ciment interfibres, tout en limitant la dégradation de la cellulose.

Les fibres provenant de différents végétaux possèdent leurs propres caractéristiques morphologiques et mécaniques. Les propriétés mécaniques de fibres végétales et synthétiques sont reportées dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 - Valeurs de masse volumique, de diamètre et de propriétés mécaniques de fibres végétales et synthétiques (Bismarck et Lampke, 2005)

Fibre	Masse volumique [g/cm ³]	Diamètre [μm]	Résistance à la traction [MPa]	Module d'Young [GPa]	Elongation à la rupture [%]
Lin	1.5	40-600	345-1500	27.6	2.7-3.2
Chanvre	1.47	25-500	690	70	1.6
Jute	1.3-1.49	25-200	393-800	13-26.5	1.16-1.5
Ramie	1.55	-	400-938	61.4-128	1.2-3.8
Sisal	1.45	50-200	468-700	9.4-22	3-7
Coton	1.5-1.6	12-38	287-800	5.5-12.6	7-8
Coco	1.15-1.46	100-460	131-220	4-6	15-40
Verre type E	2.55	<17	3400	73	2.5
Pin*	≈1.5	22-27	-	40	1.5-3.5
Eucalyptus*	≈1.5	15-17	-	4-11	2-6

*(Vishtal et Retulainen, 2014)

Les propriétés mécaniques des fibres cellulosiques sont inférieures à celles des fibres de verre (contrairement aux matelas). Les propriétés spécifiques (rapport entre la propriété et la masse volumique) sont en revanche comparables aux valeurs obtenues pour les fibres de verre (Bismarck et Lampke, 2005).

La fibre cellulosique est intéressante en tant que fibre de renfort dans un matériau non cohésif car elle peut se lier aux autres fibres par des liaisons hydrogène (Figure 4-3) et ainsi créer un réseau secondaire cohésif. Ces liaisons hydrogènes existent grâce aux groupements alcools qui sont présents à la surface des fibres.

On peut améliorer cette capacité de liaison par augmentation de la surface spécifique des fibres cellulosiques. Cette augmentation de la surface spécifique est généralement effectuée par une opération mécanique appelée raffinage (Giertz, 1957).

Le raffinage est une opération semblable à un « broyage » des fibres. Des forces importantes de compression et de cisaillement sont appliquées sur la fibre en vue d'obtenir trois effets spécifiques. Le premier, recherché, est la fibrillation externe des fibres qui développe leur potentiel de liaison, ensuite le deuxième est la fibrillation interne (ou délamination) qui provoque l'hydratation et le gonflement des fibres, enfin le troisième effet est la coupe des fibres qui affecte négativement certaines propriétés mécaniques.

Industriellement, les fibres peuvent être raffinées dans un raffineur conique ou à disque (Figure 4-5). La suspension de fibres passe entre les deux disques. Un disque est fixe tandis que l'autre est en rotation. Les paramètres opératoires sont :

- l'écart entre les disques
- la concentration de la suspension
- la géométrie des disques

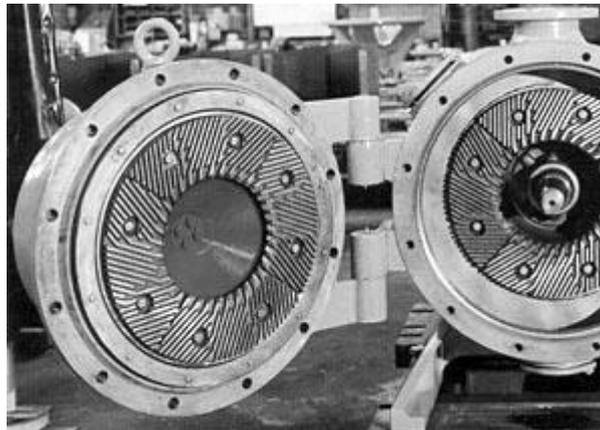


Figure 4-5 – Photographie d'un raffineur à disques - Raffineur ouvert

A l'échelle laboratoire, le raffinage s'effectue par pile Valley ou moulin PFI (ISO 5264).

Le raffinage est suivi par la mesure du degré de raffinage (degré Schopper-Riegler Norme ISO 5267). La Figure 4-6 est un schéma de l'appareil de mesure. Une fois la suspension (1 L à 2 g/L) introduite dans l'appareil, le cône d'étanchéité est levé et la suspension s'égoutte à travers la toile. Si les fibres sont très raffinées, le nombre d'éléments fins est important et la suspension s'égoutte mal. Le débit d'eau égouttée est faible et passe en majorité par l'orifice calibré.

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

Si les fibres sont peu raffinées, le débit d'eau égouttée devient trop important par rapport à la section de l'orifice et l'eau s'évacue davantage par le trop-plein de l'appareil.

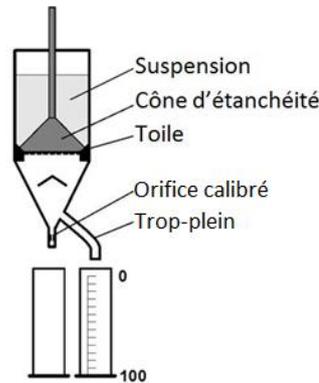


Figure 4-6 - Schéma de l'appareil Schopper Riegler de mesure de l'égouttabilité

Pour une pâte non raffinée, cet indice est d'environ 15. Pour une pâte faiblement raffinée, le degré Schopper-Riegler est compris entre 30 et 40 et lors d'un raffinage intense (papier calque) ce degré de raffinage est supérieur à 90.

Des photographies d'observations au MEB ont été effectuées sur des matelas de fibres de résineux non raffinées et raffinées (Figure 4-7 et Figure 4-8).

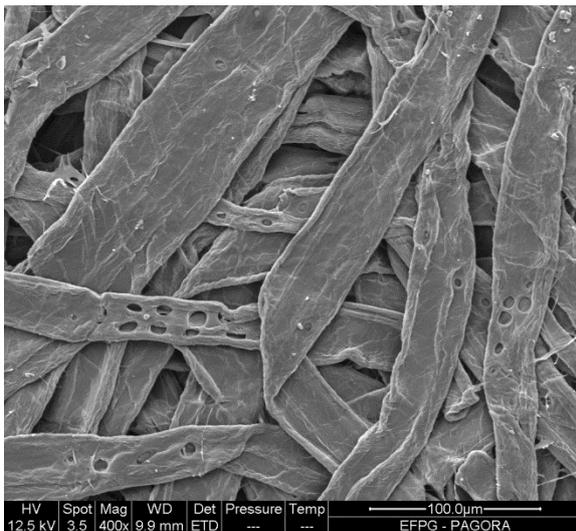


Figure 4-7 - Photographie MEB de fibres de résineux non raffinées (°SR=13)

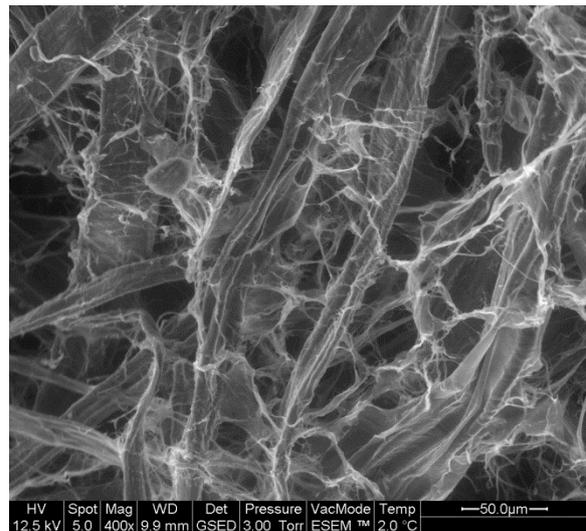


Figure 4-8 - Photographie MEB de fibres de résineux raffinées (°SR=68)

La fibrillation est bien visible dans la Figure 4-8. Les fibres sont chevelues après raffinage. On observe un détachement partiel des fibrilles de la surface de la fibre ce qui augmente le nombre de contacts interfibres et donc la cohésion du milieu fibreux (résistance) par le biais de l'augmentation de liaisons hydrogènes.

Lorsque le traitement mécanique devient très important ou lorsqu'il est accompagné de prétraitements, les fibrilles à la surface de la fibre se détachent créant ainsi des microfibrilles de cellulose.

2.3.1. Microfibrilles de cellulose

La nanocellulose est par définition des particules de cellulose ayant au moins une dimension nanométrique (1-100 nm). On distingue principalement deux catégories de nanocelluloses : les nanocristaux de cellulose (CNC) et les microfibrilles de cellulose (MFC). Les processus de production étant différents, les dimensions, les propriétés physiques et les applications sont différentes.

La CNC a été produite pour la première fois par Rånby et al. (1949) à partir de bois par hydrolyse acide (traitement chimique). Les MFC ont été produites pour la première fois en 1982 par Turbak et al. et Herrick et al. à partir d'une suspension de fibres de cellulose par microfluidisation (traitement mécanique). La Figure 4-9 résume les deux principaux processus d'obtention de la nanocellulose.

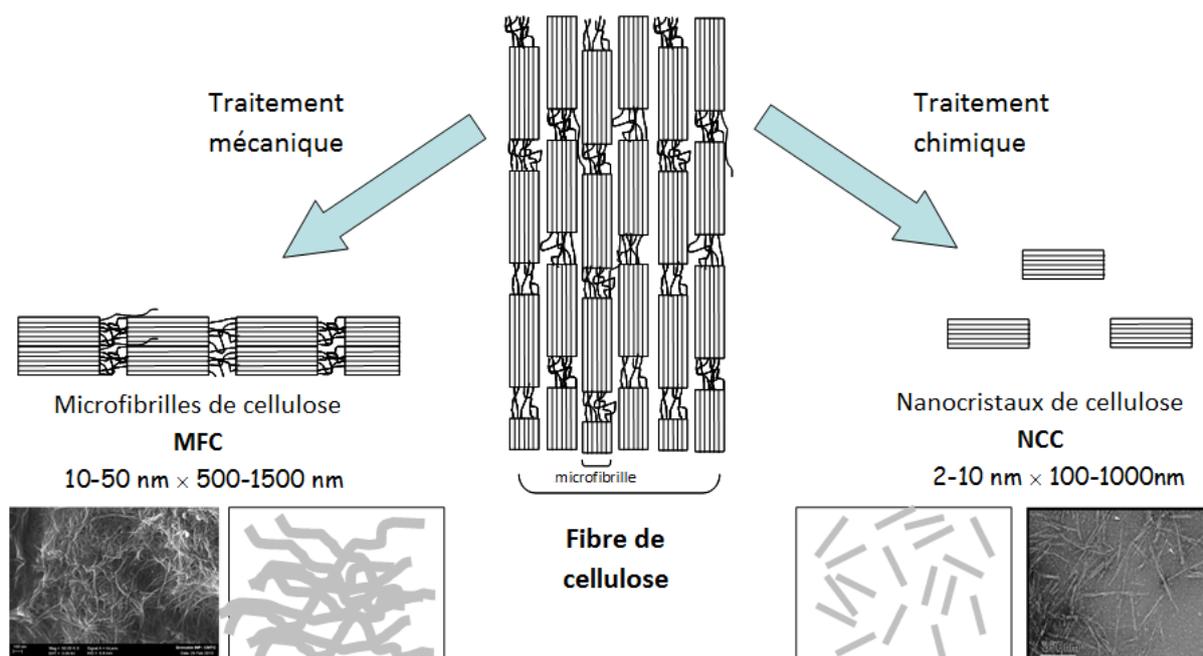


Figure 4-9 - Voies de production de nanocellulose (Document LGP2)

Le but du traitement chimique est de perturber les régions amorphes et de laisser intacte la partie cristalline. Le traitement mécanique permet le détachement des microfibrilles de cellulose.

Pour produire des MFC, les matériaux lignocellulosiques sont modifiés par différents traitements combinés (chimique, enzymatique ou mécanique). Ensuite, la fibre de cellulose est mécaniquement (dé)fibrillée. Cette désintégration mécanique peut être réalisée en utilisant différents systèmes tels que l'homogénéisation haute pression (homogénéiseurs ou microfluidiseurs) (Herrick et al., 1982; Turbak et al., 1982; Zimmermann et al.), le broyage ultrafin par friction (Taniguchi et Okamura, 1999) ou le raffinage. Plus récemment, d'autres techniques sont apparues telles que l'extrusion, le mixeur, l'ultrasonification, la cryobroyage, l'explosion à la vapeur, le broyage à boules ou la contre-collision aqueuse (Nechporchuk et al., 2016).

Comme les processus de désintégration mécanique présentent une consommation élevée en énergie, les prétraitements biologiques et chimiques offrent des perspectives intéressantes pour réduire la demande en énergie. En effet, de tels prétraitements sont utilisés pour gonfler les parois cellulaires des matières premières ou affaiblir le réseau de fibrilles macroscopiques. L'hydrolyse enzymatique utilisant une cellulase ou une autre enzyme telle que l'endoglucanase peut hydrolyser la cellulose et améliorer la libération des fibrilles. Des prétraitements chimiques sont utilisés pour

greffer des anions ou des cations sur la cellulose qui améliorent la défibrillation en raison de la répulsion électrostatique entre les chaînes de polymère et donc entre les fibres. La carboxylation par oxydation induite par TEMPO (Davis et Flitsch, 1993), la carboxylation par oxydation periodate-chlorite (Liimatainen et al., 2012), la sulfonation et la carboxyméthylation (Liimatainen et al., 2013; Wågberg et al., 2008) sont les méthodes les plus courantes pour le greffage d'anions alors que la quaternisation est le procédé le plus utilisé pour greffer des cations.

Les diamètres des microfibrilles de cellulose étant très faibles par rapport à celle de la fibre, la surface développée est d'autant plus importante. Cette augmentation de surface permet une hausse du nombre de liaisons hydrogènes interfibrilles et ainsi une meilleure cohésion du réseau fibreux (Dufresne, 2012). Les matériaux de microfibrilles sont très denses et très peu perméables (Syverud et Stenius, 2008).

Une caractérisation de film de MFC produites à partir de pâte d'épicéa blanchie est effectuée par Syverud et Stenius (2008). Le Tableau 4-4 reprend les propriétés un papier et de 4 films de MFC produits dans l'étude.

Tableau 4-4 - Propriétés de films de MFC produites à partir de fibres d'épicéa blanchies et propriétés d'un papier de fibres de résineux non raffinées (Syverud et Stenius, 2008)

Echantillon	Grammage [g/m ²]	Epaisseur (100kPa) [μm]	Masse volumique [kg/m ³]	Indice de force à la rupture [N.m/g]	Perméabilité à l'air [nm/(Pa.s)]
Film MFC 1	17 ± 1	21 ± 1	811 ± 47	129 ± 16	13 ± 2
Film MFC 2	23 ± 1	23 ± 1	878 ± 24	126 ± 23	9 ± 2
Film MFC 3	30 ± 1	30 ± 1	974 ± 42	136 ± 14	11
Film MFC 4	35 ± 3	33 ± 2	1069 ± 69	146 ± 18	10 ± 1
Papier*	89	150 ± 5	593	35 ± 1	(6.5 ± 0.9) x 10 ⁴

*Le papier est produit à partir de fibres de résineux non raffinées

Comme attendu, nous observons que les films de MFC sont plus denses, plus résistants à la traction et moins perméables que le papier.

Les MFC peuvent avoir de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique imprimée, l'emballage alimentaire actif, la cosmétique, la cicatrisation et l'ingénierie tissulaire, etc.

En ce qui concerne ce matériau, la principale problématique est liée à l'utilisation de procédés mécaniques énergivores. En effet, la production de microfibrilles de cellulose est beaucoup plus onéreuse que juste l'étape de raffinage utile à la production de cellulose fibrillée. Pour exemple, les microfibrilles de cellulose vendues dans l'industrie à 100000€/t contre 600€/t pour de la pâte à papier (Eucalyptus Kraft blanchi). De plus, l'ajout de microfibrilles de cellulose dans le procédé papetier enrichit les circuits en élément fins ce qui diminue la vitesse de filtration de l'eau à travers la toile de formation. La production de matelas de fibres est alors ralentie par rapport à une production sans microfibrilles de cellulose. Enfin, la durée de séchage peut être influencée par l'ajout de MFCs dans la composition de matelas de fibres de verre. Les MFC retiennent l'eau contrairement aux fibres de verre et leur séchage peut être plus long.

3. Etude expérimentale

Les matelas 100% fibres de verre produits pour ce projet ne permettent pas leur manipulation. Il est alors nécessaire d'optimiser la formulation des matelas dans le but d'améliorer la résistance à la traction. Deux méthodes sont alors testées : la modification du diamètre des fibres de verre et l'ajout de liants (renfort cellulosique). Enfin, la combinaison entre l'ajout de fibres de renfort dans le matelas fibreux et la modification du diamètre moyen de fibres (voir le mélange de deux grades) sera abordée.

Les **Fibres Flame-Blown** sont utilisées dans la première partie de cette étude pour observer des tendances marquées lors de modifications de diamètre importantes. Cependant, elles ne seront plus utilisées dans la suite de ce projet. Les conditions de sécurité mises en place lors de la production de matelas sont trop contraignantes pour être habituelles dans un laboratoire. Les **Fibres Flame-Blown** étant submicroniques, la mise en suspension (préparation de 35L de suspension) doit se faire sous hotte.

3.1 Influence du diamètre moyen de fibres sur la masse volumique apparente des matelas 100 % fibres de verre et leur résistance à la traction

Les caractéristiques d'un matelas de fibres de verre peuvent être influencées par sa composition. En effet, la taille des fibres est un paramètre qui influence la qualité du matelas.

Lors de cette étude, différents grades de fibres sont étudiés dans le but d'observer l'impact de la composition d'un matelas 100% fibre de verre sur les propriétés de texture et mécaniques (résistance à la traction).

3.1.1. Matériels et méthodes

1. Matières premières et méthode de production

Cette étude a été menée sur trois grades de fibres de verre :

- **Fibres 1** : micronaire 18 L/min
- **Fibres 3** : micronaire 5.5 L/min
- **Fibres Flame-Blown** : micronaire 1-2 L/min

Les caractéristiques morphologiques et le détail des compositions chimiques ont été présentés dans le chapitre 2

Des matelas de fibres de verre sont produits par voie dynamique avec le Formeur 3 dont les caractéristiques sont disponibles dans la partie « matériels et méthodes » du chapitre 3. Chaque matelas est fabriqué à partir d'une suspension acide (pH ajusté à 3) triturée durant 15 min avec un pulpeur Noviprofibre à 35 g/L. Des matelas contenant 100 % de chaque grade de fibres ainsi que des mélanges de fibres sont produits. Le Tableau 4-5 présente les matelas produits et leur composition.

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

Tableau 4-5 - Composition des matelas produits avec le Formeur 3 (formation dynamique) à pH=3 - Influence diamètre moyen de fibres des matelas 100 % fibres de verre

	Taux de fibres introduites [%]		
	Fibres 1	Fibres 3	Flame-Blown
Flame-Blown (FB) (100%)	0	0	100
F1 (100%)	100	0	0
F3 (100%)	0	100	0
F1 (50%)/ F3 (50%)	50	50	0
F1 (50%)/ FB (50%)	50	0	50
F1 (67%)/ FB (33%)	67	0	33
F3 (50%)/ FB (50%)	0	50	50
F1 (40%)/ F3 (30%)/ FB (30%)	40	30	30

2. Caractérisation des matelas

L'épaisseur des matelas est mesurée en trois points à l'aide d'un pied à coulisse (caliper). La variation relative d'épaisseur est inférieure à 15 %. Cette mesure d'épaisseur a été utilisée avant de définir le protocole de mesure d'épaisseur sous 230 Pa utilisé lors des autres mesures. La pression appliquée par un pied à coulisse lors de la mesure d'épaisseur n'est pas élevée mais non connue.

La masse volumique est alors calculée de la manière suivante :

$$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)} = \frac{G}{e_{\text{caliper}}} \quad (4-1)$$

Avec :

G : Grammage du matelas fibreux (kg/m²)

e_{caliper} : Epaisseur de la feuille mesurée à l'aide d'un pied à coulisse (m)

Les propriétés de résistance à la traction sont mesurées selon la méthode décrite dans le chapitre 3.

Pour cette étude, cinq échantillons dans le sens marche et cinq dans le sens travers sont découpés puis testés par matelas produit.

3.1.2. Résultats expérimentaux

1. Contexture

Les propriétés de contexture mesurées (3 mesures d'épaisseur par échantillon) sont reportées dans le Tableau 4-6.

Le grammage mesuré est compris entre 245 et 338 g/m². Les valeurs de grammage les plus faibles sont obtenues pour les compositions ayant les fibres les plus fines (**Flame-Blown**) car la rétention est plus faible en présence de fibres submicroniques : une partie des fibres introduites dans la composition passe à travers la toile de formation.

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

Tableau 4-6 - Propriétés de contexture des matelas produits avec le formeur 3 (formation dynamique) à pH=3 - Influence diamètre moyen de fibres des matelas 100 % fibres de verre

	Grammage [g/m ²]	Epaisseur [mm]	Masse volumique [kg/m ³]
Flame-Blown (100%)	254	2,11 ±0,06	120
Fibres 1 (100%)	338	2,27 ±0,09	149
Fibres 3 (100%)	314	2,08 ±0,15	151
F1 (50%)/ F3 (50%)	287	1,95 ±0,17	147
F1 (50%)/ FB (50%)	280	2,39 ±0,08	117
F1 (67%)/ FB (33%)	279	1,99 ±0,11	140
F3 (50%)/ FB (50%)	276	2,05 ±0,27	135
F1 (40%)/ F3 (30%)/ FB (30%)	245	1,78 ±0,04	138

La moyenne des masses volumiques est $137 \pm 13 \text{ kg/m}^3$. On remarque que la composition du matelas de fibres de verre a un effet non négligeable sur la masse volumique. En effet, trois familles sont discernables dans le Tableau 4-6 et reportées dans la Figure 4-10. La première famille ne comprend pas de **Fibres Flame-Blown**. La masse volumique des matelas est comprise entre 147 et 151 kg/m^3 . Ensuite, les matelas pour lesquels les pourcentages de **Flame-Blown** introduites compris entre 30 et 50 % (excepté le point **F1**(50%)/**FB**(50%)) forment une deuxième famille dont la masse volumique est comprise entre 135 et 140 kg/m^3 . Enfin pour le matelas 100% **Fibres Flame-Blown**, la masse volumique chute à 120 kg/m^3 . Il apparaît ainsi que plus le diamètre moyen des fibres dans le matelas est faible, moins ce dernier est dense. Ce phénomène est expliqué par le fait que lorsque que le diamètre moyen des fibres dans le matelas diminue, leur nombre augmente dans le matelas à poids égal. Ces fibres possèdent un facteur de forme important et ne s'arrangent pas idéalement dans le matelas (plusieurs points de contact par fibres). Par conséquent l'épaisseur du matelas augmente et la masse volumique diminue.

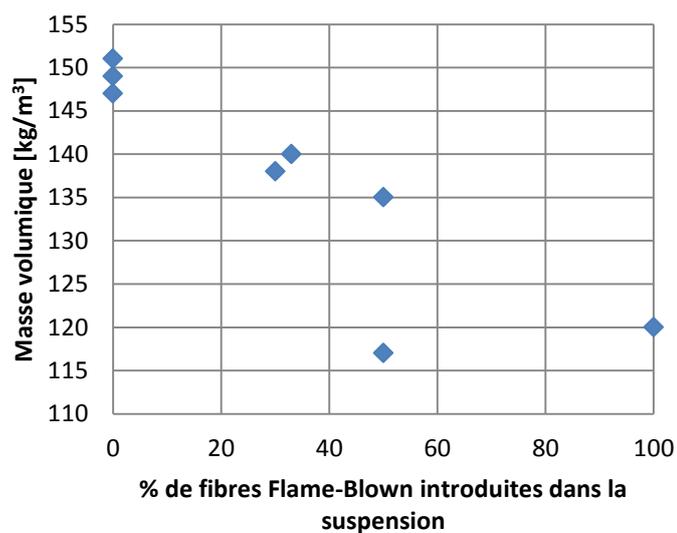


Figure 4-10 - Masse volumique des matelas obtenus par formation dynamique à pH acide en fonction de la proportion de Flame-Blown (fibres submicroniques) introduites dans la suspension

2. Résistance à la traction

Les indices de force à la rupture dans le sens marche sont déterminés sur tous les matelas produits et les résultats sont reportés, en fonction de la masse volumique des matelas, en Figure 4-11.

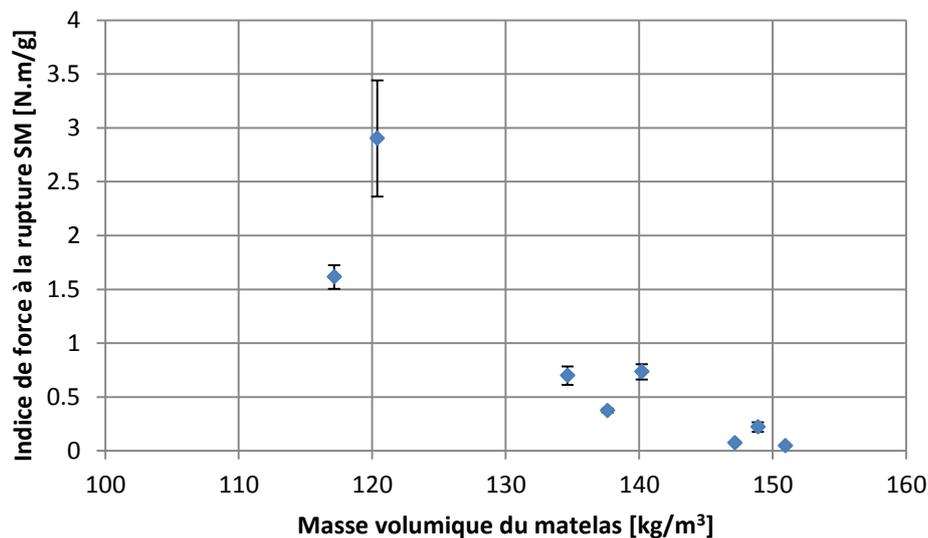


Figure 4-11 - Indice de résistance à la traction des matelas en fonction de leur masse volumique

L'indice de force à la rupture diminue lorsque la masse volumique augmente.

Il a été montré précédemment que l'ajout de fibres fines dans le matériau entraîne une diminution de la masse volumique (Figure 4-10) et une augmentation du nombre de contacts interfibres dans le matelas. L'augmentation de l'indice de force à la rupture lorsque la masse volumique diminue est alors expliquée par l'augmentation du nombre de contacts donc des frottements interfibres.

Dans cette figure, on peut également distinguer trois familles qui sont identiques à celles présentées dans le Tableau 4-6. Plus les matelas contiennent de fibres fines, plus ils sont résistants à la traction (Bailey et McKean, 1989).

Les valeurs d'indice de force à la rupture sont comprises entre 0.05 N.m/g et 2.9 N.m/g (longueur de rupture : 5-300 m). Ce sont des valeurs semblables à celles présentées dans l'étude bibliographique car les matelas contiennent des fibres submicroniques. Si on regarde seulement les matelas sans **Fibres Flame-Blown**, leurs indices de force à la rupture sont compris entre 0.05 et 0.22 N.m/g (longueur de rupture : 5-22 m). Ce sont des valeurs très faibles et environ 10 fois inférieures aux valeurs obtenues dans la bibliographie (hormis Li et Chen (2015)). Ces valeurs reflètent la qualité de la matière première utilisée.

Le Tableau 4-7 recense les valeurs de résistance à la traction dans le sens marche obtenues pour les matelas contenant 100% de chaque grade de fibres de verre ainsi que les valeurs cibles fixées.

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

Tableau 4-7 - Valeurs issues de tests résistance à la traction des matelas (sens marche) pour chacun des grades de fibres testés et valeurs cibles des matelas produits par voie dynamique (formeur 3) à pH = 3

Fibres	1	3	Flame-Blown	Valeurs cibles
Micronaire [L/min]	18	4.2	1-2	
Force à la rupture [N]	1.49	0.28	14.7	10
Résistance à la traction [N/m]	74.7	14.2	737	500
Indice de Force à la rupture [N.m/g]	0.22	0.05	2.90	

Les matelas de **Fibres Flame-Blown** (micronaire 1-2 L/min) sont 13 fois plus résistants que des matelas de **Fibres 1** (micronaire 18 L/min). Les valeurs de résistance à la traction des matelas des **Fibres 3** sont inférieures à celles obtenues pour des matelas de **Fibres 1** alors que le micronaire des **Fibres 1** est supérieur à celui des **Fibres 3**. Ces faibles valeurs peuvent être expliquées par le fait que les **Fibres 3** ne sont pas de bonne qualité. Les valeurs cibles fixées par Saint Gobain ISOVER sont atteintes seulement pour les **Fibres Flame-Blown**.

Les échantillons découpés dans le sens travers des matelas sont aussi testés en traction et le rapport d'anisotropie mécanique de chaque matelas est déterminé puis reporté dans le Tableau 4-8.

Tableau 4-8 - Rapports d'anisotropies mécaniques (SM/ST) des matelas de Fibres 1, 3 et Flame-Blown produit sur le Formeur 3 (formation dynamique) à pH = 3

Composition [%]	100/0	67/33	50/50	0/100
F1/Flame-Blown	2.24	1.22	1.17	1.04
F3/Flame-Blown	1.86	-	1.64	1.04
F1/F3	2.24	-	2.26	1.86

Les matelas sans **Fibres Flame-Blown** produits par voie dynamique sont orientés (valeurs supérieures à 1.86). Avec l'ajout de fibres fines telles que les **Flame-Blown** (submicroniques), le rapport d'anisotropie chute jusqu'à obtenir un matériau isotrope pour un matelas 100% **Flame-Blown**. Ceci s'observe sur un mélange de **Flame-Blown** avec des **Fibres 1** ou des **Fibres 3** (moins flagrant).

Les résultats obtenus sont regroupés par composition dans le but d'observer une évolution de l'indice de force à la rupture dans le sens marche en fonction de la proportion de **Fibres Flame-Blown** introduite dans les mélanges **Fibres 1 – Flame-Blown** (Figure 4-12) et **Fibres 3 – Flame-Blown** (Figure 4-13).

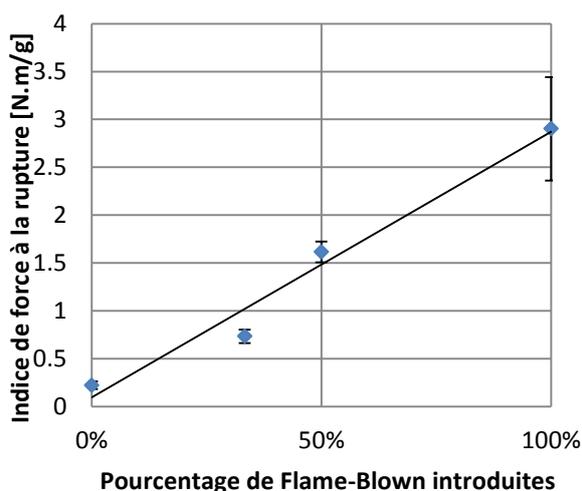


Figure 4-12 - Indice de force à la rupture (sens marche) des échantillons en fonction du pourcentage de Fibres Flame-Blown (fibres fines) introduit dans un mélange Fibres 1 – Flame-Blown

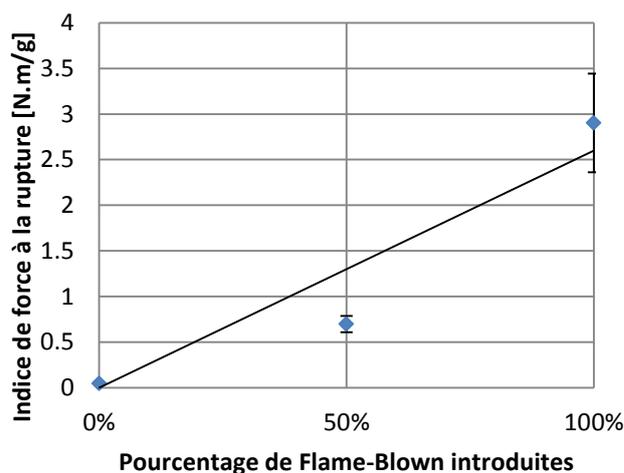


Figure 4-13 - Indice de force à la rupture (sens marche) des échantillons en fonction du pourcentage de Fibres Flame-Blown (fibres fines) introduit dans un mélange Fibres 3 – Flame-Blown

On observe que la composition des matelas influence de façon importante la résistance mécanique. Plus le matelas de fibres de verre contient de fibres fines, plus le matériau est résistant à la traction. De plus, les indices de force à la rupture suivent en première approximation une loi des mélanges simple (loi additive).

On peut expliquer l'écart des compositions intermédiaires à la loi additive par les dimensions des **Fibres Flame-Blown**. Elles possèdent des dimensions submicroniques ce qui engendre une perte des fibres à travers la toile de formation. Le matelas produit possède donc moins de fibres submicroniques que la quantité introduite dans le formeur. Par conséquent, les abscisses des points de compositions intermédiaires sont surévaluées et doivent être décalés vers la gauche dans les Figure 4-12 et Figure 4-13.

L'évolution de l'anisotropie mécanique des matelas en fonction de la composition peut aussi expliquer l'écart à la loi de mélange simple des forces à la rupture des compositions intermédiaires.

Les faibles valeurs de résistance à la traction pour les **Fibres 3** amènent à des mélanges **Fibres 1 – Fibres 3** de très mauvaise qualité. Ceci est visible sur la Figure 4-14. En effet, on peut voir que lors de l'ajout de **Fibres 3** (plus fines que les **Fibres 1**), la résistance du matelas à la traction diminue jusqu'à atteindre des valeurs d'indice de force à la rupture inférieures à 0.05 N.m/g.

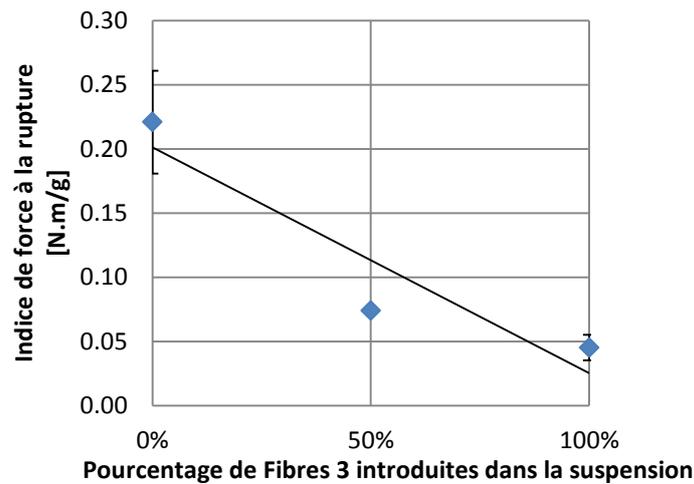


Figure 4-14 - Indice de force à la rupture (sens marche) des échantillons en fonction du pourcentage de Fibres 3 introduit dans un mélange Fibres 1 - Fibres 3

3. Conclusion

Lors de l'étude de la formulation du matelas fibreux, trois types de fibres de différents diamètres ont été utilisés. Des matelas contenant 100% de chaque type puis des mélanges ont été testés afin d'observer l'influence du diamètre des fibres sur la masse volumique et la résistance à la traction des matelas obtenus.

La masse volumique du matelas fibreux diminue lors de l'ajout de fibres fines. En effet, lorsque des **Fibres Flame-Blown** sont intégrées à la formulation du matelas de fibres de verre, sa masse volumique diminue. La baisse de masse volumique est causée par une augmentation du nombre de contacts interfibres et un facteur de forme important.

L'ajout de fibres fines dans le matelas améliore ses propriétés mécaniques. Le nombre de contacts augmente lors de l'ajout de fibres fines. Cela crée plus de frottement interfibres et donc une meilleure résistance à la traction.

Cependant, l'ajout de fibres fines (ou liants) dans la composition de matelas de Fibres 1 et/ou 3 est nécessaire en vue de leur manipulation. Les matelas 100% Fibres 1 ou 3 possèdent des caractéristiques mécaniques trop faibles du fait de la qualité de la matière première.

3.2 Ajout de fibres de renfort dans la composition matelas de Fibres 1

3.2.1. Objectifs

Les résultats présentés précédemment montrent que les propriétés mécaniques des matelas 100% fibres de verre sont très mauvaises sauf lors de l'utilisation de **Fibres Flame-Blown** qui sont des fibres submicroniques. Il est donc nécessaire d'intégrer à la composition un liant permettant d'améliorer les propriétés mécaniques du matelas. Les liants choisis dans cette étude sont des fibres cellulosiques.

Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de l'ajout de fibre d'eucalyptus raffinées à la composition du matelas de **Fibres 1** sur la résistance à la traction des matelas. Nous testerons ensuite les MFC comme matériau de renfort dans le matelas de fibres de verre.

3.2.2. Matériels et méthodes

1. Production de fibres de renfort

Fibres raffinées

La fibre utilisée dans le but de renforcer le matelas de **Fibres 1** est de la fibre d'eucalyptus produite par Cenibra au Brésil. L'eucalyptus du Brésil est choisi, par rapport à toutes les autres essences de bois, en raison du faible prix sur le marché mondial (environ 600€ la tonne).

Les fibres d'eucalyptus sont raffinées à différentes intensités. Le raffinage permet, entre autres, une défibrillation de la paroi des fibres (libération de fibrilles) ce qui engendre un nombre de liaisons interfibres plus important. Par conséquent pour un papier, la résistance à la traction, par exemple, est accrue lorsque les fibres de cellulose sont raffinées.

Le raffineur utilisé est un raffineur PFI (Norme ISO 5264). Ce raffineur est composé d'un cylindre et d'un rouleau cranté excentré comme le montre la Figure 4-15.

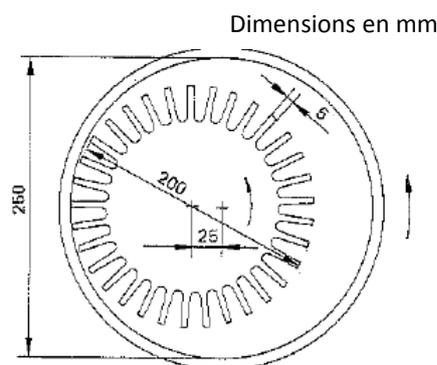


Figure 4-15 - Éléments principaux du moulin PFI (Norme ISO 5264)

La pâte à papier non raffinée (concentration 10% en masse) est positionnée dans la paroi interne du cylindre de l'appareil. Le cylindre extérieur et le rouleau cranté intérieur tournent à des vitesses différentes pour permettre un cisaillement de la suspension. La différence de vitesse périphérique entre les deux rouleaux est de 6.0 ± 0.2 m/s.

Le nombre de tours du rouleau cranté fixe le niveau de raffinage. Nous avons choisi de travailler avec des suspensions fortement raffinées et nous avons testé quatre niveaux de raffinage :

- 8000 tours
- 10000 tours
- 15000 tours
- 18000 tours.

Le degré de raffinage (ou degré Schopper-Riegler °SR) est déterminé trois fois pour les quatre pâtes obtenues. Les suspensions fibreuses possèdent des degrés °SR compris entre 65 et 88.

Microfibrilles de cellulose

Les microfibrilles de cellulose utilisées dans ce projet sont produites à partir de pâte à papier kraft blanchie de bouleau. Le protocole de production est le suivant :

- La pâte à papier (25°SR) subit tout d'abord un prétraitement enzymatique avec de la endoglucanase (1h, 50°C, pH=5, 1kg/t). Cette enzyme permet l'hydrolyse des régions amorphes de la cellulose et a pour avantage de cause seulement une légère perte de matière.
- Ensuite, la pâte est raffinée jusqu'à atteindre un degré de raffinage de 80 °SR.
- Enfin, la pâte est introduite dans un homogénéiseur à haute pression à une concentration de 2 % en masse.

Le schéma de principe de l'homogénéiseur est disponible en Figure 4-16. La haute pression est appliquée entre l'anneau d'impact et la soupape.

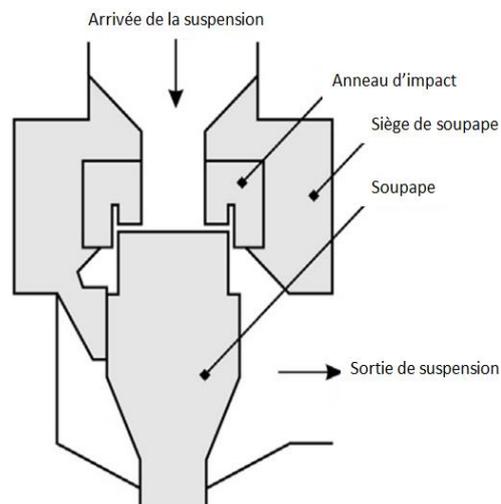


Figure 4-16 - Schéma de principe d'un homogénéiseur

Les MFC sont produites par 6 passages dans l'homogénéiseur. Le premier passage à 1500 bar de pression et les suivants à 1000 bar.

Les MFC produites ont été observées par microscopie à force atomique (AFM) (Figure 4-17).

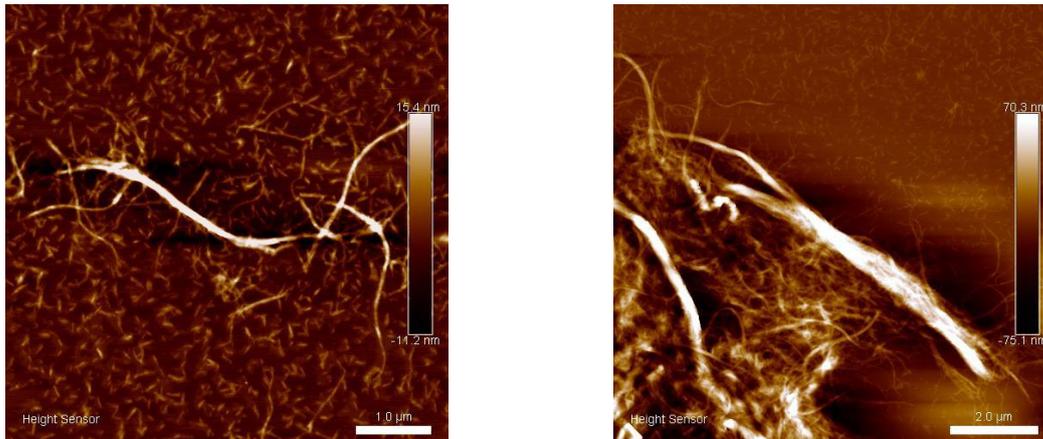


Figure 4-17 - Observations par AFM de microfibrilles de cellulose

On observe que les MFC ont bien des diamètres inférieurs au micron. Elles se présentent sous forme d'agrégats de microfibrilles.

2. Production de formettes statiques

Pour cette étude, les matelas de **Fibres 1** de micronaire 18 L/min sont produits comme les autres matelas par un procédé statique. Il permet la formation d'un matelas isotrope dans le plan par filtration frontale.

La suspension fibreuse est triturée 15 min à 35 g/L à pH=3 avec un pulpeur Noviprofibre.

La formation de ces matelas s'est effectuée à pH ≈ 3 sur un appareil Rapid Köthen.

Le grammage visé est 318 g/m² pour un matelas 100% fibres de verre (formette de 10 g). Le pourcentage de fibres de renfort ajouté vient en plus des 318 g/m². Par exemple, si on introduit 50% de fibres de renfort dans la suspension, le grammage attendu pour une rétention de 100 % devient $318 + 0.5 \cdot 318 = 478 \text{ g/m}^2$.

La concentration de la suspension est de 2 g/L pour un matelas sans fibres de renfort. Lorsque des fibres de renforts (ou MFC) sont intégrées à la suspension, la concentration varie entre 1.7 g/L et 2.5 g/L car la quantité de matériau de renfort introduite est dispersée dans 1 L d'eau déminéralisée avant d'être versée dans la suspension (qui devient de 6 L).

Fibres raffinées

Cette étude a permis d'explorer une large plage d'ajout de fibres de renfort (entre 2 et 50% de la masse du matelas) en se concentrant sur deux niveaux de raffinage : 10000 et 15000 tours.

Le Tableau 4-9 récapitule les différentes formulations testées par formation statique.

Tableau 4-9 - Production de matelas par voie statique à pH = 3 et formulations testées comprenant de la fibre d'eucalyptus raffinée à 10000 et 15000 tours PFI.

Raffinage eucalyptus		Pourcentage introduit [%m]	Nombre de matelas produits
Tours PFI	°SR		
10000	83	2, 5, 10, 20, 50	10
15000	87	2, 5, 10, 20, 50	10

Microfibrilles de cellulose

Lors de la production de matelas contenant des MFC, une toile nylon de vide de maille 10 µm est placée sur la toile de formation afin de retenir mieux les microfibrilles de cellulose lors de la filtration.

Le Tableau 4-10 récapitule les différentes formulations testées par formation statique.

Tableau 4-10 - Production de formettes statiques avec MFC et formulations testées

Pourcentage de MFC introduit	Nombre de matelas produits
0	2
0.1	3
0.2	3
0.5	2
1	2
2	2
5	2
10	2
20	2
30	2

3. Production de formettes dynamiques

Un procédé dynamique a aussi été utilisé pour produire des matelas. L'appareil et la méthode de production sont détaillés dans le Chapitre 3. L'étude est limitée aux fibres cellulosiques de renfort.

La concentration de la suspension est de 2 g/L (80 g dans 40 L de suspension) pour un matelas sans fibre de renfort. Lorsque des fibres de renforts sont intégrées à la suspension, la concentration varie entre 2 g/L et 2.1 g/L car la quantité de fibres de renfort introduite est dispersée dans 1 L d'eau déminéralisée avant d'être versée dans la suspension (qui devient de 41 L).

Avec la formation dynamique, 4 niveaux de raffinage avec un pourcentage d'introduction restreint (entre 3 et 10 %) ont été testé afin de déterminer la quantité idéale de fibres papetières à introduire afin d'obtenir les caractéristiques cibles de résistance à la traction pour Saint-Gobain (force à la rupture des échantillons de traction de 10 N).

Le Tableau 4-11 récapitule les différentes formulations testées par formation dynamique.

Tableau 4-11 - Production de formettes dynamiques à pH = 3 et formulations testées comprenant de la fibre d'eucalyptus raffinée à 8000, 10000, 15000 et 18000 tours PFI.

Fomeur utilisé	Raffinage eucalyptus		Pourcentage introduit [%m]	Nombre de matelas produits
	Tours PFI	°SR		
Formeur 3	8000	65<°SR<80	3, 5, 7, 10	4
	10000	67<°SR<85	3, 5, 7, 10	4
	15000	84<°SR<88	3, 5, 7, 10	4
	18000	80<°SR<88	3, 5, 7, 10	4

4. Caractérisation des matelas produits

L'épaisseur de chaque matelas ainsi que sa masse est mesurée en suivant les méthodes décrites dans le chapitre 3. Le grammage et la masse volumique du matelas sont déterminés.

Les porosités des matelas sont calculées en intégrant la part des fibres de renfort :

$$\varepsilon_{globale} = 1 - \frac{\frac{\%_{fibres\ de\ verre}}{\rho_{verre}} + \frac{\%_{cellulose}}{\rho_{cellulose}}}{\frac{1}{\rho_{matelas}}} \quad (4-2)$$

- ρ : masse volumique [kg/m^3] ($\rho_{cellulose} = 1540 \text{ kg/m}^3$ et $\rho_{verre} = 2500 \text{ kg/m}^3$)
- % : Pourcentage massique de l'élément dans le matelas

Lors du calcul de la porosité deux hypothèses sont établies :

1. On suppose que la totalité du renfort introduit est retenu dans le matelas. Cela est vérifié par des essais de pertes au feu dont les résultats sont disponibles en Annexe.
2. La porosité intrafibre des fibres cellulosique une fois séchée est négligeable.

Les propriétés de résistance à la traction sont mesurées en suivant la méthode décrite dans le Chapitre 3

3.2.3. Résultats expérimentaux

1. Fibres d'eucalyptus

Les résultats expérimentaux exposés ci-dessous sont divisés par grandeur étudiée et par méthode de formation. Pour rappel, la méthode de formation (statique ou dynamique) modifie les caractéristiques des matelas. Il n'est donc pas possible d'observer une influence de la formulation lorsque les voies de production sont différentes.

Masse volumique apparente

Production par voie statique

Le Tableau 4-12 présente les matelas fibreux produits par voie statique, leur composition ainsi que les masses volumiques mesurées. Nous ne présentons pas les résultats pour les matelas sans fibre de renfort car les mesures sont difficiles et peu précises compte tenu de la fragilité des matelas.

Le grammage mesuré est compris entre 293 et 446 g/m². Les essais menés avec une quantité de fibres d'eucalyptus de 20 et 50% ne sont pas applicables dans notre cas car la quantité maximale de fibres de renfort ajoutée à la suspension est fixée à 10%. Malgré tout, ces valeurs sont utiles pour observer de plus nettes tendances.

Tableau 4-12 - Propriétés de contexture des matelas produits par voie statique à pH = 3 avec ajout de fibres d'eucalyptus raffiné (10000 tr et 15000 tr) à différentes quantités (entre 2% et 50%)

Fibre de renfort [%wt]			Grammage [g/m ²]			Epaisseur sous 230 Pa [mm]	Masse volumique (230 Pa) [kg/m ³]	Porosité [%]		
Type	°SR	Quantité [%wt]	Réel	Ciblé	Perte [%]					
Eucalyptus 10000 tr PFI	83	2	295	325	9	2.6	110	95%		
		2	308	325	5	3.0	110	96%		
		5	311	334	7	2.7	110	95%		
		5	317	334	5	2.8	110	95%		
		10	328	350	6	2.8	120	95%		
		10	326	350	7	2.7	120	95%		
		20	362	382	5	2.5	140	94%		
		Essai non pris en compte (valeur faible du grammage)								
		50	429	478	10	1.9	230	90%		
		50	446	478	7	1.9	240	89%		
Eucalyptus 15000 tr PFI	88	2	293	325	10	2.6	110	95%		
		2	287	325	12	2.3	130	95%		
		5	306	334	9	2.6	120	95%		
		5	309	334	7	2.7	110	95%		
		10	318	350	9	3.0	110	96%		
		10	309	350	12	2.6	120	95%		
		20	363	382	5	2.2	170	93%		
		20	363	382	5	2.3	160	93%		
50	439	478	8	1.8	250	88%				
50	439	478	8	1.8	250	88%				

La masse volumique des matelas varie entre 110 et 250 kg/m³. On remarque que l'ajout de fibres de renfort engendre une augmentation de cette valeur, surtout visible pour 50% d'ajout de fibres de renfort. En effet, l'épaisseur du matelas varie peu jusqu'à 10 % - elle diminue même au-delà – alors que le grammage augmente de façon significative. Un réseau secondaire est créé du fait de la présence des fibres cellulosique. Les liaisons hydrogènes interfibres sont donc à l'origine densification du matelas.

Par conséquent, la porosité du matelas décroît en fonction de l'ajout de fibres de renfort jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à 90 % pour un ajout de 50% de fibres de renfort dans la suspension. Cette valeur constitue une limite pour nos matelas, la porosité devant être idéalement supérieure à 95%.

On peut remarquer que pour le plus faible niveau de raffinage, les grammages obtenus sont assez proche des grammages attendus pour une rétention totale. Pour le raffinage le plus élevé et jusqu'à 10 % d'ajout compris, les grammages obtenus sont inférieurs aux grammages attendus. Cela peut s'explique par la présence d'éléments fins en plus grande importance dans la suspension, qui sont mal retenus. A partir de 20%, la rétention augmente : cette augmentation résulte d'un colmatage de la structure poreuse par les fibres cellulosiques. Dans tous les cas, la rétention est relativement importante.

Production par voie dynamique

Le Tableau 4-13 présente les résultats pour les matelas produits par voie dynamique, leur composition ainsi que les masses volumiques. Le grammage mesuré est compris entre 302 et 366 g/m².

Tableau 4-13 - Propriétés de contexture des matelas produits par voie dynamique (Formeur 3) à pH = 3 avec ajout de fibres d'eucalyptus raffiné (8000,10000, 15000 et 18000 tr) à différentes quantités (entre 3% et 10%)

Fibres de renfort [%wt]			Grammage [g/m ²]			Epaisseur sous 230 Pa [mm]	Masse volumique (230 Pa) [kg/m ³]	Porosité [%]
type	°SR	quantité [%wt]	Réel	Ciblé	Perte [%]			
Eucalyptus 8000 tr PFI	65<°SR<80	3	313	348	10	2.8	110	96%
		5	343	358	4	3.0	120	95%
		7	316	365	13	2.8	110	95%
		10	329	372	12	2.8	120	95%
Eucalyptus 10000 tr PFI	67<°SR<85	3	330	348	5	2.9	120	95%
		5	311	358	13	3.1	100	96%
		7	315	365	14	2.7	120	95%
		10	342	372	8	2.8	120	95%
Eucalyptus 15000 tr PFI	84<°SR<88	3	307	348	12	3.0	100	96%
		5	314	358	12	3.0	100	96%
		7	323	365	12	2.9	110	95%
		10	342	372	8	2.7	130	95%
Eucalyptus 18000 tr PFI	80<°SR<88	3	302	348	13	2.6	120	95%
		5	366	358	-2	3.2	120	95%
		7	323	365	12	2.7	120	95%
		10	339	372	8	2.7	130	95%

Les matelas produits ont tous des masses volumiques faibles (entre 100 et 130 kg/m³) et par conséquent des porosités élevées supérieures à 95%. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par la voie statiques aux mêmes niveaux d'introduction.

De plus, le degré de raffinage ne semble pas avoir un réel impact sur la masse volumique du matelas final sous 230 Pa. Ceci est dû à la faible quantité de fibres de renfort ajoutée ainsi que au haut degré de raffinage observé sur tous les renforts.

Les degrés Schopper donnés dans ce tableau ne sont pas des valeurs exactes mais des intervalles car les valeurs mesurées sur la suspension raffinée sont très dispersées. La dispersion est expliquée par la technique de récupération de la suspension après raffinage (récupération de la suspension nettement moins raffinées entre les crans du rouleau cranté).

Nous observons que les pertes de matières dans la production sont en majorité autour de 10%, ce qui est similaire à la voie statique. Cependant, certaines valeurs sont très différentes des 10 % habituels (Eucalyptus 18000 tr PFI à 3% par exemple). Ces valeurs ne sont pas expliquées compte tenu du protocole de formation des matelas.

Résistance à la traction

Matelas produits par voie statique

Les résultats pour l'indice de force à la rupture sont représentés en fonction de la quantité de fibres de renfort introduite (Figure 4-18 et Figure 4-19). Les figures montrent que plus le matelas de fibres de verre contient de fibres de renfort, plus le matériau est résistant à la traction. De plus, l'intensité de raffinage des fibres de renfort permet d'augmenter la résistance à la traction en favorisant la création de liaisons hydrogène.

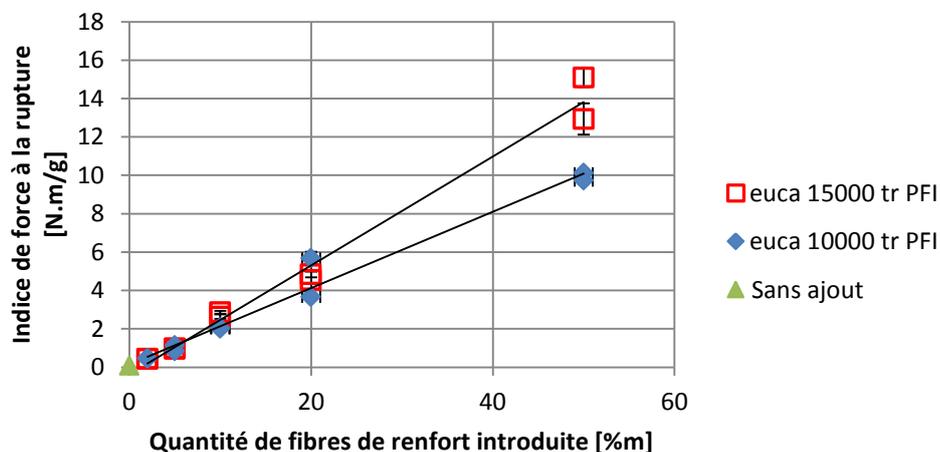


Figure 4-18 - Indice de force à la rupture des matelas de fibres de verre (Fibres 1) en fonction de la quantité de fibres de renfort introduite (0-50%)

Pour des taux d'introduction inférieurs ou égaux à 20 % (figure 21), on constate qu'il n'y pas d'effet du niveau de raffinage.

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

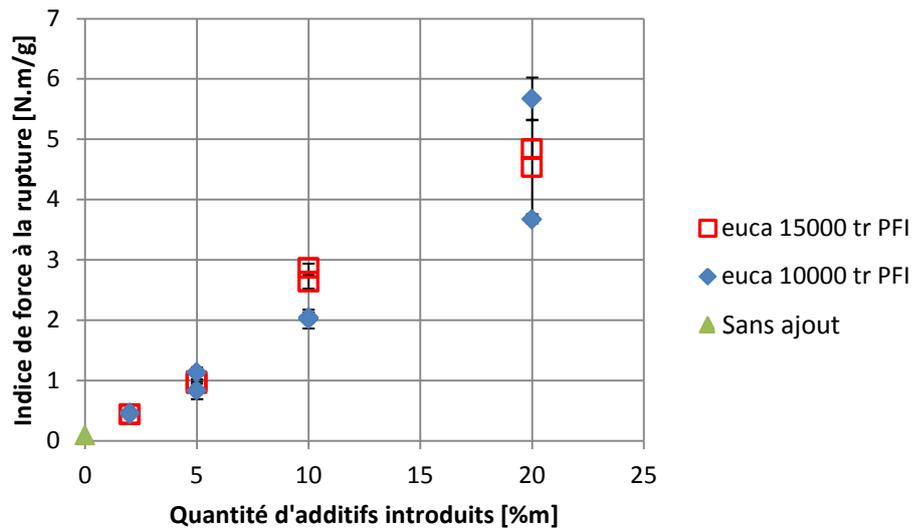


Figure 4-19 - Indice de force à la rupture des matelas de fibres de verre (Fibres 1) en fonction de la quantité de fibres de renfort introduite (0-20%)

Enfin, il est important de noter que les valeurs cibles de résistance à la traction (10 N, 500 N/m) ne sont atteintes que pour des taux d'introduction de fibres de renfort supérieurs ou égal à 10 % quel que soit le niveau de raffinement.

Le Tableau 4-14 recense les valeurs obtenues de résistance à la traction pour un ajout de 10% de fibres de renfort dans la suspension ainsi que les valeurs cibles fixées avec Saint-Gobain.

Tableau 4-14 - Valeurs issues de tests résistance à la traction pour chacune des formulations testées et valeurs cibles

Formation	Statique	Statique	Valeurs cibles
Fibres	1	1	
Renfort	Euca 10000 tr	Euca 15000 tr	
°SR	83	88	
Pourcentage introduit [%]	10	10	
Force à la rupture [N]	13.2	16.8	10
Résistance à la traction [N/m]	659	839	500
Indice de force à la rupture [N.m/g]	2.02	2.63	

Matelas produits par voie dynamique

Les résultats des essais de traction sur les matelas produits par voie dynamique sont disponibles en Figure 4-20.

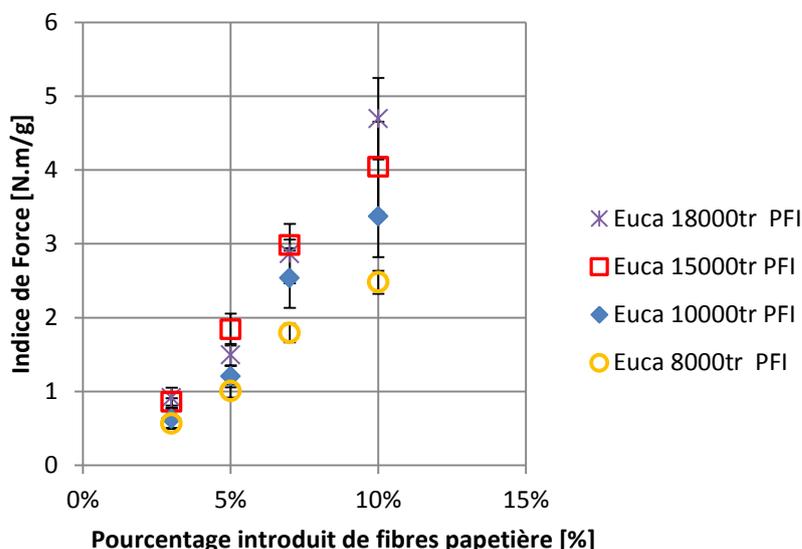


Figure 4-20 - Indice de force à la rupture des matelas de fibres de verre (Fibres 1) produits par voie dynamique (Formeur 3) à pH = 3 dans le sens marche en fonction de la quantité de fibres de renfort introduite

On observe, d'après les résultats, que le niveau de raffinage possède un impact sur la résistance à la traction du matelas. Même si les écart-types des valeurs mesurées s'entrecroisent, il se dégage une tendance pour l'influence du niveau de raffinage. En effet, plus la fibre de cellulose est raffinée, plus les fibrilles se détachent de la fibre, ce qui augmente les liaisons hydrogènes et confère de la résistance à la traction au matelas final.

Le Tableau 4-15 reprend les valeurs de résistances à la traction des matelas produits respectant les valeurs cibles pour les taux d'introduction de fibres de renfort les plus faibles.

Tableau 4-15 - Valeurs de résistance à la traction pour chacune des formulations testées pour des matelas produits par voie dynamique et valeurs cibles

Formation	Dynamique	Dynamique	Dynamique	Dynamique	Valeurs cibles
Fibres	1	1	1	1	
Renfort	8000 tr	10000 tr	15000 tr	18000 tr	
°SR	60-80	67-85	84-88	80-88	
Pourcentage introduit [%]	7	7	5	5	
Force à la rupture [N]	11.3	16.0	11.6	10.9	10
Résistance à la traction [N/m]	565	800	580	545	500
Indice de force à la rupture [N.m/g]	1.8	2.5	1.8	1.5	

On note que les valeurs cibles (Force à la rupture = 10 N) sont atteintes pour tous les niveaux de raffinage testés. Malgré cela, plus le nombre de tours de moulin PFI est élevé, plus la quantité de fibres de renfort à ajouter pour atteindre les valeurs cibles est faible. Cependant, un raffinage plus

intense entraîne une hausse de prix du matériau de renfort. Etant donné que les pourcentages introduits sont proches, un raffinage de plus faible intensité sera favorisé même si il est nécessaire d'ajouter 1% de fibres cellulosiques en plus dans le matelas.

D'après les résultats obtenus dans la deuxième partie de l'étude, une valeur de 6% de fibres cellulosiques introduites à un raffinage de 10000 tr de moulin PFI semble permettre la production de matelas atteignant les valeurs cibles données par Saint Gobain.

Dans le but de vérifier si les fibres de verre subissent une orientation avec comme direction préférentielle le sens de rotation du tambour lors de la formation dynamique, il est nécessaire de déterminer le rapport d'anisotropie mécanique. La Figure 4-21 montre que pour chacune des feuilles testées dans les deux sens, il existe une orientation fibreuse préférentielle dans le sens de production (SM). En effet, le rapport d'anisotropie mécanique est largement supérieur à 1 pour tous les matelas produits. Par ailleurs, on n'observe pas d'impact évident de l'ajout de fibres de renfort ou du niveau de raffinage de celui-ci sur l'anisotropie des matelas.

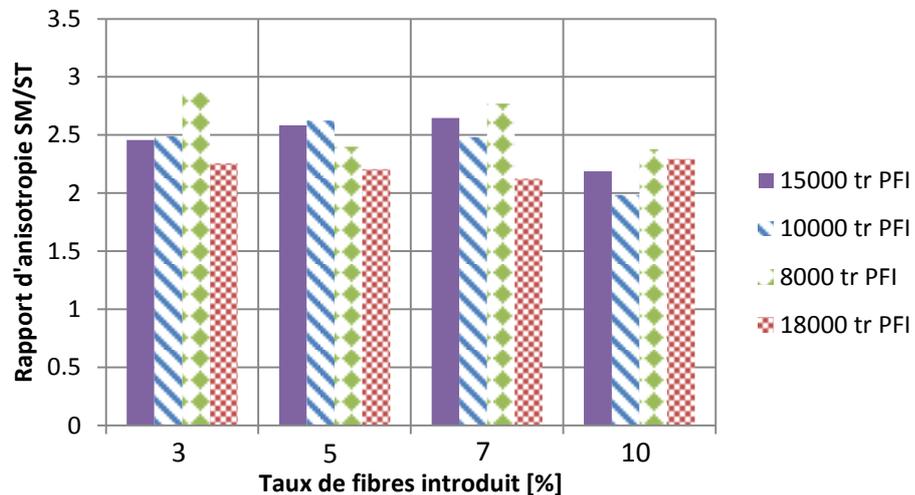


Figure 4-21 - Anisotropie des matelas fibreux produits (Fibres 1) par formation dynamique en fonction du taux de renfort introduit

2. Microfibrilles de cellulose

Grammage

Les grammages déterminés sur les matelas produits avec différentes quantités de microfibrilles de cellulose introduites (entre 0.1 et 30 %) sont reportés dans le Tableau 4-16.

Tableau 4-16 - Grammages ciblés et grammages réels obtenus pour des matelas de Fibres 1 produits par voie statique à pH = 3 avec introduction de différents taux de MFC (0.1-30%)

Quantité MFC introduite [%m]	Grammage ciblé [g/m ²]	Grammage réel [g/m ²]	Perte de matière
0	318	274	14%
0.1	319	293	8%
0.2	319	296	7%
0.5	320	293	8%
1	322	271	16%
2	325	282	13%
5	334	309	8%
10	350	318	9%
20	382	347	9%
30	414	373	10%

Comme attendu, le grammage réel obtenu est inférieur au grammage ciblé. La perte de matière au cours du procédé est d'environ 10%. Des fibres (et des MFC) sont perdues à travers la toile de formation (toile nylon 10 µm). Aucune tendance de la perte de matière en fonction de la quantité de MFC introduite dans la suspension n'est visible et explicable compte tenu du protocole utilisé.

Résistance à la traction

La Figure 4-19 représente l'indice de force à la rupture en fonction de la quantité de MFC introduite pour les essais en traction effectués.

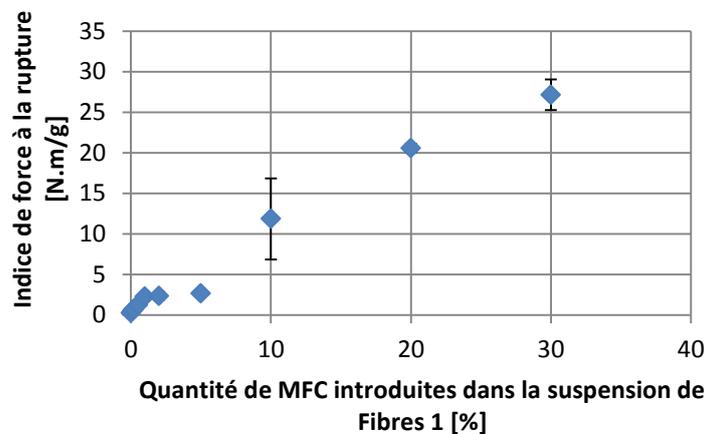


Figure 4-22 - Indice de force à la rupture des matelas de fibres de verre (Fibres 1) en fonction de la quantité de MFC introduite

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

On observe que l'introduction de MFC dans le matelas permet d'augmenter de façon importante la résistance mécanique de matelas. Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus sans microfibrilles de cellulose, on observe que l'ajout d'une quantité très faible (0.1%) permet de doubler les indices de résistance à la traction obtenus pour des matelas 100% **Fibres 1** (0.47 N.m/g contre 0.22 N.m/g).

Le Tableau 4-7 recense les valeurs de résistance à la traction du matelas possédant la quantité minimale de MFC introduite permettant de respecter le cahier des charges ainsi que les valeurs cibles du cahier des charges.

Tableau 4-17 - Valeurs issues de tests résistance à la traction pour 0%, 0.1% et 1% de MFC introduit dans la suspension de Fibres 1 (Formation statique pH acide) et valeurs cibles

Formation	Statique	Statique	Statique	Valeurs cibles
Fibres	1	1	1	
Renfort	-	MFC	MFC	
Pourcentage introduit [%]	0	0.1	1	
Force à la rupture [N]	1.4	2.7	12.1	10
Résistance à la traction [N/m]	70	138	608	500
Indice de force à la rupture [N.m/g]	0.22	0.47	2.25	

Ce travail montre que l'introduction de MFC à des taux relativement faible est un moyen efficace d'augmenter les propriétés de résistance à la traction et d'atteindre les valeurs cibles (création d'un réseau secondaire).

Cependant, les MFC présentent certains inconvénients liés d'une part à leur coût et d'autre part à leurs dimensions dont certaines sont nanométriques. C'est pour ces raisons que les MFC sont écartées de la liste des produits de renfort utilisables pour l'application voulue. Nous utiliserons par la suite que de la fibre d'eucalyptus raffinée.

3.3 Ajout de renfort dans la composition de matelas de différents grades de fibres de verre

3.3.1. Objectif

Lors de cette étude, le matériau de renfort utilisé est une pâte chimique kraft blanchie de fibres d'eucalyptus produite par Cenibra au Brésil raffiné au moulin PFI 10000 tours.

L'objectif de cette étude est d'observer l'influence sur les propriétés des matelas produits :

- Du formeur utilisé (formeur 3 ou 4)
- Du grade de fibres de verre utilisé (100% ou mélange)
- De l'ajout de fibres de renfort (10000 tr PFI) à plusieurs taux d'introduction (0, 3%, 6%)
- De l'architecture du matelas (mélange ou structure sandwich)
- Du pH de trituration des fibres de verre (pH ≈ 3 ou 10)

3.3.2. Matériels et méthodes

1. Matières premières

Cette étude est menée sur trois fibres de verre :

- **Fibres 1** : micronaire 18 L/min
- **Fibres Insulsafe** : micronaire 10 L/min
- **Fibres 4** : micronaire 4 L/min

Les caractéristiques morphologiques et les compositions chimiques ont été présentées dans le chapitre 2

Lors de cette étude, la pâte d'eucalyptus est raffinée à 10000 tours PFI. Les pâtes produites lors de l'étude possèdent un degré de raffinage compris entre 70 et 87. L'écart est expliqué par le nombre de raffinage effectué pour la production et par l'erreur de prélèvement de la suspension une fois raffinée. Nous avons effectués 5 raffinages de 30g de fibres d'eucalyptus à 10000 tours PFI afin de produire les matelas de l'étude.

2. Paramètres testés

La production de matelas fibreux par formation dynamique s'est effectuée sur deux formeurs différents (le formeur 3 et le formeur 4). La méthode et les appareils sont décrits dans le chapitre 3.

Le Tableau 4-18 récapitule les différentes formulations testées par formation dynamique.

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

Tableau 4-18 – Conditions de production de formettes dynamiques et formulations testées avec introduction de fibres cellulosiques raffinées (10000 tr PFI)

Fomeur	Fibres utilisées	pH	Fraction massique de F1 [%m]	Architecture	Fraction massique de fibres de renfort introduites [%m]	Grammage visé [g/m ²]
Formeur 3	F1	3	100		0, 3, 6	600
	F4	3	0		0, 3	600
	F1	3	100	Sandwich	6	600
	F1/F4	3	50	Sandwich	0	600
Formeur 4	F1	3	100		3, 6	400
	F1	10	100		6	400
	In	3	0		0, 3, 6	400
	F4	3	0		0, 3, 6	400
	F4	10	0		0, 3, 6	400
	F1/F4	3	25, 50, 75	Mélange	6	400
	F1/In	3	25, 50, 75	Mélange	6	400
	F1/F4	3	50	Sandwich	6	400
	F1/In	3	50	Sandwich	6	400

Avec la formation dynamique, un niveau de raffinage (PFI 10000 tr) avec une fraction massique d'introduction réduite (0, 3 et 6 %) est testé afin de déterminer la formulation qui permet d'obtenir les meilleures caractéristiques mécaniques pour les matelas.

Avec le formeur 4, le grammage visé lors de cette production est 400g/m² car une production à grammage supérieur engendrait des matelas trop épais pour l'essai de résistance à la traction (maximum 5 mm).

L'effet de l'architecture du matelas est aussi un paramètre étudié durant cette étude. Une structure sandwich du matelas est comparée à une structure de mélange simple (Figure 4-23).



Figure 4-23 - Schématisation d'un matelas en structure sandwich

Cette architecture, conçue grâce au procédé dynamique, est une structure tricouche. Les couches extérieures ayant la même composition (couches A) sont constituées des éléments les plus fins. Par exemple, dans le cas d'une composition **Fibres 1/Fibres 4** (50/50) en structure sandwich, les couches extérieures seront composées de **Fibres 4** et la couche interne sera composée de **Fibres 1** car le micronaire des **Fibres 4** (4 L/min) est inférieur à celui des **Fibres 1** (18L/min). Dans le cas d'une structure **Fibres 1** + 6% de fibres de cellulose, les couches extérieures (couches A) contiendront des fibres de cellulose tandis que la couche centrale sera sans.

3. Caractérisation des matelas produits

Les caractérisations effectuées dans cette étude sont identiques aux précédentes. Les grammages de matelas sont déterminés tout d'abord sur le matelas entier et ensuite sur les échantillons de traction et de conductivité thermique testés. Ceci permet d'évaluer l'homogénéité du matelas.

Nous devons tout de même signaler que les épaisseurs sont mesurées sous différentes pressions. Les épaisseurs mesurées au LGP2 le sont sous une pression de 230 Pa (majorité des cas). Cependant, certaines épaisseurs sont mesurées avec le même appareil mais sur les échantillons de traction qui possèdent une surface plus petite. L'épaisseur est alors mesurée sous une pression de 1250 Pa.

Les porosités sont déterminées en considérant que la totalité des fibres cellulosiques introduites sont retenues. Ceci est confirmé par des essais de perte au feu. Les pertes de fibres de verre et de fibres cellulosiques sont identiques. Le taux de fibres de renfort introduit est calculé par rapport à la masse du matelas 100% fibres de verre.

3.3.3. Résultats expérimentaux

1. Masse volumique apparente

Le Tableau 4-19 présente les formettes produites sur les formeurs 3 et 4, leur composition ainsi que les masses volumiques mesurées.

Le grammage mesuré sur un matelas entier produit avec le formeur 3 est compris entre 408 et 726 g/m². Il existe peu de différence entre le grammage de l'échantillon de traction et celui de la formette entière ce qui traduit une homogénéité du matelas. Le grammage visé lors de cette production est 500 g/m². Les masses volumiques obtenues varient entre 111 et 150 kg/m³. Ce sont des valeurs similaires à celles obtenues lors des études précédentes.

Les matelas produits ont tous des masses volumiques similaires à celles obtenues lors de la production avec le formeur 3 (entre 107 et 169 kg/m³) et par conséquent des porosités élevées supérieures à 90%. On remarque que le pH de mise en suspension joue un rôle sur la densification du matelas final. En effet, on peut observer que les matelas issus de suspension produite à pH acide possèdent une masse volumique inférieure (<131 kg/m³) au matelas produit avec une suspension produite à pH non modifié (≈170 kg/m³).

Les porosités calculées sont conformes à celles obtenues lors des précédentes productions.

Chapitre 4 : Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

Tableau 4-19 - Propriétés de contexture des matelas produits avec le formeur 3 et le formeur 4 (formation dynamique)

Formeur	Fibres	Structure	pH	Proportion F1 [%]	Renfort (10000 tr PFI)		Grammage [g/m ²]		Epaisseur [mm]	Masse volumique [kg/m ³]	Porosité [%] *	Test visé	
					Quantité [%m]	°SR	Matelas	échantillon					
Formeur 3	1		Acide	100	3%	83<°SR<87	408	422	3.3 **	125	95%	Traction	
	1		Acide	100	6%		701	696	4.8 **	147	94%		
	4		Acide	0	0%		567	574	4.7 **	122	95%		
	4		Acide	0	3%		619	613	5.1 **	122	95%		
	1+4	Sandwich 1	Acide	50	0%		593	583	5.3 **	111	96%		
	1	Sandwich 2	Acide	100	6%		490	500	3.3 **	150	94%		
		1		Acide	100		0%	596	562	3.8	148	92%	Conductivité thermique
		1		Acide	100		3%	557	541	4.4	123	93%	
		1		Acide	100		6%	561	556	4.4	126	93%	
		4		Acide	0		0%	596	581	4.1	142	93%	
		4		Acide	0		3%	609	599	4.9	122	94%	
		1+4	Sandwich 1	Acide	50		0%	726	751	5.3	142	92%	
		1	Sandwich 2	Acide	100		6%	587	569	4.4	129	93%	
	Formeur 4	1		Acide	100		3%	70<°SR<80	403	405	3.2	127	95%
1			Acide	100	6%	464	465		3.6	131	95%		
1			Non modifié	100	6%	418	421		2.5	169	93%		
1+In		Mélange	Acide	25	6%	425	406		2.7	150	94%		
1+In		Mélange	Acide	50	6%	435	422		2.8	151	94%		
1+In		Mélange	Acide	75	6%	432	393		2.7	145	94%		
1+In		Sandwich	Acide	50	6%	-	471		2.9	162	94%		
In			Acide	0	0%	403	399		3.4	117	95%		
In			Acide	0	3%	-	465		3.3	143	94%		
In			Acide	0	6%	440	439		3.7	120	95%		
1+4		Mélange	Acide	25	6%	392	400		3.7	110	96%		
1+4		Mélange	Acide	50	6%	436	453		3.7	122	95%		
1+4		Mélange	Acide	75	6%	439	442		3.5	126	95%		
1+4		Sandwich	Acide	50	6%	-	461		3.7	127	95%		
4		Acide	0	3%	380	381	3.6	107	96%				
4		Acide	0	6%	428	428	4.0	107	96%				

* Porosité calculée en considérant que les fibres cellulosiques sont retenues à 100%

** Epaisseur mesurée sur échantillons de tests de traction (1250 Pa) (moyenne de 5 mesures)

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

Afin de comparer les productions avec les deux formeurs (3 et 4), les masses volumiques selon les types de fibres sont reportées en Figure 4-24.

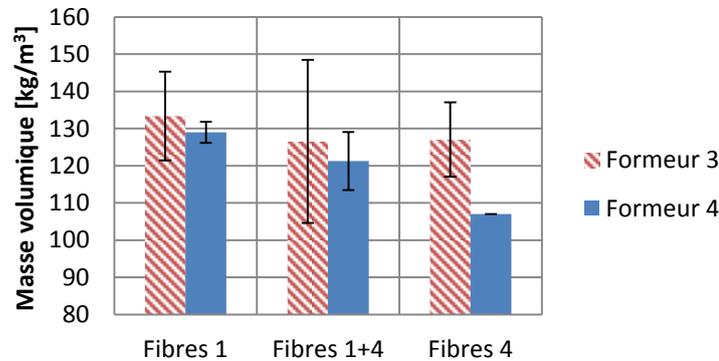


Figure 4-24 - Comparaison des masses volumiques des matelas produits à pH = 3 sur deux formeurs différents pour des quantités d'introduction de fibres raffinées (10000 tr PFI) de 6% en masse

On observe que les masses volumiques sont globalement semblables d'un formeur à l'autre. Cependant, les écarts types sont beaucoup plus importants lors d'une production avec le formeur 3. Ceci traduit une dispersion des masses volumiques lors d'une production avec le formeur 3. Le formeur 4 permet une production plus répétable que le formeur 3.

On peut tout de même noter que la masse volumique semble suivre une tendance. Elle diminue lorsque la quantité de **Fibres 4** augmente. Ceci est en accord avec l'étude précédente effectuée avec les fibres **Flame-Blown**.

Dans le but d'observer l'influence du pH de trituration des fibres sur la masse volumique sous 230 Pa des matelas finaux, des matelas de **Fibres 4** sont produits avec le Formeur 4. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4-20.

Tableau 4-20 - Propriétés de texture de matelas de Fibres 4 avec renfort (Eucalyptus 1000 tr PFI) produits avec le formeur 4 à différents pH

pH	Fibres de renfort [%m]			Grammage [g/m²]	Epaisseur sous 230 Pa [mm]	Masse volumique (230 Pa) [kg/m³]	Porosité [%]
	type	°SR	quantité [%m]				
3	Eucalyptus 10000 tr	70<°SR<80	0	414	3.9	107	96%
			3	386	3.8	101	96%
			6	419	3.9	106	96%
10			0	371	2.7	137	95%
			3	372	2.9	136	95%
			6	393	3.1	127	95%

Selon le pH de trituration des fibres de verre et de production des matelas, la masse volumique des matelas produits est modifiée. Une production à pH acide permet d'obtenir des matelas moins dense qu'une production à pH basique et cela quelle que soit la quantité de fibres cellulosiques introduite dans la suspension.

2. Résistance à la traction

Influence du formeur utilisé

Le Tableau 4-15 reprend les valeurs de résistance à la traction des différents matelas produits avec 3 % de fibres de renfort selon le formeur utilisé.

Tableau 4-21 - Résistance à la traction de matelas de fibres de verre contenant 3% de pâte d'Eucalyptus (10000 tr PFI) produits sur deux formeurs dynamiques différents à pH = 3

Formeur	3	3	4	4
Fibres	1	4	1	4
°SR des fibres de renfort	83-87	83-87	70-80	70-80
Force à la rupture [N]	7.2	9.7	2.4	2.1
Résistance à la traction [N/m]	358	485	120	105
Indice de force à la rupture [N.m/g]	0.88	0.78	0.29	0.28

On note que, selon le formeur utilisé pour la production, les valeurs varient du simple au triple.

Afin de vérifier que l'orientation des fibres est la même entre les deux formeurs, des essais de traction sont effectués dans le sens travers des matelas et les rapports d'anisotropie sont calculés. Les résultats sont présents dans le Tableau 4-22.

Tableau 4-22 - Rapport d'anisotropie mécanique calculé sur des matelas de Fibres 1 et Fibres 4 contenant 6% de fibres cellulosiques fabriqués avec le Formeur 4

	Charge à la rupture [N]		Rapport SM/ST
	Sens Marche	Sens travers	
Fibres 4	4.6	2.7	1.7
Fibres 1	11.2	4.7	2.4

On peut remarquer que les matelas sont très orientés. Les résultats sont semblables à ceux obtenus lors des productions précédentes (supérieurs à 2 pour des matelas de Fibres 1).

A la vue des rapports d'anisotropie, l'orientation ne peut pas être la cause de la chute des propriétés mécaniques observée.

Une autre explication est que les fibres de renfort ajoutées aux matelas ne possèdent pas la même intensité de raffinage d'une production à l'autre. En effet, lors de la production avec le formeur 3, le degré Schopper de la pâte de fibres cellulosiques est compris entre 83 et 87 tandis que lors de la production avec le former 4, celui-ci est compris entre 70 et 80. Cela montre que la pâte cellulosique est moins raffinée dans la deuxième production et donc que le réseau formé par les fibres dans le matelas fibreux offre une moins bonne résistance mécanique.

Enfin, lors de la production, des tremblements inhabituels de la machine de production et donc de la buse ont été observés ce qui a pu altérer l'homogénéité du matelas et donc diminuer les propriétés mécaniques.

Influence de l'ajout de l'introduction de fibres cellulosiques de renfort dans la suspension de fibres de verre de différents micronaires

Dans le but d'améliorer la résistance mécanique, différentes quantités de fibres cellulosiques raffinées (10000 tr/min au raffineur PFI) sont ajoutées à la suspension de fibres de verre contenant des **Fibres 1** (18 L/min) ou des **Fibres 4** (4L/min). Les résultats sont présentés sous forme de graphe représentant la force à la rupture de matelas produits à pH = 3 avec le Formeur 3 en fonction de la quantité d'additif introduit (Figure 4-25).

On observe que l'introduction de fibres de renfort dans le matelas influence de façon importante la résistance mécanique. Plus le matelas de fibres de verre contient des fibres de renfort, plus le matériau est résistant à la traction.

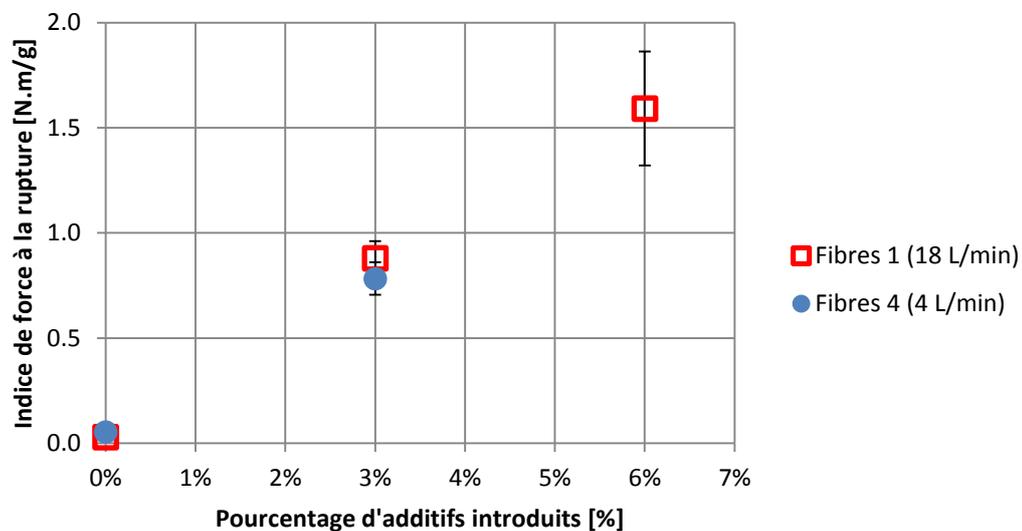


Figure 4-25 - Indice de force à la rupture des matelas de fibres de verre (Fibres 1 et Fibres 4) produits avec le Formeur 3 en fonction de la quantité d'additif introduit (test avec cellule 2kN)

D'après les résultats issus des essais de traction, l'indice de force à la rupture augmente avec l'introduction de fibres cellulosiques dans le matelas fibreux (Figure 4-25). De plus, pour les fibres testées, le diamètre des fibres n'a pas de réel effet sur l'indice de force à la rupture des matelas produits. Dans l'étude bibliographique, il a été noté que le diamètre des fibres de verre influence la résistance à la traction du matelas lorsqu'il est inférieur à 3 μm (Bailey et McKean, 1989). Les **Fibres 1** et les **Fibres 4** possèdent des diamètres supérieurs à 3 μm , leur résistance à la traction doit donc être similaire (présence d'un palier). Les écarts types des indices de force à la rupture (Figure 4-25) se recoupent. Les deux types de fibres utilisés engendrent donc des matelas de même indice de force à la rupture ce qui est donc conforme à l'étude bibliographique.

Une autre explication est que la quantité de liaisons créées par l'addition de fibres de cellulose est la même quel que soit le micronaire de fibres de verre utilisé, ce qui minimise l'effet du micronaire.

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

Le Tableau 4-7 recense les valeurs de résistance à la traction obtenues pour des matelas contenant des fibres cellulosiques lors de cette étude ainsi que les valeurs cibles.

Tableau 4-23 - Valeurs issues de tests résistance à la traction dans le sens marche pour chacune des formulations testées et valeurs cibles (matelas produits avec le formeur 3 en utilisant le renfort Euca 10000 tr PFI °SR=83-87)

Fibres	1	4	1	Valeurs cibles
Pourcentage cellulose introduit [%]	3	3	6	
Grammage [g/m ²]	408	619	701	500
Force à la rupture [N]	7.18	9.71	22.30	10
Résistance à la traction [N/m]	358	485	1115	500
Indice de force à la rupture [N.m/g]	0.88	0.78	1.59	

Les valeurs cibles sont atteintes dès lors que la quantité introduite est supérieure ou égal à 6 % de la masse totale du matelas fibreux pour une production avec le formeur 3.

Des matelas de **Fibres 1** et **Fibres 4** avec différents taux d'introduction de fibres cellulosiques raffinées sont aussi produits avec le formeur 4 à pH acide dans le but d'être comparés à des matelas de **Fibres Insulsafe**. La Figure 4-26 représente l'indice de force à la rupture de matelas de fibres de verre produits avec le formeur 4 en fonction de la quantité de fibres cellulosiques introduites.

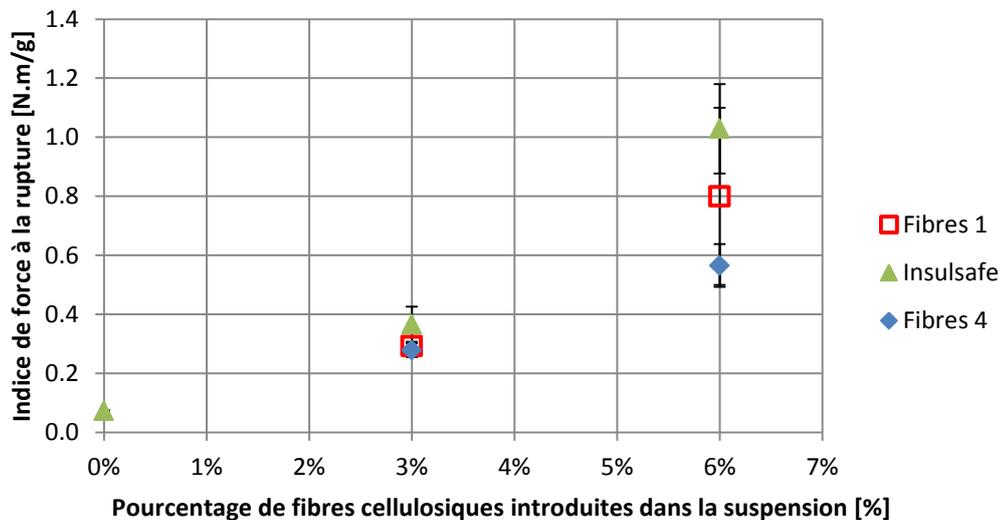


Figure 4-26 - Indice de force à la rupture dans le sens marche des matelas de fibres de verre (Fibres 1) produits par voie dynamique à pH = 3 dans le sens marche en fonction de la quantité de fibres cellulosiques introduites

Les conclusions sont identiques à celles présentées pour une production avec le formeur 3. Le seul facteur influençant l'indice de force à la rupture est le taux d'introduction de fibres cellulosiques raffinées dans la suspension.

Influence de l'architecture du matelas

Lors de la production de matelas par voie dynamique, l'influence de l'architecture du matelas sur les caractéristiques mécaniques de matelas produits avec 6 % de fibres de renfort introduites dans la suspension est étudiée. Pour ce faire, des matelas de composition **Fibres 1/Insulsafe** d'une part, et **Fibres 1/Fibres 4** d'autre part, sont produits et testés en traction. Les résultats sont exposés en Figure 4-27. Dans cette figure, quelle que soit la formulation testée, aucune évolution n'est discernable.

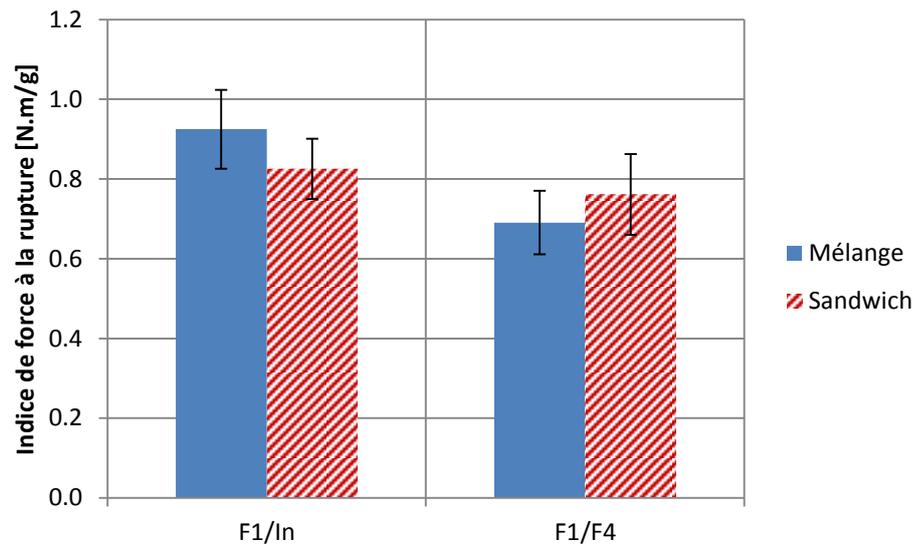


Figure 4-27 - Indice de force à la rupture des matelas de composition (Fibres 1/ Insulsafe et Fibres 1/Fibres 4) produits par voie dynamique dans le sens marche pour différentes architectures testées (quantité de fibres d'Eucalyptus (PFI 10000 tr) introduit: 6%)

Pour observer une possible évolution de l'indice de force à la rupture en fonction de l'architecture du matelas fibreux, il faudrait tester des compositions avec des fibres possédant des diamètres moyens inférieurs à 3 μm . Or, il est difficile pour Saint Gobain de produire des fibres possédant des microns inférieurs à 4 L/min avec le procédé actuel (procédé TEL).

Dans la gamme de Fibres testées, l'architecture du matelas ne modifie pas l'indice de résistance à la traction.

L'essai en traction n'est sans doute pas le test adapté pour observer l'influence de l'architecture sur les propriétés mécaniques des matelas de fibres de verre. Le comportement à la flexion des matelas selon leur architecture pourrait donner une bonne vision de leur résistance mécanique.

Influence du pH de la suspension

L'influence du pH lors de la mise en suspension sur la qualité des matelas résultants (avec renfort) est testée dans le but de vérifier les conclusions apportées dans le chapitre 3. Les résultats sont exposés en Figure 4-28.

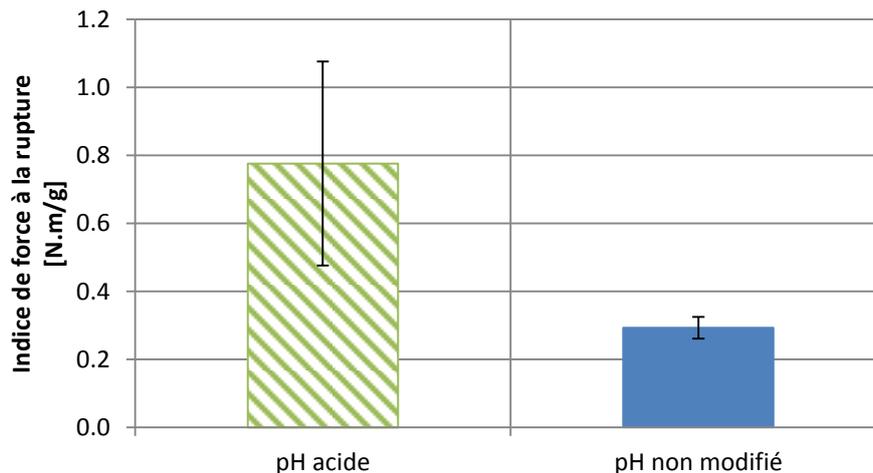


Figure 4-28 - Indice de force à la rupture des matelas de mélange de fibres de verre (*Fibres 1*) produits par voie dynamique (Formeur 4) dans le sens marche selon le pH de mise en suspension des fibres (quantité de fibres d'*Eucalyptus* (10000 tr) introduites: 6%)

Lors de cette étude, deux pH de mise en suspension sont étudiés :

- un pH acide (≈ 3)
- un pH non modifié (≈ 10)

On remarque une évolution significative des indices de force à la rupture selon le pH de mise en suspension étudié. Un pH acide permet au matériau de posséder une résistance à la traction supérieure. Ceci est expliqué par le fait que comme une suspension acide est moins floculée qu'une suspension à pH non modifié (observations visuelles), elle permet l'élaboration de matelas de fibres de verre plus homogènes et contenant moins de points faibles.

3.4 Conclusion

Lors de l'étude de la formulation du matelas fibreux, deux matériaux de renforts celluloses ont été testés : de la fibre d'eucalyptus produite par Cenibra au Brésil et des microfibrilles de cellulose.

Les fibres d'eucalyptus ont été raffinées à quatre niveaux et possèdent des degrés de raffinage compris entre 65 et 88°SR (valeur proche du papier calque : $>90^\circ\text{SR}$). Elles ont ensuite été ajoutés dans la suspension de **Fibres 1** de micronaire 18 L/min à plusieurs pourcentages (entre 2% et 50% du poids du matelas pur fibres de verre). L'étude a permis de montrer que le niveau de raffinage influe sur la quantité optimale de fibres celluloses à intégrer dans le matelas pour que celui-ci atteigne l'objectif de résistance assurant la manipulabilité. D'autre part, l'ajout de microfibrilles de cellulose dans le matelas améliore grandement les propriétés mécaniques du matelas.

De manière générale, il a été observé que l'ajout d'un renfort est nécessaire si la condition de résistance veut être respectée.

En conclusion, le choix de formulation effectué est celui d'un matelas de **Fibres 1** contenant 6% de fibres d'eucalyptus raffinées au moulin PFI à 10000 tr pour respecter les valeurs cibles. Cependant un matelas résistant à la manipulation semble pouvoir être produit avec seulement 3% de fibres celluloses. Les microfibrilles de cellulose testées sont enlevées des renforts possibles du fait de leur coût et de leurs dimensions.

4. Conclusion

La formulation du matelas de fibre de verre et son influence sur la contexture et la résistance à la traction des matelas sont étudiées dans ce chapitre. Le but étant de produire un matelas de fibres de verre qui puisse être manipulable.

L'étude bibliographique a montré que la composition des cœurs de VIP modifie leur contexture et leur résistance à la traction. Les masses volumiques de cœurs de VIP comportant des fibres de verre sont supérieures aux autres du fait du facteur de forme important des fibres.

La résistance à la traction des matelas de fibres de verre est très faible et ne permet pas la manipulation des matelas. Cependant, certaines études montrent que la résistance à la traction des matelas de fibres de verre est améliorée lors de la diminution du diamètre des fibres constitutives ou lors de l'ajout de renfort dans le matelas.

Dans l'optique d'améliorer la résistance à la traction des matelas, une étude bibliographique de deux renforts cellulosiques (fibres de bois raffinées et microfibrilles de cellulose) est effectuée. Ils permettent la création d'un réseau secondaire au travers du matelas de fibres de verre par des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion du matelas.

L'étude expérimentale a permis d'observer l'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés finales des matelas :

- Le grade de fibre de verre utilisée
- L'ajout de renfort (MFC et fibres d'eucalyptus raffinées à différents niveaux)
- Le taux d'introduction du renfort dans la suspension fibreuse
- Le pH de trituration.

On peut noter que, dans la gamme de fibres ciblées pour l'application cœur de VIP, le diamètre des fibres ne modifie pas de façon conséquente les propriétés des matelas. Des fibres submicroniques (cas des fibres **Flame-Blown**) sont intéressantes pour améliorer la résistance à la traction et diminuer la masse volumique des matelas.

L'ajout de fibres hautement raffinées à des taux d'introduction faibles (inférieur à 10 %) permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques des matelas sans pour autant altérer leur masse volumique.

A l'issue de ce chapitre, nous pouvons donner une formulation de matelas respectant les propriétés du cahier des charges. Le matelas, produit en milieu acide, contient des **Fibres 1** et 6 % de fibres d'eucalyptus blanchies raffinées 10000 tr PFI.

5. Références bibliographiques

Alam, M., Singh, H., et Limbachiya, M.C. (2011). Vacuum Insulation Panels (VIPs) for building construction industry – A review of the contemporary developments and future directions. *Applied Energy* 88, 3592–3602.

Bailey, R.M., et McKean, W.T. (1989). The characterization of glass fibers for papermaking. *Tappi Journal* 157–161.

Bismarck, A., et Lampke, T. (2005). Plant Fibers as Reinforcement for Green Composites. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*.

Burashnikova, M.M., Khramkova, T.S., Kazarinov, I.A., et Shmakov, S.L. (2015). Pressure influence on the structural characteristics of modified absorptive glass mat separators: A standard contact porosimetry study. *Journal of Power Sources* 291, 1–13.

Davis, N.J., et Flitsch, S.L. (1993). Selective oxidation of monosaccharide derivatives to uronic acids. *Tetrahedron Letters* 34, 1181–1184.

Dufresne, A. (2012). *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials* (De Gruyter).

Giertz, H.W. (1957). The effects of beating on individual fibres. In *Fundamentals of Papermaking Fibres*, (Cambridge : Transactions of the 1st Fundamental research symposium), pp. 389–409.

Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., et Sandberg, K.R. (1982). Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *Journal of Applied Polymer Science* 37.

Kim, J., et Song, T.-H. (2013). Vacuum insulation properties of glass wool and opacified fumed silica under variable pressing load and vacuum level. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 64, 783–791.

Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J.A., Hormi, O.E.O., et Niinimäki, J. (2012). Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation. *Biomacromolecules* 13, 1592–1597.

Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O., et Niinimäki, J. (2013). Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose* 20, 741–749.

Lowery, J.L., Datta, N., et Rutledge, G.C. (2010). Effect of fiber diameter, pore size and seeding method on growth of human dermal fibroblasts in electrospun poly(ϵ -caprolactone) fibrous mats. *Biomaterials* 31, 491–504.

Miura, H., et Hosono, H. (1994). Glass-fibre separators for valve-regulated batteries. *Journal of Power Sources* 48, 233–239.

Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., et Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products* 93, 2–25.

Rånby, B.G., Banderet, A., et Sillén, L.G. (1949). Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. *Acta Chemica Scandinavica* 3, 649–650.

Syverud, K., et Stenius, P. (2008). Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose* 16, 75.

Taniguchi, T., et Okamura, K. (1999). New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International* 47, 291–294.

Thorsell, T. (2012). *Advances in Thermal Insulation - Vacuum Insulation Panels and Thermal Efficiency to Reduce Energy Usage in Buildings*. Thèse de doctorat. KTH Royal Institute of Technology, School of Architecture and the Built Environment, Department of Civil and Architectural Engineering.

Turbak, A.F., Snyder, F.W., et Sandberg, K.R. (1982). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science* 37.

Vishtal, A., et Retulainen, E. (2014). Boosting the extensibility potential of fibre networks : a review. *BioResources* 9, 7951–8001.

Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., et Axnäs, K. (2008). The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* 24, 784–795.

Zimmermann, T., Pöhler, E., et Geiger, T. Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. *Advanced Engineering Materials* 6, 754–761.

Chapitre 4 :

Effet de la formulation sur les propriétés du matelas fibreux

Chapitre 5 :
Propriétés d'usage des
matelas obtenus

-

Conductivité thermique et
résistance à la compression

1. Introduction	185
2. Etude bibliographique.....	186
2.1 Propriétés de résistance à la compression des matelas de fibres de verre	186
2.2 Propriétés thermiques.....	189
2.2.1. Définition de la conductivité thermique et des principaux termes	189
2.2.2. Conductivité thermique dans les milieux poreux	190
3. Etude expérimentale.....	194
3.1 Propriétés d'usage.....	194
3.1.1. Résistance à la compression	194
3.1.2. Conductivité thermique	202
3.2 Essai industriel.....	212
3.2.1. Obectif de l'essai.....	212
3.2.2. Matériel et méthodes	212
3.2.3. Résultats et discussion	215
3.2.4. Conclusion.....	220
4. Conclusion	221
5. Références bibliographiques	222

1. Introduction

Les cœurs de VIP, une fois encapsulés, sont soumis à une pression d'environ 1 bar. Une résistance à la compression est donc nécessaire pour minimiser l'influence de la pression appliquée sur la masse volumique des matelas et sur leur conductivité thermique. Cette dernière doit être suffisante pour considérer le VIP comme un matériau d'isolation haute performance. Le cahier des charges, annoncé dans le chapitre 1, fixe une valeur maximale de la masse volumique des matelas de fibres de verre : elle doit être inférieure à 250 kg/m^3 sous une pression de 1 bar. D'autre part, leur conductivité thermique sous vide doit être inférieure à 5 mW/(m.K) .

Ce chapitre traite donc de ces deux propriétés, résistance à la compression et conductivité thermique, et a pour objectif d'étudier l'influence de certains paramètres :

- pH de trituration des fibres de verre
- diamètre moyen des fibres de verre
- ajout de fibres cellulosiques de renfort
- degré de raffinage des fibres cellulosiques
- architecture du matelas.

Ce chapitre, comme les précédents, comprend une étude bibliographique et une étude expérimentale.

L'étude bibliographique permet de définir les principales grandeurs étudiées et de faire le point sur les paramètres les affectant.

L'étude expérimentale est consacrée à la détermination des propriétés d'usage de ces matelas et à l'influence conditions opératoires de préparation des matériaux. Le pH de travail est fixé à 3 pour l'ensemble des essais. Cette étude expérimentale sera complétée par la présentation d'un essai industriel pour lequel un procédé de formation par voie humide statique et discontinu a été mis en œuvre.

2. Etude bibliographique

L'étude bibliographique présente les deux propriétés étudiées : résistance à la compression et conductivité thermique. Les définitions des grandeurs appliquées à des cœurs de VIP sont données.

2.1 *Propriétés de résistance à la compression des matelas de fibres de verre*

Comme nous l'avons déjà mentionné, les cœurs de VIP doivent être capables de résister à des charges externes sans subir de déformation importante afin d'éviter une diminution de leur résistance thermique sous vide. Rappelons qu'au cours de l'étape d'encapsulation et de son utilisation, le cœur de VIP est soumis à des pressions exercées par l'enveloppe au moins égales à la pression atmosphérique, soit 100 kPa (1 bar). Ceci est dû à la différence existante entre la pression à l'extérieur du VIP (pression atmosphérique) et la pression à l'intérieur du VIP qui est extrêmement faible (moins de 1 mbar) après l'étape d'encapsulation.

Il n'existe pas dans la littérature scientifique de valeur limite maximale de compressibilité (ou de masse volumique sous une pression de 1 bar) pour les cœurs de VIP. Il n'existe pas non plus d'étude sur la compressibilité de ces matériaux et sur les paramètres qui pourraient la limiter. De ce fait, nous nous sommes intéressés à une autre application des matelas 100 % fibres de verre produits par voie humide. Les propriétés des séparateurs de batterie sont ainsi étudiées. Ces matériaux, relativement proches des cœurs de VIP, sont en général fabriqués sans aucun additif, pour éviter l'effet d'adjuvants de fabrication sur le comportement électrochimique de la batterie lors de son fonctionnement. Ils sont produits en milieu acide et le plus souvent à partir d'un mélange de deux types de fibres de verre non ensimées : des fibres submicroniques permettant de conférer des propriétés mécaniques suffisantes et des fibres plus grossières.

Burashnikova et al, (2015) ont ainsi déterminé les paramètres caractéristiques de compression des séparateurs de batteries. Ils définissent deux grandeurs : le taux de compression et la déformation résiduelle.

Le taux de compression ou coefficient de compressibilité (K), exprimé en pourcentage, est la diminution relative d'épaisseur du séparateur soumis à cette pression par rapport à l'épaisseur de référence. Il est calculé selon la relation :

$$K = \left(1 - \frac{\delta_p}{\delta_{10}}\right) 100\% \quad (5-1)$$

- δ_{10} : Epaisseur du séparateur sous une pression de 10 kPa (épaisseur dite de référence)
- δ_p : Epaisseur du séparateur sous une pression p

Le taux de déformation résiduelle (RS), également exprimé en pourcentage, est la diminution relative d'épaisseur du matelas après précompression à une pression donnée (50 kPa). Les épaisseurs sont mesurées sous la pression de référence (10 kPa). La formule de calcul est la suivante :

$$RS = \left(1 - \frac{\delta_{10p}}{\delta_{10}}\right) 100\% \quad (5-2)$$

- δ_{10} : Epaisseur du séparateur mesurée sous une pression 10 kPa sans compression préalable
- δ_{10p} : Epaisseur du séparateur sous une pression de 10 kPa après compression à 50 kPa

Burashnikova et al. (2015) ont étudié la compressibilité de deux matelas commerciaux produits avec des fibres de diamètres compris entre 0.2 et 2 μm (déduits de façon approximative d'observations de photographies obtenues par imagerie MEB). Les échantillons ont été comprimés à des pressions comprises entre 10 et 50 kPa, variant par pas de 10 kPa. Ils présentent un taux de compression à 50 kPa de $(20 \pm 2) \%$, leur déformation résiduelle étant égale à $(4.4 \pm 0.8) \%$.

La compressibilité de matelas de fibres de verre commerciaux a aussi été étudiée par Miura et Hosono (1994). Après mesure de l'épaisseur des échantillons à des pressions comprises entre 10 et 60 kPa, les auteurs montrent que les matelas constitués de fibres fines sont moins compressibles que les matelas contenant des fibres de plus grand diamètre. Néanmoins, les diamètres des fibres dites fines et grossières ne sont pas précisés dans cette étude.

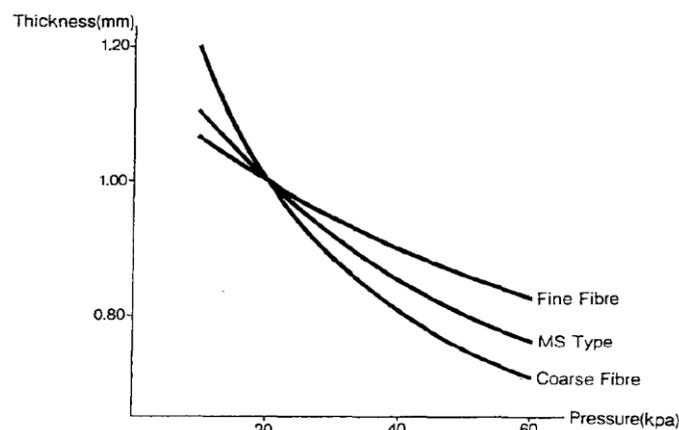


Figure 5-1 – Déformation en compression de séparateurs de batteries composés de fibres de verre de différents diamètres (Miura et Hosono, 1994)

Stevenson (2003) confirme les résultats de Miura et Hosono (1994) avec des tests effectués sur des matelas contenant des proportions variables de fibres de petit diamètre (valeur moyenne de 0.8 μm) et de fibres de plus grand diamètre (valeur moyenne de 4.1 μm). Afin d'effectuer ces tests, 10 échantillons rectangulaires de dimensions 50 mm x 100 mm sont empilés puis placés entre deux plaques séparées d'une distance fixée par des tubes d'écartement (entretoises). La pression exercée sur l'empilement est mesurée par un capteur de force. La valeur est prise en compte après 15 min de stabilisation de la mesure. Les taux de compression par rapport à l'état de référence (choisi comme étant l'épaisseur mesurée sous une pression de 20 kPa) ont ensuite été calculés. Ils sont reportés sur la Figure 5-2 sur laquelle les données de Miura et Hosono (1994) et de Burashnikova et al. (2015) ont

également été représentées. Afin de comparer les différents travaux, les taux de compression des matelas de fibres fines et de fibres grossières ont été calculés avec la relation (5-1) pour les données issues de la Figure 5-2 avec une pression de référence de 10 kPa, puis de 20 kPa pour les comparer aux données de Stevenson. Les données de la Figure 5-1 ont été extraites à partir de l'image en utilisant le logiciel Engauge Digitizer.

Les valeurs expérimentales obtenues par Miura et Hosono (1994) et par Stevenson (2003) conduisent au même résultat : les matelas fabriqués à partir de fibres de petits diamètres sont moins compressibles que ceux contenant des fibres de grands diamètres. Pour une pression de référence de 10 kPa, la compressibilité à 60 kPa est voisine de 20 % pour les fibres les plus fines et elle est de 40 % pour les plus grosses. Comme attendu, la compressibilité diminue quand la pression de référence augmente (20 kPa) mais l'influence du diamètre des fibres reste visible. Pour rappel, les cœurs de VIP subissent une pression plus élevée (100 kPa) une fois encapsulé. Compte-tenu des tendances observées pour les séparateurs de batterie, des valeurs de compressibilité comprises entre 20 et 50 % peuvent être envisagées pour les matelas de fibres de verre. Comme pour les propriétés de structure, il n'existe pas de travaux sur l'effet de la floculation des fibres de verre dans l'eau et la présence d'agrégats de fibres sur la compressibilité des matelas de fibres de verre fabriqués par voie humide.

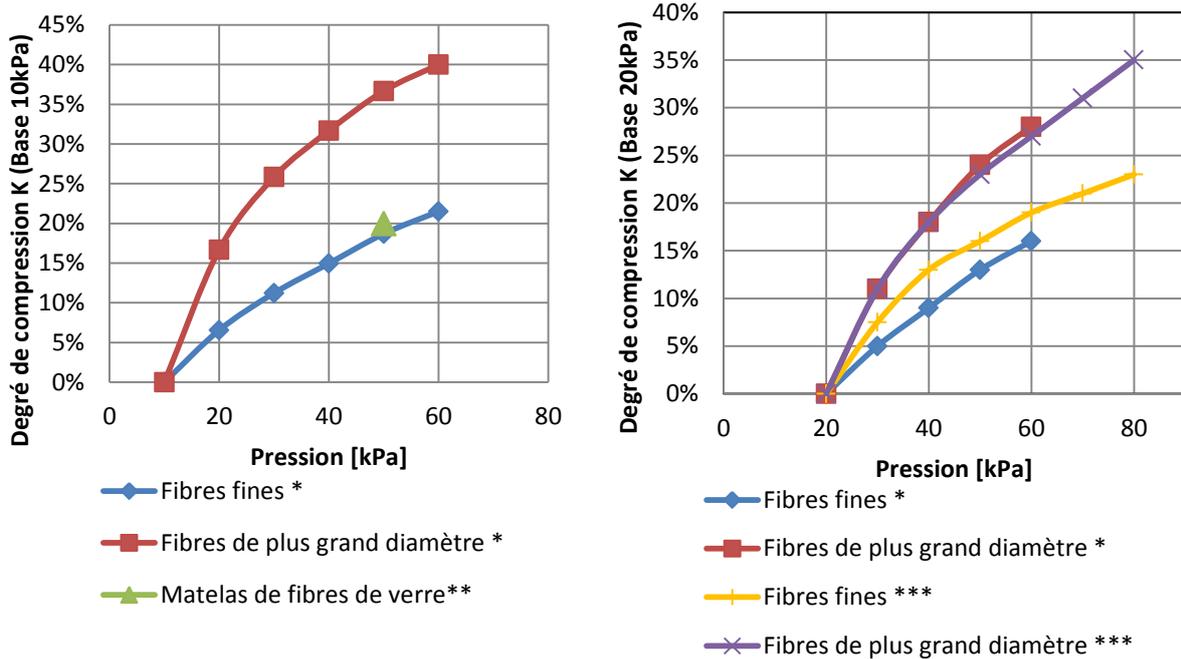


Figure 5-2 - Degré de compression en fonction de la pression appliquée pour des matelas de fibres de verre de différents diamètres (*Miura et Hosono, 1994 ; **Burashnikova et al., 2015 ; ***Stevenson, 2003)

2.2 Propriétés thermiques

2.2.1. Définition de la conductivité thermique et des principaux termes

La conductivité thermique, λ , est la propriété physique qui exprime la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Cette grandeur apparaît dans la loi de transfert de chaleur de Fourier et est exprimée en $W/(m.K)$:

$$\vec{\varphi} = -\lambda \overrightarrow{grad}T \quad (5-3)$$

- φ : Densité de flux de chaleur [W/m^2]
- λ : Conductivité thermique [$W/(m.K)$]
- T : Température [K]

Dans le cas de solides homogènes anisotropes, la loi de Fourier peut s'écrire sous la forme d'un tenseur de conductivités reliant la densité de flux de chaleur et le gradient de température dans un repère orthogonal (u, v, w) :

$$\begin{pmatrix} \varphi_u \\ \varphi_v \\ \varphi_w \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \lambda_{uu} & \lambda_{uv} & \lambda_{uw} \\ \lambda_{vu} & \lambda_{vv} & \lambda_{vw} \\ \lambda_{wu} & \lambda_{wv} & \lambda_{ww} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \partial T / \partial u \\ \partial T / \partial v \\ \partial T / \partial w \end{pmatrix} \quad (5-4)$$

Lorsque que le milieu possède trois plans de symétrie orthogonaux, celui-ci peut être considéré comme orthotrope. Il est donc possible de trouver un repère (O, x, y, z) dans lequel le tenseur de conductivités précédent peut s'écrire sous forme d'une matrice diagonale :

$$\begin{pmatrix} \varphi_x \\ \varphi_y \\ \varphi_z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \partial T / \partial x \\ \partial T / \partial y \\ \partial T / \partial z \end{pmatrix} \quad (5-5)$$

En l'absence de source et de puits de chaleur dans le milieu, l'équation de conservation de l'énergie ou équation de la chaleur s'écrit :

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_x \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (5-6)$$

- ρ : Masse volumique du matériau [kg/m^3]
- C_p : Capacité thermique massique à pression constante [$J/kg/K$]

2.2.2. Conductivité thermique dans les milieux poreux

Dans un milieu poreux, le transport thermique s'effectue par conduction, convection et rayonnement. La conductivité thermique effective (λ_{eff}) est calculée comme la somme de la contribution de chaque mécanisme :

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{cond}} + \lambda_{\text{conv}} + \lambda_{\text{rad}} \quad (5-7)$$

1. La conduction

La conduction est un phénomène de transfert d'énergie basé sur le contact entre deux particules sans échange de matière. La conduction à travers un milieu poreux dépend de la structure du matériau et des propriétés de son (ses) constituant(s) telles que la conductivité thermique du constituant en lui-même et la nature du gaz dans le matériau. Nous nous intéressons au cas où le fluide est un gaz et plus particulièrement de l'air. La conduction thermique est alors une combinaison de la conduction gazeuse et de la conduction solide.

Conduction solide

La conduction solide est assurée par les électrons de conduction et les phonons de diffusion. Elle dépend des propriétés physico-chimiques des matériaux telles que (Jimenez Saelices, 2016) :

- La composition chimique du matériau
- La structure du matériau
- L'ordre spatial de ses atomes

La conduction solide augmente avec la masse volumique. Fricke et al. (2006) indiquent que :

$$\lambda_s \sim \rho^\alpha \quad (5-8)$$

- α : Valeur dépendant de la nature/structure du milieu

Conduction gazeuse

Le transfert de chaleur par conduction gazeuse résulte des collisions entre molécules gazeuses ou entre une molécule gazeuse et le solide constituant le milieu poreux.

La conduction gazeuse est dépendante de la taille des pores du milieu. Lorsque leur taille est suffisamment petite, la probabilité qu'une molécule de gaz entre en collision avec la paroi du pore est supérieure à la probabilité que deux molécules de gaz entrent en collision. C'est l'effet Knudsen dont l'intensité peut se caractériser par un nombre adimensionnel, le nombre de Knudsen K_n . Par définition, K_n est le rapport du libre parcours moyen à la dimension du pore :

$$K_n = \frac{l_g}{d} \quad (5-9)$$

- l_g : Libre parcours moyen de la molécule de gaz [m]
- d : Taille de pores [m]

Chapitre 5 :

Propriétés d'usage des matelas obtenus - Conductivité thermique et résistance à la compression

Le libre parcours moyen d'une molécule de gaz est la distance moyenne parcourue entre deux collisions successives. Il est défini par la relation :

$$l_g = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi d_m^2 P_g} \quad (5-10)$$

- K_B : Constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
- T : Température [K]
- d_m : Diamètre de la molécule de gaz [m]
- P_g : Pression du gaz [bar]

A température ambiante et pression atmosphérique, le libre parcours moyen de l'air est d'environ 70 nm.

La conductivité gazeuse dépend de la taille des pores par l'intermédiaire du nombre de Knudsen (Fricke et al., 2006) :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{g0}}{1 + 2bK_n} \quad (5-11)$$

- λ_{g0} : Conductivité thermique du gaz non-confiné (pour l'air à 20 °C = 0.026 W/(m.K) ; à 10°C = 0.025 W/(m.K))
- b : Coefficient dépendant des interactions entre la paroi du pore et la molécule de gaz ($b = 1.6$ pour l'air)
- K_n : Nombre de Knudsen

2. La convection

Dans un milieu poreux, le transfert thermique par convection entre un solide et un fluide peut être exprimé par la relation de Newton :

$$\varphi = k (T_S - T_\infty) \quad (5-12)$$

- φ : Densité de flux de chaleur échangée [W/m²]
- k : Coefficient d'échange de chaleur par convection [W/(m².K)]
- T_S : Température de la surface du solide [K]
- T_∞ : Température loin de la surface du solide [K]

Le mode de transfert de chaleur au sein d'un fluide dépend du nombre de Rayleigh : inférieur à une valeur critique de l'ordre de 1700, le transfert s'opère uniquement par conduction, tandis qu'au-delà de cette valeur, c'est la convection naturelle qui devient prépondérante.

Dans un milieu poreux le même raisonnement peut s'appliquer. Ce mode de transfert dépend en grande partie de la taille des pores du milieu ainsi que de la nature du gaz dans le matériau (Bouquerel et al., 2012). Le nombre de Rayleigh s'écrit :

$$Ra_{\delta} = \frac{g\beta\Delta T}{a\nu} d^3 \quad (5-13)$$

- g : Accélération gravitationnelle [m/s²]
- β : Coefficient de dilatation thermique du gaz ($\beta = 1/T$ pour l'air) [1/K]
- ΔT : Différence de température entre les deux côtés du pore [K]
- a : Diffusivité thermique du gaz [m²/s]
- ν : Viscosité cinématique [m²/s]
- d : Taille du pore [m]

Bouquerel et ses collaborateurs indiquent une valeur critique du nombre de Rayleigh égale à 2000. D'autres auteurs mentionnent aussi l'existence d'une limite sans pour autant donner de valeur chiffrée (Kuhn et al., 1992).

Si l'on effectue le calcul pour un pore de diamètre 1 μm , avec de l'air à la température 20 °C et à la pression 100 kPa, et une différence de température de $5 \cdot 10^{-4}$ K (correspondant à un gradient de température de 500 K/m -soit 10 K pour 2 cm, épaisseur classique d'un VIP), on trouve que la valeur du nombre de Rayleigh est égale à $5 \cdot 10^{-14}$. Le nombre de Rayleigh sera plus faible à plus basse pression puisque la diffusivité thermique et la viscosité cinématique augmenteront, la masse volumique du gaz étant plus faible.

En conclusion, avec des pores de faible diamètre, le transfert thermique s'effectue par conduction et rayonnement.

3. Le rayonnement

Un milieu poreux est considéré comme un milieu semi-transparent lorsqu'il absorbe, émet et diffuse le rayonnement. Le rayonnement thermique dépend donc de la structure et des propriétés optiques de ce matériau. Lors du transfert thermique, la chaleur est propagée sous forme de rayonnement électromagnétique susceptible d'être absorbé ou diffusé par la matrice solide du milieu.

Spontanément ou au cours d'interactions mutuelles, les atomes, molécules et électrons libres des corps peuvent perdre une partie de leur énergie cinétique par émission d'un rayonnement électromagnétique.

Dans un milieu poreux, le transfert thermique par rayonnement peut être déterminé par résolution d'une équation telle que l'équation de transfert radiatif ou l'approximation de Rosseland, valable uniquement pour les milieux optiquement épais (Baillis et Sacadura, 2000).

L'équation de transfert radiatif est la modélisation la plus utilisée car elle décrit le transfert radiatif dans tout le milieu. Néanmoins, sa résolution demande des ressources importantes.

Lorsque le milieu homogène¹ est optiquement épais (milieu dans l'épaisseur duquel le rayonnement est totalement atténué), l'approximation de Rosseland peut être utilisée (Baillis et Sacadura, 2000). Bien que les fibres de verre ne soient pas considérées comme opaques, le matelas de fibres de verre peut être supposé optiquement épais. L'approximation de Rosseland peut être alors exploitée. Cette approximation consiste à modéliser le rayonnement tel un terme de diffusion. La densité de flux radiatif est alors exprimée sous la forme d'un gradient de température (Baillis et Sacadura, 2000) :

$$\overrightarrow{\varphi_R} = -\lambda_R \overrightarrow{grad}(T) \quad (5-14)$$

Avec :

$$\lambda_R = \frac{16n^2\sigma T^3}{3\beta^*(T)} \quad (5-15)$$

- λ_R : Conductivité radiative [W/(m.K)]
- σ : Constante de Stefan-Boltzmann (5.67.10⁻⁸ W/(m².K⁴))
- n : Indice de réfraction du milieu (pour l'air n=1)
- $\beta^*(T)$: Coefficient anisotropique d'extinction spécifique dépendant de la température [1/m]

Les deux mécanismes de transfert de chaleur par conduction et rayonnement sont tous les deux étroitement liés au champ de température traversant le matériau étudié et peuvent avoir une influence mutuelle l'un sur l'autre : toute modification de l'un entraîne une variation du champ de température et engendre des effets sur l'autre. Il y a « couplage conduction-rayonnement ».

La prise en compte de ce couplage nécessite une résolution simultanée des équations régissant chacun des modes de transfert de chaleur (Coquard, 2004).

Ce terme de couplage est négligeable pour certains milieux tels que les mousses à structure pleine (à pression ambiante et pour des masses volumiques entre 20 et 100 kg/m³). Malgré cela, il peut être important lorsque le gaz subit des pressions élevées pour les poudres comprenant des grains durs, par exemple. Le terme de couplage devient perceptible, quand - lors d'une augmentation de la pression du gaz - les résistances de contact entre les grains sont thermiquement court-circuitées par les molécules de gaz (Fricke et al., 2006).

Une fois les cœurs de VIPs mis sous vide, le transfert thermique gazeux est réduit et ses contributions dans le transfert thermique global est négligeable. La conductivité thermique apparente est alors la somme des conductivités solide et radiative.

¹ Un milieu dispersé peut être considéré comme homogène lorsque le diamètre des particules génératrices est faible par rapport à l'épaisseur du milieu (Chan et Tien, 1971).

3. Etude expérimentale

L'étude expérimentale présentée dans ce chapitre est articulée autour de deux points :

- Tout d'abord, la résistance à la compression des matelas produits au laboratoire et leur conductivité thermique sont étudiées.
- Pour compléter l'étude, un essai industriel a été réalisé. Les conditions opératoires de l'essai sont présentées puis les résultats de la caractérisation des matelas produits. Cette caractérisation concerne leur contexture et leur résistance à la compression.

3.1 *Propriétés d'usage*

3.1.1. Résistance à la compression

La masse volumique des matelas sous différentes pressions est déterminée.

Nous présenterons également les valeurs de compressibilité sachant que les matelas peuvent être très compressibles tout en respectant le cahier des charges. Aucune consigne de compressibilité n'est donc fixée.

1. Matériels et méthodes

Matières premières et production de matelas

Cette étude a été menée sur 2 grades de fibres de verre :

- **Fibres 1** : micronaire 18 L/min
- **Fibres 4** : micronaire 4 L/min

Les caractéristiques morphologiques et les compositions chimiques ont été présentées dans le chapitre 2.

Des fibres cellulosiques raffinées sont introduites dans certains matelas. Ce sont des fibres d'eucalyptus de Cenibra (Brésil). Elles sont raffinées à l'aide d'un moulin PFI.

Des matelas contenant 100 % de chaque grade de fibres ou des mélanges de 2 grades de fibres sont produits par voie dynamique avec le Formeur 4 (les caractéristiques de ce formeur sont disponibles dans la partie « matériels et méthodes » du chapitre 3). Les matelas sont fabriqués à partir d'une suspension à 35 g/L triturée durant 15 min avec le pulpeur Noviprofibre. Cette suspension peut être acide (pH ajusté à 3) ou basique (pH non modifié s'équilibrant vers 9). Le Tableau 5-1 présente les conditions opératoires et la composition des matelas.

Chapitre 5 :

Propriétés d'usage des matelas obtenus - Conductivité thermique et résistance à la compression

Tableau 5-1 - Matelas produits sur le Formeur 4 pour les essais de résistance à la compression : formulation et architecture

Grade de fibres de verre	Structure	pH	Proportion F1 [%]	Fibres cellulosiques de renfort	
				Quantité [%m]	Raffinage
1		3	100	6	°SR=18
1		3	100	6	°SR=37
1		3	100	0	70<°SR<80
1		3	100	3	
1		3	100	6	
1		9	100	0	
1		9	100	3	
1		9	100	6	
1+4	Sandwich 1	3	50	6	
1+4	Mélange	3	50	6	
4		3	0	0	
4		3	0	3	
4		3	0	6	
4		9	0	0	
4		9	0	3	
4		9	0	6	

En règle générale, un matelas des fibres de verre a été produit par condition opératoire. Si les résultats des essais en compression semblent aberrants, la production est doublée.

Mesure des propriétés de résistance à la compression

Les essais de résistance à la compression ont été effectués avec une presse Buchel-Van Der Korput (Figure 5-3) à laquelle un capteur potentiométrique de déplacement linéaire a été ajouté. Ce compressomètre est équipé d'une cellule de mesure de force de 5 kN. La vitesse de déplacement du plateau inférieur au cours d'un essai est de 1.4 cm/min (2.3×10^{-4} m/s) et l'échelle de mesure sélectionnée est 0-5000N.

Le protocole expérimental choisi est le suivant :

- L'échantillon à tester est placé sur le plateau inférieur de la presse (plateaux écartés : la distance entre les plateaux est 53.65 mm quelle que soit l'épaisseur du matelas)
- La mesure est lancée et le plateau inférieur s'élève de façon à comprimer le matelas. Le capteur situé au-dessus de l'appareil mesure la force perçue sur le plateau supérieur et l'ordinateur d'acquisition collecte les valeurs de force et de position du plateau en fonction du temps avec un temps de conversion par voie de 60 ms.
- Le déplacement du plateau est stoppé lorsque la force atteint 3140 N (correspondant à une pression de 1 bar) et la compression est maintenue pendant 30 secondes puis le plateau inférieur est descendu.
- On laisse l'échantillon se relaxer durant 5 minutes à l'issue desquelles l'épaisseur est mesurée sous 230 Pa et le cycle est répété deux fois.

L'acquisition de données est effectuée avec une carte ADC-24 (Pico Technology) et une résolution de 18 bits pour les calibres d'entrée choisis. La résolution théorique, en statique, du système d'acquisition est ± 0.05 N pour la force et ± 0.5 μm pour le déplacement. En pratique, on observe des fluctuations du signal du capteur de force (électronique connectée sur la carte d'acquisition) d'amplitude ± 5 N et de fréquence environ 1 Hz. Pendant une acquisition (60 ms), le plateau de la presse se déplace de 14 μm , ce qui est négligeable.



Figure 5-3 - Photographie du compressomètre E-29 Buchel-Van Der Korput

Afin d'obtenir une épaisseur suffisante des matériaux testés (environ 10 mm), 4 disques de diamètre 20 cm sont découpés dans un matelas produit par le formeur dynamique (0.88 m x 0.22 m) à l'aide d'un emporte-pièce et sont empilés.

Pour réaliser ces essais, nous avons choisi de mesurer une épaisseur de référence à la pression la plus faible que nous puissions appliquer (230 Pa). Rappelons que, dans la bibliographie, nous avons noté que cette épaisseur est généralement déterminée sous une pression supérieure (10 kPa) (Burashnikova et al., 2015). A partir de l'épaisseur de référence à 230 Pa, nous calculons la masse volumique et le taux de compression. Le taux de compression (K) devient alors :

$$K [\%] = \left(1 - \frac{e_p}{e_{230Pa}}\right) \times 100 \quad (5-16)$$

- e_{230Pa} : épaisseur de l'échantillon mesurée sous une pression de 230 Pa (épaisseur de référence)
- e_p : épaisseur de l'échantillon mesurée sous la pression p

2. Analyse des résultats et discussion

Les résultats des acquisitions des tests de compressibilité sont présentés sous la forme de courbes donnant l'évolution de la force en fonction du déplacement du plateau inférieur. La Figure 5-4 montre à titre d'exemple la déformation d'un matelas lors de trois compressions successives espacées de 5 minutes de relaxation sans contrainte.

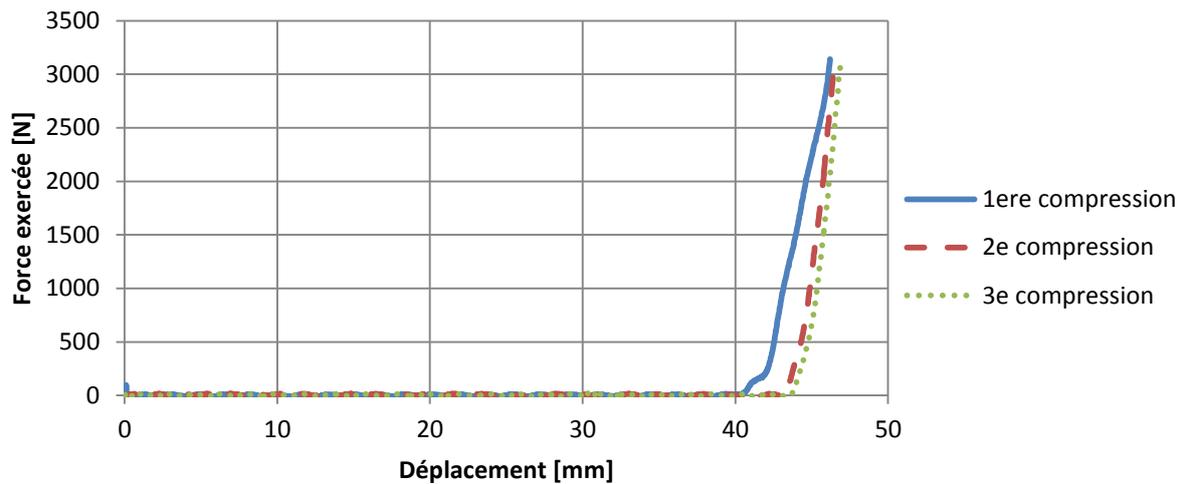


Figure 5-4 - Force exercée sur l'échantillon en fonction du déplacement plateau lors d'un essai de compressibilité d'un empilement de 4 matelas (épaisseur initiale : 14.1 mm)

Pour tous les échantillons testés, on note qu'ils recouvrent leur épaisseur initiale après 5 min de relaxation mais que les trois courbes de compression ne sont pas superposées. Même si le matelas revient à son épaisseur initiale (ou à une épaisseur très proche) après 5 minutes de relaxation, la détection d'une force au cours de la compression suivante se fait pour des déplacements plus grands, ce qui traduit une modification de la structure interne du matelas. Les fibres se réarrangent dans le matelas au cours de la première compression.

En règle générale, une fois la première compression effectuée, le matelas de fibres de verre semble atteindre un état tel que les compressions suivantes sont semblables.

Influence du pH de trituration des fibres

L'influence du pH de trituration des fibres de verre sur la qualité du matelas produit est étudiée. Les échantillons testés sont des matelas de **Fibres 1** et des matelas de **Fibres 4** contenant différents taux d'introduction de fibres cellulosique raffinées (0, 3, 6 %). Notons que les matelas 100 % **Fibres 1** sont trop fragiles pour être manipulés et donc testés. L'ensemble des résultats est présenté en Figure 5-5.

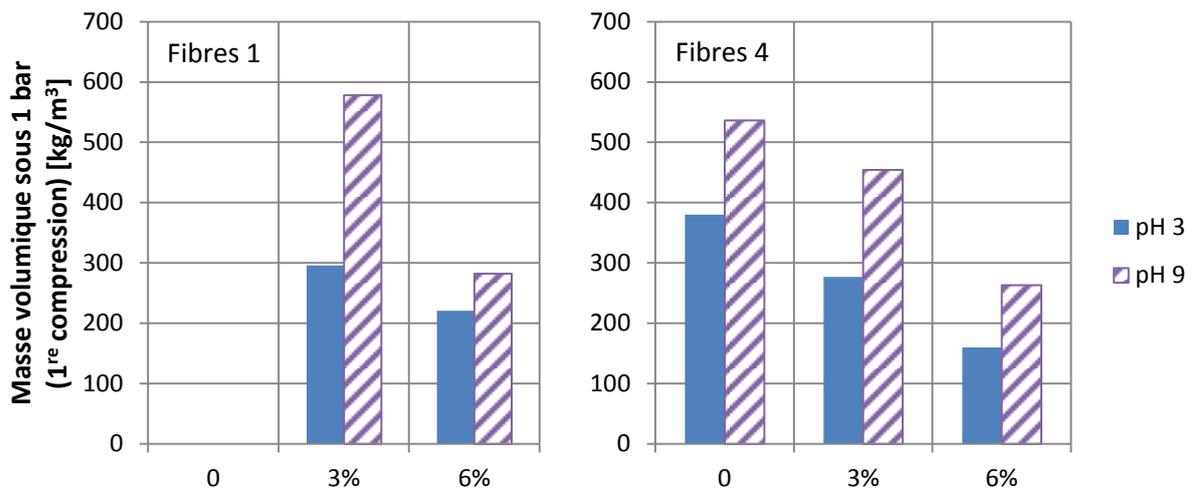


Figure 5-5 - Influence du pH de trituration sur la masse volumique sous 1 bar des matelas de deux grades de fibres de verre (Fibres 1 et Fibres 4) produits avec le Formeur 4 en fonction de la quantité de fibres de renfort introduite ($^{\circ}\text{SR}=70-80$)

La modification du pH de la suspension de fibres de verre entraîne une modification de la masse volumique sous 1 bar. Les matelas produits avec une suspension acide à pH=3 possèdent une masse volumique sous 1 bar inférieure à celle des matelas produits à pH non modifié. A pH non modifié, les matelas sont donc plus denses et pourraient présenter des conductivités thermiques plus élevées.

En considérant qu'un matelas produit à pH non modifié contient davantage de floccs qu'un matelas produit à pH acide, nous pouvons dire que la présence de floccs densifie le matelas de fibres de verre. Les floccs présentant un facteur de forme inférieur à celui des fibres pourraient donc s'arranger d'une façon plus compacte. Cette observation a également été faite lors de la qualification des suspensions de **Fibres 1** par le Jar test et mentionnée (Chen et al., 2014). Tout ceci n'est qu'une hypothèse car les floccs n'ont pas été clairement observés dans les matelas.

Certains matelas respectent la condition de masse volumique pour les cœurs de VIP ($< 250 \text{ kg/m}^3$ sous 1 bar). Ces matelas sont ceux produits avec une suspension acide et une composition comportant 6 % de pâte cellulosique quel que soit le grade de fibres utilisé.

Influence de l'ajout de fibres de renfort

Dans cette partie, nous étudions plusieurs paramètres :

- Le niveau de raffinage ($^{\circ}\text{SR} = 18 ; 37 \text{ ou } 70 < ^{\circ}\text{SR} < 80$)
- Le taux d'introduction des fibres cellulosiques raffinées ($70 < ^{\circ}\text{SR} < 80$) dans la suspension (0 ; 3 ou 6 %)

L'influence du niveau de raffinage des fibres cellulosiques sur le taux de compression sous 1 bar (relation (5-12)) des matelas de **Fibres 1** produits par voie dynamique (Formeur 4) en milieu acide est montrée en Figure 5-6. Le taux d'introduction des fibres cellulosiques dans la suspension fibreuse est de 6 %.

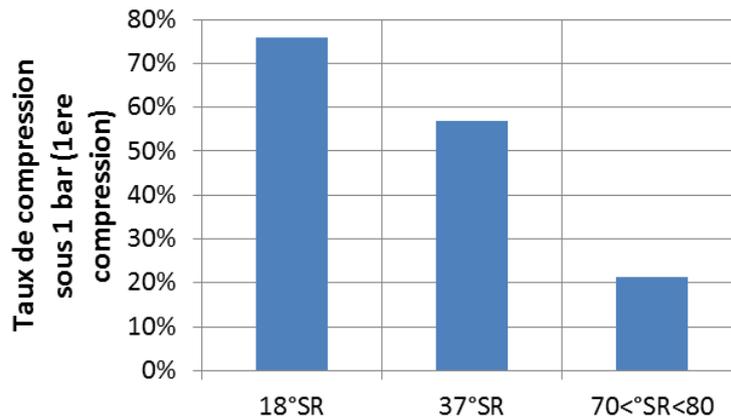


Figure 5-6 - Influence du niveau de raffinage des fibres cellulosiques sur le taux de compression sous 1 bar des matelas de Fibres 1 produits avec le Formeur 4 en milieu acide (taux d'introduction de 6%)

On observe que le taux de compression sous 1 bar, très important pour des matelas contenant des fibres non raffinées, diminue lorsque que le degré de raffinage augmente. Une suspension plus raffinée crée un réseau fibreux plus résistant à la déformation du fait d'un nombre important de liaisons hydrogène. Le matelas se déformera donc moins d'où le taux de compression plus faible (21% pour des fibres raffinées contre 76% pour des fibres d'eucalyptus non raffinées).

La masse volumique sous 1 bar du matelas produit à un degré de raffinage compris entre 70 et 80 °SR est 221 kg/m³ tandis qu'elle est égale à 313 kg/m³ lorsque le degré Schopper est égal à 37 °SR. A même taux d'introduction de fibres cellulosique, un degré Schopper élevé est alors nécessaire si l'on veut respecter le cahier des charges (<250 kg/m³).

L'effet de l'ajout de fibres de renfort dans la formulation de matelas de fibres de verre est ensuite étudié pour une suspension de **Fibres 4**. Les compressibilités sont représentées Figure 5-7 en fonction de la quantité de fibres de renfort introduites dans la suspension de **Fibres 4** pour les compressions 1 et 3. Plus le matelas contient de fibres cellulosiques dans sa composition, plus le nombre de liaisons hydrogène est important et moins celui-ci se déforme. Sa compressibilité est donc plus faible. La présence de renfort limite donc la compressibilité des matelas.

Le nombre de compressions a un effet réduit mais systématique sur la compressibilité, et ce quelle que soit la composition du matelas.

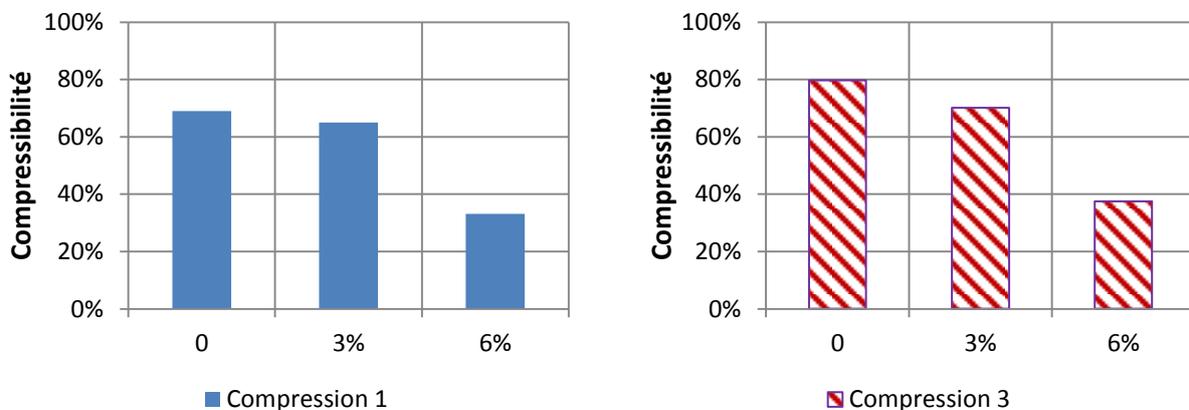


Figure 5-7 – Effet du taux d'introduction de fibres de renfort (Eucalyptus 10000 tr PFI °SR=70-80) sur la compressibilité sous une pression de 1 bar de matelas de Fibres 4 (4 L/min) produits avec le Formeur 4 en milieu acide

Cette évolution s'explique par le fait qu'un réseau est créé (liaisons hydrogène entre les fibres cellulosiques) améliorant la résistance à la déformation (ici la compression).

Les valeurs de masse volumique sous 1 bar en fonction de la quantité de fibres cellulosique de renfort introduite dans la suspension acide de Fibres 4 sont présentées en Figure 5-8.

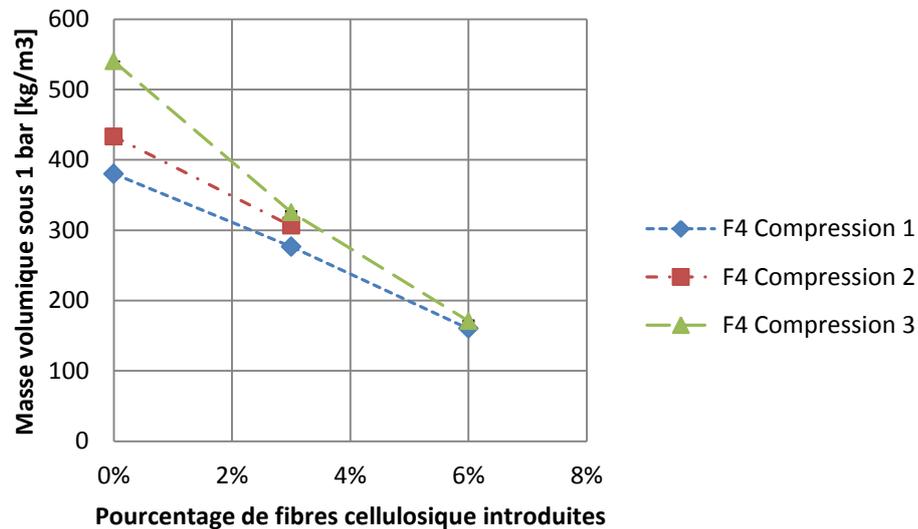


Figure 5-8 – Effet du taux d'introduction de fibres de renfort introduit (Eucalyptus 10000 tr PFI °SR=70-80) sur la masse volumique de matelas de Fibres 4 (4 L/min) (Formeur 4, pH acide) sous une pression de 1 bar pour des compressions successives

L'ajout de pâte cellulosique dans la composition du matelas fibreux a un effet sur sa masse volumique sous 1 bar. En effet, plus la proportion de fibres de renfort est importante dans le matelas, plus la masse volumique sous 1 bar est faible quel que soit le nombre de compressions effectuées. Pour une composition F4 + 6% de fibres de renfort, cette masse volumique sous 1 bar ne dépasse pas 200 kg/m³.

Les tendances observées pour les matelas à base de **Fibres 4** sont les mêmes que pour les matelas à base de **Fibres 1**.

Influence du diamètre moyen de fibres et la structure du matelas

Les matelas de **Fibres 1** et de **Fibres 4** et de mélanges de ces fibres (Formeur 4, pH acide) avec 6% de fibres cellulosiques raffinées sont testés mécaniquement. La Figure 5-10 et la Figure 5-9 illustrent les résultats obtenus.

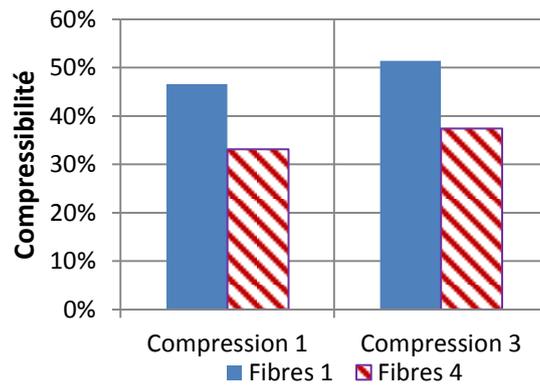


Figure 5-9 – Effet du diamètre moyen des fibres sur la compressibilité sous 1 bar des matelas en fonction du nombre de compressions. Matelas à base de Fibres 1 (18 L/min) et de Fibres 4 (4 L/min) avec 6% de fibres de renfort de °SR 70 à 80 produits avec le Formeur 4 en milieu acide

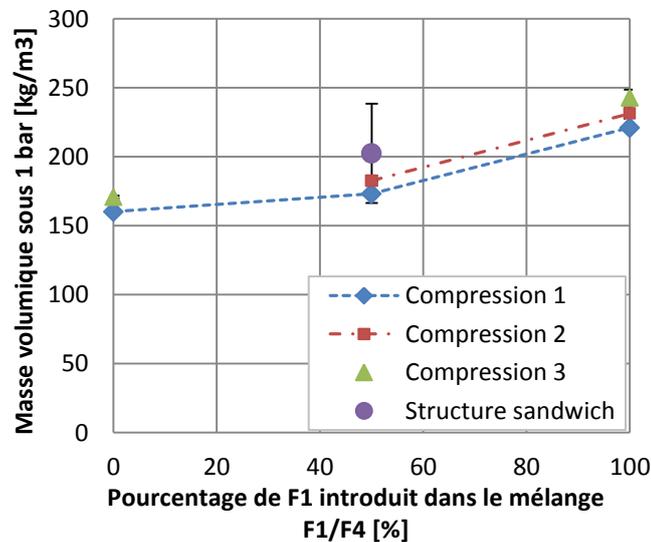


Figure 5-10 - Evolution de la masse volumique de matelas issus de mélange de Fibres 1 (18 L/min) et Fibres 4 (4 L/min) sous une pression de 1 bar en fonction du pourcentage de F1 dans le mélange (6% de fibres de renfort : 70°<SR<80. Les matelas sont produits par voie dynamique (Formeur 4) en milieu acide.

On remarque que les matelas contenant plus de fibres fines possèdent une masse volumique sous 1 bar et une compressibilité plus faibles, quel que soit le nombre de compressions appliquées. Ces résultats sont similaires à la bibliographie. En effet, Burashnikova et al. (2015), Miura et Hosono (1994) et Stevenson (2003) ont montré que les matelas constitués de fibres de faibles diamètres sont plus résistants à la compression que ceux contenant des fibres de diamètre supérieurs. Par conséquent, à même masse volumique sous 230 Pa, la masse volumique des matelas de fibres fines sous 1 bar est inférieure à la masse volumique sous 1 bar de matelas de fibres de plus grand diamètre. Cependant, les différences observées ne sont pas très importantes ce qui reflète une faible différence de diamètre moyen entre les **Fibres 1** et les **Fibres 4**.

L'architecture des matelas de composition mixte (sandwich compression 1) n'a pas d'effet significatif au vu des écarts-types.

Dans tous les cas, les valeurs de masses volumiques sous 1 bar sont inférieures à 250 kg/m³ à condition d'avoir 6% de fibres cellulosiques raffinées introduites dans le matelas fibreux et de travailler à pH acide.

3.1.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique est une caractéristique fondamentale pour l'application considérée. Pour rappel, le cœur de VIP doit posséder une conductivité thermique sous vide d'au plus 5 mW/(m.K).

La conductivité thermique des matelas est déterminée expérimentalement dans le but d'observer l'influence de différents paramètres tels que la formulation ou encore la précompression des matelas. La plupart des essais sont conduits à pression atmosphérique. Certains d'entre eux sont effectués sous vide. Les essais à pression atmosphérique sont menés soit au LGP2 soit à Saint Gobain Research Paris et les essais sous vide sont réalisés à Saint Gobain Research Paris (SGR Paris).

1. Matériels et méthodes

Matières premières et production de matelas

Cette étude a été menée sur des matelas fabriqués à partir de deux grades de fibres de verre :

- **Fibres 1** : micronaire 18 L/min
- **Fibres 4** : micronaire 4 L/min

Les caractéristiques morphologiques des fibres sont données dans le chapitre 2.

Deux productions ont été effectuées pour mener des tests au LGP2 à Grenoble et à Saint Gobain Research Paris.

Matelas pour les mesures effectuées au LGP2

Des matelas de fibres de verre ont été produits par voie dynamique avec le Formeur 3 et le Formeur 4 (dont les caractéristiques sont disponibles dans la partie « matériels et méthodes » du chapitre 3). Chaque matelas est fabriqué à partir d'une suspension acide (pH ajusté à 3) triturée durant 15 min avec un pulpeur Noviprofibre.

Les matelas ont été produits dans le but d'observer l'influence de plusieurs paramètres sur la conductivité thermique à température ambiante des matelas :

- L'ajout de fibres de renfort dans la formulation du matelas (fibres d'eucalyptus) : Paramètre 1
- Le degré de raffinage des fibres de renfort introduites dans la suspension : Paramètre 2
- L'ajout de fibres plus fines (**Fibres 4**) dans la formulation de la suspension de **Fibres 1** : Paramètre 3
- La précompression des matelas (3 compressions successives sous 1 bar) : Paramètre 4

Le Tableau 5-2 présente les matelas produits, leur composition, leur masse volumique sous une pression de 0.01 bar et l'existence ou non d'une précompression.

Chapitre 5 :

Propriétés d'usage des matelas obtenus - Conductivité thermique et résistance à la compression

Tableau 5-2 - Matelas produits par formation dynamique (Formeur 4) en milieu acide pour essais de conductivité thermique au LGP2

Paramètres étudiés	Fibres	Formeur utilisé	Précompression	Quantité de fibres de renfort introduite	Renfort [°SR]	Masse volumique (1170 Pa*) [kg/m ³]	Porosité [%]
1	F1	3	-	0%	-	146	94
1	F1	3	-	3%	75	154	94
1+2+3	F1	3	-	6%	75	152	94
3	F1+F4	4	-	6%	75	136	94
3	F4	4	-	6%	75	110	95
2+4	F1	4	-	6%	18	187	92
4	F1	4	Oui	6%	18	189	92
2	F1	4	-	6%	37	157	93

*Pression exercée sur le matelas pendant la mesure de conductivité thermique

Matelas pour les mesures effectuées par SGR Paris

Ces matelas sont produits par voie dynamique avec le Formeur 3. Chaque matelas est fabriqué à partir d'une suspension acide (pH ajusté à 3), triturée durant 15 min avec un pulpeur Noviprofibre à 35 g/L.

Les paramètres testés dans cette production sont :

- L'ajout de fibres de renfort dans la formulation du matelas
- L'ajout de fibres plus fines (**Fibres 4**) dans la formulation de matelas de **Fibres 1**
- L'influence de l'architecture du matelas

Le Tableau 5-3 présente les matelas produits, leur composition, leur masse volumique et leur architecture.

Tableau 5-3 - Matelas produits par formation dynamique (Formeur 3) en milieu acide pour essais de conductivité thermique à SGR Paris

Fibres	Structure	Quantité de fibres de renfort introduite (10000 tr PFI)	Masse volumique SGR (1000-5000 Pa) [kg/m ³]	Porosité [%] *
F1		0%	212	92%
F1		3%	166	93%
F1		6%	170	93%
F4		0%	184	93%
F4		6%	148	94%
F1+F4	Sandwich 1	0%	196	92%
F1	Sandwich 2	6%	166	93%

*Porosité calculée à partir de la masse volumique obtenue par SGR

Les porosités sont comprises entre 92 et 94 %. Notons que, à SGR Paris, la masse volumique est déterminée sous une pression située entre 0.01 et 0.05 bar (1000 et 5000 Pa). Cette pression n'est pas déterminée précisément.

Mesure des propriétés de conductivité thermique

Mesure au LGP2 (Grenoble)

On utilise un appareil de marque Captec (Lille) pour des échantillons plans de diamètre 20 cm. Le schéma de principe de la mesure est représenté dans la Figure 5-11. Les échantillons sont des empilements de plusieurs disques issus du même matelas produit par voie dynamique. Les essais sont effectués pour 1, 2, 3 et 4 épaisseurs du même matelas.

La mesure consiste à générer un flux thermique grâce au plan chauffant. Ce flux se propage au travers des éléments qui sont associés en série. La face inférieure du système est quasi-isotherme. L'épaisseur de l'échantillon est limitée pour assurer le flux de chaleur en 1D. La mesure des deux flux thermiques (Figure 5-11) permet de vérifier que les déperditions thermiques sont faibles.

On détermine la conductivité thermique du matériau de la manière suivante :

- Pour différentes épaisseurs d'échantillon, on règle la tension électrique aux bornes du système chauffant pour engendrer une différence de température d'environ 5°C de part et d'autre de l'échantillon.
- Après stabilisation, on mesure la différence de température ($\Delta\theta$) et les deux densités de flux de chaleur (φ_{inf} et φ_{sup}).
- On mesure par ailleurs l'épaisseur globale (e) de l'échantillon
- On calcule la résistance thermique globale (R) dans chaque cas par la relation :

$$\Delta\theta = R \cdot \varphi = R \cdot \frac{(\varphi_{inf} + \varphi_{sup})}{2} \quad (5-17)$$

- Sachant que la résistance thermique globale (R) est la somme de la résistance thermique de l'échantillon et de la résistance de contact (R_c), on a :

$$R = \frac{e}{\lambda} + R_c \text{ soit } e = \lambda \cdot (R - R_c) \quad (5-18)$$

- On trace ensuite le graphe de l'épaisseur en fonction de la résistance thermique. On obtient une droite dont la pente est la conductivité thermique et l'ordonnée à l'origine permet de trouver la résistance de contact. Cette conductivité est la conductivité thermique des matelas dans le cas d'un empilement.

Chapitre 5 :

Propriétés d'usage des matelas obtenus - Conductivité thermique et résistance à la compression

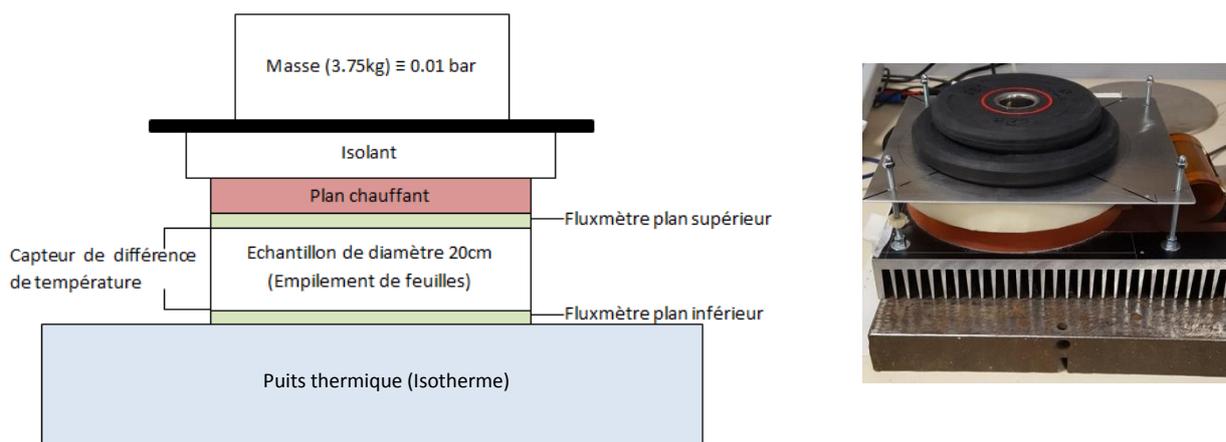


Figure 5-11 - Schéma de principe du conductivimètre thermique (gauche) et photographie de l'appareil (droite)

La mesure de l'épaisseur est effectuée de la manière suivante :

- Un disque métallique de masse égale à celle du système comprenant le plan chauffant et l'isolant est positionné sur l'échantillon
- La masse de 3.75 kg est ensuite installée sur le disque
- L'épaisseur est relevée en 3 points à l'aide d'un pied à coulisse.

A titre d'exemple, la Figure 5-12 présente une courbe obtenue pour les essais de conductivité thermique au LGP2.

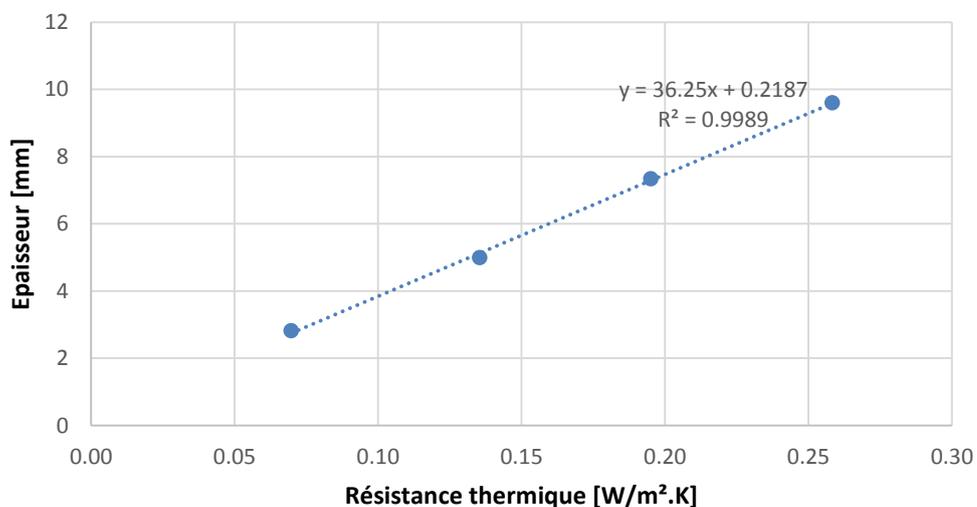


Figure 5-12 - Exemple de courbe obtenue pour les essais de conductivité thermique (échantillon Fibres 1, Formeur 4, pH=3, 6% de renfort, °SR =37)

La pente de cette courbe est la conductivité thermique de l'échantillon (36,3 mW/(m.K)) et l'ordonnée à l'origine sa résistance de contact (0.2 W/(m².K)). Les écarts-types des coefficients de la régression linéaire sont 0.8 mW/(m.K) pour la pente et 0.1 mW/(m.K) pour l'ordonnée à l'origine

Dans certains cas, la valeur de la résistance de contact donnée par la régression linéaire est négative. Comme cette valeur reste très faible, nous choisisons alors d'effectuer une régression linéaire sans résistance de contact (ordonnée à l'origine nulle).

Mesure à SGR Paris

Les essais ont été réalisés à pression atmosphérique puis à pression réduite (0.01 mbar) avec le même appareil. Seuls trois échantillons ont été testés à pression réduite. Le conductivimètre est basé sur le principe du plan chaud centré.

Le conductivimètre à plan chaud centré est un système symétrique, basé sur une méthode stationnaire directe (Jannot et al. 2010). Son principe est illustré Figure 5-13. Les faces des échantillons sont maintenues à température constante : la température chaude par régulation de la température du plan chauffant (résistance électrique noyée dans un isolant mince) et la température froide par des blocs d'aluminium régulés en température. Après stabilisation des températures, T_r au centre de l'élément chauffant, et T_{b1} et T_{b2} des deux blocs en alliage d'aluminium, on détermine le flux de chaleur fourni (puissance dissipée par effet Joule dans la résistance). En considérant les résistances de contact comme négligeables, ce flux est directement proportionnel à la conductivité thermique. Le dispositif est placé dans une enceinte hermétique pour permettre des mesures sous vide partiel jusqu'à 10^{-2} mbar, sous azote sec et sous air humide.

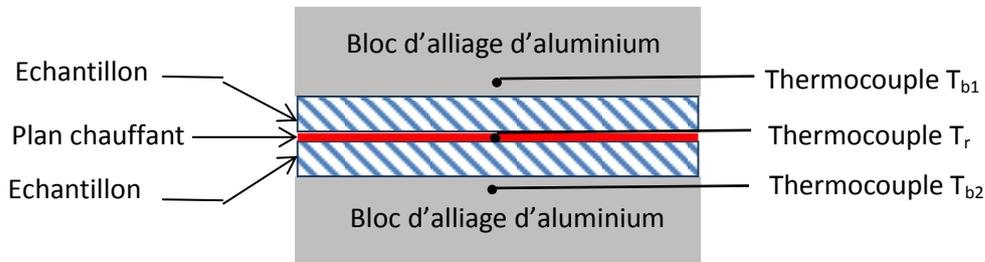


Figure 5-13 - Schéma de principe de la méthode du plan chaud centré

Pour une mesure avec le conductivimètre à plan chaud centré, deux échantillons identiques de dimensions 100 mm x 100 mm sont nécessaires. Les mesures de conductivité thermique à pression atmosphérique et sous vide partiel de 10^{-2} mbar (1 Pa) ont été réalisées à température moyenne de 10 °C (les températures de 5°C et 15°C sont imposées sur les faces des échantillons). La mesure est réalisée 20 min après la stabilisation de la température moyenne et on peut calculer la conductivité thermique λ (W/(m.K)) de l'échantillon selon l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{eU^2}{R S (2T_r - T_{b1} - T_{b2})} \quad (5-19)$$

- e : Epaisseur des échantillons (m)
- U : Tension appliquée aux bornes d'élément chauffant (V)
- R : Résistance électrique de l'élément chauffant (Ω)
- S : Aire de la surface du plan chauffant (m^2)
- T_r : Température de l'élément chauffant (°C)
- T_{b1}, T_{b2} : Température des blocs d'aluminium (°C)

Etant donné que le rapport de la surface plane de l'échantillon sur son épaisseur est suffisamment grand pour considérer le problème en 1D et que les résistances de contact sont négligées, le plan centré est considéré comme l'addition de deux plans chauffant simples :

$$\lambda_1 = \frac{e \cdot \varphi_1}{(T_r - T_{b1})} \text{ et } \lambda_2 = \frac{e \cdot \varphi_2}{(T_r - T_{b2})} \quad (5-20)$$

Avec :

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 = \frac{\Phi}{S} = \frac{U^2}{R S} \quad (5-21)$$

- φ : densité de flux traversant l'échantillon [W/m²]
- Φ : Puissance traversant l'échantillon [W]

Pour information, la stabilisation de la température après diminution de la pression à 10⁻² mbar prend environ 1h.

1. Analyse des résultats et discussion

Essais au LGP2

Les résultats des essais menés au LGP2 ont été regroupés par paramètre étudié. La Figure 5-14 montre l'effet d'une précompression à 1 bar des matelas sur la conductivité thermique. Les deux figures (Figure 5-15 et Figure 5-16) illustrent respectivement l'influence du degré de raffinement des fibres cellulosiques de renfort et de la formulation sur la conductivité thermique des matelas produits. Les écarts-types présentés sont ceux de la régression linéaire utilisée pour déterminer la conductivité thermique.

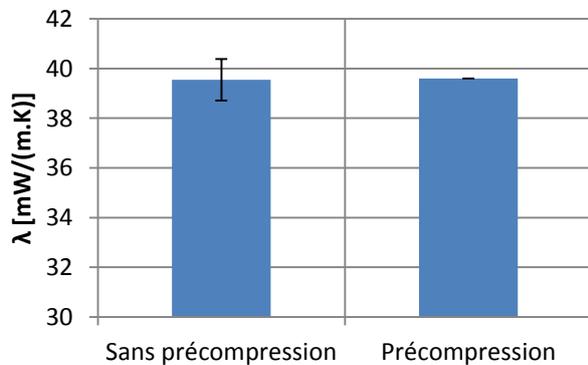


Figure 5-14 - Effet d'une précompression des matelas sur la conductivité thermique à pression atmosphérique (Formeur 4, pH=3, 6% fibres cellulosique °SR=18)

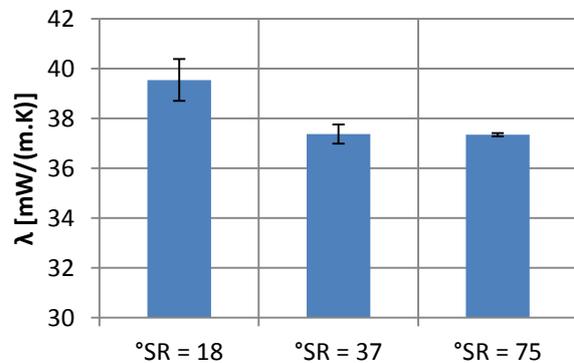


Figure 5-15 - Effet du degré de raffinement des fibres cellulosiques de renfort introduites (6% m) dans la suspension de Fibres 1 à pH acide sur la conductivité thermique à pression atmosphérique (Formeur 4)

Chapitre 5 :

Propriétés d'usage des matelas obtenus - Conductivité thermique et résistance à la compression

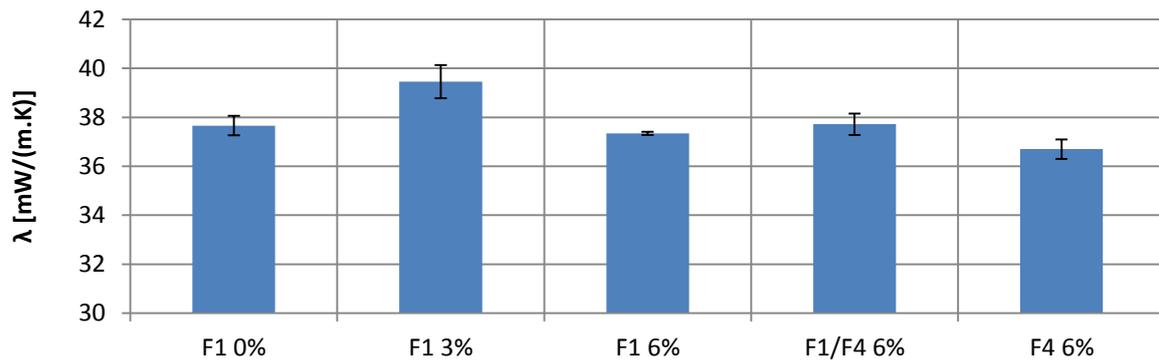


Figure 5-16 - Effet de la formulation des matelas (ajout de fibres cellulosiques de renfort ou de fibres verre plus fines) sur la conductivité thermique à pression atmosphérique (Formeur 4 , pH = 3, Fibres cellulosique °SR=75).

Les valeurs obtenues pour tous les matelas sont comprises entre 35 et 40 mW/(m.K). Ce sont des valeurs classiques pour la laine de verre à cette masse volumique (Chapitre 1).

Dans ces trois figures, aucune évolution de la conductivité thermique des matelas n'est clairement visible. Les paramètres testés ne semblent pas avoir d'influence sur cette grandeur à pression atmosphérique.

Les valeurs de conductivité thermique, tous matelas confondus, sont représentées en Figure 5-17 en fonction de leur masse volumique sous 1170 Pa (pression exacte appliquée lors de la mesure au LGP2).

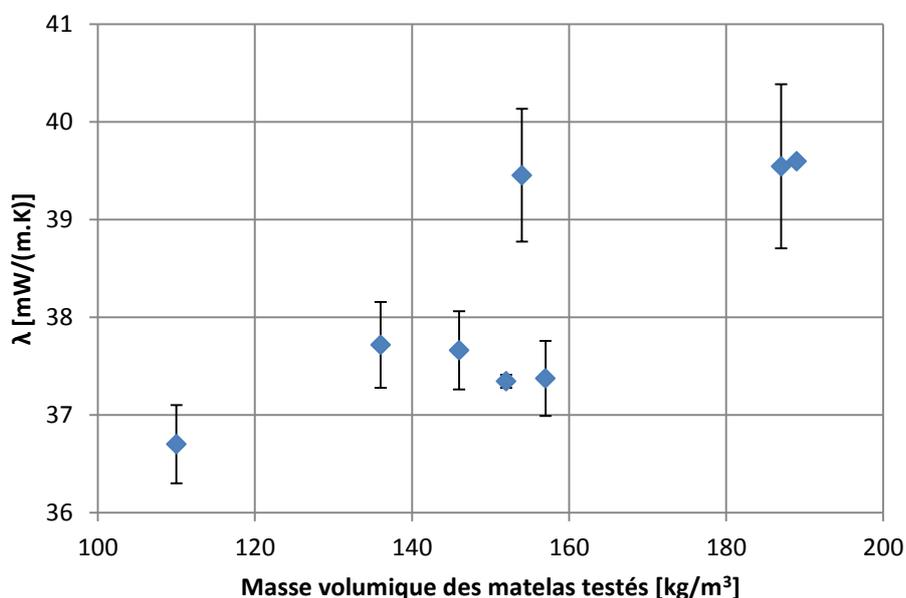


Figure 5-17 - Evolution de la conductivité thermique des matelas testés en fonction de leur masse volumique sous 0.01 bar

Pour les échantillons testés, on observe une tendance de la conductivité thermique en fonction de la masse volumique. La conductivité thermique baisse avec la masse volumique ce qui est

attendu théoriquement pour la laine de verre dans cette gamme de masses volumiques (diminution due à la chute de la conductivité solide).

Cependant, cette tendance est observée sur une plage de conductivité thermique réduite (entre 36 et 40 mW/(m.K)). Nous devons donc être prudents vis-à-vis de cette conclusion.

Essais à SGR Paris

Les matelas produits avec le formeur 3 ont été découpés et envoyés à SGR pour déterminer la conductivité thermique à l'air ambiant d'une part et sous vide d'autre part. Les résultats transmis par SGR sont présentés en Figure 5-18, Figure 5-19 et en Figure 5-20.

On doit noter que les masses volumiques exprimées dans les figures suivantes sont celles déterminées par SGR. La pression exercée sur les échantillons est comprise dans ce cas entre 1000 et 5000 Pa sachant que celle appliquée au LGP2 est 1170 Pa. Les résultats peuvent être comparés.

La Figure 5-18 représente l'influence du diamètre des fibres et de l'ajout de fibres cellulosiques raffinées dans la suspension sur la conductivité thermique à pression atmosphérique. Chaque point représente la moyenne des deux échantillons testés.

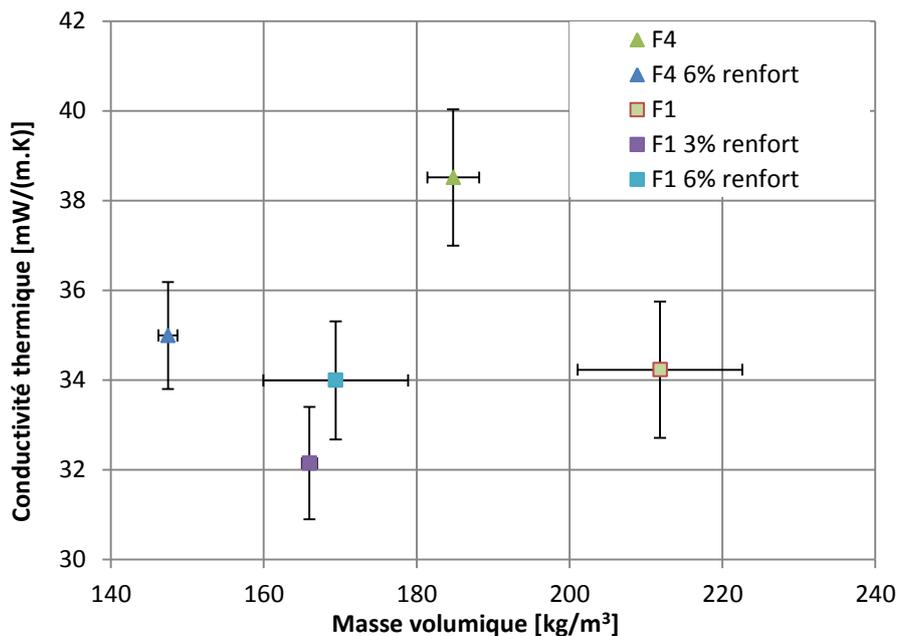


Figure 5-18 - Conductivité thermique à l'air ambiant en fonction la masse volumique des matelas testés (Formeur 3, $\rho_H=3$) – Influence de l'ajout de fibres de renfort (10000 tr PFI)

La Figure 5-18 montre que les valeurs de conductivité thermique sont comprises entre 32 et 40 mW/(m.K). Elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées au LGP2.

On remarque que les écarts-types des masses volumiques peuvent être supérieurs à 10 kg/m³ ce qui pourrait traduire un problème d'homogénéité dans le matelas lors d'une production avec le formeur 3 ou d'un problème d'endommagement des échantillons lors du transport vers SGR. Compte tenu des écarts-types et de la faible plage de conductivité étudiée, les commentaires qui suivent doivent être considérés avec précaution.

Lorsque l'on ajoute des fibres de cellulose raffinées dans la suspension de fibres de verre, on observe que la masse volumique des matelas produits diminue (cf. chapitre 4) et donc que la conductivité thermique diminue. De surcroît, la cellulose possède une conductivité thermique inférieure à celle verre (600 mW/(m.K) (Guérin et al., 2001) contre 1000 mW/(m.K)). Cette tendance n'est pas observée sur les essais menés au LGP2.

Comme attendu, la masse volumique des matelas de **Fibres 1** est supérieure à la masse volumique des matelas de **Fibres 4** (Chapitre 4). Cependant, la conductivité thermique de matelas de fibres de diamètres inférieurs est plus élevée alors que la masse volumique diminue. La cause probable de cette évolution est l'augmentation du nombre de contacts interfibres dans le matelas. Pour confirmer cette conclusion, l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la masse volumique pour une diminution de diamètre moyen de fibres dans le matelas est représentée en Figure 5-19.

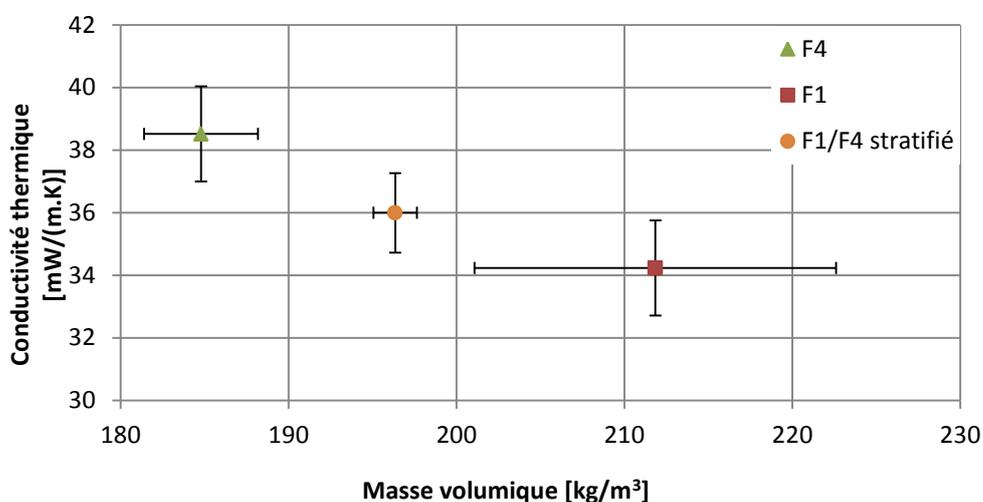


Figure 5-19 - Conductivité thermique à l'air ambiant en fonction la masse volumique des matelas testés sans renfort (Formeur 3, pH=3) – Influence du diamètre de Fibres

On observe que les valeurs varient peu (entre 34 et 38 mW/(m.K)) mais une tendance est notable. Plus le diamètre moyen des fibres de verre dans le matelas est faible, plus la masse volumique diminue car le nombre de contacts interfibres augmente et donc la conductivité thermique augmente.

Enfin, l'effet de la structure du matelas sur la conductivité thermique à pression atmosphérique n'est pas marqué (36 mW/(m.K) pour un matelas stratifié de **Fibres 1** + 6% contre 34 mW/(m.K) pour le mélange) et les écarts-types ne nous permettent pas de conclure sur ce paramètre. La figure comprenant tous les échantillons testée est disponible en annexe 5.

La Figure 5-20 représente la conductivité thermique des matelas testés sous vide. On observe que l'ajout de fibres de renfort a un léger impact sur la conductivité thermique sous vide. En effet, un matelas contenant 6% de fibres de renfort possède une conductivité thermique sous vide légèrement supérieure à un matelas sans renfort. Malgré tout, les valeurs obtenues restent typiques pour des matelas fibreux et inférieures aux valeurs pour des cœurs de VIP en silice qui ont des valeurs de conductivité thermiques supérieures à 7 mW/(m.K) (Fricke et al., 2006).

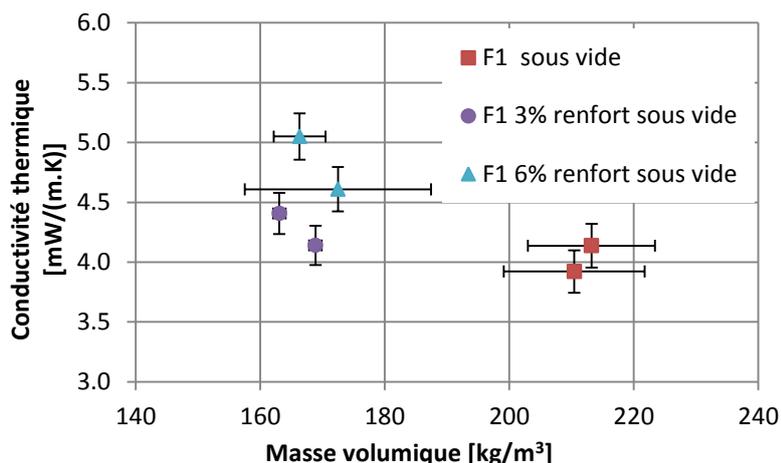


Figure 5-20 - Conductivité thermique à 1 Pa en fonction de la masse volumique (sous 1000-5000 Pa) des matelas produits par voie dynamique (Formeur 3, pH=3) en intégrant des fibres cellulosiques renforts (10000 tr PFI)

Le critère du cahier des charges, conductivité thermique sous vide inférieure à 5 mW/(m.K), est respecté lorsque moins de 6 % de fibres cellulosiques raffinées est ajoutée dans la suspension. Lorsque 6% de fibres cellulosiques sont ajoutées, les valeurs sont à la limite du seuil d'acceptation.

Comparaison des valeurs obtenues dans les deux laboratoires et conclusion

La Figure 5-21 est une comparaison des valeurs obtenues dans les deux laboratoires pour les mêmes formulations. Les points représentent les valeurs obtenues à SGR Paris.

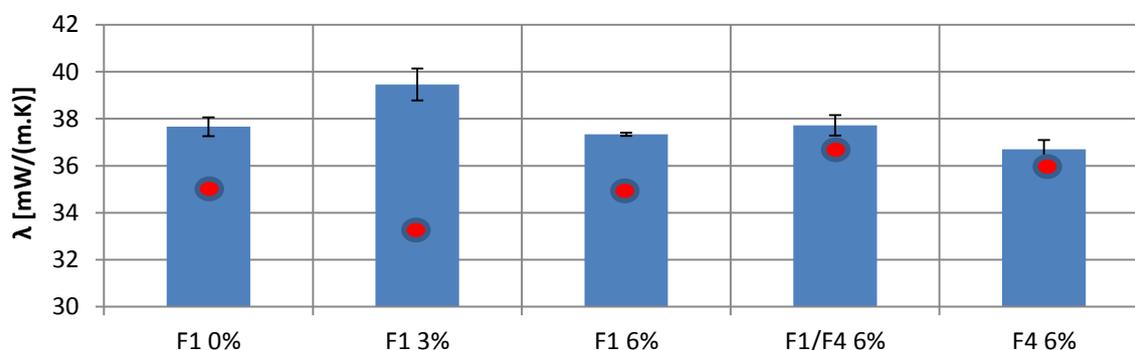


Figure 5-21 - Comparaison des conductivités thermiques obtenues dans les deux laboratoires (LGP2 et SGR)

Les valeurs de conductivité thermique obtenues dans les deux laboratoires sont du même ordre de grandeurs et correspondent à celles des matériaux d'isolation utilisés aujourd'hui (laine de verre ou VIP). On peut tout de même noter que les valeurs obtenues à SGR Paris sont toujours inférieures à celle obtenues au LGP2. Cette tendance est expliquée par la différence des conditions opératoires. En effet, les mesures sont effectuées à température moyenne et gradient de température différents. De plus, les échantillons étudiés ne sont pas strictement identiques : les rapports de la surface plane à l'épaisseur de l'échantillon sont différents ; la mesure au LGP2 s'effectue sur des empilements de matelas pour lesquels il peut y avoir interpénétration des faces en contact.

Aucun des paramètres étudiés ne semble avoir de forte influence sur la conductivité thermique à pression atmosphérique. Dans la gamme des taux d'introduction testés, la présence de fibres cellulosiques n'affecte pas de manière trop importante la valeur de conductivité thermique des matelas, ce qui est un point important.

3.2 *Essai industriel*

Dans le cadre du projet, des essais de formation par voie humide ont été effectués en collaboration avec une entreprise qui nous a permis d'utiliser le procédé de formation par voie humide discontinu de leur usine.

3.2.1. Objectif de l'essai

Cet essai a été effectué dans le but de tester un procédé industriel de formation de matelas de fibres de verre par voie humide différent du procédé Fourdrinier et ainsi de caractériser les matelas obtenus à une échelle plus grande que celle du laboratoire.

Lors de cet essai industriel, des paramètres de production et de formulation ont été étudiés :

- Le pH de suspension lors de la formation
- Les durées de formation
- La composition des matelas produits (mélange de fibres)

3.2.2. Matériel et méthodes

1. Matières premières

Cet essai nous a permis de produire plusieurs matelas de compositions et d'épaisseurs différentes (Tableau 5-4).

Plusieurs fibres non testées lors de la thèse l'ont été (dû à un problème de livraison pour l'essai) :

- Des **Fibres 4** contenant un agent antistatique déposé en surface des fibres : **Fibres 4'** (micronaire 4L/min)
- Des **Fibres 3** : micronaire 5.5 L/min
- Des Fibres **Insulsafe** : micronaire 10 L/min

Les caractéristiques morphologiques des fibres sont détaillées dans le chapitre 2.

2. Production de matelas

Le procédé utilisé est semblable au procédé de formation de formettes statiques. Il consiste à plonger un module d'aspiration directement à l'intérieur d'une suspension de fibres. Un schéma explicatif du principe est disponible en Figure 5-22. La formation du matelas est effectuée sous dépression constante : la vitesse de formation du matelas est donc décroissante au cours d'une production. Par conséquent, l'épaisseur du matelas en fonction du temps d'aspiration devrait dans la logique tendre vers une asymptote.

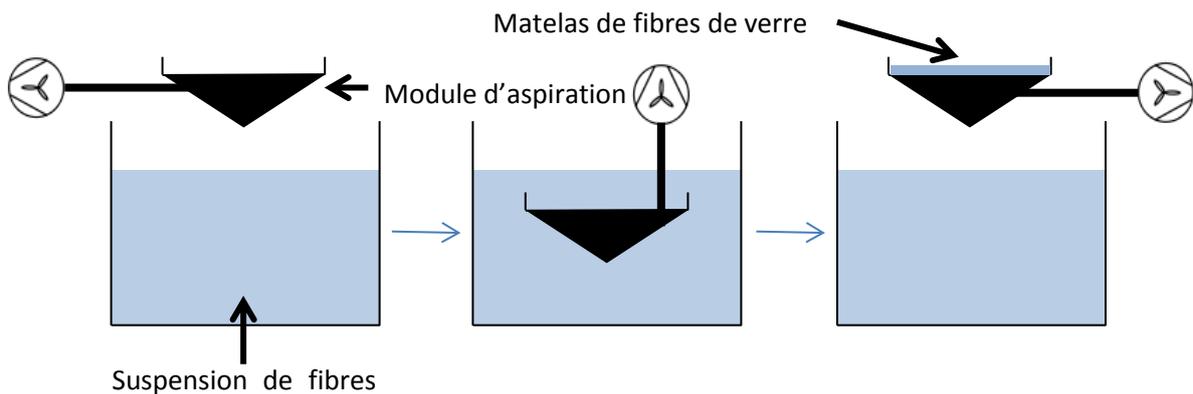


Figure 5-22 - Schéma de principe du procédé industriel de fabrication de matelas de fibres de verre par voie humide (procédé statique)

Lors de cette formation, l'opérateur peut produire des matelas de grammage et d'épaisseur variables en modifiant la durée d'immersion du module d'aspiration dans la suspension. Une fois le matelas formé et égoutté, celui-ci est séché dans un four à 120 °C. Les matelas produits sont de dimensions 110*50 cm².

La production de suspension fibreuse est effectuée dans un pulpeur à une concentration de 9 g/L (14 kg de fibres dans 1500 L d'eau de rivière) durant 10 minutes. Cette suspension est ensuite diluée à 2.8 g/L avant la formation de matelas.

Lors de la production, des mesures de siccités ont été effectuées sur trois des matelas produits. La siccité est le taux de matière sèche d'un matériau. Elle est calculée à l'aide de la relation :

$$Siccité [\%] = \frac{Masse\ sec [g]}{Masse\ humide\ en\ l'état [g]} \times 100 \quad (5-22)$$

Pour les trois matelas testés (1 50/30, 2 50/30 et 3 50/30) la siccité est de 32 ± 2%.

Lors de cet essai industriel, de l'acide chlorhydrique (HCl) à 37% a été ajouté dans certaines suspensions jusqu'à obtenir un pH de la suspension avoisinant 3. Il est important de signaler que l'acide n'a pu être ajouté qu'après l'étape de désintégration (une fois que la suspension était diluée).

Des matelas ont été réalisés soit à partir d'un type de fibres (**Fibres 3**, **Fibres 4'** et **Insulsafe**), soit à partir de mélanges de fibres (**Fibres 3** et **Insulsafe**).

Chapitre 5 :

Propriétés d'usage des matelas obtenus - Conductivité thermique et résistance à la compression

Tableau 5-4 - Echantillons produits dans le cadre de l'essai industriel du 3 Mai 2016

Echantillons	Composition [%]			Conditions de production		
	<i>Insulsafe</i>	<i>Fibres 4'</i>	<i>Fibres 3</i>	Temps de d'aspiration dans la suspension [s] (formation)	Temps d'aspiration hors suspension [s] (égouttage)	pH
<i>Insulsafe</i>	100					≈9
<i>Fibres 4'</i>		100				
<i>Fibres 3</i>			100			
1 50/30	30		70	50	30	
2 50/30	50		50	50	30	≈3
3 50/30	70		30	50	30	
2 50/30 + acide	50		50	50	30	
3 50/30 + acide	70		30	50	30	≈3
1 8/10 + acide	30		70	8	10	
2 8/10 + acide	50		50	8	10	
3 8/10 + acide	70		30	8	10	
3 3/10 + acide	70		30	3	10	

3. Propriétés de contexture

Les propriétés de contexture des matelas sont déterminées via la mesure de l'épaisseur sur les matelas entiers et la mesure de la masse des échantillons de compression (175mm x 175mm).

La masse volumique est calculée de la manière suivante :

$$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)} = \frac{G}{e_{230Pa}} \quad (5-23)$$

- G : Grammage de l'échantillon [kg/m²]
- e : épaisseur de la feuille mesurée à l'aide d'un comparateur (230 Pa) [m]

4. Résistance à la compression

Les propriétés de résistance à la compression sont déterminées en suivant les mêmes protocoles que ceux utilisés lors de la mesure des propriétés d'usage des matelas produits au LGP2 (dans le paragraphe 3.1.1 Résistance à la compression).

Devant l'impossibilité de découper des matelas parfaitement circulaires dans des échantillons d'épaisseur 30 mm. Les échantillons produits au cours du test industriel sont découpés à l'aide d'un massicot industriel aux dimensions de 175 mm x 175 mm.

3.2.3. Résultats et discussion

1. Contexture des matelas

Grammage

Les résultats (Tableau 5-4) montrent que la valeur du grammage est directement liée au temps d'aspiration qui correspond au temps de formation du matelas fibreux. Ainsi, la moyenne des grammages des matelas fabriqués avec un temps de formation de 50 s est égale à 2570 g/m². Pour un temps d'égouttage de 8 s, la moyenne est de 830 g/m² et, pour 3 s d'aspiration, nous ne disposons que d'un matelas de grammage égal à 530 g/m². En conclusion, le grammage augmente quand le temps de formation du matelas fibreux augmente. Cette augmentation n'est pas linéaire et la vitesse de formation moyenne diminue avec la quantité de fibres déposées sur la toile comme le montre le Tableau 5-5.

Tableau 5-5 - Caractéristiques de formation des matelas fibreux produit lors du test industriel

Temps de formation (s)	Nombre de matelas fabriqués	Grammage (g/m ²)	Vitesse moyenne de formation du matelas (g/(m ² .s))
50	8	2570 ± 140	55
8	3	830 ± 30	103
3	1	530	176

Il serait intéressant de connaître la valeur de la dépression (supposée constante) dans le but de déterminer des résistances à la filtration.

Il faut enfin noter que les grammages des matelas obtenus au cours de cet essai industriel sont très supérieurs aux grammages des matelas fabriqués en laboratoire. Dans le cadre de l'étude, il a en effet été décidé de produire des matériaux présentant un grammage proche de ceux des matériaux existant sur le marché : les matériaux industriels produits par voie humide ont des grammages compris entre 200 et 300 g/m² en règle générale. Des essais en laboratoire ont cependant montré qu'il était facile de produire sur formette statique des matériaux de grammage supérieur (au moins jusqu' 900 g/m²).

Masse volumique

Sous 230 Pa

Pour l'ensemble des essais (à l'exception des **Fibres 4'** qui n'ont été utilisées qu'une fois), la masse volumique moyenne des matelas est relativement faible : elle est égale à $84,0 \pm 7,8 \text{ kg/m}^3$ (voir Tableau 5-7). Si on s'intéresse à l'effet des paramètres de production, on constate que le pH de formation semble avoir un effet sur cette masse volumique comme le montre le Tableau 5-6. La moyenne des masses volumiques des matelas fabriqués en milieu acide est plus élevée que celle des matelas fabriqués en milieu au pH non contrôlé (≈ 9). L'écart reste faible mais, pour ces essais, plusieurs paramètres de production ont pu être modifiés. Seuls les couples (2 50"/30"; 2 50"/30"+ acide) et (3 50"/30"; 3 50"/30"+ acide) peuvent être comparés de façon rigoureuse car ils possèdent la même formulation et sont fabriqués dans les mêmes conditions. Les deux matelas fabriqués en milieu acide présentent bien des masses volumiques supérieures (Tableau 5-7). Cette conclusion n'a pas été observée pour des matelas produits au LGP2. Les masses volumiques des matelas plus fins sont du même ordre de grandeur (écarts-types se recoupant).

Tableau 5-6 - Evolution de la masse volumique lors d'une modification du pH de la suspension

	$\rho_{\text{moyen}} [\text{kg/m}^3]$	Ecart-type [kg/m^3]	Nombre de matelas
Milieu non contrôlé hors Fibres 4'	80.4	7.4	5
Milieu acide	87.1	7.3	6

Les caractéristiques de contexture des échantillons sont disponibles dans le Tableau 5-7.

Tableau 5-7 - Caractéristiques physiques des échantillons reçus de l'essai industriel

Echantillons	Grammage [g/m^2]	Incertitude [g/m^2]	Epaisseur (230Pa) [mm]	Masse volumique [kg/m^3]	Incertitude [kg/m^3]	Porosité
Insulsafe	3608	50.5	51.1	70.6	1.0	97%
Fibres 4'	2149	30.1	34.9	61.6	0.9	98%
Fibres 3	3236	45.3	36.4	88.9	1.2	96%
1 50"/30"	2746	38.4	33.2	82.7	1.2	97%
2 50"/30"	2635	36.9	35.1	75.1	1.1	97%
3 50"/30"	2485	34.8	29.4	84.5	1.2	97%
2 50"/30"+ acide	2380	33.3	25.7	92.6	1.3	96%
3 50"/30"+ acide	2596	36.3	28.3	91.7	1.3	96%
1 8"/10" + acide	845.7	11.8	11.0	76.9	1.1	97%
2 8"/10" + acide	793.5	11.1	9.6	82.8	1.2	97%
3 8"/10" + acide	842.4	11.8	8.8	95.7	1.3	96%
3 3"/10" + acide	529.0	7.40	6.4	82.7	1.2	97%

Masse volumique en fonction de la pression appliquée

Les masses volumiques des matelas de l'essai industriel sous pression ont été calculées et comparées dans le but d'observer un effet du pH de la suspension de fibres de verre ou de l'ajout de fibres plus fines dans la formulation sur la masse volumique des matelas finaux.

Les résultats sont disponibles en Figure 5-23 et Figure 5-24. Pour rappel, les matelas étudiés sont des mélanges de **Fibres 3** et Fibres **Insulsafe** de micronaires respectifs 5.5 et 10 L/min.

Dans la Figure 5-23, on peut remarquer que le pH de suspension possède un léger impact sur la masse volumique des matelas finaux. Une suspension à pH acide procurera une densification légère du matelas final. Ce résultat n'est montré que pour une seule composition mais reste valable pour toutes.

La Figure 5-24 montre l'effet de la composition du matelas fibreux. On observe que plus un matelas contient de fibres fines, moins celui-ci est dense. Pour rappel, la composition 1 possède 70% de **Fibres 3**, la composition 2 : 50% et la composition 3 : 30%.

Ces deux conclusions suivent parfaitement les tendances observées dans l'étude de la résistance à la compression de matelas plus fins.

Par contre, aucun de ces matelas ne respecte la condition de masse volumique sous 1 bar imposée par Saint-Gobain. Les matelas possèdent, sous 1 bar, une masse volumique dépassant 250 kg/m³. Ceci est valable quel que soit le matelas.

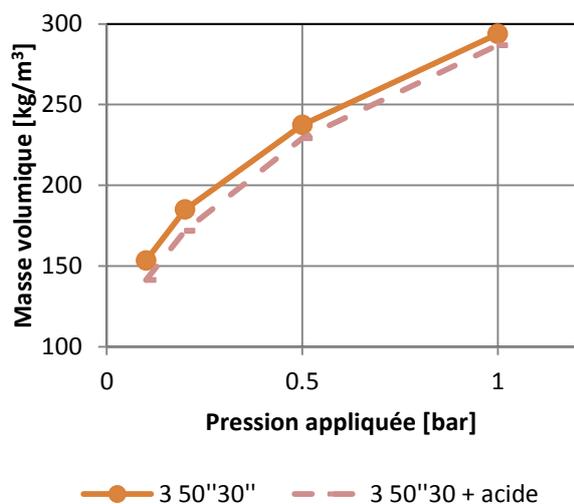


Figure 5-23 - Evolution de la masse volumique de matelas de l'essai industriel en fonction de la pression appliquée - effet du pH de la suspension

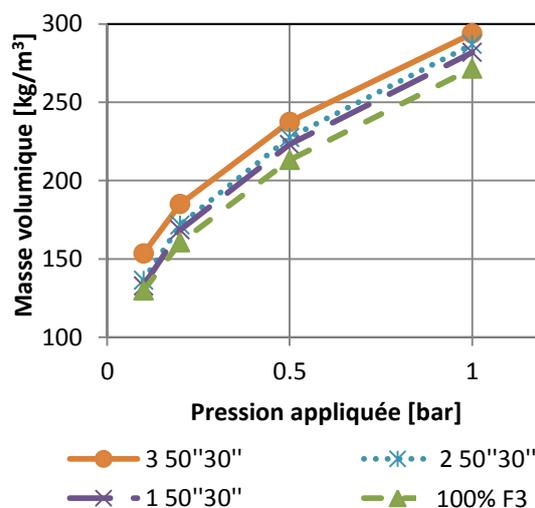


Figure 5-24 - Evolution de la masse volumique de matelas de l'essai industriel en fonction de la pression appliquée - effet de la composition

2. Compressibilité des matelas produits

La Figure 5-25 expose l'ensemble des résultats obtenus lors des tests de résistance à la compression pour tous les matelas (1ere compression).

Le taux de compression des matelas varie 65 et 80 %. Ils sont du même ordre de grandeur que les compressibilités obtenues pour des matelas sans fibres de renfort.

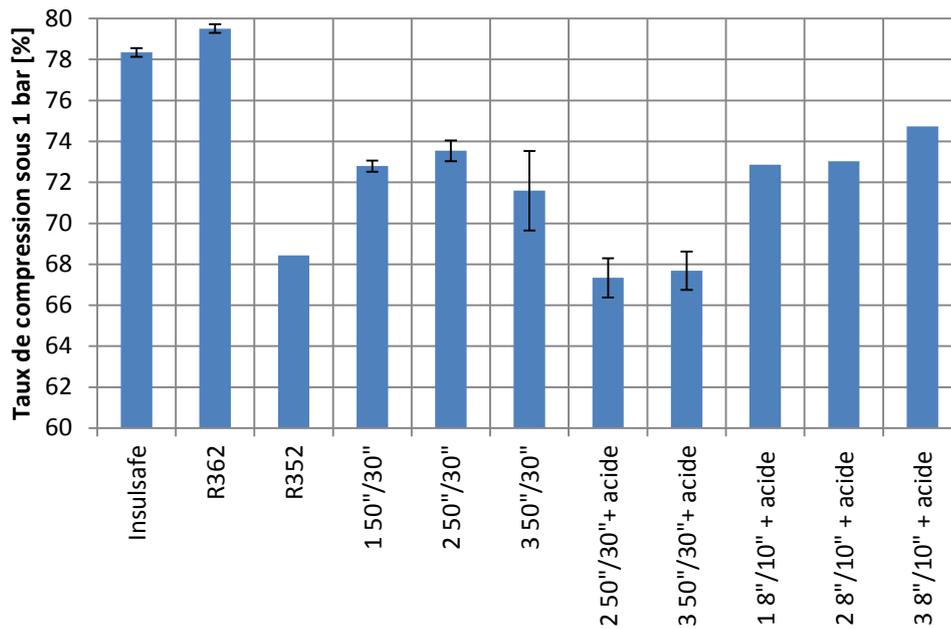


Figure 5-25 - Compressibilité 1 des matelas de fibres de verre obtenus lors de l'essai industriel

On peut remarquer sur ce graphique que lorsque qu'on ajoute de l'acide à la suspension (compositions 2 50''/30'' et 3 50''/30''), le taux de compression a tendance à diminuer. Ceci peut s'expliquer par la densité plus élevée des matelas fabriqués en milieu acide (voir Tableau 5-6). Ce phénomène est observable sur la Figure 5-26.

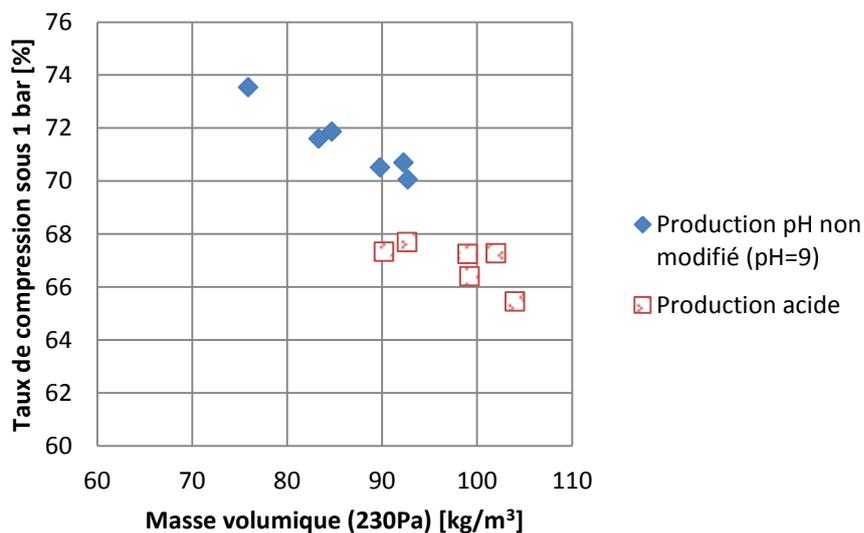


Figure 5-26 - Observation du taux de compression en fonction de la masse volumique pour différents pH de formation de matelas

Concernant l'effet de la formulation, l'effet de la proportion de fibres fines dans le matelas fibreux n'est pas visible lorsque que la pression appliquée sur le matelas est de 1 bar. Le taux de compression n'est pas impacté par l'ajout d'éléments fins dans la composition lors d'une compression à 1 bar. Ceci n'est pas en accord avec l'étude bibliographique mais les références bibliographiques qui étudient l'effet du taux de fines dans la formulation du matelas sur la

compressibilité du matelas ne l'ont fait que jusqu'à une pression appliquée de 0.7 bar (Stevenson (2003), Miura et Hosono (1994) et Burashnikova et al (2015)).

3. Comparaison avec les résultats de Saint Gobain Isover

Une partie des matelas produits ont été envoyés à Saint Gobain Isover à Mannheim (Allemagne). Ces matelas ont été encapsulés pour vérifier la faisabilité de production de VIP (bonne évacuation de l'air).

Afin de comparer les masses volumiques des cœurs de VIP déterminées au LGP2 avec celles obtenues au cours d'essais réalisés par Isover sur des VIP complets, il a fallu prendre en compte l'effet de l'enveloppe du VIP sur les valeurs de ces masses volumiques. Pour ce calcul, la formule suivante a été utilisée :

$$\rho(\text{VIP}) = \frac{m_{\text{core}} + m_{\text{enveloppe}}}{V_{\text{core}} + V_{\text{enveloppe}}} \quad (5-24)$$

- ρ : masse volumique [kg/m³]
- m : masse du matériau [kg]
- V : volume du matériau [m³]

Pour les dimensions de matelas étudiées, la masse de l'enveloppe ($m_{\text{enveloppe}}$) est de 15.8 g et son volume ($V_{\text{enveloppe}}$) est 13.5 cm³.

Les masses volumiques sont présentées dans le Tableau 5-8.

Tableau 5-8 - Masses volumiques des matelas fibreux en fonction de la pression appliquée

Echantillon	ρ_{initial} [kg/m ³]	G [g/m ²]	$\rho_{\text{coeur(1bar)}}$ [kg/m ³]	$\rho_{\text{VIP(1bar) LGP2}}$ [kg/m ³]	Valeurs Isover [kg/m ³]	Ecart [%]
Fibres 4'	55.7	2171	274	321	416	30
	57.6	2109	279	328		27
Fibres 3	85.7	3187	272	304	260	14
1 50"/30"	78.2	2707	286	326	283	13
	75.4	2678	280	320		11
	76.4	2678	279	318		11
3 50"/30"	83.8	2374	283	327	311	5
	86.0	2518	293	336		7
	80.1	2511	306	350		11
2 50"/30"+ acide	90.0	2364	281	326	296	9
	90.4	2331	271	315		6
3 50"/30"+ acide	90.5	2518	286	328	306	7
	94.8	2501	288	330		7

Les valeurs LGP2 sont calculées tandis que les valeurs Isover sont mesurées. Elles sont du même ordre de grandeur et l'écart entre la valeur LGP2 et la valeur Isover reste convenable à la vue de l'écart calculé (inférieur à 15% pour la plupart des matelas).

3.2.4. Conclusion

Le test industriel mené a été effectué sur des fibres de composition 1 et des micronaire compris entre 4 et 10 L/min. Des matelas ont été produits avec un procédé discontinu par une filtration frontale immergée. Ils ont ensuite été caractérisés par compression.

On peut conclure, tout d'abord, que le procédé permet la bonne réalisation d'une suspension diluée et de matelas de fibres de verre.

Ensuite, la caractérisation des matelas par compression a permis de montrer que le pH de la suspension, ou la composition du matelas modifie la masse volumique sous pression de celui-ci. Une acidification du pH ou un ajout de fibres fines dans la composition du matelas permet de diminuer la masse volumique pour des valeurs de pressions appliquées entre 0.1 bar et 1 bar.

Enfin, les matelas produits ne respectent pas le critère de masse volumique de Saint Gobain (<250 kg/m³).

4. Conclusion

L'influence de certains paramètres tels que la formulation, l'architecture du matelas et le pH de mise en suspension sur les propriétés d'usage des matelas de fibres de verre sont étudiées dans ce chapitre. Les matelas produits doivent respecter le cahier des charges afin d'être considérés comme des cœurs de VIP.

L'étude bibliographique a montré que la formulation du matelas, et plus particulièrement le diamètre des fibres de verre utilisées, influence la compressibilité des matelas de fibres de verre. L'utilisation de fibres de faibles diamètres permet d'obtenir des matelas montrant une compressibilité plus faible.

Concernant la conductivité thermique des matelas de fibres de verre, l'étude bibliographique a permis de montrer que le transfert de chaleur s'effectue en majorité par conduction et rayonnement. La conduction peut être solide (à travers les fibres) ou gazeuse (entre les molécules gazeuses). Une fois l'air extrait du matelas fibreux, la conduction gazeuse peut être négligée et le transfert thermique s'effectue seulement par conduction solide et rayonnement.

L'étude expérimentale s'est articulée autour de trois points.

L'influence des paramètres est étudiée sur la compressibilité des matelas et leur masse volumique sous une pression de 1 bar. Nous pouvons affirmer que tous les paramètres étudiés – excepté l'architecture du matelas – influencent la résistance à la compression des matelas. L'utilisation de fibres de faibles diamètres, l'ajout de fibres cellulosiques de renfort à haut degré de raffinage et une trituration des fibres de verre à pH acide permettent d'améliorer cette propriété. Malgré tout, la faible différence de diamètre des fibres de verre utilisées dans ce projet ne permet pas d'obtenir de différences significatives sur les propriétés de résistance à la compression.

Les matelas de fibres de verre produits à pH = 3 et comprenant 6 % de fibres cellulosiques hautement raffinées respectent le cahier des charges, quel que soit le grade de fibres utilisé. Leur masse volumique sous 1 bar est inférieure à 250 kg/m³.

L'influence des paramètres sur la conductivité thermique des matelas est aussi étudiée. Nous observons que les valeurs de conductivité thermique à pression atmosphérique obtenues pour nos matelas correspondent à celle des matériaux d'isolation actuels. Les paramètres testés ne semblent pas avoir d'effet significatif sur les propriétés de résistance thermique des matelas. Dans la gamme des taux d'introduction testés, la présence de fibres cellulosiques n'affecte pas de manière trop importante la valeur de conductivité thermique sous vide des matelas, ce qui est un point important.

Les matelas de Fibres 1 + 6 % de cellulose raffinée produits en milieu acide respectent le cahier des charges pour ce qui est de la conductivité thermique sous vide (<5 mW/(m.K)).

Enfin, le changement d'échelle de procédé effectué lors de l'essai industriel est concluant. La production de matelas de fibres de verre est possible à échelle industrielle. Cependant, la formulation n'étant pas optimisée, les matelas produits ne respectent pas le cahier des charges pour ce qui est des propriétés de résistance à la compression.

5. Références bibliographiques

Baillis, D., et Sacadura, J.-F. (2000). Thermal radiation properties of dispersed media: theoretical prediction and experimental characterization. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 67, 327–363.

Bouquerel, M., Duforestel, T., Baillis, D., et Rusaouen, G. (2012). Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—A review. *Energy and Buildings* 54, 320–336.

Burashnikova, M.M., Khramkova, T.S., Kazarinov, I.A., et Shmakov, S.L. (2015). Pressure influence on the structural characteristics of modified absorptive glass mat separators: A standard contact porosimetry study. *Journal of Power Sources* 291, 1–13.

Chan, S.H., et Tien, C.L. (1971). Infrared radiative heat transfer in nongray nonisothermal gases. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 14, 19–26.

Chen, Q., Chen, Z.-F., Li, C.-D., Wu, W.P., Boapo, F.E., et Li, B.-B. (2014). Effect of Dispersants on Dispersion of Glassfiber Suspensions. *Asian Journal of Chemistry* 26, 5100–5104.

Coquard, R. (2004). Etude du transfert de chaleur couplé conduction-rayonnement dans les mousses de Polystyrène expansé : Modélisation et caractérisation. Thèse de doctorat. Institut des sciences appliquées de Lyon.

Fricke, J., Schwab, H., et Heinemann, U. (2006). Vacuum Insulation Panels – Exciting Thermal Properties and Most Challenging Applications. *Int J Thermophys* 27, 1123–1139.

Guerin, D., Morin, V., Chaussy, D., et Auriault, J.-L. (2001). Thermal conductivity of handsheets, papers and model coating layers. In 12th Fundamental Research Symposium; Session 5 : Sensors and Measurement, (Oxford), pp. 927–945.

Jimenez Saelices, C. (2016). Développement de matériaux super-isolants thermiques à partir de nano-fibres de cellulose. Thèse de doctorat. Université Bretagne Loire.

Kuhn, J., Ebert, H.-P., Arduini-Schuster, M.C., Büttner, D., et Fricke, J. (1992). Thermal transport in polystyrene and polyurethane foam insulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 35, 1795–1801.

Miura, H., et Hosono, H. (1994). Glass-fibre separators for valve-regulated batteries. *Journal of Power Sources* 48, 233–239.

Stevenson, P.R. (2003). Advanced separator construction for long life valve-regulated lead-acid batteries. *Journal of Power Sources* 116, 160–168.

Chapitre 6 :
Etude des cinétiques de
séchage
de matelas fibreux
et
aspects économiques du
procédé global

1. Introduction	227
2. Etude bibliographique.....	228
2.1 Principales définitions utiles à l'étude du séchage.....	228
2.1.1. L'air humide et ses propriétés	228
2.1.2. Relation entre l'eau et le produit à sécher	230
2.2 Transferts intervenant au cours de séchage	232
2.2.1. Transfert de chaleur.....	232
2.2.2. Transfert de matière	234
2.3 Les différentes étapes du séchage	236
2.4 Conditions de séchage des matelas de fibres de verre	237
3. Etude expérimentale du séchage au laboratoire	238
3.1 Matériels et méthodes	238
3.1.1. Matières premières et production de matelas	238
3.1.2. Séchage des matelas.....	238
3.1.3. Traitement des données :	241
3.2 Résultats et discussion	243
3.2.1. Caractérisation du séchage.....	243
3.2.2. Exploitation des résultats.....	246
3.2.3. Conclusion.....	248
4. Aspect économique du procédé global	249
4.1 Bilans de production du procédé par voie humide	249
4.1.1. Caractéristiques du procédé	249
4.1.2. Paramètres fixés	249
4.1.3. Bilan de matière.....	250
4.1.4. Ecriture des bilans massique et enthalpique (séchoir air)	253
4.2 Aspect économique du procédé par voie humide.....	264
4.3 Comparaison au procédé par voie sèche	265
5. Conclusion	266
6. Références bibliographiques	267

1. Introduction

Dans les chapitres précédents nous avons montré qu'avec les fibres de verres dont nous disposons (fibres grossières), en ajoutant des fibres de renfort à la suspension, il est possible de produire par voie humide un matelas respectant le cahier des charges exigé pour un cœur de VIP.

Notre projet comprend le développement du procédé de fabrication de matelas par voie humide en vue de son industrialisation. Outre les étapes de préparation de la suspension et de formation du matelas, qui ont été étudiées dans le chapitre 3, ce procédé comprend les étapes de déshydratation du matelas servant à sa consolidation. Cette déshydratation peut être mécanique (pressage) ou thermique (séchage). Pour des matelas de fibres de verre produits par voie humide, le pressage est exclu pour conserver une porosité très élevée et éviter de casser les fibres de verre. Le séchage commencera donc à une humidité très élevée.

Dans un procédé par voie humide, le séchage est l'étape la plus onéreuse en raison de la quantité d'énergie à fournir pour retirer l'eau. Il est donc nécessaire de déterminer les paramètres limitants.

Ce chapitre est organisé en 2 parties. La première concerne le séchage et la seconde porte sur des aspects économiques du procédé. Nous abordons le séchage par une étude bibliographique et présentons ensuite l'étude expérimentale qui a été effectuée. L'étude bibliographique permet de présenter les principaux phénomènes intervenant au cours du séchage et de donner les définitions utiles à la compréhension de ces phénomènes. Les principales technologies de séchage industriel sont également décrites. L'étude expérimentale, menée à l'échelle du laboratoire, a pour but de rechercher les paramètres limitants et de mieux connaître le comportement des matelas au séchage.

Pour traiter les aspects économiques du procédé par voie humide, nous établissons d'abord un bilan de production afin de calculer le coût global de fonctionnement (hors utilités et main d'œuvre). Nous comparons ensuite ce coût à celui d'un procédé par voie sèche.

2. Etude bibliographique

Le séchage est une opération qui consiste à traiter un produit pour en éliminer une substance coexistante et/ou absorbée (Leleu, 2002). Le produit à traiter peut être un solide (bois, aliment, cristaux, papier), un liquide (huile, solution ou suspension) ou même un gaz (air humide, fumées, gaz naturel). La substance à éliminer est le plus souvent de l'eau mais peut être n'importe quel solvant. Cette opération unitaire se retrouve dans de nombreuses industries telles que l'agronomie, le bois et papier/carton, le textile...

Le séchage d'un matériau produit par voie humide est l'étape ultime de retrait de l'eau contenue dans le matériau. Dans le procédé papetier, il est mis en œuvre lorsque les autres moyens de déshydratation mécanique (égouttage et pressage) ont atteint leurs limites. C'est une étape importante du procédé car il détermine la structure finale du réseau fibreux et le profil de distribution de petites particules. Dans notre cas, le séchage est réalisé par l'action d'un flux d'air. C'est un séchage par entraînement.

Le séchage fait appel à deux mécanisme de transferts couplés : d'une part, un transfert de matière (eau) de l'intérieur vers la surface libre du matériau et de la surface vers le milieu ambiant ; d'autre part, un transfert de chaleur vers le produit à sécher permettant le changement d'état de l'eau (Rueff et Mauret, 2018).

2.1 Principales définitions utiles à l'étude du séchage

Le séchage ne peut se produire que si le milieu récepteur est capable d'absorber l'humidité qui se dégage. Dans le cas étudié dans ce chapitre, le milieu récepteur est l'air. Cela amène à définir des grandeurs caractéristiques de l'air humide.

2.1.1. L'air humide et ses propriétés

L'air humide est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. Les propriétés de l'air humide peuvent être définies à partir de trois grandeurs indépendantes. Les deux premières sont généralement la pression et la température. La troisième permet de déterminer la teneur en vapeur d'eau.

Le rapport de mélange (r) d'un échantillon d'air humide est le rapport de la masse de vapeur d'eau (m_v) à la masse d'air sec (m_a) de cet échantillon. Cette grandeur ne se mesure pas directement.

$$r = \frac{m_v}{m_a} \quad (6-1)$$

En considérant le rapport des fractions molaires (x_v et x_a), on peut écrire que :

$$r = \frac{x_v}{x_a} \times \frac{M_v}{M_a} \quad (6-2)$$

où M_v et M_a sont les masses molaires de l'eau et de l'air.

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

Si l'on considère que la vapeur d'eau et l'air sont des gaz parfaits, on peut appliquer la loi de Dalton pour définir les pressions partielles de vapeur d'eau (p_v) et d'air (p_a) dans l'air humide :

$$p_v = x_v \times p \quad (6-3)$$

$$p_a = x_a \times p \quad (6-4)$$

et

$$p = p_a + p_v \quad (6-5)$$

On peut donc écrire :

$$r = \frac{M_v}{M_a} \times \frac{p_v}{p_a} = \frac{M_v}{M_a} \times \frac{p_v}{p - p_v} \quad (6-6)$$

L'humidité relative (HR) d'un échantillon d'air humide est le rapport entre la fraction molaire de vapeur d'eau dans l'échantillon et la fraction molaire de vapeur d'eau dans un échantillon d'air humide saturé en eau dans les mêmes conditions de pression et de température. En considérant les gaz comme parfaits, le rapport des fractions molaires se ramène au rapport des pressions partielles de vapeur d'eau dans l'air humide (p_v) et dans l'air humide saturé à la même pression et la même température ($p_{v\text{ sat}}$) :

$$\text{HR} [\%] = 100 \frac{x_v}{x_{v\text{ sat}}(p, T)} = 100 \frac{p_v}{p_{v\text{ sat}}(p, T)} \quad (6-7)$$

La pression partielle de vapeur dans l'air humide saturé est quasiment égale à la pression de la vapeur saturante en phase pure tant que celle-ci reste inférieure à la pression totale ; au-delà elle est égale à la pression totale. L'humidité relative peut être déterminée avec un capteur hygrométrique.

L'humidité absolue (HA) est définie comme le rapport de la masse de vapeur d'eau (m_v) au volume d'air humide (V_{tot}). C'est une grandeur de même dimension qu'une masse volumique :

$$\text{HA} [kg/m^3] = \frac{m_v}{V_{tot}} = \frac{n_v M_v}{V_{tot}} \quad (6-8)$$

En considérant les gaz comme parfaits, on peut écrire :

$$\text{HA} [kg/m^3] = \frac{p_v M_v}{RT} = \rho_v(p_v, T) \quad (6-9)$$

- n_v : nombre de moles de vapeur d'eau dans le volume [mol]
- R : Constante des gaz parfaits (8.314 J/(mol.K))

L'humidité absolue et l'humidité relative sont des grandeurs intéressantes car elles permettent la détermination du rapport de mélange par le biais de la pression partielle de vapeur.

Ces grandeurs sont représentées dans les diagrammes hygrométriques.

La température humide ou température de saturation adiabatique est la température à laquelle sèche un produit dans la phase isotherme. On peut la définir comme suit : c'est la température à laquelle est porté un échantillon d'air humide passant au-dessus d'une nappe d'eau lorsque l'énergie apportée pour l'évaporation de l'eau n'est prise qu'au système lui-même. La Figure 6-1 est une représentation schématique du système qui atteint en sortie la température humide de l'air ou T_{wb} (wb : wet bulb).

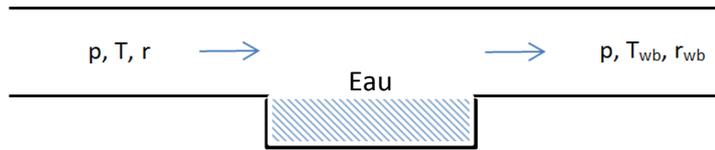


Figure 6-1 - Représentation de la température humide de l'air

Cette température nous permet aussi de déterminer le rapport de mélange par l'expression (équation du thermomètre humide qui résulte du bilan massique et du bilan enthalpique) :

$$r = \frac{-c_{p,a} \cdot (\theta - \theta_{wb}) + r_{wb} \cdot (L_0 + c_{p,v} \cdot \theta_{wb} - c_{p,w} \cdot \theta_{wb})}{c_{p,v} \cdot (\theta - \theta_{wb}) + (L_0 + c_{p,v} \cdot \theta_{wb} - c_{p,w} \cdot \theta_{wb})} \quad (6-10)$$

- a : Air
- w : Eau liquide
- v : Vapeur d'eau
- c_p : Capacité thermique massique [kJ/(kg.K)]
- L_0 : Chaleur latente de vaporisation [kJ/kg]
- θ : Température [°C]
- r_{wb} : Rapport de mélange de l'air saturé en eau à la température du thermomètre humide, à la même pression totale.

2.1.2. Relation entre l'eau et le produit à sécher

Le produit humide représente tout corps solide ou liquide contenant de l'eau qui peut être séparée. Dans notre cas, le produit humide est le matelas de fibres de verre.

Le produit humide peut être **un produit hydraté** lorsque qu'il existe une combinaison entre le corps solide et l'eau présentant des associations moléculaires appelées hydrates.

On peut quantifier l'eau contenue dans le produit humide par calcul de son humidité. **L'humidité** ou teneur en eau (X) du produit humide est le rapport de la masse d'eau contenue dans le produit (m_e) à sa masse sèche (m_s) :

$$X = \frac{m_e}{m_s} \quad (6-11)$$

Dans le produit humide, l'eau peut se présenter sous différentes formes : l'eau libre et l'eau liée.

L'eau libre est l'eau se trouvant en surface du produit ou l'eau retenue par effet capillaire dans la porosité du produit. L'eau libre est mobile et conserve toutes les propriétés de l'eau pure. L'évaporation de cette eau se produit dès que la pression de vapeur dans la couche limite est inférieure à la pression de saturation de l'eau contenue dans le produit à la température considérée.

L'eau liée est l'eau absorbée sur les parois des structures, du fait des propriétés hydrophiles de leurs constituants, et en particulier grâce aux forces de Van Der Waals. Cette eau est plus difficile à extraire que la précédente car les forces de liaisons sont plus importantes. Cette eau est plutôt concernée par la fin du séchage.

On définit généralement **l'activité de l'eau** (a_w) dans un produit comme le rapport entre la pression de vapeur d'eau p_v à la surface du produit et la pression de vapeur d'eau en phase pure $p_{sat}(T)$ à la température T du produit.

$$a_w = \frac{p_v}{p_{sat}(T)} \quad (6-12)$$

Cette définition n'est valable que si la température est telle que la pression de vapeur saturante est inférieure à la pression totale du système. De manière générale, on peut écrire :

$$a_w = \frac{HR}{100} \quad (6-13)$$

L'activité (a_w) de l'eau dans un produit dépend principalement de sa teneur en eau X et de sa température T.

Les isothermes de sorption sont des courbes représentant l'humidité absolue du produit à l'équilibre en fonction de l'activité de l'eau. La courbe représentant pour une température T donnée la teneur en eau X d'un produit en fonction de la valeur de l'activité de l'eau (a_w) ou de l'humidité relative de l'air en équilibre HR est appelée :

- Isotherme d'adsorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit sec.
- Isotherme de désorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit saturé en eau.

Les deux courbes sont en général différentes (Figure 6-2) car le séchage d'un produit entraîne des modifications de structure et de porosité irréversibles.

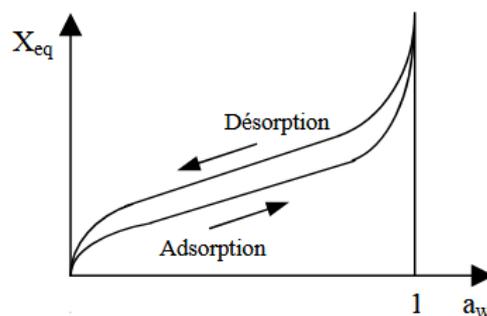


Figure 6-2 - Allure générale des isothermes de sorption

2.2 Transferts intervenant au cours de séchage

2.2.1. Transfert de chaleur

La vaporisation du solvant contenu dans un produit à sécher peut être effectuée par abaissement de la pression dans l'enceinte contenant ce produit. Cependant, dans la plupart des cas, la vaporisation est effectuée en utilisant une source d'énergie extérieure au produit. L'apport de l'énergie nécessaire au transfert de chaleur est effectué par conduction, convection et/ou rayonnement (Charreau et Cavaillé, 1995). On peut combiner ces types de séchage entre eux.

1. Séchage par conduction

Le produit à sécher se trouve en contact avec une paroi solide portée à une température élevée par chauffage (Figure 6-3). La conduction entraîne une augmentation de la température du produit à sécher : le liquide se vaporise. Les vapeurs formées sont soit aspirées, soit entraînées par un gaz de balayage.

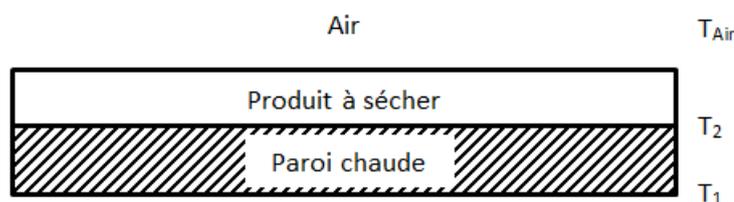


Figure 6-3 - Représentation du séchage par conduction

Dans l'industrie, le cylindre chauffant est un système de séchage par conduction très courant qui fonctionne en continu. La Figure 6-4 est un schéma de principe d'un séchoir à cylindre sécheur. Le produit se trouve à la surface du cylindre et peut y être maintenu par une toile continue. Une fois séché, il est séparé de la surface de chauffe par un couteau racleur. Le fluide chauffant est de la vapeur dans la majorité des cas. Ce procédé est celui utilisé principalement dans l'industrie papetière (95 % des installations (Karlsson, 2010)).

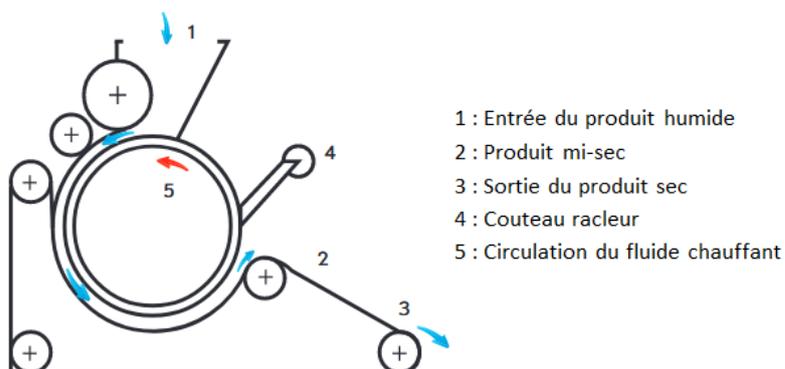


Figure 6-4 - Schématisation d'un séchoir à cylindre sécheur (CETIAT et ADEME, 2017)

Ce type de séchoir peut évaporer de 15 à 30 kg/h d'eau par mètre carré de surface d'échange (Leleu, 2002). La consommation d'énergie est comprise entre 0.8 et 1 kWh/kg d'eau évaporée (3.0 à 3.6 MJ/kg d'eau évaporée).

2. Séchage par convection

Le séchage par convection réside dans la mise en contact d'un gaz (air) s'écoulant en régime généralement turbulent autour du solide à sécher. Le séchage par convection (Figure 6-5) peut être de deux types :

- La convection libre : le matériau cède son humidité à l'air qui l'entoure. Dans ce cas la vitesse de séchage est très lente.
- La convection forcée : la chaleur est fournie par de l'air soufflé sur le matelas

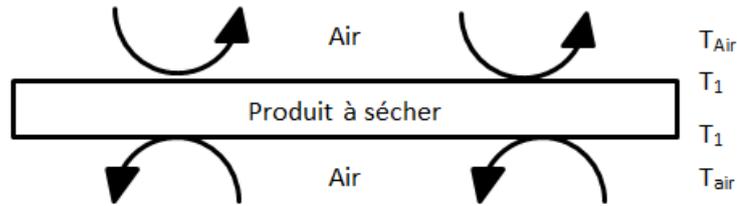


Figure 6-5 - Représentation du séchage par convection

C'est le mode de transfert de chaleur le plus courant dans l'industrie à l'exception de l'industrie papetière.

Le séchoir à plateaux (Figure 6-6) est un système de séchage convectif habituel lors de procédés discontinus. De l'air préalablement chauffé est soufflé dans une enceinte contenant des plateaux supportant les produits à sécher. L'évaporation de l'eau se fait alors par léchage d'air chaud.

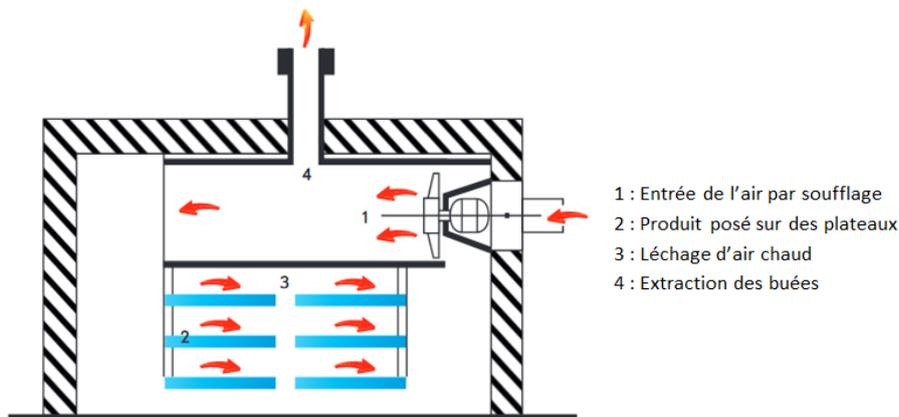


Figure 6-6 - Schématisation d'un séchoir à plateaux (CETIAT et ADEME, 2017)

Les plateaux peuvent être pleins ou perméables. Dans le cas de plateaux perméables, le séchage s'effectue aussi par circulation de l'air à travers le matelas.

Pour un séchoir à plateaux pleins, le taux d'évaporation est 0.1-1.5 kg/(m².h) alors qu'un séchoir à plateaux perméables permet d'atteindre 5-10 kg/(m².h). La consommation de ce type de procédé est 1-2 kWh/kg d'eau évaporée (3.6 à 7.2 MJ/kg d'eau évaporée).

Pour un procédé continu ou semi-continu, le séchoir tunnel (Figure 6-7) est la technologie la plus utilisée. Le produit à sécher entre dans le séchoir tunnel. L'eau contenue dans le produit est évaporée par léchage d'air chaud et le produit sec ressort par l'autre bout du tunnel.

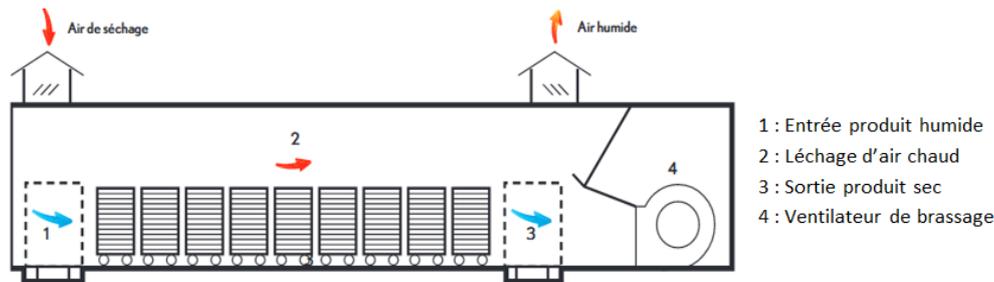


Figure 6-7 - Schématisation d'un séchoir tunnel (CETIAT and ADEME, 2017)

Lors d'un procédé continu, le produit est acheminé dans le tunnel par un tapis continu jusqu'à la sortie du tunnel. Dans la Figure 6-7, le séchoir est discontinu. Les chariots sont entrés et sortis du séchoir un par un.

Ce type de séchoir permet d'atteindre un taux d'évaporation variant entre 10 et 50 kg/(m².h) et une consommation d'énergie thermique de 1-1.5 kWh/kg d'eau évaporée (3.6 à 5.4 MJ/kg d'eau évaporée).

3. Séchage par rayonnement

Ce type de séchage convient aux matériaux de faible épaisseur comme des films par exemple. L'apport d'énergie nécessaire s'effectue dans ce cas par ondes électromagnétiques, ce qui permet un séchage sans contact. Ces ondes sont générées de deux manières :

- Par des dispositifs électroniques (micro-ondes)
- Par élévation de la température d'un émetteur infrarouge

L'énergie absorbée par le matériau provoque son échauffement par des collisions intermoléculaires.

2.2.2. **Transfert de matière**

Lors du séchage d'un matériau poreux, l'eau peut migrer sous forme capillaire ou par diffusion de vapeur.

L'eau contenue dans le matelas fibreux se transforme en vapeur qui vient ensuite augmenter l'épaisseur de la couche limite pour enfin se diluer dans l'air ambiant.

Cette couche limite est une couche de gaz où la pression de vapeur d'eau est quasi égale à celle de l'eau pure dans les mêmes conditions de température et de pression. Cette situation résulte soit de la présence d'eau en quantité importante à la surface du produit, soit d'une diffusion d'eau, du sein du produit vers sa surface externe, suffisamment rapide. Une schématisation de la couche limite est représentée en Figure 6-8.

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

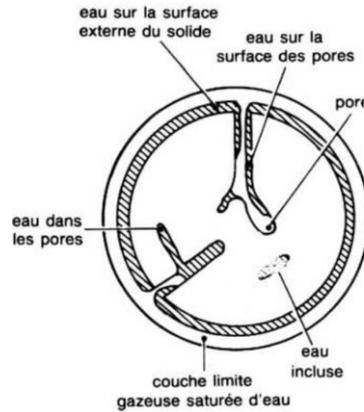


Figure 6-8 - Représentation schématique d'un solide humide avec une couche limite à sa surface (Charreau et Cavaillé, 1995)

Afin d'optimiser le séchage et de rendre cette étape plus rapide, il est nécessaire que l'air ambiant puisse absorber la vapeur d'eau provenant du matériau. Il est donc nécessaire que la pression partielle de vapeur de l'air ambiant soit la plus faible possible. Ceci peut être amené par un renouvellement de l'air dans l'enceinte de séchage.

Dans le cas d'un transfert de chaleur par conduction, les transferts de matière sont différents selon la nature de l'eau en mouvement (Figure 6-9).

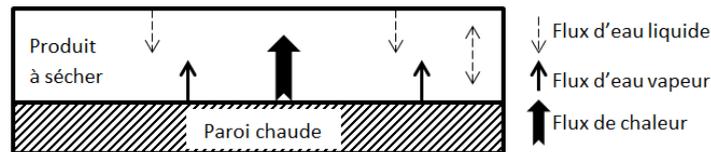


Figure 6-9 - Représentation du transfert de matière pour un séchage par conduction

La vapeur d'eau se déplace de la paroi chaude vers la surface du matériau pour former la couche limite. Une partie de l'eau liquide se déplace dans l'épaisseur du produit, l'autre partie se dirige vers la paroi chaude pour être transformée en vapeur. A la fin du séchage, l'air remplace progressivement l'eau dans le produit.

Dans le cas d'un transfert de chaleur par convection, le flux de chaleur provient des deux faces du produit à sécher (en considérant que l'épaisseur est négligeable devant la largeur et la longueur du produit). Les transferts de matière sont alors différents de ceux du séchage par conduction (Figure 6-10).

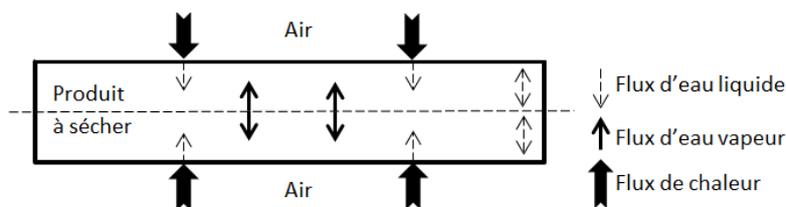


Figure 6-10 - Représentation du transfert de matière pour un séchage par convection

Le flux d'eau liquide provenant de la surface du produit se dirige vers son centre tandis que le flux d'eau vapeur se déplace du centre du matériau vers sa surface. A la fin du séchage, l'air remplace progressivement l'eau dans le produit.

2.3 Les différentes étapes du séchage

Lors du séchage d'un produit humide plusieurs étapes se succèdent. Afin d'illustrer ces différentes phases, on considère une couche mince d'un milieu poreux humide qui est séchée par convection avec de l'air chaud dont la température et la teneur en eau sont contrôlées et maintenues constantes. La masse et la température du produit sont mesurées en continu. On peut tracer les différentes courbes de séchage (Figure 6-11 à Figure 6-14).

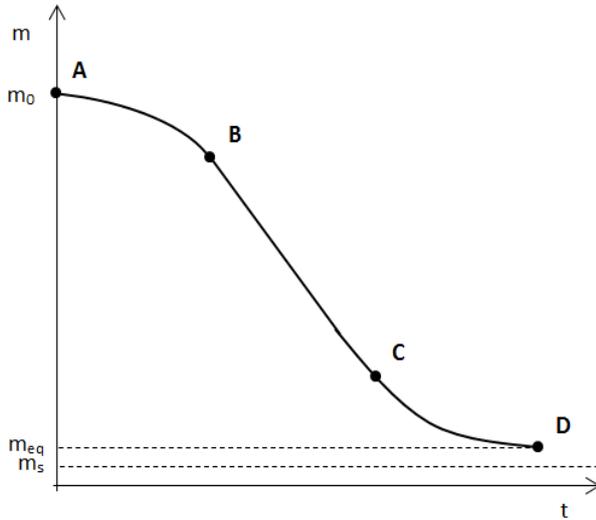


Figure 6-11 - Evolution de la masse du produit en fonction du temps lors du séchage

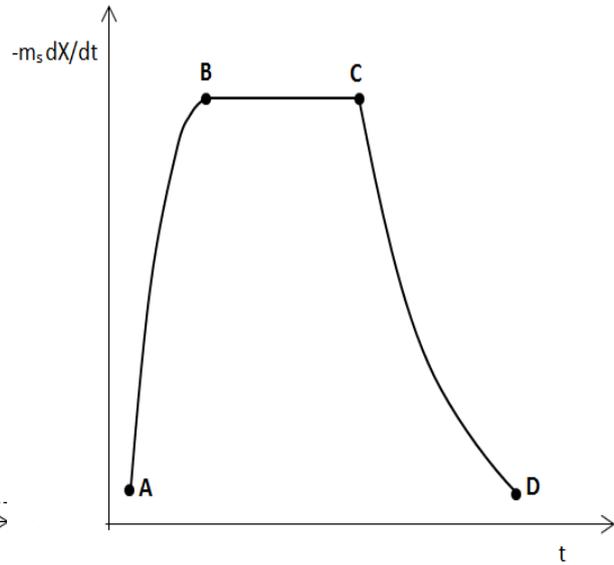


Figure 6-12 - Evolution de la vitesse de séchage en fonction du temps

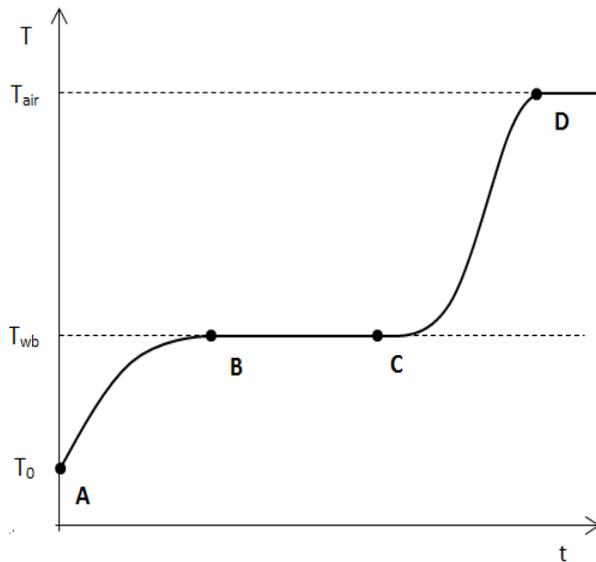


Figure 6-13 - Evolution de la température du produit à sécher lors d'un séchage convectif en fonction du temps

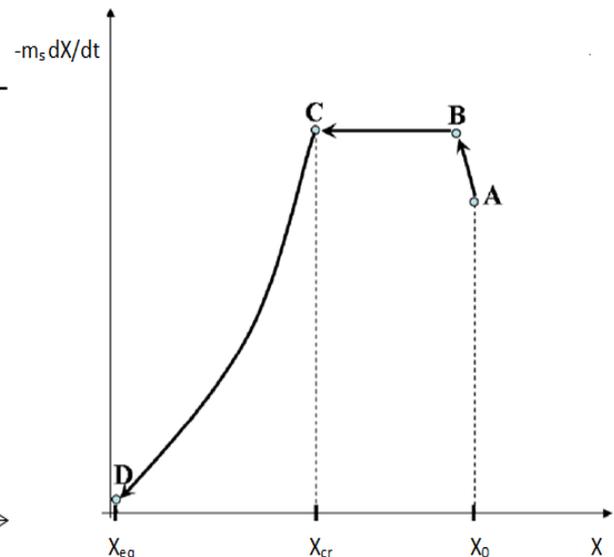


Figure 6-14 - Evolution de la vitesse de séchage dans l'air en fonction de la teneur en eau.

(X_0 est la teneur en eau initiale, X_{cr} est la teneur en eau critique et X_{eq} est la teneur en eau à l'équilibre)

Ces figures mettent en évidence trois phases distinctes :

- La mise en température du produit à sécher (AB).
On observe que la masse du produit diminue avec une pente qui augmente en valeur absolue. La vitesse de séchage et la température du produit augmentent jusqu'à atteindre un palier.
- Le séchage à vitesse constante (BC).
On observe que la température du produit, l'humidité du séchoir et la vitesse de séchage sont constantes. La masse du produit continue de diminuer avec une pente constante. La température du produit est égale à la température humide de l'air ($T=T_{wb}$). Les gradients de température dans le produit mince sont considérés comme très faibles. Le matériau se comporte comme une surface d'eau libre permettant un état quasi stationnaire. Cette phase dure tant que la surface du matériau (couche limite) reste alimentée en eau par les couches en profondeur. L'épaisseur du matériau peut diminuer en raison d'un rapprochement des particules lorsque l'eau migre de l'intérieur vers la surface du matériau.
- Le séchage à vitesse décroissante (CD).
On observe que la pente de la courbe de masse diminue. L'humidité dans le séchoir et la vitesse de séchage diminuent et la température du produit augmente jusqu'à atteindre la température de l'air environnant.
Au-delà de l'humidité critique, la couche limite n'est plus saturée en eau. Ce sont les transferts internes qui gouvernent le séchage et le comportement de ce dernier suit les courbes des isothermes de désorption du milieu.

2.4 *Conditions de séchage des matelas de fibres de verre*

Le séchage dans un procédé par voie humide tel que le procédé papetier a été décrit dans le chapitre 1. Il existe très peu d'articles scientifiques ou techniques faisant référence directement au séchage de matelas de fibres de verre sans liants formés par voie humide. Pour des matériaux non-tissés en fibres de verre (avec liants), les techniques de séchage sont identiques à celles utilisées pour le papier. Les températures (entre 100°C (Chase et al., 2000) et 400°C (Xu et al., 2012)) et les temps de séchage (entre 10 min (Xu et al., 2012) et 60 min (Li et al., 2013)) sont divers et ne semblent pas suivre de norme. Les quantités d'eau à évaporer ne sont pas données dans ces publications. L'étape de séchage s'effectue soit dans séchoir tunnel (Xu et al., 2012) soit dans un séchoir à plateaux (Chase et al., 2000; Li et al., 2013; Yousfani et al., 2012) analogue à celui présenté en Figure 6-6. Dans ce cas, le séchage des matelas est effectué par conduction sur la face en contact avec le plateau (chauffé lui-même par convection à l'air) et par convection grâce à la circulation d'air dans l'étuve. Il peut exister du rayonnement par les parois du séchoir mais ce phénomène n'est pas mentionné dans ces études.

Li et al. (2013) notent que l'eau est retenue en majorité par capillarité dans le matelas de fibres mais on peut trouver de l'eau sorbée à la surface des fibres. Cependant, il n'existe pas d'étude sur les isothermes de sorption du verre dans la gamme de température du séchage.

3. Etude expérimentale du séchage au laboratoire

D'après la revue bibliographique, le séchage des matelas de fibres de verre n'est pas une étape étudiée. Aucune publication ne fait par exemple référence aux cinétiques de séchage. C'est pourquoi une étude simple de séchage est menée ici pour rechercher les limitations possibles et mieux connaître le comportement des matelas au séchage.

Pour les essais expérimentaux présentés dans les chapitres précédents (3, 4 et 5), le séchage est effectué dans une étuve qui présente une similarité avec le séchoir à plateaux, à 120 °C et avec une ventilation maximale, ceci durant 1h. Pour l'essai industriel, les matelas plus épais ont été aussi séchés dans un séchoir à plateaux à 120°C.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de certains paramètres sur les vitesses de séchage dans une étuve. Pour cela, nous avons fait varier :

- La température dans l'étuve
- La ventilation dans l'étuve
- Le grammage des matelas
- La formulation des matelas (ajout ou non de fibres de renfort)

3.1 *Matériels et méthodes*

3.1.1. **Matières premières et production de matelas**

Cette étude est menée sur des matelas de **Fibres 1** (micronaire 18 L/min et composition 1). Les caractéristiques morphologiques et le détail des compositions chimiques ont été présentés dans le chapitre 2. Pour certains matelas, des fibres cellulosiques d'eucalyptus ont été intégrées à la formulation après avoir été raffinées au moulin PFI. Elles possèdent un degré de raffinage élevé ($^{\circ}\text{SR}=75$) pour assurer la résistance à la traction nécessaire à la manipulation des matelas (Chapitre 4). Les matelas de fibres de verre sont produits par voie statique avec l'appareil Rapid-Köthen dont les caractéristiques sont disponibles dans la partie « matériels et méthodes » du chapitre 3. Chaque matelas est fabriqué à partir d'une suspension acide (pH ajusté à 3) triturée durant 15 min à 35 g/L avec le pulpeur Noviprofibre.

3.1.2. **Séchage des matelas**

Le séchoir utilisé pour l'étude est une étuve ventilée Memmert de volume intérieur 108 L. Une fois les matelas produits, ceux-ci sont assemblés deux à deux et un capteur de température (thermocouple T) est placé entre les deux (Figure 6-15). Le thermocouple T est fabriqué au laboratoire avec des fils isolés de 75 μm de diamètre.

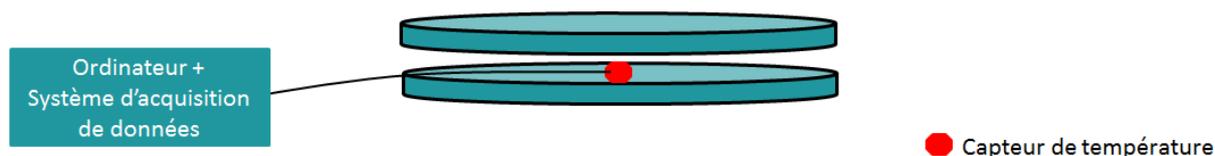


Figure 6-15 - Placement du thermocouple entre deux matelas de fibres de verre

Afin d'évacuer l'air entre les deux matelas, un pressage modéré avec un rouleau léger (un seul passage) est appliqué à la surface du sandwich.

Une différence de température peut apparaître vers la fin de la phase à taux constant entre le centre et la surface de l'échantillon. La conductivité thermique de l'échantillon est supérieure $600 \text{ mW}/(\text{m.K})$ lorsque le milieu est saturé en eau et est de l'ordre de $40 \text{ mW}/(\text{m.K})$ lorsque celui-ci est sec. La pénétration d'air dans le matériau au cours du séchage peut alors engendrer cette différence de température. Malgré cela, la mesure de la température en surface du matériau est très difficile à mettre en œuvre. Nous nous contenterons de la prise de mesure au centre de l'échantillon.

Les matelas sont ensuite placés sur une grille suspendue à une balance. La balance (Mettler Toledo PM 4800, précision 0.01 g) est positionnée au-dessus de l'étuve. La balance communique par un port RS232 avec l'ordinateur d'acquisition de données (fréquence d'acquisition des données : 1 mesure par seconde). Un capteur numérique d'humidité relative et de température (Sensirion SHT75, précision : 0.1°C jusqu'à 125°C et $2\% \text{ HR}$) est installé dans l'étuve. Ce capteur est relié à un boîtier EKH4 (Sensirion) permettant l'acquisition des données (fréquence d'acquisition des données : 1 mesure par seconde). Pour les essais à une température de séchage supérieure à 120°C , ce capteur est retiré de l'enceinte de l'étuve et placé à la sortie de la ventilation de l'étuve. Le capteur de température et humidité utilisé dans cette étude n'est pas étalonné. Les courbes obtenues peuvent être néanmoins analysées car elles peuvent montrer l'enrichissement en humidité dans l'étuve à des temps précis sans pour autant donner des valeurs d'humidité exactes.

Un thermocouple de même nature que celui se trouvant dans le matelas est placé juste au-dessus de celui-ci pour la mesure de la température de l'air. Les deux thermocouples sont reliés à un boîtier d'acquisition (Picotechnology TC08-USB) permettant l'acquisition des données sur ordinateur grâce au logiciel Picolog (fréquence d'acquisition des données : 1 mesure par seconde).

Le protocole expérimental est le suivant :

- 1) Mise en température de l'étuve
- 2) Lancement de tous les enregistrements
- 3) Ouverture de la porte (temps 0) et installation de l'échantillon
- 4) Séchage du matelas

La fin du séchage est observée lorsque la masse de l'échantillon ne varie plus, l'humidité relative est égale à sa valeur initiale et la température de l'échantillon est égale à la température de l'étuve. La masse finale de l'échantillon est alors calculée comme la moyenne des 100 dernières valeurs du fait de la présence de très faibles fluctuations de masse causées par la ventilation dans l'étuve. La masse sèche du matelas est enfin vérifiée à température ambiante avec une balance du même modèle que celle utilisée pour le suivi du séchage.

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

Un schéma explicatif de l'appareillage de mesure est présenté en Figure 6-16.

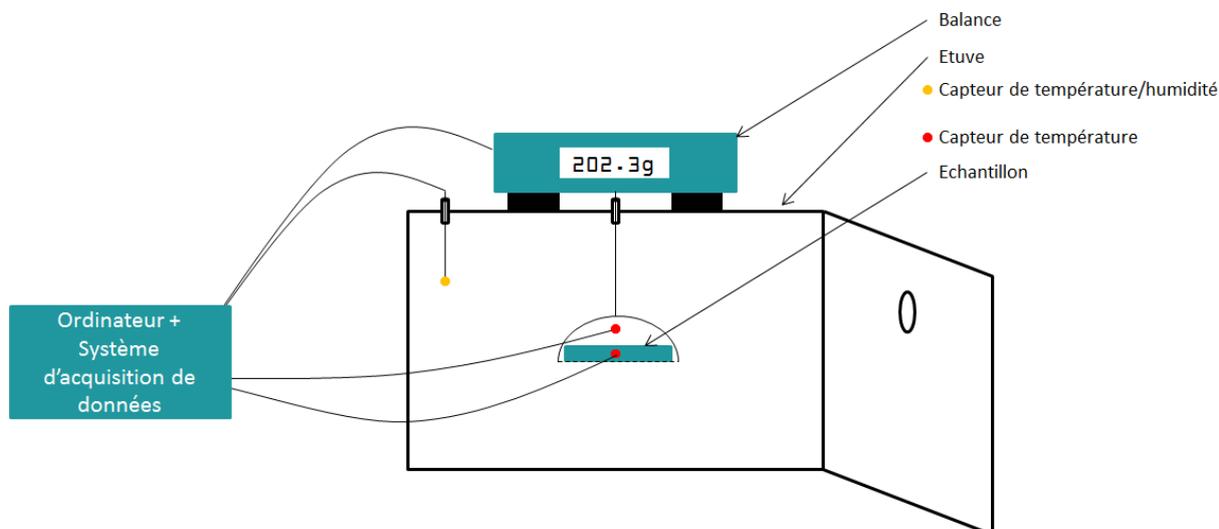


Figure 6-16 - Schéma explicatif du dispositif expérimental pour l'étude de séchage en étuve l'étude

Les essais sont menés en faisant varier les paramètres de réglage de l'étuve, tels que la ventilation ou la température de séchage. Les ventilations appliquées sont la ventilation maximale notée 6 et la ventilation minimale notée 0. Le ventilateur de l'étuve fonctionne à vitesse constante et la différence de ventilation est apportée par un l'ouverture d'un volet pivotant. Les conditions opératoires testées sont reportées dans le Tableau 6-1. Certains essais sont menés avec répétition pour s'assurer de la répétabilité des résultats.

Tableau 6-1 - Conditions opératoires, grammages et formulations testées lors de l'essai de séchage (production de matelas de Fibres 1 par voie statique à pH = 3)

Echantillon	Grammage ciblé [g/m ²]	Quantité fibres cellulosiques [%m] (°SR=75)	Température étuve de consigne [°C]	Réglage de la ventilation
1	300	-	40	6
2	300*	-	80	0
3	300	-	80	6
4	300*	-	100	6
5	300	-	120	0
6	300	-	120	6
7	300	6	120	6
8	300	-	150	6
9	600*	-	80	6
10	600	-	100	0
11	600	-	100	6
12	600*	-	120	6

* Les essais sont répétés

3.1.3. Traitement des données

Le traitement des données s'effectue avec un tableur MS Excel. Les enregistrements sont tous resynchronisés par rapport au temps initial défini comme l'instant d'ouverture de la porte de l'étuve et augmentation de la température de l'échantillon.

1. Détermination de la vitesse de séchage

Le calcul de la vitesse de séchage dans la phase à taux constant s'effectue par régression linéaire de la courbe de masse de l'échantillon dans la période de décroissance linéaire de la masse. Les bornes de la période d'analyse sont choisies par l'utilisateur.

2. Détermination du coefficient de transfert de chaleur

Du fait de l'appareillage utilisé, on considère que le séchage s'effectue uniquement par convection. On néglige le rayonnement des parois. Dans le cas d'un séchage par convection, l'équation régissant le transfert de chaleur est la suivante :

$$Q = \alpha_{conv} S (T_{air} - T_{matériau}) \quad (6-14)$$

- α_{conv} : Coefficient de transfert de chaleur par convection [W/(m².K)]
- S : Surface totale d'échange [m²] (dans notre cas les deux faces de l'échantillon)
- Q : Quantité de chaleur échangée [W]

Dans la phase à taux constant,

$$Q = v_{séchage} \times L_v \quad (6-15)$$

- $v_{séchage}$: Vitesse de séchage [g/s]
- L_v : Chaleur latente de vaporisation [J/g]

La chaleur latente de vaporisation est définie comme la différence entre les enthalpies de la vapeur et du liquide sur la courbe de saturation dans la gamme de température testées. Elle est déterminée de la façon suivante :

$$L_v = L_0 + a \times \theta_{matériau} \quad (6-16)$$

- $\theta_{matériau}$: Température du matériau [°C]

Les valeurs de la chaleur latente sont calculées à partir des tables des enthalpies massiques du NIST (National Institute of Standards and Technology webbook.nist.gov). Les coefficients sont obtenus par régression linéaire :

- $L_0 = 2503.21$ J/g
- $a = -2.443$ J/(g.K)

3. Détermination du débit massique d'air sec

Dans l'analyse du séchage, il est aussi intéressant de déterminer le débit massique d'air sec soufflé dans l'étuve. Il est calculé par la formule suivante qui résulte d'un bilan massique :

$$\dot{m}_{air\ sec} = \frac{\dot{m}_{eau\ évaporée}}{r_{sortie} - r_{entrée}} \quad (6-17)$$

- \dot{m} : Débit massique [g/s]
- r : rapport de mélange [$kg_{air}/kg_{air\ sec}$]

En considérant que l'air de l'étuve est bien brassé, les caractéristiques de l'air en sortie sont celles régnant dans l'enceinte de l'étuve. Le rapport de mélange de l'air dans l'étuve est déterminé pendant la phase à taux constant ($T_{mat} = T_{wb}$). Il est alors déterminé par l'équation du thermomètre humide (équation (6-10)).

Pour obtenir les propriétés de l'air, on utilise les données du réseau StatIC (<https://www.infoclimat.fr/observations-meteo/saint-martin-d-heres-0014.html>) qui récolte des valeurs toutes les 30 minutes.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Caractérisation du séchage

Durant les essais de séchage, la température à l'intérieur de l'échantillon (T_{mat}), celle à l'intérieur de l'étuve (T_{air}), la masse de l'échantillon ainsi que les propriétés de l'air dans l'étuve sont mesurées. Les résultats obtenus pour un échantillon (300g/m^2 , 120°C , ventilation 6) sont représentés en Figure 6-17 et Figure 6-18. Les évolutions des courbes sont les mêmes pour tous les échantillons.

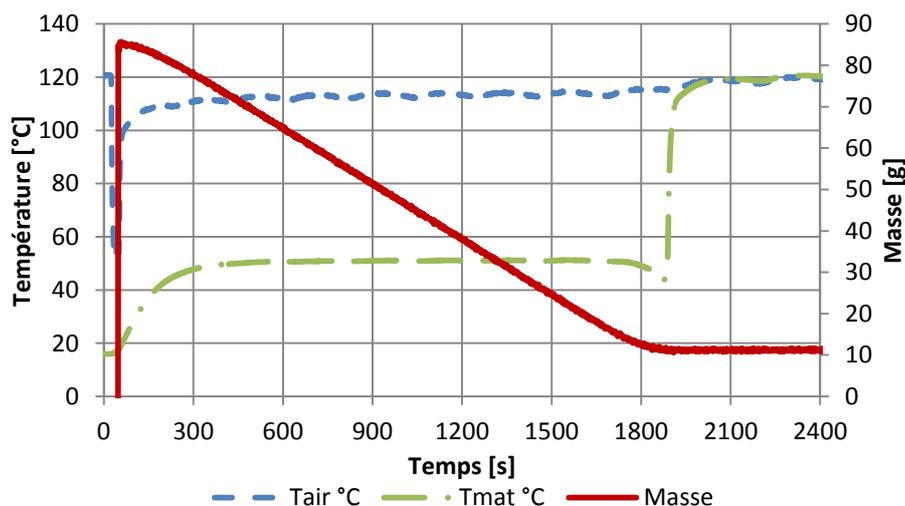


Figure 6-17 - Température de l'air dans l'étuve, du matelas et masse du matelas de Fibres 1 en fonction du temps (300g/m^2 , 120°C , Ventilation 6)

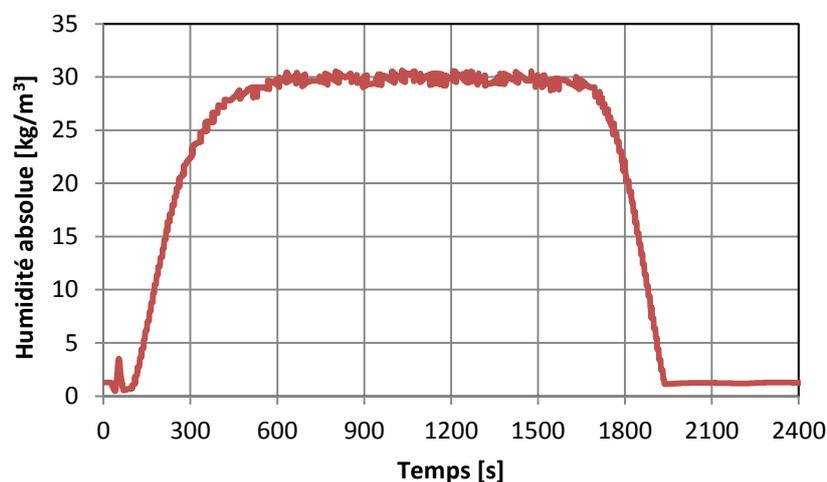


Figure 6-18 - Humidité absolue (valeurs du capteur) en fonction de séchage de matelas de Fibres 1 (300g/m^2 , 120°C , ventilation 6)

L'analyse des courbes montre que l'ouverture de la porte provoque une chute de la température. Cette dernière met quelques minutes avant de retrouver une valeur stable légèrement inférieure à la température de consigne qui n'est atteinte que lorsque que l'échantillon est entièrement sec. Ceci est dû à un problème de puissance de l'étuve. On remarque aussi la présence

d'oscillations sur la courbe de température de l'air dans l'étuve. Elles résultent de la régulation en température de l'étuve.

Le séchage du matériau peut se diviser en trois périodes :

- Mise en température du matelas (0-500 secondes) :
La température du matelas et l'humidité absolue augmentent jusqu'à atteindre une valeur constante. La masse du matelas diminue et la pente de la courbe de masse (donc la vitesse de séchage) augmente en valeur absolue. L'augmentation rapide de l'humidité absolue est due à une quantité d'eau évaporée dans le matelas supérieure à celle évacuée à l'extérieur de l'étuve.
- Séchage à vitesse constante (500 s – 1700 s) :
Le séchage est isotherme dans le matelas. L'humidité relative et la pente de la courbe de masse sont constantes. La masse de l'échantillon continue de diminuer.
- Séchage à vitesse décroissante (1700 s – 2000 s) :
La température du matelas augmente jusqu'à atteindre celle de l'air. L'humidité dans l'étuve retourne à sa valeur initiale et la masse l'échantillon diminue jusqu'à atteindre une constante. La quantité de vapeur évacuée à l'extérieur est supérieure à la quantité d'eau évaporée dans le matelas diminuant ainsi l'humidité absolue dans l'étuve.

On remarque une baisse de la température au début de la phase à vitesse décroissante sans doute causée par le passage d'un front d'évaporation devant le thermocouple.

Dans ces conditions de séchage (120°C, Ventilation 6), le matelas de **Fibres 1** (grammage ciblé 300 g/m²) est sec en 2000 s soit un peu plus de 30 min.

La phase à taux constant se termine vers 1700 s. Or, dans la Figure 6-17, la masse du matelas à 1700 s est égale à 16.2 g contre 11.1 g à l'état sec. La siccité correspondante du matelas est de 70 %.

Au début de la phase à taux constant, à 500 s, la siccité du matelas est d'environ 30% et nous devons évaporer 5 kg_{eau}/kg_{matière sèche}.

En calculant la vitesse de séchage sur la phase à taux constant (entre 500 s et 1700s) et la vitesse entre 1700s et 2000 s (fin du séchage), on observe un ralentissement du séchage en fin de mesure. La vitesse moyenne de séchage diminue de 0.04 gramme d'eau évaporée par seconde durant la phase à taux constant (détermination par régression linéaire) à 0.02 g/s entre 1700 et 2000 s.

L'optimisation du séchage pourra se faire par une augmentation de la température en fin de séchage afin d'augmenter la vitesse (applicable pour un four tunnel ou une sécherie).

Les vitesses de séchage dans les phases à taux constant, déterminées pour chaque échantillon, sont représentées dans la Figure 6-19.

Les échantillons testés ont été rassemblés par condition opératoire de séchage :

- Essais de séchage à ventilation minimale notés V0
- Essais de séchage de matelas de 300 g/m² nominal à ventilation maximale notés V6-300
- Essais de séchage de matelas de 600 g/m² nominal à ventilation maximale notés V6-600

- Essai de séchage de matelas de 300 g/m² nominal avec 6% de fibres cellulose de renfort introduits à ventilation maximale noté V6-300-E

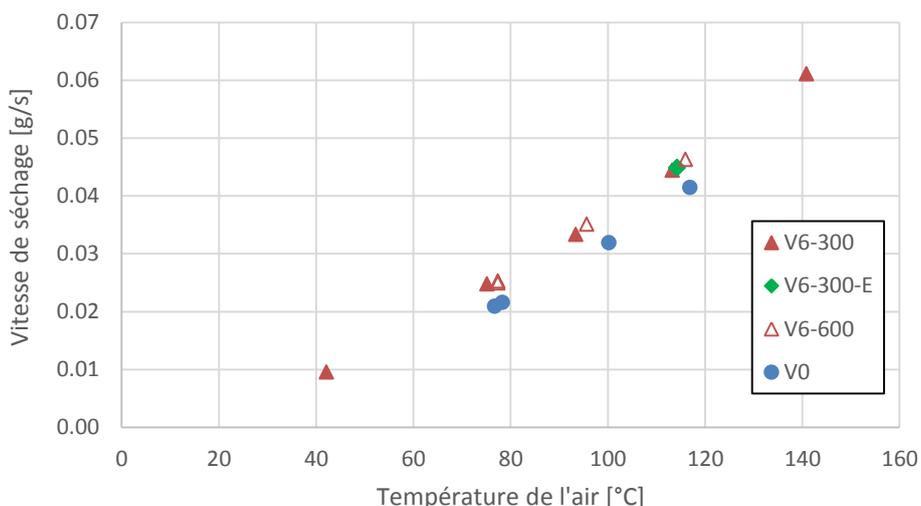


Figure 6-19 - Vitesse de séchage des matelas séchés en fonction de la température dans l'étuve

Comme attendu, la vitesse de séchage augmente avec la température et n'est pas dépendante du grammage de l'échantillon. De plus, une ventilation plus élevée permet un séchage légèrement plus rapide. L'ajout de 6% de fibres de renfort dans la formulation n'influence pas la vitesse de séchage.

Dans un matelas de fibres de verre, l'eau à évaporer peut être considérée comme de l'eau libre lors de la phase à taux constant. Il est donc naturel d'observer que seules la température et la ventilation ont une influence sur les vitesses de séchage. Le séchage le plus efficace sera observé pour les ventilations et température maximales.

Le Tableau 6-2 reprend les résultats obtenus pour chacun des échantillons testés. On peut remarquer que les paramètres testés modifient presque tous la durée de séchage. Elle augmente lorsque le grammage augmente (visible entre les échantillons 3 et 9 par exemple) et lorsque la température de l'étuve ou la ventilation diminuent. En revanche, l'ajout de fibres cellulose dans la composition ne semble pas avoir d'impact sur la durée du séchage (échantillons 6 et 7). Dans tous les matelas produits, aucun retrait n'est observé durant le séchage.

Il semble que pour une ventilation V6, l'humidité critique est plus élevée lorsque l'humidité initiale est plus élevée. Cette observation est en accord avec plusieurs travaux (Hashemi et Douglas, 2003; Laloui, 1995). Ceci peut être attribué à des hétérogénéités du matériau. Pour la ventilation V0, cela ne semble pas être le cas, mais la faible quantité de mesure effectuée nous empêche de conclure.

Le grammage semble influencer l'humidité initiale ; on observe qu'un grammage plus élevé engendre une humidité initiale plus faible sans explication évidente.

On peut enfin remarquer que l'humidité critique est non négligeable. A la fin de la phase à taux constant il reste en moyenne 33% d'eau dans le matelas fibreux et la vitesse de séchage diminue. Pour maintenir la vitesse égale à celle de la phase à taux constant, nous devons augmenter la température ou la ventilation dans le séchoir.

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

Tableau 6-2 - Résultats des essais de séchage sur les échantillons testés

Echantillon	Grammage [g/m ²]	T _{étuve} consigne [°C]	Ventilation	X ₀	X _{eq}	X _{cr}	Durée [s]		
							Mise en température	Taux constant	Total
1	395	40	V6	6.1	0	0.5	500	7300	8500
2	312	80	V0	7.1	0	0.4	800	3300	3700
3	306	80	V6	7.4	0	0.7	500	2900	3100
4	309	100	V6	-	0	0.5	500	2000	2400
5	407	120	V0	6.0	0	0.6	800	2000	2300
6	357	120	V6	6.6	0	0.7	500	1700	2000
7*	414	120	V6	6.0	0	0.4	600	1700	2000
8	306	150	V6	7.3	0	0.8	300	1100	1400
9	608	80	V6	5.5	0	0.4	700	3900	4800
10	601	100	V0	5.2	0	0.4	800	3000	3700
11	679	100	V6	5.2	0	0.4	600	3000	3800
12	707	120	V6	4.9	0	0.5	800	2700	3100

*matelas contenant 6% de fibres de renfort

X₀ : humidité initiale

X_{eq} : humidité finale (0 signifie inférieur à 0.1 %)

X_{cr} : humidité critique

3.2.2. Exploitation des résultats

Le coefficient de transfert de chaleur et le débit massique d'air sont calculés lors des phases à taux constant. Ils sont calculés de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{-\dot{m}L_v}{T_{air} - T_{mat}} \quad (6-18)$$

Les valeurs des coefficients de transfert de chaleur (α) sont représentées en fonction de la température de l'air dans l'étuve en Figure 6-20.

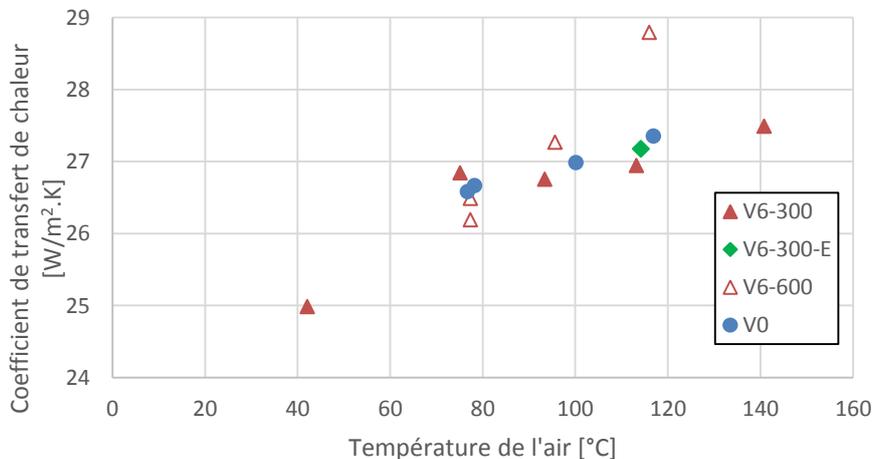


Figure 6-20 - Coefficients de transfert de chaleur calculé en fonction de la température de l'air dans l'étuve

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

On constate que le coefficient de transfert de chaleur est en général à peu près égal à 27 W/(m².K), ce qui correspond aux valeurs caractéristiques d'une convection forcée modérée. Hormis un point (V6 – 600 à 60°C), les valeurs de coefficients de transfert de chaleur sont proches entre 30 et 70 °C de différence de température. Selon le nombre de Nusselt, le coefficient de transfert de chaleur devrait diminuer lorsque la température augmente toutes conditions égales par ailleurs.

Le nombre de Nusselt est défini par :

$$Nu = \alpha_{conv} \frac{l_p}{\lambda_a} = C Re^m Pr^n \quad (6-19)$$

- l_p : longueur caractéristique [m] (ex : pour une plaque sa longueur). Ici, la géométrie est mal définie.
- λ_a : Conductivité thermique de l'air à la température de film [W/(m.K)]
- C : Constante ajustée expérimentalement (valeur proche 0.032 pour une plaque plane) Ici, la géométrie est mal définie.
- Re : Nombre de Reynolds
- Pr : Nombre de Prandtl (égal à 0.7 dans le cas de l'air sec)
- m : proche de 0.8
- n : entre 0.3 et 0.5

Ici, le coefficient de transfert de chaleur diminue lorsque la température augmente. Il aurait plutôt tendance à augmenter. Cette absence d'évolution peut être expliquée par la présence d'un peu de rayonnement dans l'encainte de l'étuve.

La Figure 6-21 représente le débit massique d'air sec calculé en fonction de la température l'air dans l'étuve pour les échantillons testés selon la relation (6-18).

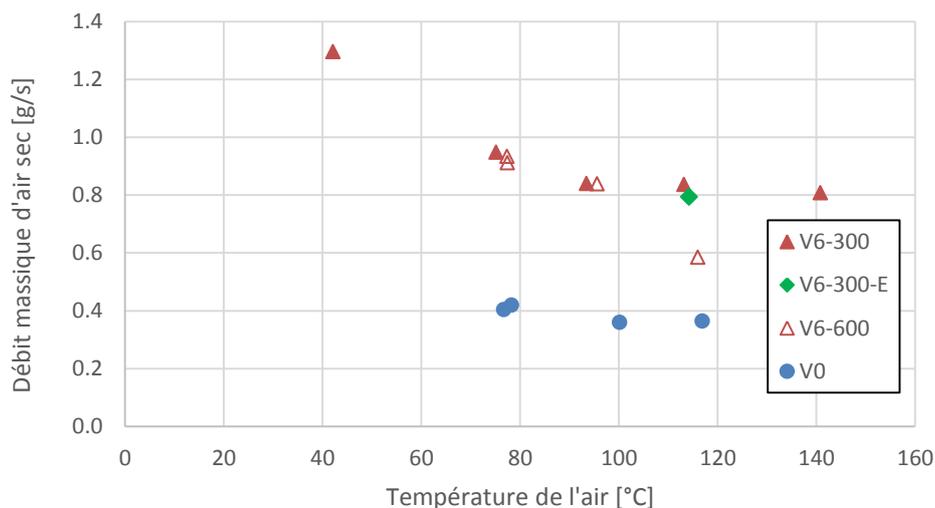


Figure 6-21 - Débit massique d'air sec en fonction de la température de l'air dans l'étuve pour les échantillons de l'étude de séchage

L'humidité de l'étuve augmente fortement et les débits d'air calculés sont faibles, le ventilateur de l'étuve est trop petit pour assurer un renouvellement d'air suffisant.

On confirme le fait que le niveau de ventilation joue sur le débit d'air sec de l'étuve. Une ventilation plus élevée permet d'avoir un débit massique d'air sec plus important ce qui entraîne une vitesse de séchage plus élevée. L'effet de l'ajout de fibres d'eucalyptus ou du grammage n'est pas marqué. Tous les résultats sont présentés. Cependant, un point est à discuter. Au point de coordonnées (116 ; 0.585) devrait correspondre un débit massique d'air sec supérieur (environ égal à 0.8 g/s). Le ventilateur de l'étude a peut-être subi un dysfonctionnement pendant l'expérience.

Dans le but d'améliorer le séchage, il faudrait que le débit d'air entré dans l'étuve soit plus important ou que la température de séchage soit supérieure.

3.2.3. Conclusion

Le séchage n'est limité que par la vitesse de ventilation ou la température. Le séchage le plus rapide est observé pour une ventilation maximale et une température de 150°C. Il est de 1400 s soit 23 minutes. On pourrait augmenter la température du séchoir pour réduire ce temps. Il est aussi possible d'augmenter la température en début de séchage pour accélérer la mise en température du matelas.

Il est nécessaire de préciser que la température maximale de séchage possible lors de production de matelas de fibres de verre avec des fibres cellulosiques de renfort est 150 °C. Au-delà, la cellulose peut se dégrader thermiquement (pour un produit complètement sec) ce qui diminuerait les caractéristiques mécaniques du matelas produit (Tihay et al., 2011).

Pour un procédé industriel, le séchage dans un convoyeur tunnel à 150 °C sera tout d'abord choisi. En considérant une vitesse de machine de 12 m/min, le four tunnel (en continu) devrait mesurer 240 m. Conventionnellement, les séchoirs ne mesurent pas plus de 50 m. Il faut alors intensifier le séchage par une ventilation importante ou un air plus chaud dans le but de réduire cette longueur.

4. Aspect économique du procédé global

Etant en mesure de proposer une formulation pour obtenir des matelas de fibres de verre à partir de fibres assez grossières répondant au cahier des charges, il est également important de s'intéresser à l'évaluation de coûts de fonctionnement du procédé par voie humide.

Il faut donc dans un premier temps établir un schéma de principe du procédé et lui associer un schéma de marche ce qui nous amène à effectuer des bilans matière en fibres et en eau. Nous devons ensuite nous intéresser à la consommation énergétique du procédé pour calculer le coût de fonctionnement (hors utilités et main d'œuvre). Au final, nous pourrions comparer ce coût à celui d'un procédé par voie sèche.

4.1 *Bilans de production du procédé par voie humide*

Dans un premier temps, nous établissons le schéma de principe du procédé global et le complétons par des bilans matière en fibres et en eau. Nous détaillons ensuite la sécherie pour estimer la consommation énergétique de l'installation.

4.1.1. **Caractéristiques du procédé**

Notre procédé est semblable à un procédé papetier sans section de presses. Nous prévoyons donc un procédé continu.

La mise en suspension s'effectue dans un pulpeur. La suspension est ensuite diluée et envoyée vers un cuvier de stockage tampon sous agitation. La formation du matelas est réalisée avec un hydroformeur (caisse de tête et table inclinée) et le séchage du matelas est assuré par un séchoir a priori tunnel mais ce pourrait être une sécherie avec des cylindres chauffés à la vapeur.

La machine à table inclinée doit permettre de produire deux bandes de largeur utile 0.5 m chacune, donc une largeur de matelas utilisable égale à 1.0 m. Le matelas sera rogné plusieurs fois sur machine au cours de la production. L'unité de formation possède donc une laize de 1.2 m et nous choisissons une vitesse de production égale à 12 m/min. Cette valeur, assez faible par rapport aux vitesses des machines à papier, a été fixée en tenant compte des besoins élevés en capacité de séchage puisque la machine ne comporte pas de section de presses

Le matelas en fin de machine possède un grammage de 300 g/m² et une largeur de 1 m.

Au cours de la production, il est rogné avant et après séchage (10 cm à chaque fois au total). Les rognures sont récupérées et repulpées.

4.1.2. **Paramètres fixés**

Pour effectuer un bilan de matière sur tout le procédé, nous fixons certains paramètres :

- La concentration (ou la siccité) :
 - o Avant dilution de tête de machine (2.5 %)
 - o Entrée formeur (0.05 %)
 - o Sortie formeur (15 %)
 - o Sortie séchoir (99.9 %)

- La rétention en fibres durant la formation (80%)
- La largeur des rognures
 - o Sortie four (10 cm soit 9.1 % de la largeur de matelas sec)
 - o Sortie table (10 cm soit 8.3 % de la largeur du matelas formé)
- Le taux de rejet d'eaux blanches (EB). Nous le définissons comme étant un pourcentage du débit d'eaux d'égouttage (0.5 %). Ce taux de rejet d'eaux blanches (eau chargée en fibre) est choisi arbitrairement mais permet d'éviter une augmentation importante de la température des circuits du fait des recirculations.

La siccité du matelas en sortie du formeur est choisie grâce à la moyenne des valeurs de siccité des matelas produits pour ce projet.

La siccité du matelas après séchage (sortie four) doit être la plus grande possible de façon à minimiser le sur-séchage nécessaire à la fabrication d'un VIP (Li et al., 2013). Une siccité de 99 % ou 99.9 % ne changera rien sur le bilan. La concentration en entrée de formeur est une valeur classique d'une formation par table inclinée.

La production horaire est donnée par la relation :

$$Production [kg/h] = W[kg/m^2] \times l_{matelas}[m] \times vitesse[m/h] \quad (6-20)$$

soit 216 kg/h de matelas de fibres de verre utilisables en tant que cœurs de VIP.

4.1.3. Bilan de matière

1. Schéma simplifié du procédé et équations du bilan

Le schéma du procédé par voie humide (diagramme du flux) est disponible en Figure 6-22. Dans ce schéma, la trituration des fibres et le stockage de la suspension sont représentés en tant qu'une seule entité.

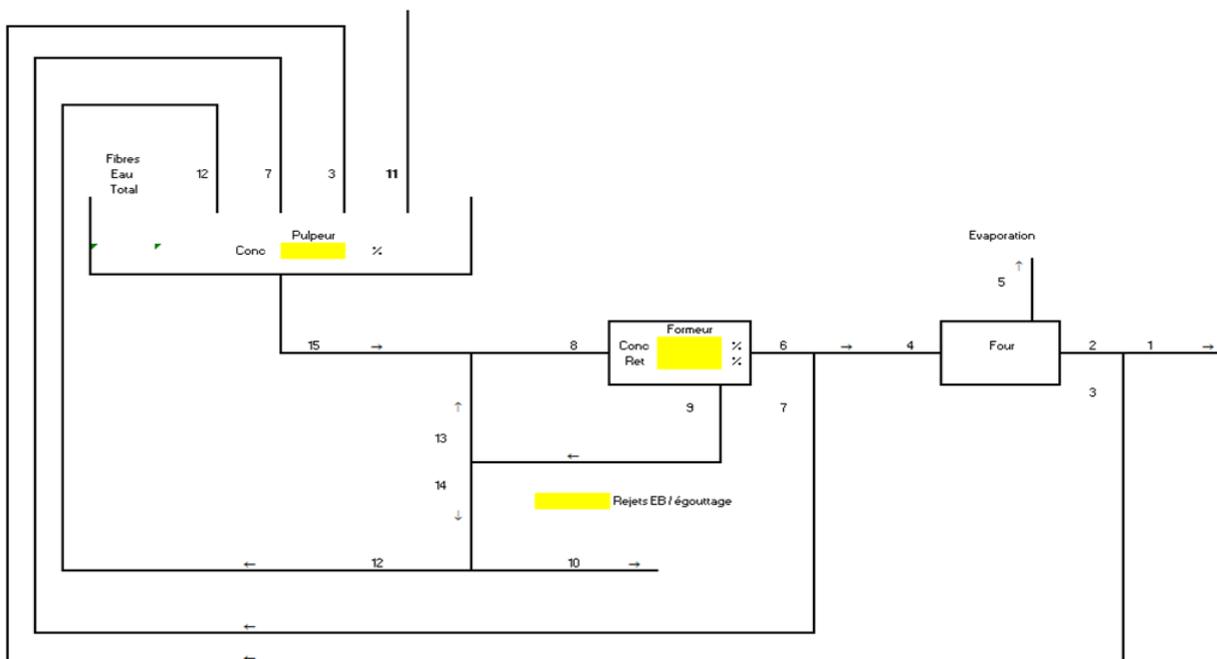


Figure 6-22 - Schéma du procédé par voie humide dans le but d'effectuer un bilan de matière

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

Les différents flux (fibres et eau) sur le schéma sont numérotés.

Les notations suivantes seront utilisées dans les équations du bilan:

- x = débit massique de fibres (compté en masse sèche) [kg/h]
- y = débit massique d'eau [kg/h]
- c = concentration [%]
- S = siccité [%]
- R = rétention en fibres [%]
- r = taux de rognures ou taux de rejets [%]

Les valeurs imposées sont : $x_1, S_1, S_4, c_8, c_{15}, r_3, r_7, r_{10}, R$.

La conservation de la matière en régime permanent et la prise en compte des concentrations (ou siccités) nous permettent d'écrire :

$$y_1 = x_1 \times \left(\frac{100}{S_1} - 1 \right) \quad (6-21)$$

$$x_2 = x_1 \times \left(\frac{100}{100-r_3} \right) \text{ et } y_2 = y_1 \times \left(\frac{100}{100-r_3} \right) \quad (6-22)$$

$$x_3 = x_2 - x_1 \text{ et } y_3 = y_2 - y_1 \quad (6-23)$$

$$x_4 = x_2 \text{ et } y_4 = x_4 \times \left(\frac{100}{S_4} - 1 \right) \quad (6-24)$$

$$x_5 = x_4 - x_2 \text{ et } y_5 = y_4 - y_2 \quad (6-25)$$

$$x_6 = x_5 \times \left(\frac{100}{100-r_7} \right) \text{ et } y_6 = y_5 \times \left(\frac{100}{100-r_7} \right) \quad (6-26)$$

$$x_7 = x_6 - x_4 \text{ et } y_7 = y_6 - y_4 \quad (6-27)$$

$$x_8 = x_6 \times \left(\frac{100}{R} \right) \text{ et } y_8 = x_8 \times \left(\frac{100}{c_8} - 1 \right) \quad (6-28)$$

$$x_9 = x_8 - x_6 \text{ et } y_9 = y_8 - y_6 \quad (6-29)$$

$$x_{10} = x_9 \times \left(\frac{100}{r_{10}} \right) \text{ et } y_{10} = y_9 \times \left(\frac{100}{r_{10}} \right) \quad (6-30)$$

Pour le système global, la somme des entrées est égale à la somme des sorties. On obtient alors :

$$x_{11} = x_1 + x_5 + x_{10} \text{ et } y_{11} = y_1 + y_5 + y_{10} \quad (6-31)$$

La valeur de y_{11} comprend l'eau des fibres.

La concentration des eaux blanches est :

$$c_9 = 100 \times \frac{x_9}{x_9 + y_9} \quad (6-32)$$

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

La quantité de fibres et d'eau dans la suspension à la sortie du cuvier de stockage vers la dilution par les eaux blanches est déterminée par :

$$x_{15} = x_3 + x_7 + x_{11} + x_{12} \text{ et } y_{15} = y_3 + y_7 + y_{11} + y_{12} \quad (6-33)$$

En effectuant un bilan sur le système pulpeur + cuvier et en combinant les équations ci-dessus, les quantités de fibres et d'eau provenant des eaux blanches sont :

$$x_{12} = \frac{c_9}{100} \times \frac{(100 - c_{15}) \times (x_3 + x_7 + x_{11}) + c_{15} \times (y_3 + y_7 + y_{11})}{(c_{15} - c_9)} \quad (6-34)$$

$$\text{Et } y_{12} = x_{12} \times \left(\frac{100}{c_9} - 1 \right)$$

La quantité de fibres et d'eau servant directement à la dilution en amont de la caisse de tête est :

$$x_{13} = x_9 - x_{14} \text{ et } y_{13} = y_9 - y_{14} \quad (6-35)$$

$$x_{14} = x_{10} + x_{12} \text{ et } y_{14} = y_{10} + y_{12} \quad (6-36)$$

2. Application numérique

Avec les paramètres fixés précédemment, nous pouvons effectuer une application numérique pour le bilan établi. Les valeurs des différents flux sont reportées dans le Tableau 6-3.

Tableau 6-3 - Bilan en fibres et en eau du procédé de fabrication de matelas de fibres de verre par voie humide

Flux	Flux	Fibres [kg/h]	Eau [kg/h]
Matelas produit	1	216.0	0.2
Evaporation séchage	5	0	1 359.8
Rejet eaux blanches	10	0.3	3 324.1
Entrée pulpeur	11	216.3	4 684.1
Sortie four	2	240	0.2
Rognure sortie four	3	24.0	0
Entrée four	4	240	1 360
Sortie formeur	6	266.7	1 511.1
Rognure sortie formeur	7	0.6	5 599.7
Entrée formeur	8	333.3	666 333.3
Eau blanches	9	66.7	664 822
Eaux blanches pour recirculation - pulpeur	12	26.7	151.1
Eaux blanches pour dilution – avant caisse de tête	13	65.77	65 5898
Eaux blanches pour recirculation pulpeur – avant rejet	14	0.89	8 923.8
Sortie pulpeur + cuvier	15	267.6	10 434.9

Les entrées et sorties du système global sont les flux 1, 5, 10 et 11.

Les différentes pompes du procédé seront à dimensionner pour supporter les quantités d'eau nécessaires. Par exemple, la pompe qui envoie la suspension à la caisse de tête doit acheminer 666 m³ de suspension diluée par heure.

Dans nos conditions de production, le procédé consomme 216.3 kg de fibres et 4684.1 kg d'eau par heure.

Si l'on diminue le pH dans la partie humide de façon à l'amener à pH = 3 pour mieux disperser les fibres, l'ajout d'acide chlorhydrique devient non négligeable. D'après l'expérience il faut environ 500 mL de solution d'acide chlorhydrique (0.24 M) pour acidifier 35 L de suspension de fibres de verre à 1 %. Par conséquent, un ajout d'environ 300 L d'acide chlorhydrique (0.24 M) est nécessaire. Cela correspond à 6.1 L d'acide chlorhydrique à 37 % ou 10 L à 23 %.

Dans le bilan en masse, nous devons aussi intégrer les fibres cellulosiques. En considérant que la rétention est la même pour les fibres cellulosiques et pour les fibres de verre, la quantité de fibres cellulosiques raffinée à introduire est 12.2 kg par heure et la quantité de fibres de verre est donc 204.1 kg par heure.

Globalement, les fibres introduites lors de la préparation de la suspension restent dans le procédé. Seulement 0.1 % sont rejetées. La quantité d'eau résiduelle dans le matelas après séchage est très faible puisque la siccité du matelas produit est 99.9 %. La majeure partie de l'eau introduite est rejetée à l'égout ou perdue sous forme de vapeur d'eau lors du séchage.

Il faut s'intéresser aussi au bilan énergétique du séchage car il faut évaporer 1.4 t/h d'eau. Le coût du séchage devrait être le plus important dans le coût global de fonctionnement.

3. Bilan de l'étape de séchage

Les paramètres de marche sont identiques. La température du matelas en entrée est choisie comme égale à 40 °C. C'est une température classique en entrée de sécherie lors d'une production papetière. La température du matelas en sortie du four est choisie comme égale à 150 °C pour ne dégrader la cellulose dans le matelas (Tihay et al., 2011).

Dans un premier temps, nous choisissons comme séchoir un tunnel de séchage. Pour ce système, l'air chaud est produit grâce à un brûleur utilisant du gaz naturel. Une reprise et une gestion des flux gazeux est effectuée en aval du séchoir.

Tout ceci amène à résoudre non seulement un bilan de matière, mais aussi un bilan énergétique (bilan enthalpique).

4.1.4. **Ecriture des bilans massique et enthalpique (séchoir air)**

Le schéma bloc de ce système est présenté en Figure 6-23.

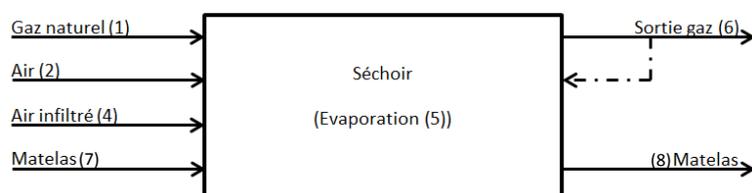


Figure 6-23 - Représentation en schéma bloc du système de séchage global

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

Dans ce système, nous pouvons établir les bilans massique et enthalpique.

Dans tout le séchoir, il est intéressant de recycler une partie de l'air pour limiter la consommation de gaz naturel en maintenant une température et une vitesse de l'air dans le séchoir élevées. Il peut s'infiltrer de l'air extérieur au séchoir. L'air infiltré (4) est donc une entrée du système de ce système. Il n'existe qu'une seule sortie des gaz (6). Le bilan massique global en gaz s'écrit :

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_4 + \dot{m}_5 = \dot{m}_6 \quad (6-37)$$

avec :

$$\dot{m}_5 = \dot{m}_7 - \dot{m}_8 \quad (6-38)$$

- \dot{m} : débit massique de gaz
- 1 : gaz naturel
- 2 : air, eau (g)
- 4 : air, eau (g)
- 5 : eau évaporée (g)
- 6 : mélange gazeux (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O)
- 7 : Matelas en entrée + eau
- 8 : Matelas sec en sortie

La composition chimique de l'air sec est de 78 % de diazote et 21 % de dioxygène. Les autres composants étant principalement de l'argon.

Le bilan peut se décomposer en sous bilan par composé élémentaire (carbone, oxygène, hydrogène, azote).

Le bilan enthalpique peut être exprimé sur le système global. Le débit d'enthalpie (\dot{H}) du matelas en entrée (7) et en sortie (8) doit être pris en considération.

$$\dot{H}_1 + \dot{m}_1 \times PCS + \dot{H}_2 + \dot{H}_4 + \dot{H}_7 = \dot{H}_6 + \dot{H}_8 + (1 - \eta) \times (\dot{H}_3 + \dot{H}_4 + \dot{H}_7) \quad (6-39)$$

- η : rendement thermique du séchoir

Nous pouvons aussi effectuer un bilan massique et un bilan enthalpique au niveau du brûleur. Le schéma bloc de ce système est présenté en Figure 6-24.

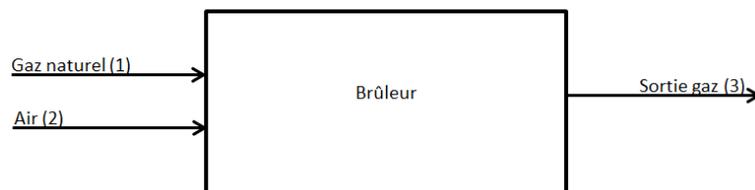


Figure 6-24 - Représentation en schéma bloc du brûleur

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

La somme des masses des gaz à l'entrée du brûleur est égale à la somme des masses gaz en sortie. Le brûleur comporte deux entrées (1 : gaz naturel et 2 : air de l'extérieur) et une sortie (3 : vers le séchoir). Le bilan massique devient alors :

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 \quad (6-40)$$

- \dot{m} : débit massique masse du gaz

Concernant le bilan enthalpique, nous devons considérer la chaleur créée durant la combustion. Le bilan enthalpique devient alors :

$$H_1 + \dot{m}_1 \times PCS + H_2 = H_3 \quad (6-41)$$

- H : Enthalpie [kJ/h]
- \dot{m} : débit massique du combustible [kg/h]
- PCS : Pouvoir calorifique supérieur [kJ/kg_{gaz}]

Comme on s'intéresse aux températures des gaz et qu'elles évoluent de façon non linéaire, les bilans sont résolus à l'aide d'un logiciel de simulation d procédés. Le logiciel CADSIM (Aurel Systems, Burnaby, Canada) est un simulateur dynamique de procédé dans lequel on assemble ou crée des modules élémentaires. Il comporte une base de données de propriétés thermophysiques et permet de créer de nouveaux constituants, ici les fibres de verre dont nous donnons la capacité thermique massique.

La Figure 6-25 est une représentation globale de l'étape de séchage.

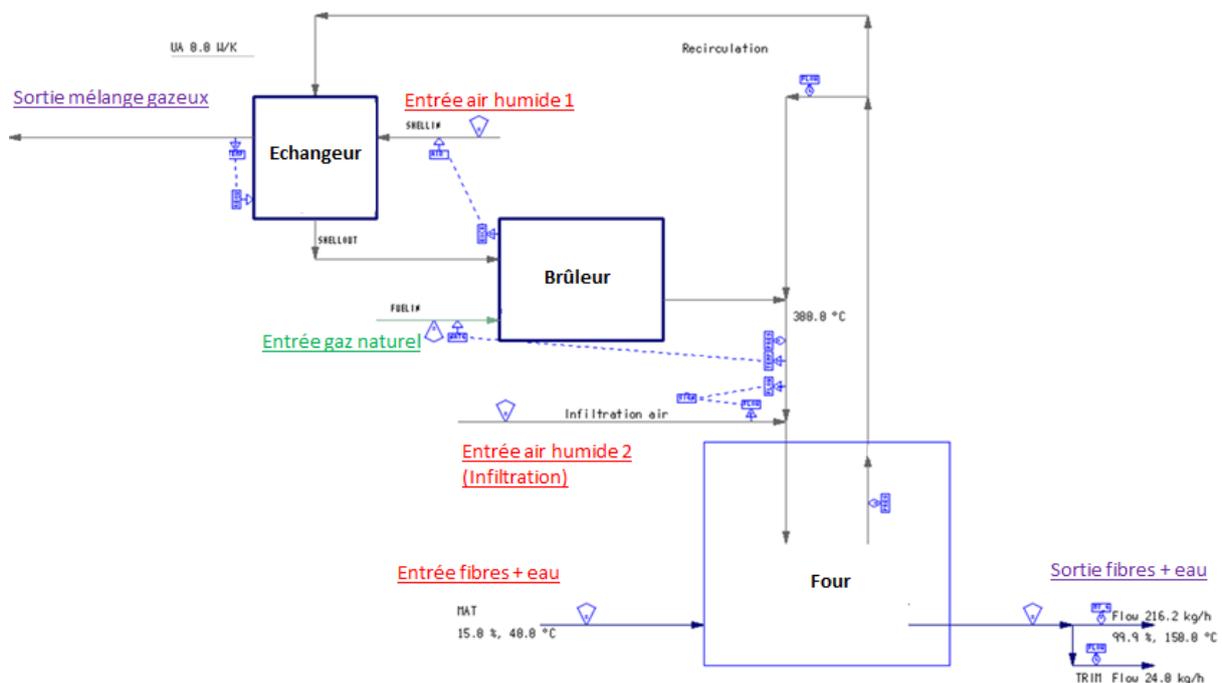


Figure 6-25 - Représentation de l'étape de séchage par le logiciel CADSIM

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

Le four est alimenté en air chaud (air chauffé au gaz naturel puis mélangé à de l'air (mélange gazeux) chaud recyclé). La consigne de température de cet air est 300 °C et le débit de gaz naturel est asservi pour réguler cette température. Il s'infiltré aussi dans le four de l'air en provenance de la salle (température : 40 °C, humidité relative : 60 %) L'air extrait du four est en partie recyclé pour augmenter la température de l'air dans le séchoir. Le reste est renvoyé dans l'atmosphère. Le simulateur prévoit qu'il y ait un échangeur. Dans cette étude, la température est telle que l'utilité d'un échangeur est nulle (donc $UA = 0 \text{ W/K}$).

Le brûleur fonctionne avec un excès d'air de 30 %. On sait qu'un brûleur peut fonctionner avec un excès d'air de 10 et 20 % mais dans l'industrie la tendance est d'avoir une valeur supérieure.

En sortie, l'air est un mélange de gaz de combustion et d'air.

La capacité thermique du verre utilisée pour les calculs est $1.018 \text{ kJ}/(\text{kg.K})$.

La masse molaire du gaz naturel est 16.042 g/mol . La composition ultime pondérale du gaz naturel correspond à 96.638 % $\text{C}_0.975\text{H}_3.759$, 1.909 % H_2O , 1.170 % N_2 et 0.284 % CO_2 (valeurs déterminées par bilan) et son PCS est 53617 kJ/kg (valeur également déterminée par bilan).

Paramètres étudiés dans cette simulation

Dans cette simulation, nous avons étudié deux paramètres afin d'observer leur effet sur la consommation de gaz naturel et donc le coût du procédé :

- Le débit d'air infiltré dans le séchoir (7000 ou 8000 kg/h)
- Le rendement thermique du séchoir (entre 80 et 100%)

Le taux de recyclage de l'air en sortie du séchoir est ajusté pour maintenir une température en sortie du séchoir de 181 °C. Cette valeur est choisie pour éviter le phénomène de condensation d'acide sulfurique sur les parois du four et des conduits d'évacuation des gaz de combustion se produisant vers 170 °C (Cherkaoui et al., 1997). Bien que la composition ultime pondérale ne fasse pas apparaître de soufre, il est logique de fixer cette contrainte car le gaz naturel est rendu odorant avec des mercaptans qui vont produire du dioxyde de soufre lors de la combustion, dont une fraction (environ 1 %) réagit avec l'oxygène pour donner du trioxyde de soufre. En présence d'eau, le trioxyde de soufre forme de l'acide sulfurique

Les différentes configurations testées sont résumées dans le Tableau 6-4.

Tableau 6-4 - Configurations testées lors de l'optimisation de l'étape de séchage

	Débit d'air infiltré [kg/h]	Taux de recirculation fixé pour maintenir une Température de 181°C [%]	Rendement thermique du séchoir [%]
Cas 1	7000	73.98	100
Cas 2	8000	72.92	100
Cas 3	8000	77.33	95
Cas 4	8000	82.05	90
Cas 5	8000	91.24	80

On observe que la baisse du rendement thermique du séchoir dans la simulation implique une augmentation du taux de recirculation pour maintenir la température en sortie à 181°C.

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

Après calcul par le logiciel, les sorties de la simulation sont :

- Le débit de gaz naturel consommé [kg/h]
- La consommation spécifique de gaz [$\text{kg}_{\text{gaz}}/\text{kg}_{\text{eau evap}}$]
- Le débit de CO_2 rejeté à l'atmosphère [kg/h]
- La chaleur rejetée à l'atmosphère (chaleur fatale) [GJ/h]
- Les pertes thermiques du séchoir [GJ/h]

Influence des paramètres

Les valeurs obtenues par simulation avec le logiciel Cadsim sont reportées dans le Tableau 6-5.

Tableau 6-5 - Valeurs issues des simulations avec le logiciel Cadsim pour les différentes configurations de séchoir tunnel

	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5
Débit de gaz naturel consommé [kg/h]	105	109	147	224	1511
Consommation spécifique de gaz [$\text{kg}_{\text{gaz}}/\text{kg}_{\text{eau evap}}$]	0.077	0.08	0.108	0.164	1.111
Débit de CO_2 rejeté à l'atmosphère [kg/h]	282	291	395	599	4047
Chaleur rejetée à l'atmosphère [GJ/h]	6.78	7.07	7.49	8.29	21.95
Pertes thermiques du séchoir [GJ/h]	0	0	1.74	5.14	62.64
Débit d'air en sortie [kg/h]	10738	11813	12694	14413	43522
Humidité gaz de sortie [$\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{gaz sec}}$]	203	185	180	173	137

L'augmentation de l'infiltration d'air dans le séchoir entraîne une légère augmentation de la consommation de gaz naturel en entrée du brûleur (109 pour 8000 kg/h contre 105 kg/h pour 7000 kg/h) qui entraîne une augmentation du rejet de CO_2 dans l'atmosphère (291 contre 282 kg/h) et de la chaleur fatale (6.8 contre 7.1 GJ/h). On relève également une légère diminution de l'humidité absolue de l'air en sortie et du taux de recirculation nécessaire pour maintenir la température de l'air en sortie.

On observe aussi que la diminution du rendement thermique du séchoir engendre une augmentation significative de la consommation de gaz naturel qui, outre le coût direct, entraîne une augmentation de la quantité de CO_2 rejetée et de la chaleur fatale. Il est également noté une diminution de l'humidité absolue lorsque le rendement thermique du séchoir diminue.

Le cas 5 est non viable économiquement. En effet, la consommation de gaz naturel est trop importante (1511 kg/h pour 80 % de rendement thermique contre 224 kg/h pour 90%).

Les cas les plus économiques sont le cas 1 et le cas 2 avec une consommation de gaz voisine de 110 kg/h. Cependant, un rendement thermique du séchoir de 100% (cas 1 et 2) n'est pas réalisable. Le cas 4 est alors retenu (le plus défavorable) lors de l'analyse économique avec une consommation horaire de gaz naturel de 220 kg.

La Figure 6-26 représente la simulation du cas 4 par le logiciel Cadsim.

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

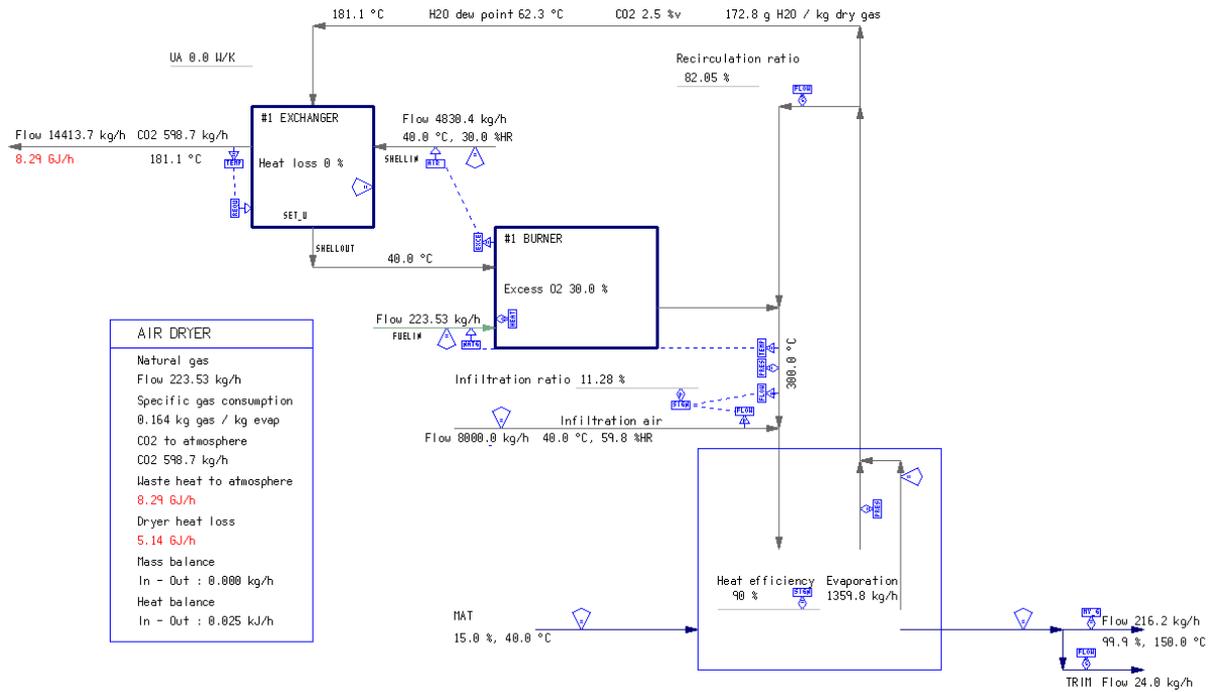


Figure 6-26 - Simulation de l'étape de séchage - cas 4 (infiltration d'air : 8000 kg/h; rendement thermique du séchoir : 90 %)

Résultats de la simulation

Une application numérique sur les bilans du système global (Figure 6-26) est effectuée sur le cas 4. Les valeurs de débit massique et enthalpique sont données par le logiciel CADSIM.

Le bilan massique est présenté dans le Tableau 6-6.

Tableau 6-6 - Bilan massique en gaz sur le système global pour le cas 4 (valeurs données par le logiciel CADSIM)

	Débit massique [kg/h]	
	Entrée	Sortie
Air humide (brûleur)	4830	-
Gaz naturel	224	-
Infiltration air (séchoir)	8000	-
Evaporation (séchoir)	1360	-
Sortie gaz	-	14414

Dans cette configuration (cas 4), le séchoir rejette 14 tonnes de gaz (pseudo air) par heure à 181.1°C dans l'atmosphère et 599 kg de CO₂ par heure. Les valeurs seront inchangées si on introduit 6 % de fibres cellulosiques raffinées.

Le bilan enthalpique est développé dans le Tableau 6-7.

Tableau 6-7 - Bilan enthalpique sur le système global pour le cas 4 (valeurs données par le logiciel CADSIM)

	Débit enthalpique [GJ/h]	
	Entrée	Sortie
Air humide (brûleur)	0.36	
Gaz naturel (brûleur)	0.01	
PCS du gaz naturel [kJ/kg _{gaz}]	53618	
Débit massique (gaz naturel) [kg/h]	224	
PCS x débit massique	12.01	
Infiltration air (séchoir)	0.88	
Matelas (séchoir)	0.24	0.04
Sortie gaz (pseudo air)		8.29
Pertes thermiques		5.14

La chaleur fatale en sortie de séchoir est de 8.29 GJ/h. Cette chaleur ne peut pas être valorisée sauf si l'on a un moyen d'éviter la condensation d'acide sulfurique. Environ deux tiers de l'énergie libérée par la combustion du gaz naturel est rejetée dans l'atmosphère et un tiers est gaspillé par les pertes thermiques du séchoir.

Remarque

Pour ces simulations nous avons considéré une siccité de matelas égale à 15 % en entrée de sécherie. Si le procédé de formation en amont permet de mieux déshydrater le matelas, la consommation de gaz naturel, le débit d'air nécessaire, les pertes thermiques et la chaleur fatale seront diminuées puisque la quantité d'eau à évaporer est moindre :

- Si la siccité initiale est 20 % au lieu de 15 %, la quantité d'eau à évaporer est réduite de 29.3 %.
- Si la siccité initiale est 25 % au lieu de 15 %, la quantité d'eau à évaporer est réduite de 47.0 %.

Toutes les grandeurs que nous venons de mentionner seront réduites d'autant.

Comparaison entre le séchoir air (air infiltré : 8000 kg/h, rendement thermique : 90 %) et une sécherie avec des cylindres sécheurs

Le séchoir avec des cylindres sécheurs est le système classiquement utilisé dans la fabrication du papier. Un schéma simplifié du système est disponible en Figure 6-27. Le séchoir est une sécherie cascade avec différents groupes de cylindres sécheurs qui sont alimentés en vapeur à différentes pressions. Cette vapeur est fabriquée dans une chaudière. Le circuit d'eau permettant de chauffer les cylindres sécheurs dans le procédé est fermé car après être passée dans le séchoir, la vapeur d'eau en excès et les condensats sont refroidis dans des échangeurs avant d'être renvoyés à la chaudière.

Dans ce système, il existe deux entrées d'air humide qui contribuent directement au séchage : la première est l'air qui est soufflé dans la sécherie après avoir été réchauffé à 100 °C, la deuxième est de l'air parasite (air qui s'infiltré dans le séchoir) qui provient de la salle machine. Un troisième flux d'air est pris en compte : l'air alimentant le brûleur de la chaudière mais les fumées de la chaudière

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

ne sont pas réutilisées. Le brûleur consomme, comme avec le séchoir tunnel, du gaz naturel. La dernière entrée du système est celle du matelas de fibres de verre à 15 % de siccité.

Les sorties du système sont situées à la sortie du séchoir (matelas sec) et au niveau de deux échangeurs. Ce sont des mélanges gazeux.

Deux simulations sont effectuées avec Cadsim en faisant varier la température de l'air infiltré (25°C ou 40 °C). Le rendement thermique est identique à celui du séchoir air (90%). La Figure 6-28 représente la simulation de sécherie à cylindres sécheurs avec infiltration d'air à 40°C dans le séchoir. On fixe deux valeurs de rapport classiques :

- Le rapport du débit massique de gaz secs à l'extraction au débit massique d'eau évaporée (valeur choisie à 10)

Le rapport du débit massique d'air insufflé (compté en sec) au débit massique de gaz secs à l'extraction (valeur choisie à 0.7).

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

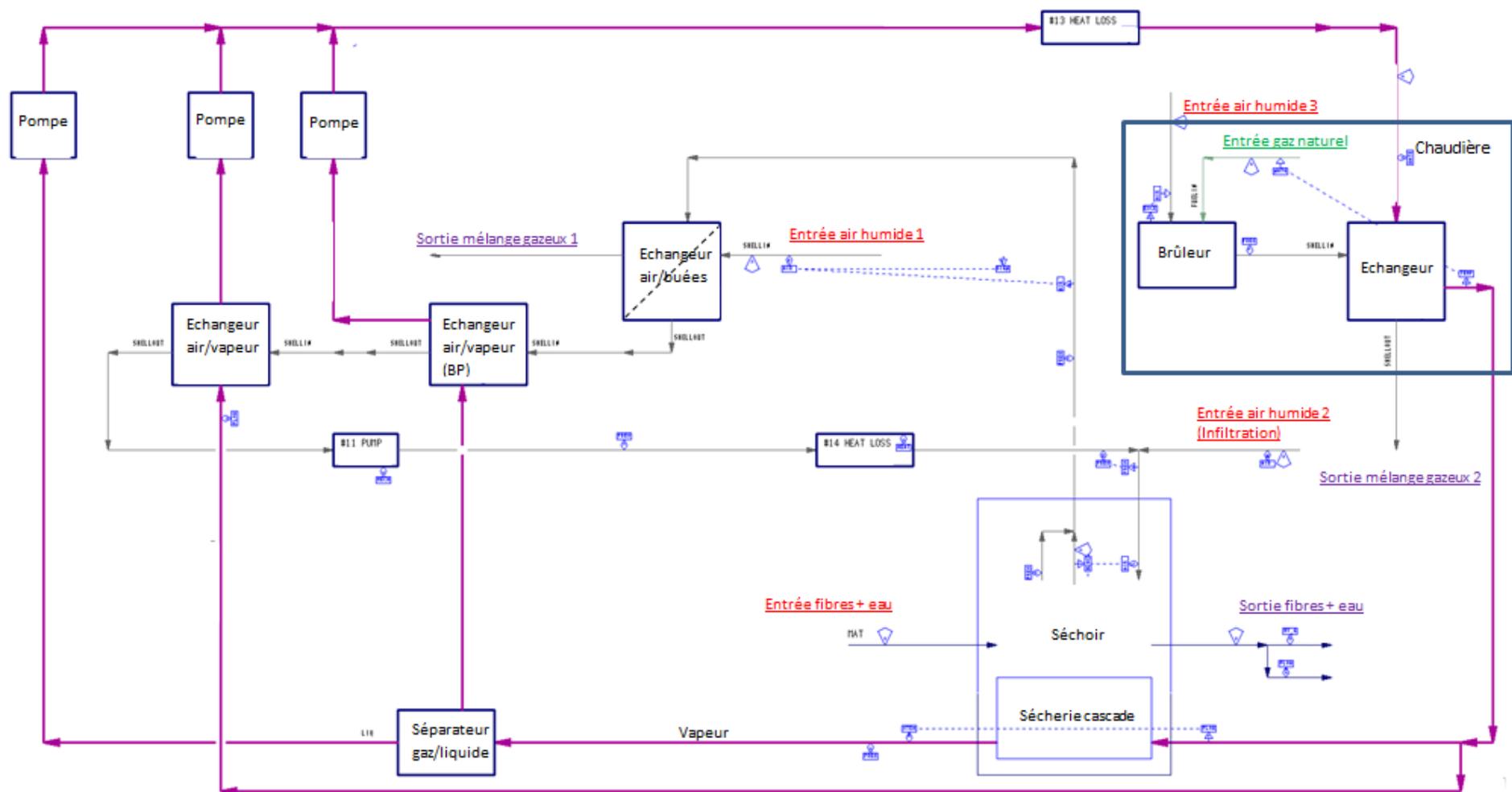


Figure 6-27 - Représentation simplifiée du système de séchage et des circuits annexes utilisé pour la simulation

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

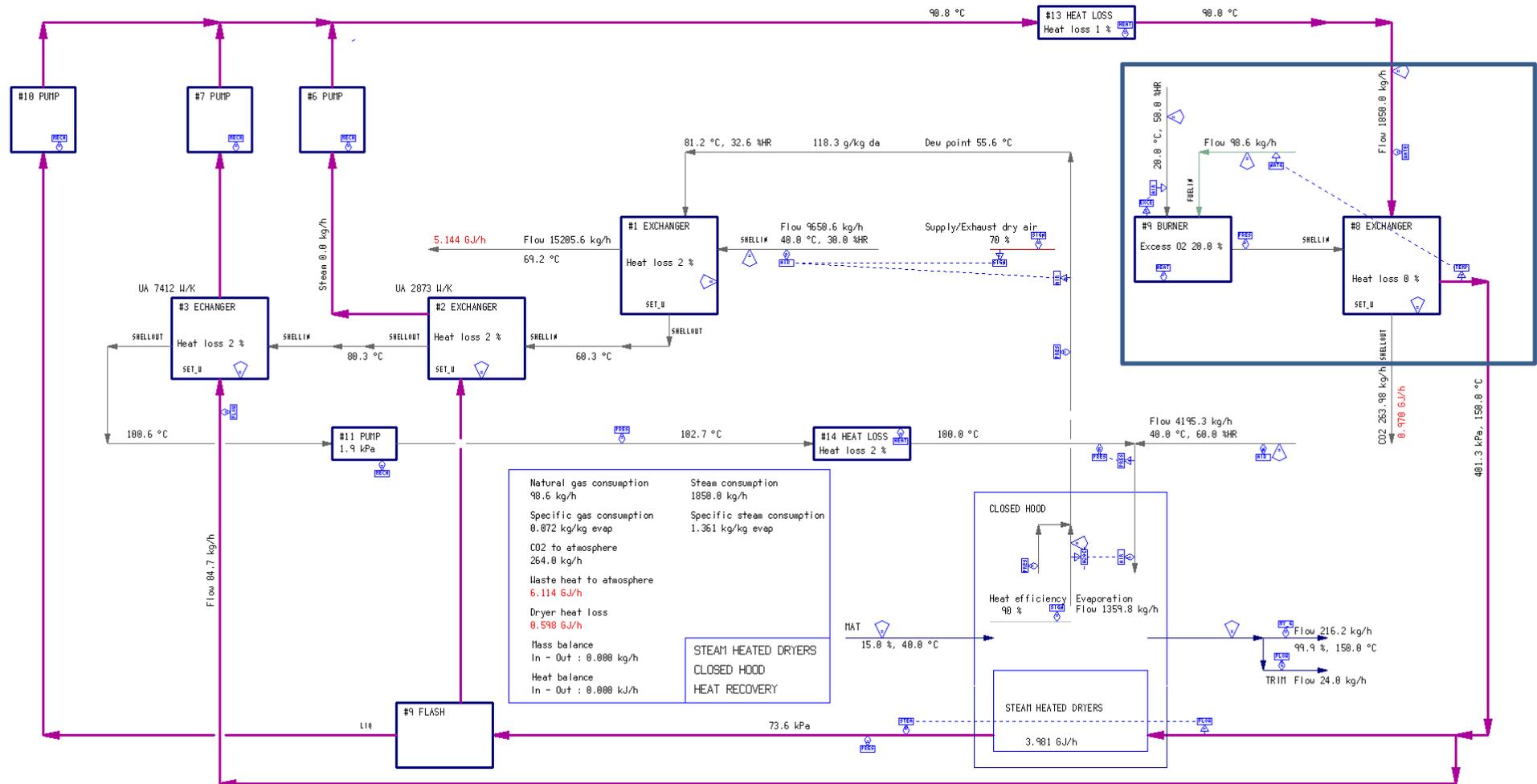


Figure 6-28 - Simulation de l'étape de séchage d'un séchoir à cylindres sécheurs (rendement thermique du séchoir : 90 % ; air infiltré : 40°C, 60%HR)

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

Les valeurs obtenues par simulation avec le logiciel Cadsim sont reportées dans le Tableau 6-5. Les valeurs pour le séchoir air sont données à titre de comparaison.

Tableau 6-8 - Valeurs issues des simulations avec le logiciel Cadsim pour les différentes configuration de sécherie à cylindres sécheurs

	Séchoir air ($\eta=90\%$, 8000 kg/h)	Sécherie ($\eta=90\%$, air infiltré 25°C)	Sécherie ($\eta=90\%$, air infiltré 40°C)
Débit de gaz naturel consommé [kg/h]	224	99	99
Consommation spécifique de gaz [$\text{kg}_{\text{gaz}}/\text{kg}_{\text{eau evap}}$]	0.164	0.073	0.072
Débit de CO ₂ rejeté à l'atmosphère [kg/h]	599	266	264
Chaleur rejetée à l'atmosphère [GJ/h]	8.29	5.94	6.11
Pertes thermiques du séchoir [GJ/h]	5.14	0.58	0.6
Débit d'air en sortie séchoir [kg/h]	14413	15138	15206
Humidité gaz de sortie [$\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{gaz sec}}$]	173	113	118

On ne constate pas de grande différence entre dans les résultats des simulations selon l'état de l'air parasite. Le procédé consomme 99 kg/h de gaz naturel et rejette 6 GJ/h de chaleur fatale dans l'atmosphère. Ce sont des valeurs plus faibles que celle obtenues avec le séchoir air (cas 4). Pour obtenir de telles consommations avec un séchoir air, le rendement thermique du séchoir doit être de 100% ce qui est technologiquement non réalisable.

Les pertes thermiques au niveau du séchoir sont également dix fois inférieures pour cette sécherie.

Le procédé de séchage par cylindres sécheurs est donc un procédé plus économique que le procédé par séchoir air dans les mêmes conditions.

Ce procédé est aussi plus compact que le séchoir air étant donné que les cylindres sécheurs peuvent être organisés dans la hauteur afin de gagner de la surface au sol.

En considérant le taux d'évaporation d'un cylindre sécheur ($30 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), ses dimensions (1.5 m de diamètre et 1.1 m de longueur), nous pouvons calculer le nombre de cylindres nécessaires au séchage du matelas. Pour évaporer 1359.8 kg d'eau, nous avons besoin de 45 m² de cylindre sécheur en contact avec le matelas soit 10 cylindres (surface du cylindre en contact : 5.18 m²). Ces valeurs ne sont qu'un ordre de grandeur.

4.2 Aspect économique du procédé par voie humide

Les résultats numériques obtenus permettent d'établir un coût de fonctionnement hors amortissement des investissements. Ce coût est hors taxe et ne comprend aucun abonnement (EDF...), ni le coût de traitement des eaux et des taxes sur les rejets.

La consommation horaire de matière première du procédé global ainsi que le prix au kilogramme sont reportés dans le Tableau 6-9. Les prix choisis ne sont que des ordres de grandeurs.

Tableau 6-9 - Consommation horaire des matières premières lors du procédé global par voie humide ainsi que leur coût au kilogramme

	Consommation	Prix	Coût HT [€/h]
Eau	4684 kg/h	0.0025 €/kg	12
Fibres de verre	203 kg/h	1 €/kg	203
Fibres cellulosiques	13 kg/h	0.6 €/kg	7.8
Acide chlorhydrique (20%)	9 L/h	1.6 €/L	14.4
Gaz naturel	99 kg/h	0.4 €/kg	39.6
Total			277

La consommation de matières premières coûte 277 €/h.

Nous devons ajouter à cela l'électricité consommée par toutes les étapes du procédé (raffinage des fibres cellulosique, trituration, formation et séchage).

Les puissances consommées et les coûts de production sont reportés dans le Tableau 6-10. Les valeurs de consommation données sont des ordres de grandeur. Lors de la trituration des fibres et la formation du matelas, la consommation électrique est surtout due aux pompes à vide lors de la filtration et à l'entraînement de la machine.

Tableau 6-10 – Energie électrique consommée par chaque étape du procédé par voie humide et coût de l'électricité

	Consommation	Production [kg/h]	Prix [€/kWh]	Coût HT [€/h]
Raffinage fibres cellulosiques	700 kWh/t _{fibres}	13	0.07	0.63
Trituration, formation et séchage	500 kWh/t _{matelas produit}	200	0.07	7
Total				8

Le coût électrique du procédé peut être estimé à 8 €/h HT pour la production de 200 kg de matelas. En ajoutant le coût des autres matières premières, le coût global du procédé par voie humide en fonctionnement est d'environ 285 €/h HT. Ce prix ne comprend pas l'amortissement des investissements, ni le coût des utilités.

4.3 Comparaison au procédé par voie sèche

Dans un procédé par voie sèche, le matelas est formé sur la toile de formation par aspiration par pompes à vide directement après le fibrage des fibres de verre. Le matelas est ensuite pressé à chaud (500°C) pour enfin être découpé aux dimensions du VIP final. La consommation de matière première est réduite aux fibres de verre et l'électricité consommée correspond aux étapes de formation et de pressage à chaud.

Le pressage à chaud devrait être l'étape la plus coûteuse car l'énergie nécessaire pour chauffer les fibres à 500°C est non négligeable.

Nous pouvons déterminer l'énergie nécessaire (E) pour chauffer les fibres avec la formule :

$$E = \frac{G \times c_p \times \Delta T}{\eta_{\text{presse}}} \quad (6-42)$$

- G : grammage du matelas produit par voie sèche (5370 g/m²)
- c_p : Capacité thermique massique des fibres de verre (1.018 kJ/(kg.K))
- ΔT : Différence de température entre les fibres et la presse (500-25=475 K)
- η_{presse} : Rendement thermique de la presse (35 %)

Le rendement thermique de la presse utilisé pour calculer l'énergie nécessaire au chauffage des fibres sont données par Saint-Gobain. Le rendement de la presse est très faible.

On obtient alors une énergie nécessaire de 2 kWh/m². En considérant le prix de l'électricité, on arrive à un coût de l'étape de pressage à chaud de 0.14 €/m² de cœur de VIP.

Dans le but de comparer ce prix à celui de notre procédé, nous devons raisonner dans les mêmes unités. Le procédé par voie humide produit 216 kg/h de matelas à 300 g/m² soit 720 m²/h de matelas à 300 g/m². Ces matelas doivent être empilés afin de former un cœur de VIP. Pour obtenir un matelas de grammage identique à celui de la voie sèche, nous devons empiler 18 matelas de 300g/m². La production horaire de cœurs de VIP par voie humide est alors de 720/18 = 40 m²/h.

En ne comptant pas le cout des fibres qui est commun aux deux procédés, le coût du procédé par voie humide est de 285 – 203 – 7.8 = 74 €/h soit 74/40 ≈ 1.8 €/m² de cœur de VIP.

Le procédé par voie humide est donc 13 fois plus cher que le procédé par voie sèche.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'étape de séchage du procédé par voie humide et abordé l'aspect économique du procédé global.

L'étude bibliographique a montré que le séchage des matériaux en fibres de verre n'est pas étudié dans l'industrie alors que le coût du procédé global est fortement impacté par cette étape, la quantité d'eau à évaporer étant très importante. Nous avons alors effectué une étude simple des cinétiques de séchage de matelas de fibres de verre au laboratoire. Cette étude a permis de déterminer les paramètres limitants au séchage du matelas fibreux. Ces paramètres sont la ventilation dans le séchoir et la température de séchage. L'eau contenue dans le matelas est considérée comme de l'eau libre pendant la phase du séchage à vitesse constante. Il suffit donc d'augmenter l'apport d'air sec ou la température du séchoir pour sécher plus rapidement.

Cependant, notre matelas de fibres de verre produit par voie humide contient des fibres cellulosiques sensibles à la température. Nous devons faire attention à ne pas dégrader ce renfort mécanique du matelas durant le séchage.

Les aspects économiques du procédé global ont été abordés. Après avoir établis les bilans du procédé global, nous nous sommes concentrés sur les bilans de matière et bilans énergétique du séchage. Une sécherie à cylindres sécheurs et un séchoir tunnel ont été comparés dans le but de déterminer le moins coûteux.

Les aspects économiques du procédé par voie sèche et du procédé par voie humide sont enfin comparés. Le procédé par voie humide est plus cher que le procédé par voie sèche. Son coût est au minimum 24 fois plus élevé. Il est également noté qu'une sécherie à cylindre sécheurs est plus économique et plus efficace qu'un séchoir tunnel.

6. Références bibliographiques

- CETIAT, et ADEME (2017). Les procédés de séchage dans l'industrie.
- Charreau, A., et Cavallé, R. (1995). Séchage. Théorie et calculs. Techniques de l'ingénieur - "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique" J2480.
- Chase, G.G., Beniwal, V., et Venkataraman, C. (2000). Measurement of uni-axial fiber angle in non-woven fibrous media. *Chemical Engineering Science* 55, 2151–2160.
- Cherkaoui, H., Maref, W., Chandellier, J., Crausse, P., Boisson, H., et Benjelloun, Y. (1997). Condensation de l'acide sulfurique dans un conduit d'évacuation des gaz de combustion. *Revue Générale de Thermique* 36, 771–781.
- Hashemi, S.J., et Douglas, W.J.M. (2003). Moisture Non-uniformity in Drying Paper: Measurement and Relation to Process Parameters. *Drying Technology* 21, 329–347.
- Karlsson, M. (2010). *Papermaking, Part 2, Drying* (Helsinki: ISBN 978-952-5216-37-0).
- Laloui, F.K. (1995). Contribution à l'étude du séchage du papier par contact et par convection. Thèse de doctorat. Grenoble INPG.
- Leleu, R. (2002). *Procédés thermiques de base* (Paris: Lavoisier).
- Li, C.-D., Duan, Z.-C., Chen, Q., Chen, Z.-F., Boafu, F.E., Wu, W.-P., et Zhou, J.-M. (2013). The effect of drying condition of glassfibre core material on the thermal conductivity of vacuum insulation panel. *Materials & Design* 50, 1030–1037.
- Rueff, M., et Mauret, E. (2018). Thermal aspects of paper making. In *CRC Handbook of Thermal Engineering-Second Edition*, (Raj P. Chhabra), pp. 1270–1305.
- Tihay, V., Boulnois, C., et Gillard, P. (2011). Influence of oxygen concentration on the kinetics of cellulose wadding degradation. *Thermochimica Acta* 525, 16–24.
- Xu, T.Z., Chen, Z.F., Zhou, J.M., Cheng, X.Y., Wu, W.P., et Chen, Z. (2012). Ultrafine Glass Fiber Core Material Produced by Wet Method. *Advanced Materials Research* 430–432, 1343–1347.
- Yousfani, S.H.S., Gong, R.H., et Porat, I. (2012). Manufacturing of Fibreglass Nonwoven Webs Using a Paper Making Method and Study of Fibre Orientation in These Webs. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 61–67.

Chapitre 6 :

Etude des cinétiques de séchage de matelas fibreux et aspect économique du procédé

Conclusion générale

Ce projet est une contribution à l'optimisation d'un procédé de fabrication de matelas de fibres de verre par voie humide. L'objectif de ce travail est de produire des matériaux de qualité, tout en valorisant des fibres obtenues par le procédé TEL, relativement grossières. L'application principale visée est l'isolation thermique sous vide, mais d'autres applications sont envisageables. Au cours de ce travail nous avons étudié les principales étapes du procédé et caractérisé la matière première et les matelas produits.

Dans un premier temps, la matière première a été caractérisée par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Son comportement lors de son immersion dans l'eau a été analysé en utilisant différentes méthodes : suivi du pH, de la conductivité électrique de la suspension et du potentiel zêta des fibres en fonction du temps, analyses RMN du solide et chromatographie gazeuse inverse (IGC).

Industriellement, les fibres sont principalement caractérisées par leur indice micronaire. Nos observations ont montré que le procédé avec lequel les fibres sont produites engendre une grande dispersion de leurs dimensions (diamètre et longueur). L'analyse morphologique des fibres a permis de conclure qu'elles possèdent toutes un diamètre assez élevé (compris entre 3 et 5 μm) la diminution du micronaire ne traduit pas nécessairement de forte baisse du diamètre moyen. Par ailleurs la production de fibres à faible micronaire est plus délicate et les grades testés présentent des défauts (refondus..) résultant de la production.

Lorsque les fibres sont introduites dans l'eau, nous observons une augmentation du pH et de la conductivité électrique de la suspension causée par des réactions chimiques à la surface du verre. La surface des fibres de verre se charge négativement. Le potentiel zêta des fibres est nul (IEP) quand le pH de la suspension est faible (pH = 2.5-3). On observe par ailleurs de même que le temps de contact fibres/eau fait varier ces grandeurs. La suspension produite paraît plus homogène à pH acide.

Nous avons tenté d'observer ces modifications chimiques de surface en mettant en oeuvre des techniques comme la RMN du solide et IGC. Les résultats obtenus ne nous ont pas permis de conclure.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence du procédé (trituration et formation) sur deux propriétés physiques des matelas produits, la masse volumique et la résistance à la traction. Nous avons également tenté de quantifier la floculation dans la suspension (Jar-test, observations de suspensions déposées dans des boîtes de Pétri) et dans le matelas (microtomographie aux rayons X).

Cette étude a montré que les matelas produits possèdent des résistances mécaniques très faibles, quels que soient les grades de fibres et les conditions opératoires utilisés. On note tout de même une légère amélioration de la résistance à la traction pour les productions à pH acide. L'impact réduit des conditions opératoires résulte très certainement de la faible qualité de la matière première utilisée qui constitue un facteur limitant l'amélioration des propriétés. Néanmoins, des conditions optimales ont pu être proposées :

- Trituration des fibres de verre à pH = 3 avec un pulpeur Noviprofibre à 35 g/L pendant 15 min
- Formation avec un formeur dynamique à 2 g/L (la formation dynamique permet d'orienter les fibres dans le matelas).

L'observation de la suspension montre la présence d'agrégats de fibres mais ceux-ci sont difficilement quantifiables sans la mise en place d'un banc d'essai dédié. On constate tout de même que la suspension de fibres de verre est moins floculée à pH acide. Cependant, l'analyse des matelas par microtomographie aux rayons X ne fait pas ressortir de flocs à l'échelle testée (taille du voxel $9.4 \mu\text{m} \times 9.4 \mu\text{m} \times 9.4 \mu\text{m}$ et dimension plane de l'échantillon $5 \text{mm} \times 5 \text{mm}$).

L'étude s'est ensuite portée sur les voies d'amélioration de la résistance à la traction des matelas de fibres de verre qui s'avérait insuffisante. Les différents grades de fibres de verre ainsi que l'ajout de fibres cellulosiques renforts ont été testés. L'influence de l'architecture du matelas fibreux a également été étudiée.

Le diamètre moyen des fibres de verre influence les propriétés des matelas produits. Par augmentation du nombre de contacts (et donc de frottements) interfibres, la diminution du diamètre moyen engendre une masse volumique plus faible, ce qui est conforme aux résultats de la littérature, et une résistance à la traction plus élevée. Cependant, les fibres de verre retenues dans ce projet possèdent des diamètres moyens très proches et l'amélioration de la résistance à la traction n'est pas significative. Il est donc nécessaire d'utiliser un produit de renfort dans le matelas fibreux.

Dans cette optique, nous avons choisi deux produits organiques, non volatils (pour éviter des risques de dégradation des propriétés thermiques du produit final à moyen/long terme) et biosourcés. Nous avons testé deux renforts cellulosiques, des microfibrilles de cellulose et des fibres d'eucalyptus raffinées à différentes intensités. A des taux d'introduction inférieurs à 10 %, ces matières cellulosiques améliorent suffisamment la résistance à la traction des matelas pour respecter le cahier des charges. Du fait de leur plus grande capacité de liaison interfibres, le taux d'introduction des microfibrilles de cellulose est inférieur à celui des fibres d'eucalyptus pour respecter le cahier des charges. Cependant, le prix et les dimensions nanométriques de ces matériaux ont exclu les microfibrilles de cellulose de la liste des renforts utilisables. Dans le cas des fibres cellulosiques raffinées, l'intensité de raffinage est déterminante : elle définit la quantité minimale à intégrer dans la formulation pour respecter le cahier des charges. En effet, plus les fibres sont raffinées, plus leur capacité de liaison est améliorée et la quantité à introduire pour respecter le cahier des charges est par conséquent plus faible.

Enfin, nous avons montré que le pH de trituration a une influence plus marquée sur les propriétés de résistance pour des matelas contenant des fibres cellulosiques de renfort.

Au terme de cette étude, nous avons pu proposer une formulation optimisée respectant le cahier des charges. Pour ce faire, le matelas doit être produit en milieu acide et contenir des Fibres 1 (micronaire 18 L/min) ainsi que 6 % de fibres cellulosiques raffinées à environ 70-80 °SR (10000 tours PFI).

Deux propriétés importantes des matelas ont été déterminées : leur compressibilité et leur conductivité thermique. Dans ce but, des matelas de fibres de différents grades ont été produits avec 0, 3 et 6 % de fibres cellulosiques raffinées (10000 tours PFI) ajoutés à la suspension de fibres de verre.

L'utilisation de fibres de faible diamètre, l'ajout de fibres cellulosiques de renfort à haut degré de raffinage et une trituration des fibres de verre à pH acide permettent de produire des matelas plus résistants à la compression et offrant une masse volumique sous 1 bar plus faible. Les matelas de fibres de verre produits à pH = 3 et comprenant 6 % de fibres cellulosiques hautement raffinées respectent le

cahier des charges, quel que soit le grade de fibres utilisé. Leur masse volumique sous 1 bar est inférieure à 250 kg/m³.

Nous n'avons pas constaté d'effet de l'architecture des matelas (sandwich ou mélange) sur les caractéristiques mécaniques.

Par ailleurs, nous avons trouvé que les matelas de Fibres 1 + 6 % de fibres cellulosiques raffinées ajoutés à la suspension de fibres de verre, produits en milieu acide, respectent le cahier des charges pour la conductivité thermique sous vide (<5 mW/(m.K)).

Le séchage est une étape importante du procédé par voie humide car, après formation, les matelas humides ont une siccité d'environ 15% (5.66 kg d'eau par kg de matière sèche). L'étape de séchage a donc été abordée par une étude simple des cinétiques en étuve ventilée. L'allure générale des courbes obtenues est classique. On observe que la cinétique de séchage ralentit lorsque la siccité des matelas atteint environ 65 %. Cette valeur élevée est attribuée aux hétérogénéités des matelas. Il semble que la valeur dépende de la siccité initiale : plus celle-ci est élevée plus la siccité critique est élevée. Il est donc important de déshydrater le matelas le plus possible avant de le consolider par séchage thermique. Dans la configuration étudiée, les seuls paramètres limitant le séchage sont la ventilation dans le séchoir et la température de séchage.

L'introduction de fibres cellulosiques de renfort à des taux allant jusqu'à 6 % n'affecte pas le séchage des matelas. Cependant, les fibres cellulosiques sont sensibles à la température (jaunissement puis dégradation au-delà de 200 °C). Il faut donc veiller à ne pas dégrader ce renfort mécanique durant le séchage par une température trop importante.

Enfin, nous nous sommes intéressés à des aspects économiques du procédé global. L'essentiel du coût est lié au séchage du matelas. En termes de coût de fonctionnement, on note qu'une sécherie à cylindres sécheurs est plus économique qu'un séchoir air. Le procédé par voie humide peut être jusqu'à 24 fois plus cher que le procédé par voie sèche mais la validation de ce résultat nécessite des essais complémentaires sur pilote : nous nous sommes en effet basés sur une quantité d'eau à évaporer assez élevée (celle obtenue avec des essais de laboratoire). Un hydroformeur devrait permettre d'obtenir une bien meilleure siccité en fin de formation et sans doute une meilleure qualité de formation du matelas.

Au terme de cette étude, nous pouvons proposer plusieurs perspectives :

A court terme, il faudrait valider à l'échelle pilote les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire.

A moyen terme, il faudrait approfondir d'un point de vue scientifique plusieurs aspects grâce à des études à l'échelle du laboratoire.

En premier lieu, la caractérisation de la matière première et la compréhension des phénomènes se produisant lors de l'introduction de fibres de verre dans l'eau peut être enrichie par la caractérisation de la longueur des fibres de verre en suspension, le suivi des modifications de chimie de surface par analyse XPS ou encore la quantification de la floculation (dans la suspension ou dans le matelas).

Ensuite, nous pouvons parfaire notre compréhension du procédé en analysant l'influence du cisaillement lors de la production qui peut agir sur la qualité de la formation (homogénéité du matelas).

Enfin, la caractérisation de matelas peut être complétée d'une étude de la résistance à la flexion des matelas. De plus, il serait utile de caractériser le vieillissement des matelas produit avec des fibres cellulosiques de renfort pour observer leur durée de vie sous vide.

Références bibliographiques

Alam, M., Singh, H., and Limbachiya, M.C. (2011). Vacuum Insulation Panels (VIPs) for building construction industry – A review of the contemporary developments and future directions. *Applied Energy* 88, 3592–3602.

Alfano, J.C., Carter, P.W., and Gerli, A. (1998). Characterization of the flocculation dynamics in a papermaking system by non-imaging reflectance scanning laser microscopy (SLM). *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 13, 159–165.

Amadu, M., and Miadonye, A. (2017). Determination of the Point of Zero Charge pH of Borosilicate Glass Surface Using Capillary Imbibition Method. *International Journal of Chemistry* 9, 67.

Arora, P., and Zhang, Z.J. (2004). Battery separators. *Chem. Rev.* 104, 4419–4462.

Bailey, R.M., and McKean, W.T. (1989). The characterization of glass fibers for papermaking. *Tappi Journal* 157–161.

Baillis, D., and Sacadura, J.-F. (2000). Thermal radiation properties of dispersed media: theoretical prediction and experimental characterization. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 67, 327–363.

Barton, J., and Guillemet, C. (2005). *Le verre - science et technologie* (EDP Sciences).

Beghello, L., Toivakka, M., and Eklund, D. (1996). A device for measuring fiber floc size in highly turbulent fiber suspensions. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 11, 249–253.

Berge, A., and Johansson, P. (2012). Literature Review of High Performance Thermal Insulation (Chalmers University of Technology).

Berthereau, A., and Dallies, E. (2008). *Fibres de verre de renforcement. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites AM5132.*

Bismarck, A., and Lampke, T. (2005). Plant Fibers as Reinforcement for Green Composites. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites.*

Bismarck, A., Boccaccini, A.R., Egia-Ajuriagojeaskoa, E., Hülsenberg, D., and Leutbecher, T. (2004). Surface characterization of glass fibers made from silicate waste: Zeta-potential and contact angle measurements. *Journal of Materials Science* 39, 401–412.

Bonin, J. (2000). *Les machines à papier* (Montréal: CCDMD).

Bouquerel, M., Duforestel, T., Baillis, D., and Rusaouen, G. (2012). Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—A review. *Energy and Buildings* 54, 320–336.

Brus, J., Dybal, J., Sysel, P., and Hobzova, R. (2002). Mobility, Structure, and Domain Size in Polyimide–Poly(dimethylsiloxane) Networks Studied by Solid-State NMR Spectroscopy. *Macromolecules* 2002, 1253–1261.

Bunsell, A.R. (2009). *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres* (Elsevier).

Burashnikova, M.M., Khramkova, T.S., Kazarinov, I.A., and Shmakov, S.L. (2015). Pressure influence on the structural characteristics of modified absorptive glass mat separators: A standard contact porosimetry study. *Journal of Power Sources* 291, 1–13.

Cannillo, V., Pierli, F., Ronchetti, I., Siligardi, C., and Zaffe, D. (2009). Chemical durability and microstructural analysis of glasses soaked in water and in biological fluids. *Ceramics International* 35, 2853–2869.

Carre, A., Roger, F., and Varinot, C. (1992). Study of acid/base properties of oxide, oxide glass, and glass-ceramic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 154, 174–183.

Carroll, C.W. (1965). Communication à diffusion restreinte. cité par Mauret (1995).

Cattania, M.G., Ardizzone, S., Bianchi, C.L., and Carella, S. (1993). An experimental correlation between points of zero charge and X-ray photoelectron spectroscopy chemical shifts of oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 76, 233–240.

CETIAT, and ADEME (2017). *Les procédés de séchage dans l'industrie*.

Chan, S.H., and Tien, C.L. (1971). Infrared radiative heat transfer in nongray nonisothermal gases. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 14, 19–26.

Charreau, A., and Cavallé, R. (1995). *Séchage. Théorie et calculs*.

Chartier, P. (2001). La surface du verre - Bases scientifiques pour la recherche industrielle. In *Surfaces, tribologie et formage des matériaux*, (Paris), p. 168.

Chase, G.G., Beniwal, V., and Venkataraman, C. (2000). Measurement of uni-axial fiber angle in non-woven fibrous media. *Chemical Engineering Science* 55, 2151–2160.

Chen, Q., Chen, Z.-F., Li, C.-D., Wu, W.P., Boapo, F.E., and Li, B.-B. (2014). Effect of Dispersants on Dispersion of Glassfiber Suspensions. *Asian Journal of Chemistry* 26, 5100–5104.

Cherkaoui, H., Maref, W., Chandellier, J., Crausse, P., Boisson, H., and Benjelloun, Y. (1997). Condensation de l'acide sulfurique dans un conduit d'évacuation des gaz de combustion. *Revue Générale de Thermique* 36, 771–781.

Coquard, R. (2004). Etude du transfert de chaleur couplé conduction-rayonnement dans les mousses de Polystyrène expansé : Modélisation et caractérisation. Institut des sciences appliquées de Lyon.

Das, D., Butola, B.S., and Renuka, S. (2012). An Investigation into Fiber Dispersion Behavior in Water with Reference to Wet-Lay Nonwoven Technology. *Journal of Dispersion Science and Technology* 33, 1225–1232.

Davies (1952). *Proceedings -institution of Mechanical Engineers*. B1, 185, cité par Mauret (1995).

Davis, N.J., and Flitsch, S.L. (1993). Selective oxidation of monosaccharide derivatives to uronic acids. *Tetrahedron Letters* 34, 1181–1184.

Davraz, M., and Bayrakci, H.C. (2013). Performance properties of vacuum insulation panels produced with various filling materials. *Science and Engineering of Composite Materials* 21, 521–527.

Di, X., Gao, Y., Bao, C., Hu, Y., and Xie, Z. (2013). Optimization of glass fiber based core materials for vacuum insulation panels with laminated aluminum foils as envelopes. *Vacuum* 97, 55–59.

Dodson, C.T.J. (1996). Fibre Crowding, Fibre Contacts and Fibre Flocculation. *Tappi Journal* 79, 211–216.

Dubelley, F. (2016). Mécanismes de dégradation des enveloppes barrières pour application panneaux isolants sous vide. Université Grenoble Alpes.

Eurima.org How glass wool is made (<https://www.eurima.org/about-mineral-wool/production-process.html>); Consulté le : 24/08/18).

Feidt, R. (2018). Isolation thermique - Définition et principes.

Fricke, J., Heinemann, U., and Ebert, H.P. (2008). Vacuum insulation panels—From research to market. *Vacuum* 82, 680–690.

Fricke, J., Schwab, H., and Heinemann, U. (2006). Vacuum Insulation Panels – Exciting Thermal Properties and Most Challenging Applications. *Int J Thermophys* 27, 1123–1139.

Giertz, H.W. (1957). The effects of beating on individual fibres. In *Fundamentals of Papermaking Fibres*, (Cambridge).

Guillon, D. (1995). Fibres de verre de renforcement. *Techniques de l'ingénieur*. Archives A2110.

Guo, M., and Qin, D. (2011). Thermal insulation core material and vacuum insulation panel and manufacturing process thereof.

Happel, J. (1959). Viscous flow relative to arrays of cylinders. *Journal of American Institute of Chemical Engineers* 5, 174–177.

Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., and Sandberg, K.R. (1982). Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *Journal of Applied Polymer Science* 37.

Huber, P., Roux, J.-C., Mauret, E., and Carré, B. (2005). Effet de l'état d'agrégation d'une suspension fibreuse sur la qualité de formation d'une feuille de papier. 5, 9.

Ingmanson, W.L. (1959). Internal Pressure Distribution in Compressible Mats under Fluid Stress. *TAPP1* 42, 840–849.

Jedlicka, A.B., and Clare, A.G. (2001). Chemical durability of commercial silicate glasses. I. Material characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids* 281, 6–24.

Jimenez Saelices, C. (2016). Développement de matériaux super-isolants thermiques à partir de nano-fibres de cellulose (Lorient).

Jupille, J. (2001). Les surfaces du verre : structure et physico-chimie. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IV - Physics-Astrophysics* 2, 303–320.

Kalnæs, S.E., and Jelle, B.P. (2014). Vacuum insulation panel products: A state-of-the-art review and future research pathways. *Applied Energy* 116, 355–375.

Kerekes, R., and J. Schell, C. (1995). Effects of fiber length and coarseness on pulp flocculation. 78, 133–139.

Kerekes, R., and Schell, C.J. (1992). Characterization of Fibre Flocculation Regimes by a Crowding Factor. *Journal of Pulp and Paper Science* 18, 32–38.

Kim, J., and Song, T.-H. (2013). Vacuum insulation properties of glass wool and opacified fumed silica under variable pressing load and vacuum level. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 64, 783–791.

Krasnoshlyk, V. (2017). Etude multi-échelles et multiphysiques des mécanismes de fissuration dans les matériaux à base de fibres naturelles. Grenoble Alpes.

Kuhn, J., Ebert, H.-P., Arduini-Schuster, M.C., Büttner, D., and Fricke, J. (1992). Thermal transport in polystyrene and polyurethane foam insulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 35, 1795–1801.

Kwon, J.-S., Jang, C.H., Jung, H., and Song, T.-H. (2009). Effective thermal conductivity of various filling materials for vacuum insulation panels. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52, 5525–5532.

Kyan, C.P., Wasan, D.T., and Kintner, R.C. (1970). Flow of Single-Phase Fluids through Fibrous Beds. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 9, 596–603.

Langlais, C., and Klarsfeld, S. (2004). Isolation thermique à température ambiante. *Isolants*. Ref : TIP203WEB - “Thermique industrielle.”

Leleu, R. (2002). *Procédés thermiques de base* (Paris: Lavoisier).

Li, C.-D., and Chen, Z.-F. (2015). Effect of beating revolution on dispersion of flame attenuated glass wool suspension and tensile strength of associated glass fiber wet-laid mat. *Powder Technology* 279, 221–227.

Li, C.-D., Duan, Z.-C., Chen, Q., Chen, Z.-F., Boafu, F.E., Wu, W.-P., and Zhou, J.-M. (2013). The effect of drying condition of glassfibre core material on the thermal conductivity of vacuum insulation panel. *Materials & Design* 50, 1030–1037.

Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O., and Niinimäki, J. (2013). Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose* 20, 741–749.

Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J.A., Hormi, O.E.O., and Niinimäki, J. (2012). Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation. *Biomacromolecules* 13, 1592–1597.

Lowery, J.L., Datta, N., and Rutledge, G.C. (2010). Effect of fiber diameter, pore size and seeding method on growth of human dermal fibroblasts in electrospun poly(ϵ -caprolactone) fibrous mats. *Biomaterials* 31, 491–504.

Mason, S.G. (1950). The flocculation of pulp suspension and the formation of paper. *Tappi Journal* 33, 440–444.

Meyer, R., and Wahren, D. (1964). On the elastic properties of three-dimensional fibre networks. *Svensk Papperstid* 67, 432–436.

Miura, H., and Hosono, H. (1994). Glass-fibre separators for valve-regulated batteries. *Journal of Power Sources* 48, 233–239.

Morlidge, M. (2014). A critical review of long-term thermal performance of vacuum insulation panel in building envelope construction. (Toronto, Canada), p.

Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., and Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products* 93, 2–25.

Ooi, K., and Miyatake, M. (1992). Studies of surface, structural, and sorption properties of acid-leached E-glass fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* 148, 303–309.

Parks, G.A. (1965). The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.* 65, 177–198.

Phalippou, J. (2001a). Verres – Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales - Physique Chimie AF 3600.*

Phalippou, J. (2001b). Verres – Propriétés et applications. *Techniques de l'ingénieur. Electronique - Automatique - Optique Photonique AF3601.*

Pierre, C. (2000). A new sensor for the measurement of fibre flocculation in the stock: a tool for the sheet formation control (Lisbonne).

Rånby, B.G., Banderet, A., and Sillén, L.G. (1949). Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. *Acta Chemica Scandinavica* 3, 649–650.

Rolland du Roscoat, S. (2007). Contribution à la quantification 3D de réseaux fibreux par microtomographie au rayonnement synchrotron : applications aux papiers. thesis. Grenoble INPG.

Rueff, M., and Mauret, E. (2018). Thermal aspects of paper making. In *CRC Handbook of Thermal Engineering-Second Edition*, (Raj P. Chhabra), p.

Sabia, R., and Ukrainczyk, L. (2000). Surface chemistry of SiO₂ and TiO₂-SiO₂ glasses as determined by titration of soot particles. *Journal of Non-Crystalline Solids* 277, 1–9.

Schmid, C.F., and Klingenberg, D.J. (2000). Mechanical Flocculation in Flowing Fiber Suspensions. *Phys. Rev. Lett.* 84, 290–293.

Seghers, A., and Boyer, G. (2006). Dispositif de détermination de la finesse de fibres minérales (Brevet européen EP1506394B1).

Simmler, H., and Brunner, S. (2005). Vacuum insulation panels for building application: Basic properties, aging mechanisms and service life. *Energy and Buildings* 37, 1122–1131.

Soszynski, R., and Kerekes, R.J. (1988). Elastic interlocking of nylon fibers suspended in liquid - Part 1: Nature of cohesion among fibers. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 3, 172–184.

Soszynski, R.. (1987). The formation and properties of coherent flocs in fibre suspensions. PhD thesis of University of British Columbia.

Sposito, G. (1998). On Points of Zero Charge. *Environmental Science & Technology* 32, 2815–2819.

Stevenson, P.R. (2003). Advanced separator construction for long life valve-regulated lead-acid batteries. *Journal of Power Sources* 116, 160–168.

Syverud, K., and Stenius, P. (2008). Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose* 16, 75.

Taniguchi, T., and Okamura, K. (1999). New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International* 47, 291–294.

Thorsell, T. (2012). Advances in Thermal Insulation - Vacuum Insulation Panels and Thermal Efficiency to Reduce Energy Usage in Buildings. KTH Royal Institute of Technology, School of Architecture and the Built Environment, Department of Civil and Architectural Engineering.

Turbak, A.F., Snyder, F.W., and Sandberg, K.R. (1982). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science* 37.

Underwood, E.E. (1970). *Quantitative Stereology* (Reading, Mass., Addison-Wesley Pub. Co.).

Vishtal, A., and Retulainen, E. (2014). Boosting the extensibility potential of fibre networks : a review. *BioResources* 9, 7951–8001.

Voillot, C., and Passas, R. (2016). Matière première pour la fabrication de la pâte à papier. In *De La Fibre à l'imprimé*, (Grenoble: Agefpi), p.

Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., and Axnäs, K. (2008). The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* 24, 784–795.

Wahren, D. (1967). Proposed definitions of some basic papermaking terms (Svenska träforskningsinstitutet Stockholm).

White, C.F. (1989). Wet-formed nonwoven webs from high performance fibers. *Tappi Journal* 109–118.

Xu, T.Z., Chen, Z.F., Zhou, J.M., Cheng, X.Y., Wu, W.P., and Chen, Z. (2012). Ultrafine Glass Fiber Core Material Produced by Wet Method. *Advanced Materials Research* 430–432, 1343–1347.

Yousfani, S.H.S., Gong, R.H., and Porat, I. (2012). Manufacturing of Fibreglass Nonwoven Webs Using a Paper Making Method and Study of Fibre Orientation in These Webs. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 61–67.

Zachariasen, W.H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society* 54, 3841–3851.

Zimmermann, T., Pöhler, E., and Geiger, T. Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. *Advanced Engineering Materials* 6, 754–761.

Annexes

Annexe 1 :

Rapport d'expérience de la société Adsientis (IGC)

Etude comparative de 4 échantillons de fibres de verre

Analyses par CGI à dilution infinie

Auteur : Eric BRENDLE

Date : 2 juillet 2018

Pour : Pr. Evelyne MAURET

PO : Votre commande N° 23.467 du 15 juin 2018

Notre référence : 627A18@INP-PAGORA

Fichier : 627-FibreVerre_INP-PAGORA.pdf

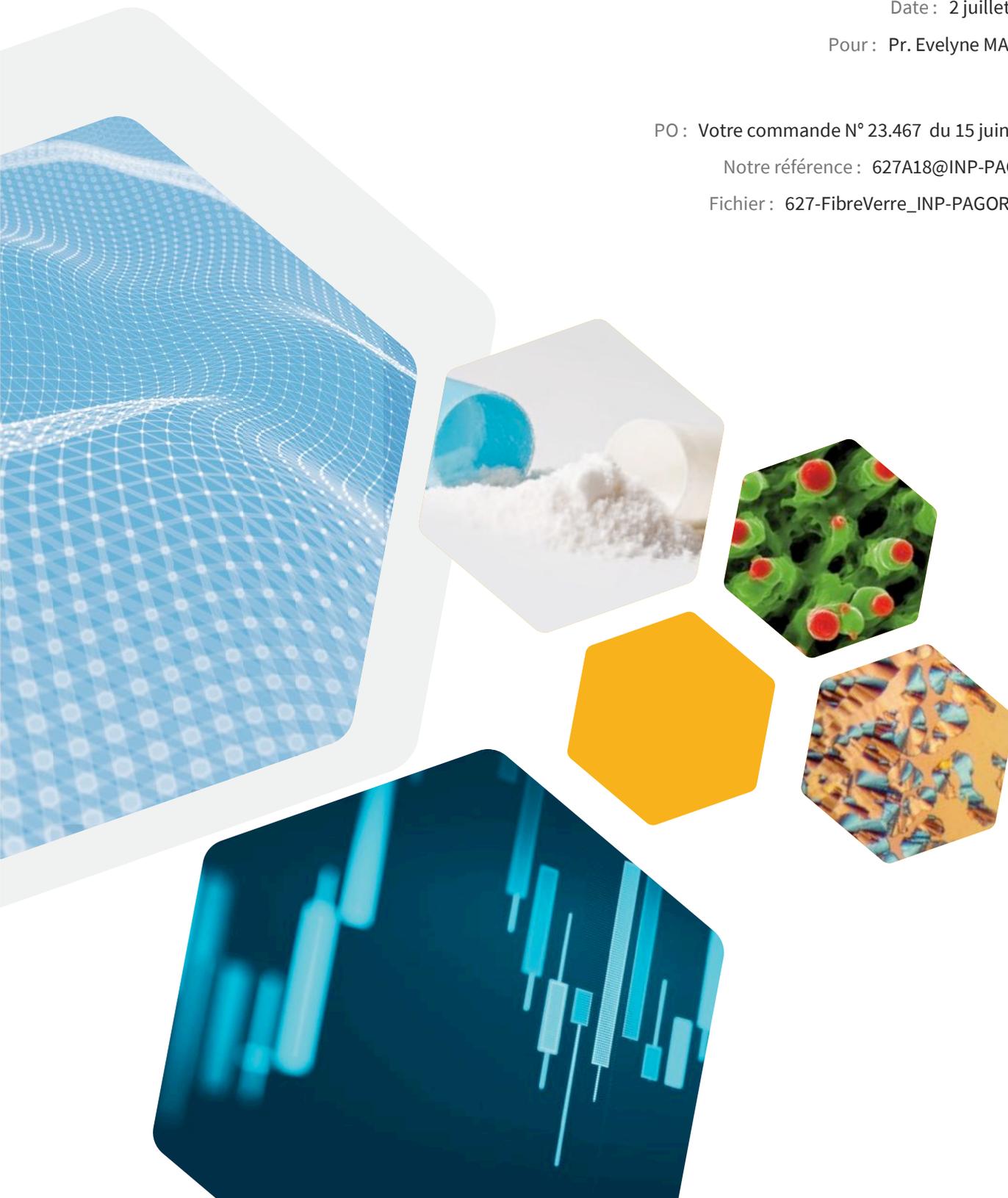


Table des matières

Introduction	4
L'étude.....	4
Tests préliminaires.....	4
Les échantillons concernés.....	4
Chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI).....	5
Principe des mesures à dilution infinie.....	5
Conditions opératoires.....	7
Résultats CGI-DI.....	8
Détermination de l'énergie de surface γ_s^d	8
Détermination de la nanorugosité.....	9
Détermination du caractère acido-basique.....	13
Conclusions-Perspectives	16

Figures

Figure 1 - Principe des mesures CGI-DI.	6
Figure 2 - Droites des n-alcane obtenues à 30°C.	8
Figure 3 - Comparaison des échantillons selon leur valeur de γ_{sd} mesurée à 30°C.	9
Figure 4 - Comparaison du comportement des sondes alcanes linéaires, ramifiées et cycliques.	9
Figure 5 - Modèle RIM et les trois types de surface qui y sont associés.	11
Figure 6 - Application du modèle RIM aux échantillons de cette étude.	12
Figure 7 - Exemple d'application du modèle RIM à des échantillons de fibres de carbone.	12
Figure 8 - Exemple de détermination de l'ISP sur les fibres de verre à 30°C.	13
Figure 9 - Comparaison des valeurs de Σ ISP mesurées à 30°C.	14
Figure 10 - Détermination des valeurs de K_a et K_b	14
Figure 11 - Comparaison des échantillons par la représentation de K_a en fonction de K_b	15

Tableaux

Table 1 - Échantillons de fibres de verre, codes et caractéristiques des colonnes (longueur et masse introduite).	4
Table 2 - Résultats à 30°C de la détermination de ΔG_{aCH2} et γ_{sd}	8
Table 3 - Valeurs des indices de morphologie déterminés à 30°C.	10
Table 4 - Valeurs des ISP [kJ/mol] déterminés à 30°C.	13
Table 5 - Résultats de la détermination des constantes K_a et K_b	15

Introduction

Ce rapport concerne l'étude par Chromatographie Gazeuse Inverse à Dilution Infinie (CGI-DI) de quatre échantillons de fibres de verre. L'analyse de chacun de ces échantillons permettra de déterminer leur énergie de surface, leur nanorugosité et leur caractère acido-basique. C'est sur la base de ces grandeurs physicochimiques que les fibres seront comparées.

Il s'agit de la première étude qui nous a été confiée par l'INP-PAGORA. Nous nous attacherons donc à décrire précisément le mode opératoire utilisé et les résultats obtenus. Leur interprétation sera en revanche limitée par l'absence d'information sur les échantillons examinés.

L'étude

Tests préliminaires

Le choix des conditions opératoires et de la longueur de colonne résulte d'essais préliminaires. Dans la mesure du possible, nous nous attachons à mettre en œuvre des conditions opératoires communes à tous les échantillons. En effet, ceci permet une comparaison plus rigoureuse des propriétés de surface de ces derniers.

Pour cette étude, des conditions opératoires communes à tous les échantillons ont pu être appliquées. Les mesures ont été réalisées à 30°C avec une longueur de colonne identique.

Les échantillons concernés

Chaque échantillon est utilisé comme matériau de garnissage de colonne chromatographique en inox. Il y joue le rôle de phase stationnaire. Le tableau 1 résume les caractéristiques des colonnes utilisées. Il présente également les quantités d'échantillon introduites

Pour cette étude, les quantités de fibres de verre introduites dans les colonnes sont importantes du fait de la faible interactivité de ces surfaces. Ceci peut être dû à un nombre de sites d'adsorption réduit (surface spécifique) ou à des énergies d'adsorption faibles ou à un effet combiné de ces deux paramètres. Les résultats de l'étude le diront.

Table 1 - Échantillons de fibres de verre, codes et caractéristiques des colonnes (longueur et masse introduite).

Échantillon	Code	Colonne	Masse [g]
Echantillon 1 [pH=3 + lavage 10L]	FdV1	¼ " (4 mm Ø int.) - 30 cm	3,6487
Echantillon 2 [pH=10 + rinçage 10L]	FdV2	¼ " (4 mm Ø int.) - 30 cm	3,3349
Echantillon 3 [lavage 10L]	FdV3	¼ " (4 mm Ø int.) - 30 cm	3,3793
Echantillon 4 [sans traitement]	FdV4	¼ " (4 mm Ø int.) - 30 cm	3,4665

Chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI)

Une caractérisation complète de chaque échantillon par cette méthode sera effectuée. Pour mémoire, celle-ci consiste à mesurer :

- leur composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d),
- leur nanorugosité (IM),
- leur caractère acido-basique (ISP).

La CGI-DI est intéressante, car elle passe en revue, à l'échelle des molécules sondes, plusieurs aspects des propriétés de surface des échantillons de fibres de carbone. En effet, l'énergie de surface mesurée (γ_s^d) est dépendante à la fois de la chimie de surface, de la topologie de surface et de la façon dont ces deux aspects se combinent.

Ces mesures sont effectuées en utilisant NeuronIC, la solution IGC développée par Adscientis, dans sa version automatique.

Principe des mesures à dilution infinie

Il existe différentes méthodes de mesure du γ_s^d . Celle que nous proposons est sans doute la plus sensible et la mieux adaptée aux poudres et fibres.

Il s'agit de la Chromatographie Gazeuse Inverse à dilution infinie (CGI-DI), une technique basée sur la chromatographie gazeuse, mais où le rôle de la phase mobile et de la phase stationnaire (remplissage) sont inversés. Ici, la phase stationnaire, dans la colonne, est remplacée par le matériau (solide) à analyser, autrement dit un échantillon de fibres de verre. Quant à la phase mobile, elle est constituée par le gaz vecteur (hélium) et des molécules "sondes" choisies en fonction de leur capacité d'interaction et du type d'information recherché.

Les mesures sont réalisées en injectant individuellement et en très faibles quantités (dilution infinie), chaque sonde en mélange avec du méthane (figure 1).

Notons que la dilution infinie correspond à un taux de recouvrement dit « zero coverage ». Ces conditions garantissent que les temps de rétention mesurés correspondent uniquement aux interactions molécule-surface et n'incluent pas les effets des interactions entre molécules sondes. Si des quantités de molécules sondes plus importantes sont injectées, l'effet des interactions entre molécules sondes occasionnent des pics asymétriques.

Le méthane est utilisé pour déterminer t_0 , le temps mort de la colonne. La soustraction de ce temps mort au temps de rétention de la sonde injectée conduit au temps de rétention net (t_N) de celle-ci. Ces conditions opératoires, propres à la dilution infinie, font que ces temps de rétention reflètent uniquement l'interactivité de l'échantillon vis-à-vis de ces molécules. Physiquement, t_N correspond au temps que la molécule a passé au contact de la phase stationnaire, c'est à dire du solide analysé.

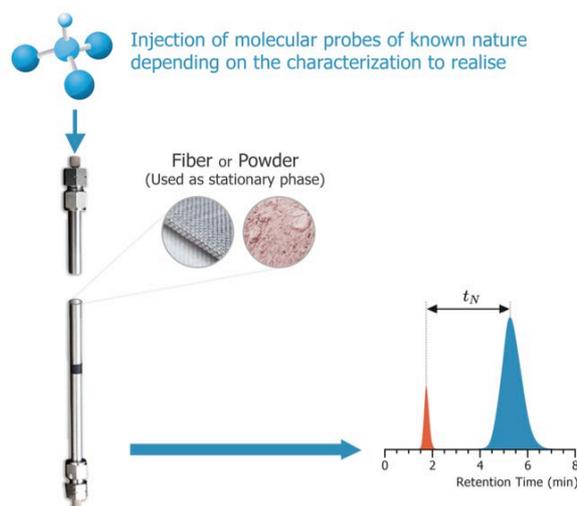


Figure 1 - Principe des mesures CGI-DI.

Pour chaque molécule sonde injectée, trois temps de rétention nets t_N sont mesurés. La valeur moyenne et l'écart-type correspondant sont utilisés pour déterminer les volumes de rétention spécifique (V_g^0) en s'appuyant sur la relation [1].

$$V_g^0 = \frac{D_c \cdot t_N}{M_s} \cdot \frac{273,15}{T} \quad [1]$$

Ce dernier correspond au volume de gaz vecteur (ramené à 0°C) nécessaire pour éluer la sonde pour 1g de phase stationnaire. Cette grandeur standard, permet de comparer les résultats quels que soient le débit de gaz vecteur et la masse de phase stationnaire utilisés. La relation [1] fait appel à : M_s , la masse de solide dans la colonne, D_c le débit de gaz vecteur et T la température de mesure.

Le volume de rétention spécifique est ensuite utilisé pour accéder à ΔG_a , la variation d'enthalpie libre d'adsorption de la sonde [2] sur le solide contenu dans la colonne.

$$\Delta G_a = RT \cdot \ln(V_g^0) \quad [2]$$

Notons que cette relation ne s'applique que dans les conditions du dilution infinie (zero coverage).

Cette grandeur est le point de départ pour la détermination de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), de la nanorugosité et du caractère acido-basique des échantillons examinés ici.

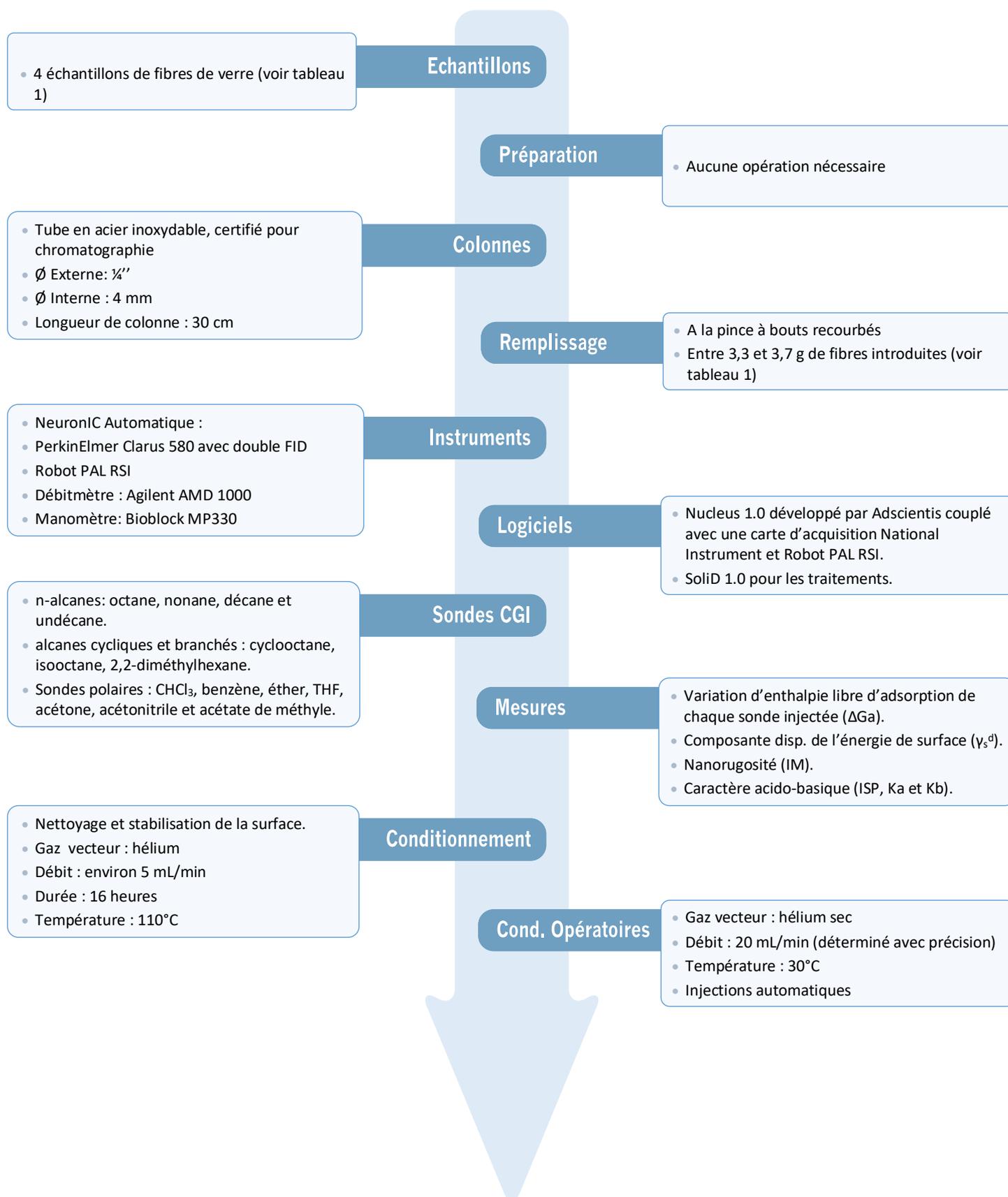
La multiplication des molécules sondes injectées permet d'obtenir une image des facteurs clés contrôlant l'interactivité du solide examiné : la chimie et/ou la topologie de surface.

Pour ce faire, les molécules sondes sont séparées en trois groupes :

- Les alcanes linéaires : ils permettent d'accéder à la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d . Ils fournissent également une droite d'étalonnage qui permet la détermination de la nanorugosité et du caractère acido-basique.
- Les sondes alcanes branchées et cycliques : la comparaison de leur comportement par rapport aux sondes n-alcanes permet de mettre en évidence la morphologie de surface,
- Les sondes polaires : elles permettent de déterminer l'interactivité de la surface vis-à-vis de molécules polaires. Cette dernière est bien évidemment dépendante des fonctions chimiques de surface accessibles.

Conditions opératoires

Pipeline des conditions opératoires (mesures à 30°C)



Résultats CGI-DI

Détermination de l'énergie de surface γ_s^d

La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d est déterminée à partir de la pente de la droite des alcanes normaux ($\Delta G_a(CH_2)$). Celle-ci est obtenue en représentant la variation d'enthalpie libre d'adsorption (ΔG_a) de ces sondes en fonction de leur nombre d'atomes de carbone ou du descripteur moléculaire χ_T (figure 2).

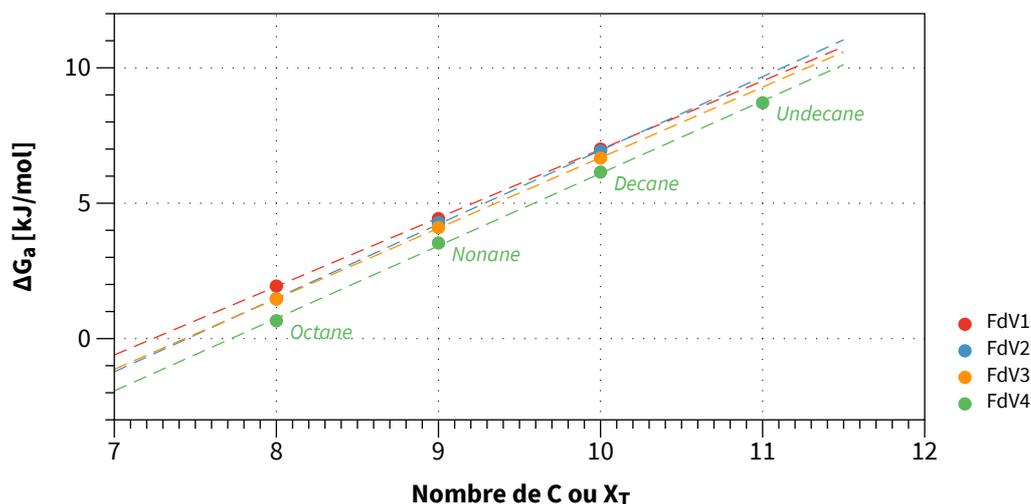


Figure 2 - Droites des n-alcanes obtenues à 30°C.

On constate que les droites obtenues diffèrent d'un échantillon à l'autre, à la fois par leur pente et par leur ordonnée à l'origine. En particulier, l'échantillon FdV2 se distingue par une pente légèrement plus forte. L'échantillon FdV4 se distingue par une position décalée vers des variations d'enthalpie libre d'adsorption plus faibles. Ce décalage de l'ordre de 1,5 kJ/mol pourrait être indicatif d'une valeur de surface spécifique plus faible.

En effet, si la pente des droites est liée à la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), l'ordonnée à l'origine est en partie dépendante de la surface spécifique du solide.

Les résultats obtenus pour la détermination de $\Delta G_a(CH_2)$, la pente des droites, et de γ_s^d pour ces échantillons sont donnés au tableau 2.

Table 2 - Résultats à 30°C de la détermination de $\Delta G_a(CH_2)$ et γ_s^d .

Code	$\Delta G_a(CH_2)$ [kJ/mol]	γ_s^d [mJ/m ²]	r ²
FdV1	2,532 ± 0,024	35,1 ± 1,0	0,9999
FdV2	2,728 ± 0,048	40,7 ± 1,5	0,9997
FdV3	2,601 ± 0,020	37,0 ± 1,0	0,9999
FdV4	2,676 ± 0,052	39,2 ± 1,5	0,9993

Les valeurs de γ_s^d mesurées pour cette série d'échantillons sont assez faibles situées entre 35 et 41 mJ/m². De telles valeurs sont souvent mesurées dans le cas de fibres de verre ensimées, désensimées ou partiellement désensimées.

Le γ_s^d le plus élevé est mesuré pour l'échantillon FdV2. Le plus faible correspond à FdV1. La comparaison de ces résultats est réalisée en figure 3, ci-dessous.

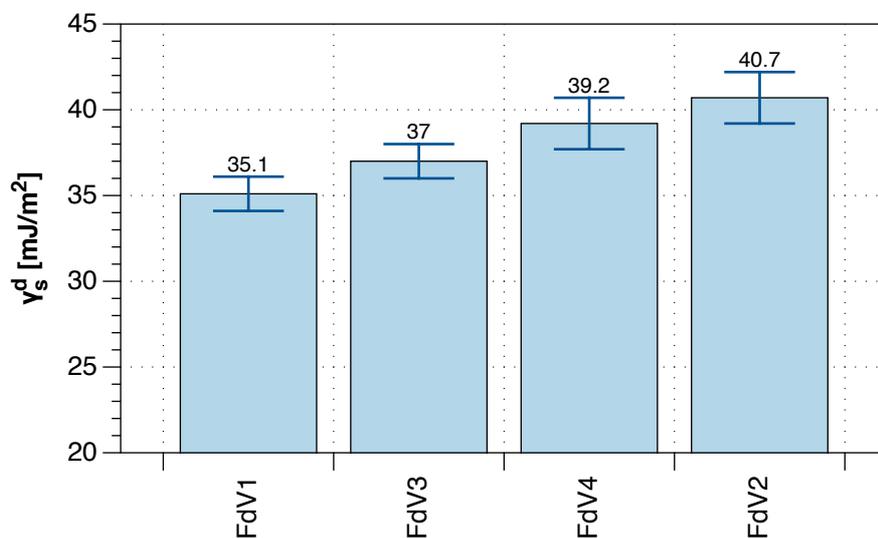


Figure 3 - Comparaison des échantillons selon leur valeur de γ_s^d mesurée à 30°C.

Détermination de la nanorugosité

La figure 4 illustre le comportement de sondes ramifiées et cycliques vis-à-vis des sondes alcanes linéaires pour les quatre échantillons examinés.

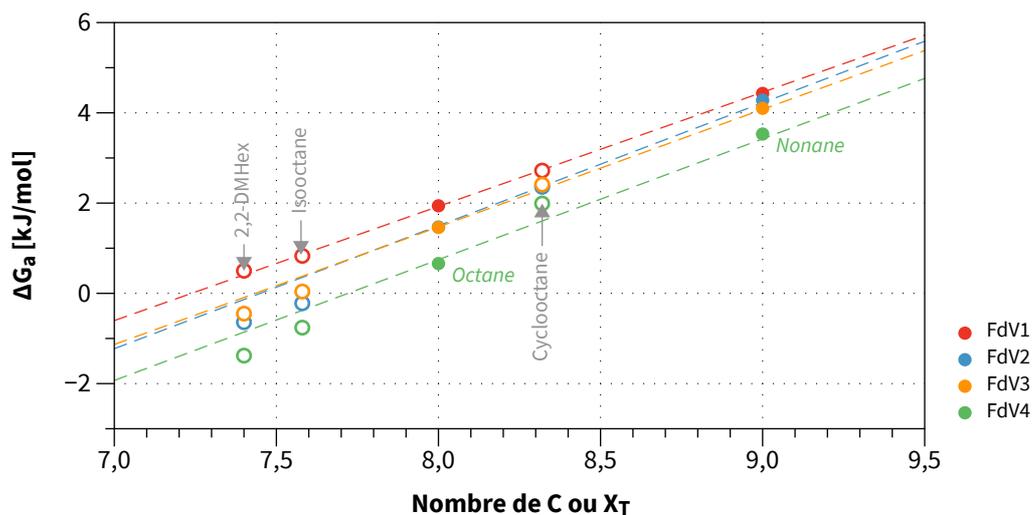


Figure 4 - Comparaison du comportement des sondes alcanes linéaires, ramifiées et cycliques.

Cette figure met en évidence des comportements différents. En effet, dans le cas de FdV1, les sondes ramifiées et cycliques se placent sur la droite des alcanes. L'accessibilité à la surface est donc identique pour les ramifiés et les linéaires.

Dans le cas de FdV2 et FdV3, les ramifiés se placent notablement sous leurs droites de référence respectives, tandis que le cyclooctane se place sur ces droites, voire légèrement au-dessus.

Dans le cas de FdV4, les ramifiés se placent notablement sous la droite de référence, tandis que le cyclooctane se place nettement au-dessus.

Sur la base de ces observations on en conclut que pour FdV1 la surface est plane à l'échelle moléculaire. Le cas de FdV2, FdV3 et FdV4 est plus complexe. Il correspond généralement à des surfaces modifiées, polluée ou couvertes par de la matière organique.

En CGI à dilution infinie, les sondes alcanes linéaires sont utilisées comme référence pour toutes les déterminations (composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d , paramètre d'interaction spécifique *ISP*). C'est sur cette base qu'un indice de morphologie IM a été défini comme suit :

$$IM(sonde) = \frac{t_N(\text{mesuré})}{t_N(\text{théorique})} \quad [3]$$

ou $t_N(\text{théorique})$ correspond au temps de rétention net qu'aurait la sonde branchée ou cyclique en supposant un comportement identique aux alcanes normaux (c'est-à-dire, la valeur que t_N devrait avoir pour que la sonde se place sur la droite de référence).

L'indice de morphologie (IM) permet de qualifier la nanorugosité de surface. Ainsi, un IM de 1 indique une accessibilité de surface optimale. Plus cet indice diminue, plus l'accessibilité à la surface diminue. Autrement dit, la nanorugosité augmente. Les sondes cycliques étant plus sensibles à la nanorugosité de surface que les sondes branchées, dans le cas de surfaces exemptes de matière organique, on a :

$$IM(\text{cyclique}) \leq IM(\text{branché}) < 1$$

Les résultats obtenus pour les indices de morphologie sont regroupés au tableau 3.

Table 3 - Valeurs des indices de morphologie déterminés à 30°C.

Code	2,2-diMeC ₆	Isooctane	Cyclooctane	RIM
FdV1	0,96 ± 0,07	0,99 ± 0,04	1,00 ± 0,05	1,01 ± 0,09
FdV2	0,86 ± 0,05	0,93 ± 0,06	0,99 ± 0,02	1,06 ± 0,09
FdV3	0,90 ± 0,03	0,91 ± 0,05	1,03 ± 0,03	1,13 ± 0,10
FdV4	0,97 ± 0,03	0,98 ± 0,05	1,16 ± 0,05	1,18 ± 0,11

Les résultats du tableau 3 révèlent une nanorugosité moyenne de ces échantillons.

On trouve par exemple une valeur d'IM de 0,91 pour l'isooctane pour l'échantillon FdV3. En d'autres termes, le temps de rétention mesuré pour cette sonde n'est que de 91% du temps attendu si l'accessibilité de cette sonde à la surface était équivalente à celle des alcanes normaux.

Sur la base de nombreuses observations, nous nous sommes aperçus que pour des liquides déposés en multicouches sur un support solide, des fibres ensimées, ou pour des polymères à une température de mesure supérieure à la T_g , on avait :

$$IM(\text{branché}) < 1 < IM(\text{cyclique})$$

FdV3 et FdV4 sont dans ce cas.

Il y a aussi les cas intermédiaires où la surface est constituée de domaines solides et de domaines « mous ». Ce peut être le cas de surfaces polluées, partiellement ensimées ou partiellement greffées. Dans ces cas-là, nous observons le comportement relatif suivant :

$$IM(\text{branché}) < IM(\text{cyclique}) < 1$$

L'échantillon FdV2 est de ce cas de figure.

Afin de tirer parti de ce comportement relatif des molécules sondes alcanes ramifiés, linéaires et cycliques, nous avons défini un nouvel indice, le RIM (Rapport d'Indice de Morphologie) de la façon suivante :

$$RIM = \frac{IM(\text{cyclique})}{IM(\text{branché})} \quad [4]$$

A cet indice de nanorugosité nous associons une nouvelle représentation graphique (Figure 5) en traçant pour chaque échantillon l'indice RIM en fonction de l'indice $IM(\text{cyclooctane})$.

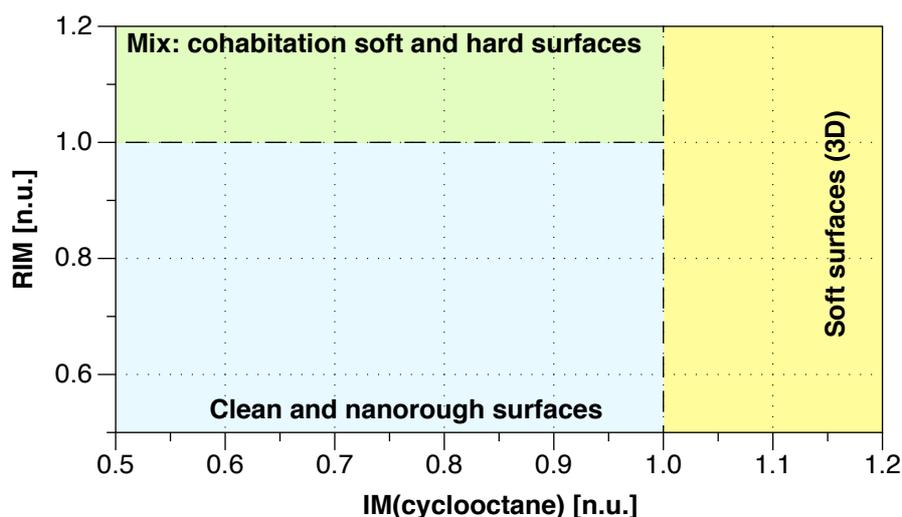


Figure 5 - Modèle RIM et les trois types de surface qui y sont associés.

Cette représentation, combinée aux observations mentionnées précédemment permet de définir trois domaines auxquels les échantillons étudiés peuvent appartenir :

- Le domaine correspondant aux surfaces « propres » et nanorugeuses (bleu).
- Le domaine des surfaces « molles » où les effets de dissolution prédominent (jaune).
- Le domaine où surfaces « molles » et dures cohabitent (vert).

L'application de ce modèle aux échantillons de cette étude est représentée en figure 6.

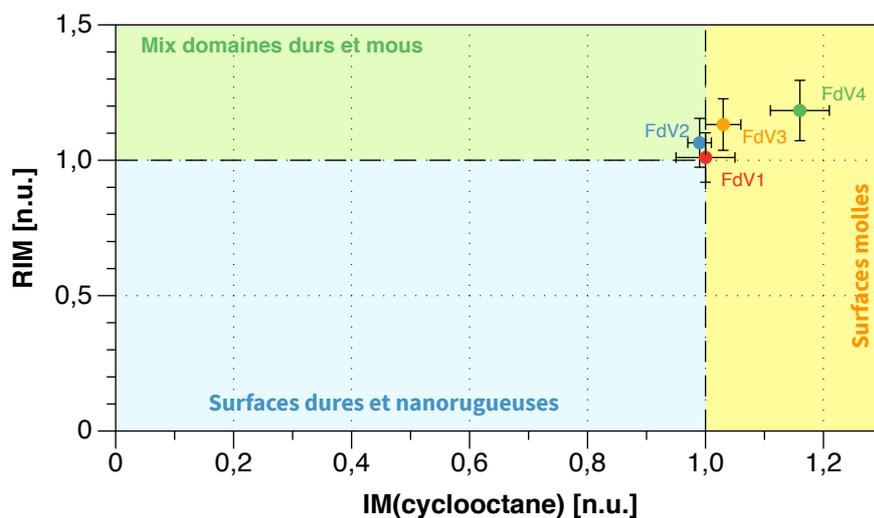


Figure 6 - Application du modèle RIM aux échantillons de cette étude

L'observation de cette figure indique que les échantillons FdV3 et FdV4 sont dans le domaine correspondant aux surfaces « molles ». Ils sont sans doute recouverts par une couche de matière organique.

FdV2 est dans le domaine mixte où surfaces « dures » et « molles » coexistent. Tandis que FdV1 est à la limite des trois domaines. Il pourrait s'agir d'une surface propre et lisse.

A titre de comparaison, des résultats obtenus pour d'autres fibres de carbone sont également représentés en figure 7. On y trouve les fibres 1, 3 et 8 qui sont totalement ensimées. Les fibres 2, 4, 5 et 7 sont des fibres désensimées avec plus ou moins d'efficacité. La fibre 6 est totalement désensimée par activation à haute température.

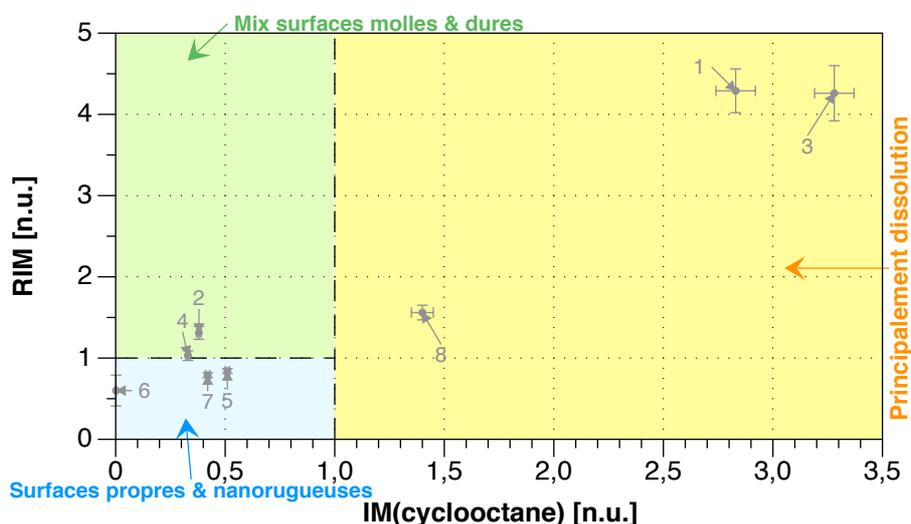


Figure 7 - Exemple d'application du modèle RIM à des échantillons de fibres de carbone.

Si l'on veut établir un classement des échantillons selon l'efficacité du lavage, il serait le suivant :

$$\text{FdV4} < \text{FdV3} < \text{FdV2} \leq \text{FdV1}$$

Détermination du caractère acido-basique

L'examen des caractéristiques acido-basiques apporte des informations supplémentaires sur les différences observées entre les échantillons. Cette partie de l'étude est réalisée en injectant des molécules polaires dont la variation d'enthalpie libre d'adsorption (ΔG_a) est exploitée de façon à séparer la contribution des interactions spécifiques (polaires) de la contribution due aux forces de London (dispersives). La méthode appliquée pour accéder à la variation d'enthalpie libre d'adsorption spécifique (ΔG_a^{SP} ou ISP) est détaillée dans le « Feuillet IGC-DI ».

Les sondes injectées à 30°C sont : l'acétonitrile, l'acétone, le THF, le diéthyléther, l'acétate de méthyle, le chloroforme et le benzène. La figure 8 illustre la méthode de détermination de l'ISP dans le cas du chloroforme sur FdV4.

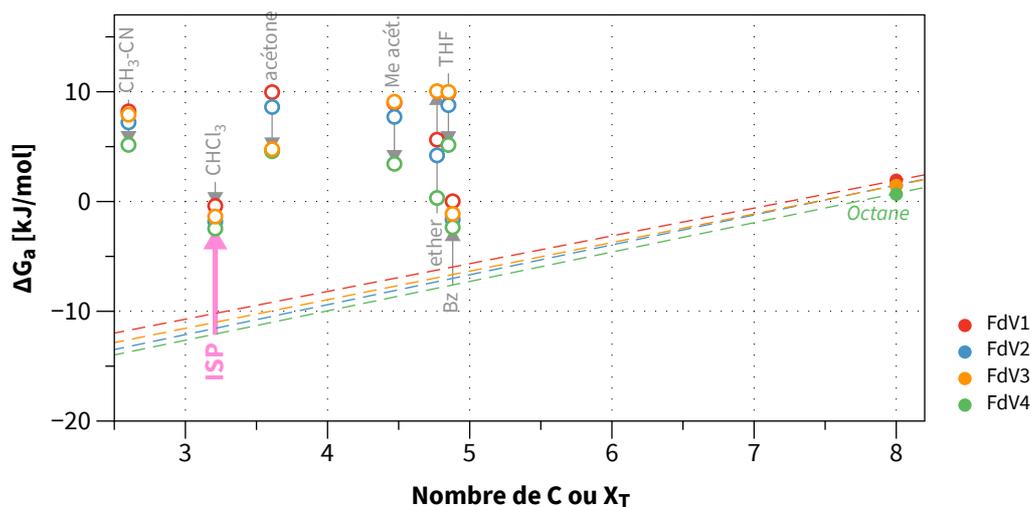


Figure 8 - Exemple de détermination de l'ISP sur les fibres de verre à 30°C.

Les valeurs des ISP déterminés avec ces sondes sont regroupées au tableau 4, ci-après. Ce tableau comporte une ligne supplémentaire, intitulée Σ ISP correspondant pour chaque échantillon à la somme des ISP déterminés pour chaque sonde.

Table 4 - Valeurs des ISP [kJ/mol] déterminés à 30°C.

ISP [kJ/mol]	FdV1	FdV2	FdV3	FdV4
Chloroforme	9,8 ± 0,2	9,8 ± 0,3	9,6 ± 0,3	9,6 ± 0,4
benzene	6,0 ± 0,1	5,4 ± 0,2	5,5 ± 0,2	5,3 ± 0,3
THF	16,0 ± 0,2	15,9 ± 0,2	16,7 ± 0,3	12,8 ± 0,2
Acetone	19,2 ± 0,2	19,1 ± 0,3	20,0 ± 0,3	15,6 ± 0,3
Ether	11,9 ± 0,2	11,5 ± 0,2	11,7 ± 0,2	8,2 ± 0,2
Me-Acetate	16,0 ± 0,2	15,9 ± 0,2	16,8 ± 0,2	12,1 ± 0,2
Acetonitrile	20,0 ± 0,3	20,5 ± 0,3	20,5 ± 0,3	18,9 ± 0,3
ΣISP [kJ/mol]	98,8 ± 1,4	97,9 ± 1,8	100,8 ± 1,6	82,5 ± 1,8

La valeur de Σ ISP est un indicateur de l'interactivité polaire globale des échantillons. Elle est comprise entre 82 et 101 kJ/mol. Sur la base de cet indicateur global, la fibre FdV4 est de loin la moins polaire. Les fibres FdV1, FdV2 et FdV3 ont une polarité similaire. La figure 9 résume ces observations.

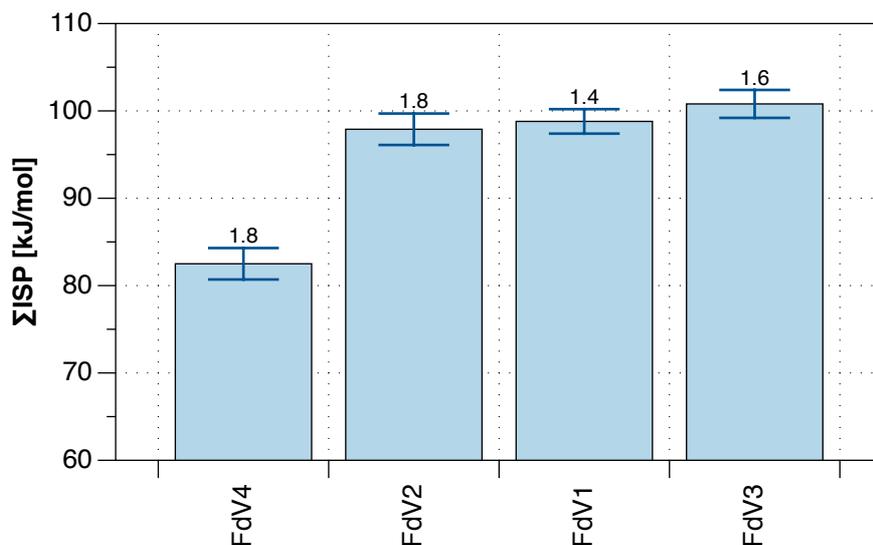


Figure 9 - Comparaison des valeurs de Σ ISP mesurées à 30°C.

Les constantes K_a et K_b permettent une appréciation plus fine du caractère acido-basique de la surface. Ces constantes sont déterminées à partir des valeurs des ISP mesurés à dilution infinie et du concept des nombres accepteur (AN) et donneur (DN) d'électrons définis par Gutmann. Ces nombres sont utilisés comme descripteurs du caractère acide et basique des molécules sondes.

La procédure de détermination des constantes K_a et K_b est décrite au «feuilleter CGI-DI». En résumé, pour les sondes polaires choisies on représente ISP/AN en fonction de DN/AN. On effectue alors une régression linéaire dont la pente et l'ordonnée à l'origine correspondent respectivement à K_a et K_b . Avec cette échelle, l'ether(diéthyle) est la molécule la plus basique de cette échelle (DN/AN=4,92) tandis que le chloroforme et le benzène sont les plus acides. La figure 10 illustre cette méthode dans le cas des échantillons étudiés présentement.

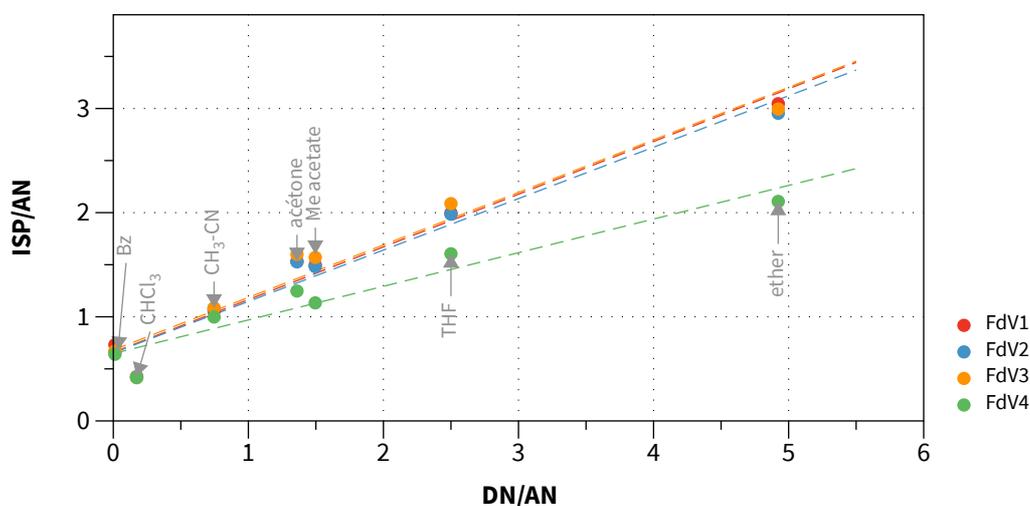


Figure 10 - Détermination des valeurs de K_a et K_b .

Le tableau 5 regroupe les valeurs de K_a et K_b déterminées par cette méthode. Notons que le chloroforme pénalise légèrement la qualité de la régression.

Table 5 - Résultats de la détermination des constantes K_a et K_b .

Code	K_a	K_b	r^2
FdV1	50,6	65,8	0,96390
FdV2	49,4	65,4	0,95905
FdV3	50,5	68,1	0,94574
FdV4	32,3	64,7	0,91821

On constate que les valeurs de K_a varient entre 32,3 et 50,6, tandis que celles de K_b sont comprises entre 64,7 et 68,1. En d'autres termes, le caractère basique est quasi identique pour l'ensemble des échantillons ($66,0 \pm 1,5$). Il en est de même pour le caractère acide mesuré pour FdV1, FdV2 et FdV3 ($50,2 \pm 0,7$).

Seul l'échantillon FdV4 se distingue des autres par un caractère acide notablement plus faible ($K_a=32,3$). La polarité globale plus faible de FdV4 s'explique donc par une acidité de surface plus faible.

La représentation de K_a en fonction de K_b (Figure 11) permet de mettre en évidence ces différences.

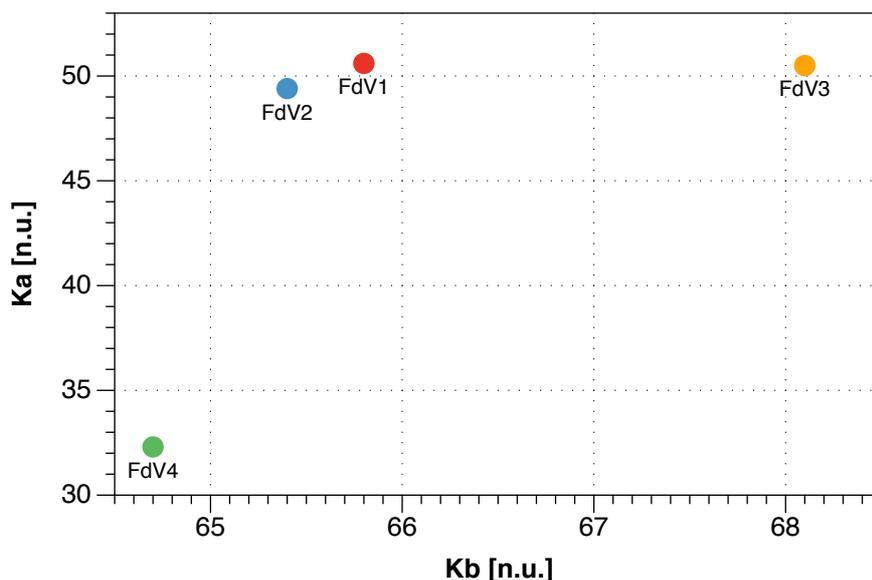


Figure 11 - Comparaison des échantillons par la représentation de K_a en fonction de K_b .

Conclusions-Perspectives

Cette étude a été menée par chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI) sur quatre échantillons de fibres de verre. Ces quatre fibres se distinguent par différents types de lavages appliqués à FdV1, FdV2 et FdV3, FdV4 étant non lavé.

Les résultats obtenus, montrent que leurs caractéristiques de surface sont différentes. La position des droites des alcanes suggère que la valeur de la surface spécifique de FdV4 pourrait être légèrement inférieure à celle des autres fibres examinées.

Les valeurs mesurées pour l'énergie de surface de ces échantillons sont assez faibles situées entre 35 et 41 mJ/m². Cette plage étroite de valeur ne permet pas de bien évaluer les effets des lavages. Ceci est sans doute dû à un manque de contraste entre la valeur de l'énergie de surface du verre nu et de ce qui a été mis en sur sa surface.

L'examen de la nanorugosité et de l'indice RIM confirme la présence de domaines « mous » en surface de ces fibres. L'échantillon FdV4, non-lavé est celui qui présente les effets de dissolution les plus forts (RIM le plus élevé). Sur cette base on peut établir un classement des échantillons selon l'efficacité des lavages :

$$FdV4 < FdV3 < FdV2 \leq FdV1$$

Les échantillons FdV1, FdV2 et FdV3 présentent des capacités d'interaction polaires similaires. Seul FdV4 présente une capacité d'interaction polaire plus faible, certainement parce qu'il s'agit de l'échantillon non-lavé. Cette différence de polarité est essentiellement due à un caractère acide plus faible.

Généralement, lorsqu'une surface est totalement recouverte par de la matière organique, son caractère acide tend vers zéro. Le fait que FdV4 présente un caractère acide encore assez important suggère que seule une partie de sa surface est recouverte par cette matière organique. Elle pourrait être répartie en des domaines discontinus. Tous les lavages semblent avoir une certaine efficacité pour réduire l'épaisseur de ces domaines, voire leur taille. Celui appliqué à FdV1 semble le plus efficace.

Annexe 2 :

Protocole de fabrication de matelas de fibres de verre par
voie statique

Protocole	Utilisation Formette statique (300g/m ²)
Objet	
<p><u>Produits utilisés :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Suspension de fibres de verre 	
<p><u>Matériels utilisés :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Formette statique et accessoires (Toile de formation) - Baïlle (50L) - Mesureur (1L) - pH-mètre conductimètre 	
<p><u>Quantités par manipulation :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 1 L de suspension de fibres de verre à 10 g/L 	
<p><u>Description manipulation :</u></p> <p>Prélever, à l'aide du mesureur, 1L de suspension agitée dans la baïlle. Mesurer le pH et la conductivité. Placer la toile métallique dans la formette. Commencer le programme « MFV Flavien » sur l'appareil.</p> <p><u>Description du programme :</u></p> <p>Remplissage : 19 s Agitation ; 7 s Repos : 3 s Egouttage : 7s Mise sous vide : 15 s Drainage : 5 s Mise à l'égout : 5 s.</p> <p>Introduire les 1L de suspension dans le bol de formette. Une fois le programme terminé, retirer la feuille, la matriculer et la faire sécher (120°C, 1 heure). Peser la feuille entière avant et après séchage afin d'obtenir le grammage et la siccité.</p>	
<p><u>Sécurité :</u> les EPI nécessaires (gants lunettes blouse) doivent être portés.</p>	
<p><u>Identification déchet :</u> Fibres de verre</p>	

Annexe 3 :

Protocole de fabrication de matelas de fibres de verre par
voie dynamique

Protocole	Utilisation Formette dynamique (300g/m²)
Objet	
<p><u>Produits utilisés :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Suspension de fibres de verre 	
<p><u>Matériels utilisés :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Formette dynamique et accessoires (Buvard, Toile de formation) - Baille (50L) - Bécher (5L) - pH-mètre conductimètre 	
<p><u>Quantités par manipulation :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 40 L de suspension de fibres de verre à 2g/L 	
<p><u>Description manipulation :</u></p> <p>Préparer 40 L de suspension de fibres de verre à 2 g/L</p> <p>Mesurer le pH et la conductivité.</p> <p>Placer le buvard à l'intérieur du tambour de la formette</p> <p>Placer la toile métallique sur le buvard.</p> <p>Mettre la centrifugeuse en marche et monter le mur d'eau.</p> <p>Ajouter une partie de la suspension dans la formette dynamique et activer l'agitation.</p> <p>Mettre la pompe en marche puis le balayage une fois que la suspension est arrivée à la buse.</p> <p>Incorporer la suspension au fur et à mesure dans le bol de formette.</p> <p>Une fois que toute la suspension est introduite, la diluer au fur et à mesure jusqu'à rincer le bol de formette.</p> <p>Arrêter le balayage (buse de préférence en bas de la feuille) puis la pompe et procéder à l'écopage.</p> <p>Une fois l'écopage terminé, arrêter la centrifugation et freiner le tambour.</p> <p>Retirer la feuille, la matriculer, la faire sécher à 120°C durant 1h.</p> <p>Peser la feuille entière avant et après séchage afin d'obtenir le grammage et la siccité.</p>	
<p><u>Sécurité :</u> les EPI nécessaires (gants lunettes blouse) doivent être portés.</p>	
<p><u>Identification déchet :</u> Fibres de verre</p>	

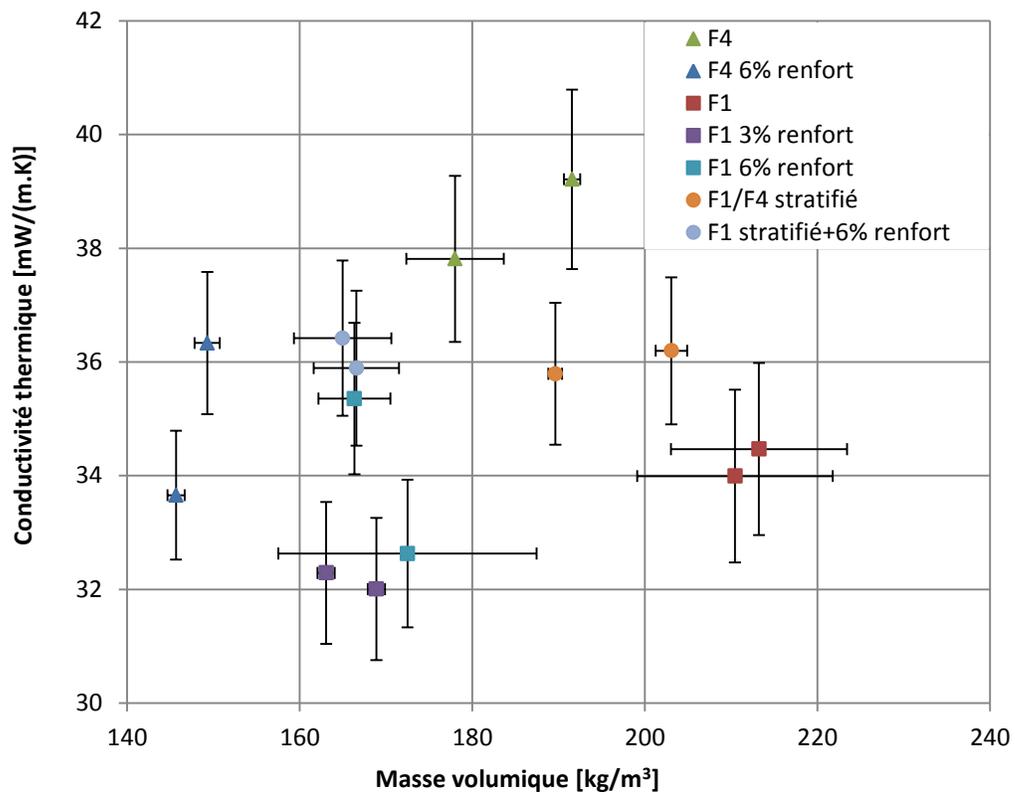
Annexe 4 :

Protocole de mise en suspension acide de fibres de verre
avec le pulpeur Noviprofibre

Protocole	Mise en suspension acide (pH=3) via pulpeur
Objet	
<p><u>Produits utilisés :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Acide chlorhydrique (0.24M) - Eau déminéralisée (H₂O) - Fibres de verre non ensimées 	
<p><u>Matériels utilisés :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Pulpeur de laboratoire (25 L) - Epruvette graduée (100 mL) - Baille (35L) - Bécher (5L) - Balance (gros volumes) - pH-mètre conductimètre 	
<p><u>Quantités par manipulation :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 500 mL d'acide chlorhydrique 0.24 M (HCl) - 35 L d'eau déminéralisée - 350 g de fibres de verre non ensimées 	
<p><u>Description manipulation :</u></p> <p>Peser 350 g de fibres dans la baille à l'aide de la balance.</p> <p>Ajouter 10 L d'eau déminéralisée afin d'immerger les fibres et laisser reposer 5 min.</p> <p>Ajouter une partie de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit ajusté à 3 par mesure avec pH-mètre.</p> <p>Mesurer le pH et la conductivité après 5 min de repos.</p> <p>Introduire le mélange dans le pulpeur de laboratoire et le mettre en marche durant 15 min.</p> <p>Vider le pulpeur dans la baille et ajuster le pH à 3 avec l'acide chlorhydrique.</p> <p>Le remplir à nouveau de 15 L d'eau déminéralisée afin de le nettoyer et le vider dans la baille.</p> <p>Réajuster le pH à 3.</p> <p>Mesurer le pH et la conductivité.</p>	
<p><u>Sécurité :</u> les EPI nécessaires (gants lunettes blouse) doivent être portés. Un masque doit être porté lors de la manipulation de fibres de verre avant la mise en suspension.</p>	
<p><u>Identification déchet :</u> Déchets acide</p>	

Annexe 5 :

Mesure de conductivité thermique à pression atmosphérique
à Saint Gobain Recherche



Conductivité thermique à l'air ambiant en fonction de la masse volumique des matelas testés (Formeur 3, pH = 3) – Tests effectués à SGR Paris

Résumé Français

Les matelas fibreux à base de fibres de verre produits par voie humide ont des applications industrielles en tant que séparateur de batterie et matériaux d'isolation (cœur de panneaux d'isolation sous vide). Ces matériaux utilisent principalement des fibres submicroniques, relativement chères et pouvant présenter des risques pour la santé. Ce projet est une contribution à l'élaboration d'un procédé de fabrication par voie humide de matelas de fibres de verre visant à valoriser des fibres plus grossières, le produit final devant respecter un cahier des charges précis. Nous avons été amenés à étudier le comportement des fibres de verre dans les différentes étapes du procédé et à caractériser les matelas résultants. Nous nous sommes intéressés en particulier au comportement physico-chimique des suspensions aqueuses de fibres de verre. Nous avons caractérisé les propriétés de texture, la résistance mécanique en traction, la compressibilité et la conductivité thermique des matelas fibreux. Les travaux expérimentaux nous ont permis de proposer une formulation de la composition optimisée et des conditions opératoires du procédé afin que le matelas final soit conforme au cahier des charges. Cette nouvelle composition intègre des fibres de renfort en faible quantité. Elle permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques sans affecter les autres propriétés.

Enfin, nous avons quantifié les coûts de production et les avons comparés à ceux du procédé actuellement utilisé avec des fibres grossières (production par voie sèche).

Mots-clés : Génie papetier, physico-chimie, milieu poreux, fibres de verre, caractérisation.

English abstract

Glass fibre - based mats produced by a wet-laid process have industrial applications as a battery separator and insulation materials (core of vacuum insulation panels). These materials are mainly made with sub-micron fibres which relatively expensive and can present a risk to health. This project is a contribution to the production of glass fibre-based mats by a wet-laid process to add value to coarser fibres, the final product should respect precise specifications. We have been led to study the behavior of glass fibres in different stages of the process and to characterize the resulting mats. We investigated especially the physico-chemical behavior of aqueous suspensions of glass fibres. We have characterized structure properties, the mechanical resistance to traction, the compressibility and the thermal conductivity of fibrous mats. The experimental work has allowed us to give a formulation of the optimized composition and operational conditions of the process so that the final mattress conforms to the specifications. This new composition includes reinforcement fibres in small quantities. It allows improving the mechanical characteristics without affecting the other properties. Finally, we quantified the production costs and compared them to those of the process currently used with coarse fibres (dry-laid production).

Keywords: Paper engineering, physical chemistry, porous media, glass fibre, characterization.