

N° d'ordre : 3098

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Equipe de mécanique et des matériaux (Centre d'énergie)

Discipline : Physique

Spécialité : Mécanique

Présentée et soutenue le : 12/5/2018 par :

Radouane BOUJMAL

**Conception, mise en œuvre et caractérisation des matériaux  
composites et composites hybrides à renforts  
organiques/inorganiques.**

## JURY

<i>Pr. Mohammed BOUKALOUCHE, Professeur de l'enseignement supérieur à l'université Mohammed V- Rabat</i>	Président
<i>Pr. Elhassan ELKAFSSAOUI, Professeur de l'enseignement supérieur à l'université Ibno-Tofail – KENITRA</i>	Examineur
<i>Pr. Ahmed MZERD, Professeur de l'enseignement supérieur à l'université Mohammed V- Rabat</i>	Examineur
<i>Dr. Abou el kacem QAISS, Directeur du laboratoire de mise en œuvre à la Fondation MAScIR</i>	Examineur
<i>Dr. Rachid BOUHFI, Docteur chercheur à la Fondation MAScIR</i>	Examineur
<i>Pr. Mohammed Ouadi BENSALAH, Professeur de l'enseignement supérieur à l'université Mohammed V- Rabat</i>	Examineur
<b>Directeur (s) de Thèse :</b>	
<b>DIRECTEUR : Pr. Mohammed Ouadi BENSALAH</b>	
<b>Co-DIRECTEUR: Dr. Abou el kacem QAISS</b>	

## AVANT PROPOS

Les travaux de recherches qui ont fait l'objet de cette thèse de doctorat ont été effectués au Laboratoire de mécanique et des matériaux à la Faculté des Sciences de Rabat sous la direction du **Professeur Mohammed Ouadi BENSALAH**, Professeur à l'Université Mohammed V- de Rabat, en collaboration avec la fondation MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research), et sous la codirection du **Docteur chercheur Abou el kacem Qaïss** Directeur du laboratoire de mise en œuvre de la fondation.

Tout d'abord, je voudrais remercier mon directeur de thèse, le **Professeur Mohammed Ouadi BENSALAH** de l'Université Mohammed V- Faculté des sciences de Rabat-Agdal, d'avoir bien voulu m'encadrer durant tout le processus d'élaboration de ce travail. Je le remercie également pour sa patience, sa disponibilité, son savoir-faire et le soutien que ne m'ont jamais fait défaut.

Mes remerciements vont également au **Professeur Mohammed BOUKALOUCHE** de l'Université Mohammed V- Faculté des Sciences de Rabat qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Que le **Professeur Elhassan ELKASSFAOUI**, Professeur de l'université Ibno Tofail-Kénitra soit assuré de ma gratitude d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont également au **Professeur Ahmed MZERD** de l'Université Mohammed V- Faculté des Sciences de Rabat d'avoir accepté d'examiner et rapporter ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements au **Docteur Rachid BOUHFID**, Docteur, chercheur à Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research (MAScIR) pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Que le **Docteur Hamid ESSABIR**, docteur chercheur à Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research (MAScIR) soit assuré de ma gratitude pour son soutien constant et sa précieuse collaboration.

Un grand merci au **Docteur Abou el kacem Qaïss**, Directeur du laboratoire de mise en œuvre de la fondation MAScIR pour son encadrement, pour son soutien vaillant et précieux. Ses conseils et son aide durant toutes les années de travail près de lui, m'ont permis de débloquent des situations de mes travaux stagnés. Je lui dois la culture scientifique que j'ai pu acquérir durant toutes les années des travaux de thèse.

## *Dédicaces*

*A la mémoire de mon père,*

*A ma très chère mère que j'adore,*

*A celle que j'aime considérablement et qui m'a soutenu sans  
réserve : ma femme Khadija,*

*Et bien sur*

*A mes très chers enfants : Ikram, Majda et Mohammed Amine,*

*A toute ma famille,*

*A mes chers amis,*

*Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon affection.*

## Table des matières

AVANT PROPOS.....	i
Table des matières.....	iii
Liste des Tableaux.....	viii
Liste des Figures.....	ix
Résumé.....	1
Introduction générale.....	2
Chapitre I.....	5
Revue de la littérature .....	5
I. Introduction.....	6
I.1. Matériau composite.....	6
I.2. Classification des matériaux composites à matrice polymérique .....	6
I.2.1. Composite à renfort en fibres.....	7
I.2.2. Composite à renfort particules .....	7
I.2.3.Composite hybrides.....	8
I.2.3.1 Utilités.....	9
I.3.Renforts des matériaux composites .....	10
I.3.1 Renfort de fibres naturelles (Organiques).....	10
I.3.2. Renfort de fibres animales .....	11
I.3.3. Renfort des fibres végétales .....	11
I.3.3.1 Constitution d'une fibre naturelle- Végétale- .....	12
I.3.3.1.1 La cellulose .....	14
I.3.3.1.2 Les hémicelluloses .....	15
I.3.3.1.3 Les pectines.....	15
I.3.3.1.4 La lignine .....	15
I.4. Matrices.....	17

I.4.1. Matrices organiques .....	17
I.4.1.1 Matrices thermodurcissables .....	17
I.4.1.2 Matrices thermoplastiques .....	18
I.5. Interface .....	19
I.5.1 Compatibilisation .....	20
I.6. Techniques de modification des fibres naturelles lignocellulosiques .....	20
I.6.1. Traitement des fibres naturelles. ....	21
I.6.1.1. Les techniques des principaux prétraitements.....	21
I.6.1.1.1. Le traitement chimique alcalin.....	21
I.6.1.1.2. Modification par acétylation. ....	22
I.6.1.1.3. Traitement au peroxyde.....	23
I.6.1.1.4. Copolymérisations par greffage. ....	23
I.6.1.1.5 Les couplages.....	24
I.6.1.2 Le traitement physique des fibres. ....	25
I.6.1.2.1 Le traitement au plasma. ....	25
I.7. Techniques de mise en œuvre et de caractérisation .....	26
I.7.1 Technique de mise en œuvre.....	26
I.7.2 Techniques de caractérisation .....	28
I.7.2.1 Analyse structurale.....	28
I.7.2.1.1 Diffraction des rayons X (XRD) .....	28
I.7.2.1.2 L’Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	30
I.7.2.2 .Caractérisation morphologique .....	33
I.7.2.2.1. Microscope optique.....	33
I.7.2.2.2. Microscopie électronique à balayage .....	33
I.7.2.3. Caractérisation thermique .....	33
I.7.2.3.1. L’analyse thermogravimétrique (ATG) .....	33
I.7.2.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	34
I.7.2.4 Caractérisation mécanique .....	35
I.7.2.4.1. Caractérisation mécanique en traction .....	35
I.7.2.4.2. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA) .....	36
I.8. Conclusion. ....	38
Chapitre II .....	48
Composite de polypropylène et fibres de henné: Propriétés structurelles, thermiques et mécaniques. ....	48

Résumé .....	49
Abstract: .....	50
II.1. Introduction .....	51
II.2. Experimental Details .....	52
II.2.1. Materials .....	52
II.2.2. Chemical Treatment of Moroccan henna and PP Modification Procedure .....	52
II.2.3. Experimental Procedure.....	54
II.2.3.1. Composite Preparation.....	54
II.2.4. Characterization.....	54
II.2.4.1. Morphological characterization .....	54
II.2.4.2. ATR-FTIR Analysis .....	55
II.2.4.3. Thermogravimetric Analysis (TGA) .....	55
II.2.4.4. Tensile Testing.....	55
II.2.4.5. Torsion Testing.....	56
II.3. Results and Discussion .....	56
II.3.1. Physical structure.....	56
II.3.2. Structural Characteristics of the Fibers.....	57
II.3.3. Thermal stability .....	59
II.3.4. Tensile properties.....	60
II.3.5. Torsional properties of henna fiber composites.....	62
II.4. Conclusion .....	64
Conclusion (Fr): .....	64
Reference:.....	65
Chapitre III .....	69
Propriétés mécaniques et thermiques des composites hybrides: .....	69
Polyéthylène haute densité renforcé d'argile et de fibres de palmier à huile .....	69
Résumé : .....	70
Abstract: .....	71
<b>III.1.Introduction:</b> .....	72
III.2. Experimental .....	73
III.2.1 Materials.....	73
III.2.2. Experimental Procedure .....	75
III.2.2.1. General process for clay treatment.....	75

III.2.2.2. Chemical treatment of oil palm fibers .....	75
III.2.2.3. Hybrid composite preparation .....	75
III.2.3. Characterization techniques.....	76
III.2.3.1. X-ray diffraction analysis (XRD) .....	76
III.2.3.2. Fourier transforms infrared (FT-IR) spectroscopy .....	77
III.2.3.3. Scanning electron microscopy (SEM).....	77
III.2.3.4. Thermogravimetric analysis (TGA) .....	77
III.2.3.5. Differential scanning calorimetry (DSC) .....	77
III.2.3.6. Mechanical characterization.....	78
a. Tensile testing.....	78
b. Dynamic mechanical analysis (DMA) .....	78
III.3. Results and Discussion .....	78
III.3.1. Morphological properties .....	78
III.3.2. Structural characteristics .....	79
III.3.2.1. X-ray diffraction analysis .....	79
III.3.2.2. Fourier transform infrared (FT-IR) .....	80
III.3.3. Thermal stability.....	81
III.3.4. Differential scanning calorimetry.....	82
III.3.5. Tensile properties .....	84
III.3.6. Dynamic mechanical analysis (DMA) .....	87
Chapitre IV .....	95
Composites hybrides .....	95
(Fibres d'Alfa / particules d'argile).....	95
à base de polypropylène: Propriétés mécaniques, thermiques et structurelles.....	95
Résumé: .....	96
Abstract .....	97
IV.1. Introduction .....	98
IV.2. Experimental details.....	99
IV.2.1. Materials.....	99
IV.2.2. Filler treatments .....	100
IV.2.2.1. Alfa fiber treatment .....	100
IV.2.2.2. Clay treatment .....	100
IV.2.3. Characterization techniques .....	100

IV.2.3.1. X-ray fluorescence (XRF).....	100
IV.2.3.2. X-ray diffraction (XRD) .....	102
IV.2.3.4. Scanning electron microscopy (SEM).....	102
IV.2.3.5. ATR-FTIR analysis.....	102
IV.2.3.6. Thermogravimetric analysis (TGA) .....	102
IV.2.3.7. Tensile testing .....	102
IV.2.3.8. Torsion testing.....	102
IV.2.4. Composite preparation .....	103
IV.3. Results and discussion.....	104
IV.3.1. DRX .....	104
IV.3.2. FTIR .....	106
IV.3.3. Morphological characterization of hybrid polymer composite (PP/alfa fiber/clay).....	107
IV.3.4. Thermal stability of hybrid alfa/clay composites .....	108
IV.3.5. Tensile properties .....	110
IV.3.6. Torsion properties .....	111
IV.4. Conclusion .....	114
Conclusion (Fr) .....	115
References .....	116

## Liste des Tableaux

### *Chapitre I*

Tableau I, 1: Exemples de ressources des fibres naturelles .....	11
Tableau I, 2: Exemples de pièces en matériau composite à renfort naturel [ 20] .....	12
Tableau I, 3: Types de fibres et les propriétés associées [26-27].....	13
Tableau I, 4: Composition typique des fibres naturelles végétales [36] .....	16
Tableau I, 5: Quelques propriétés de certains thermoplastiques usuels [43] .....	19
Tableau I, 6: Illustration de l 'effet de traitement alcalin sur les fibres végétales [55].....	22
Tableau I, 7: Principales classes fonctionnelles et leurs fréquences de vibrations [74-81] .....	32
Tableau I, 8: Récapitulatif des grandeurs intervenant dans l'analyse DMTA .....	38

### *Chapitre II*

Tableau II, 1 : IR Peaks of Henna fiber raw and with NaOH treatment. ....	58
---	----

### *Chapitre III*

Table III, 1 different OPF and clay concentrations .....	76
Table III, 2 : X-ray diffraction 'd' values of clay.....	77
Table III, 3: The results of DSC analysis .....	84

### *Chapitre IV*

Table IV, 1 : The different constituents of clay used .....	101
Table IV, 2 : of the samples produced with their composition. ....	104
Table IV, 3 : X-ray diffraction 'd' spacing values for E <sub>1</sub> .....	106

## Liste des Figures

### *Chapitre I*

Figure I, 1: Matériau composite .....	6
Figure I, 2: Composite à fibres longues et courtes .....	7
Figure I, 3: Exemple de matériau composite hybride .....	9
Figure I, 4: structure de la fibre végétale .....	13
Figure I, 5: Structure de l' hémicellulose [28] .....	14
Figure I, 6: Structure d'une lignine [35] .....	16
Figure I, 8: Réaction possible entre cellulose-OH et le chlorure de benzoyle .....	23
Figure I, 7: Réaction d'acétylation.....	23
Figure I, 9: Réaction du silane avec des groupes OH des fibres naturelles .....	25
Figure I, 11: Granules de matériaux composites à divers pourcentage d'éléments de renforcement naturels.....	27
Figure I, 10: Technique d'extrusion du mélange de matière plastique et renforcements [69].	27
Figure I, 12 Schéma de principe du système d'injection [70].....	28
Figure I, 13: Echantillons obtenus pour les essais. ....	28
Figure I, 14: Schéma de principe de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires [71] .....	30
Figure I, 15: Schéma de principe d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier [72]. .....	31
Figure I, 16: FTIR en mode ATR [73] .....	31
Figure I, 17: Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique [82].....	34
Figure I, 18: Courbe DSC d'un polymère (PET). Tg: température de transition vitreuse.[83]	35
Figure I, 19: Machine d'essai de traction [84] .....	35
Figure I, 20: Courbe de traction ; contrainte déformation [85] .....	36
Figure I, 21: Réponse à une excitation dynamique .....	37
Figure I, 22: Sollicitations en mode dynamique [86].....	38

### *Chapitre II*

Figure II, 1:(a) Henna fiber – (b) diameter distribution .....	53
Figure II, 2: Extruder machine .....	54
Figure II, 3 SEM photograph of the Henna / PP composite sample (15wt.%) .....	57
Figure II, 4 : IR Peaks of Henna fiber raw and with NaOH treatment.....	58
Figure II, 5; The thermal degradation of henna .....	60
Figure II, 6: Tensile properties of for binary (PP/Alk-Henna) and ternary (PP-SEBS-g-MA /Alk-Henna).....	61
Figure II, 7; The evolution of complex modulus versus fiber content.....	63

### *Chapitre III*

Figure III, 1: Typical morphology of the clay with its particle diameter distribution .....	74
Figure III, 2: SEM micrographs at 25% wt. filler content for: (a) HDPE/Clay composites, (b) HDPE/palm oil fiber composites and (c, d) HDPE/12.5% wt. clay-12.5% wt. palm oil fiber composites. ....	79
Figure III, 3 :FTIR spectra of oil palm fibers (raw, washed, and alkali treated) and clay. ....	81
Figure III, 4 :TGA/DTG results for: (a) Clay, (b) alkali treated palm oil fiber, and (c) comparative curves for the three composite systems (0:25), (12.5:12.5), and (25:0).....	82
Figure III, 5: The evolution of tensile properties of composites as a function of clay and fiber content: (a) Young's modulus and tensile strength, (b) strain at yield. ....	86
Figure III, 6: The evolution of DMA properties of the composites as a function of clay/fiber content and frequency: (a) complex modulus and (b) damping factor. ....	89

### *Chapitre IV*

Figure IV, 1 : Schematic representation of the compounding set-up.....	103
Figure IV, 2 : X-ray diffraction patterns of: (a) alfa fibers and (b) clay E <sub>1</sub> .....	105
Figure IV, 3 : FTIR spectra of the materials used. ....	107
Figure IV, 4 : Typical SEM images of PP-alfa-clay (70:15:15) hybrid composite .....	108
Figure IV, 5 : Thermogravimetric analysis curves: (a) Alfa fibers and clay (E <sub>1</sub> ),(b) composites and hybrid composites. ....	109
Figure IV, 6 : Tensile properties of the composites as a function of filler content: (a) Young's modulus, (b) tensile strength, and (c) strain at yield.....	111
Figure IV, 7 : Torsion properties as a function of filler content and frequency for: (a) complex modulus and (b) loss factor.....	113

## **Résumé**

Ce travail, porte sur l'étude des matériaux composites et composites hybrides renforcés par des éléments de renforcement naturels très accessibles et abondants, en vue d'une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des composites à matrice polymérique, et d'une valorisation de produits locaux (Alfa - déchets de henné – Argiles) très disponibles à travers plusieurs régions du Maroc.

La conception et la mise en œuvre des matériaux composites (PP/Fibres de Henné) et composites hybrides (PP/Fibres d'Alfa/Argile) et (HDPE /Fibres de palmier à huile) à renforts naturels, réalisées s'intègrent dans ce cadre de vision apportant des réponses fonctionnelles aux industriels et contribuant à une mise en valeur des sous produits ou déchets issus d'une ressource naturelle.

Les éléments de renforcement sont traités et ajoutés, à différents pourcentages, dans une matrice polymérique (polypropylène (PP) ou en polyéthylène haute densité (HDPE)). L'ajout d'agent couplant améliore l'adhésion à l'interface particule/matrice.

Les techniques de mise en œuvre adoptées sont l'extrusion et l'injection dont l'objectif d'une application dans le domaine de la plasturgie.

Les analyses de caractérisation à savoir l'analyse thermique (ATG, DMA), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF), et les tests mécaniques et rhéologiques sont réalisées sur des éprouvettes normalisées.

Les résultats obtenus en termes de caractéristiques ont montré une nette amélioration dans les propriétés thermiques et mécaniques.

---

Mots clés : Composites, Hybrides, Fibres naturelles, Argile, Propriétés mécaniques, Propriétés thermiques.

## **Introduction générale**

L'intégration des matériaux composites à matrice de polymère dans presque la totalité des secteurs industriels est devenue inévitable en raison des avantages précieux qu'ils présentent par rapport aux matériaux classiques. Les études de recherche portant sur les matériaux dotés de plus de performances et qui peuvent accomplir plusieurs fonctions ne cessent de s'élargir pour atteindre une apogée sans précédente. Ces études qui ont pu débuter il y a plus de soixante dix ans déjà personne ne peut prévoir ou imaginer ses limites. C'était dans les années quarante que le matériau composite fut sa première réelle apparition à travers des applications limitées [1], mais malgré le progrès bouleversant qu'a connu le monde des matériaux composites pendant toutes les années passées, les nouvelles exigences relatives au respect de l'environnement et les contraintes économiques ne cessent de s'accroître et font véritablement une grande pression sur les industriels et les chercheurs pour proposer des alternatives en termes de matériaux capables de satisfaire des nouvelles fonctionnalités. L'utilisation des renforts organiques ou/et inorganiques de ressources naturelles dans une matrice polymérique est apparue comme étant un choix alternatif adéquat qui peut répondre à plusieurs exigences actuelles qui pèsent sur les industrielles [2]. En effet, plusieurs éléments de renforcement naturels ont été proposés comme substituant aux fibres synthétiques, présentent un intérêt prometteur se manifestant surtout dans leurs bonnes propriétés spécifiques, l'abondance, le recyclage, la biodégradabilité et le faible coût [3]. Plusieurs études de recherche ont été menées dernièrement en termes de prospection des éléments de renforcement alternatifs ont pu démontrer que les fibres naturelles ou les charges minérales naturelles apportent véritablement de meilleures performances. Parmi ces éléments de renforcement on peut citer le chanvre, l'alfa, le lin, le bois, la noix de coco, l'argile, le jute, le carbonate de calcium,...etc [4, 5,6]. Néanmoins, la connaissance parfaite des mécanismes qui gèrent le comportement de matériau composite à renforts naturels (organiques et/ou inorganiques) est un facteur déterminant qu'il faut maîtriser pour pouvoir élaborer un nouveau produit de meilleures performances.

D'autre part, les matériaux composites hybrides organique/inorganique couvrent une étendue gamme de matériaux allant des oxydes aux polymères et cela en fonction du rapport entre phase organique et phase inorganique. En fonction des constituants le matériau composite hybride présente des comportements mécaniques et thermiques variés. En effet la marge du choix de la conception d'un matériau composite ou composite hybride est vaste et cela grâce aux formulations illimités possibles entre composants organiques et /ou inorganiques. La nature des composants, leur proportion relative et leur façon d'interaction permettent toutes

au concepteur de pouvoir les ajouter intentionnellement afin d'aboutir au matériau composite hybride à être doté des fonctionnalités acceptables.

Les composants organiques agissent sur les propriétés mécaniques et contribuent aux propriétés physiques ou chimiques particulières, tandis que les composants inorganiques permettent d'augmenter la tenue mécanique et thermique du composite. L'alliance de ces diverses propriétés individuelles de chacune des composantes produit un effet synergique se traduisant par l'obtention des nouvelles propriétés.

En plus des intérêts capitaux qui peuvent être recueillis à travers les nouvelles propriétés de ces nouveaux matériaux composites renforcés par des éléments de renforcements purement naturels, on peut aussi contribuer à la valorisation des ressources naturelles, généralement abandonnés, et ainsi constituer à un nouveau moyen d'enrichissement de la population rurale locale. C'est dans le cadre de cette vision que le travail de cette thèse s'inscrit, et cela par la conception, la mise en œuvre des matériaux composites et des matériaux composites hybrides renforcés par des éléments de renforcement naturels inorganiques et/ou organiques, combinés dans une matrice thermoplastique ainsi que leur caractérisation thermique, mécanique.

Ce manuscrit sera structuré sous forme de quatre chapitres s'appuyant sur trois articles publiés dans le cadre de cette thèse :

- Dans le premier chapitre, une revue de la littérature est mentionnée et présentant quelques définitions et classification des matériaux composites et composites hybrides ainsi que leurs différents constituants à savoir les éléments de renforcement organiques et inorganiques sous forme de particules ou fibres, la matrice polymérique et l'interface. Dans ce même premier chapitre les techniques de préparation des éléments de renforcement, les techniques de mise en œuvre et les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse ont été évoquées.

- Le second chapitre est un article publié au journal *Biobased Material and Bioenergy* sous le titre: « **Composite from Polypropylene and Henna Fiber : Structural, Mechanical and Thermal Properties** » et qui est une étude sur l'effet de l'ajout de fibres de henné ( traités et non traités) à une matrice de polypropylène, sur le comportement mécanique et thermique et cela à travers divers composites à proportion variée en renfort de henné.

- Le troisième chapitre est un article intitulé «**Mechanical and Thermal Properties of Hybrid Composites : Oil-Palm Fiber/Clay Reinforced High Density Polyethylene** » publié dans le journal *Mechanics of Materials*, il traite une conception d'un nouveau matériau

composite hybride à matrice polymérique HDPE renforcée par une combinaison de deux éléments de renforcement naturels organiques et inorganiques (fibres de palmier à huile et les particules d'argile). Le mode d'élaboration de ce nouveau matériau et les techniques de ses caractérisation sont mises au point afin de mettre en évidence les améliorations au niveau des propriétés mécaniques et thermiques en fonction des paramètres déterminants (Fraction volumiques des différents éléments de renforcement, leur traitements, la compatibilité).

- Le quatrième chapitre est un article publié au Journal of Thermoplastic Composite Materials sous le titre «**Alfa fibers/clay hybrid composites based on polypropylene: Mechanical, thermal, and structural properties** » qui s'est intéressé à une autre variante de matériau composite hybrides à matrice de PP, doté d'éléments de renforcement locaux (fibres d'alfa et les particules d'argile). Le procédé de mise en œuvre et les techniques de caractérisation de ce nouveau matériau sont y présentés.

- En terme, une conclusion générale et des perspectives pour des travaux futurs sont présentées.

# Chapitre I

## Revue de la littérature

## I. Introduction

### I.1. Matériau composite

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux non miscibles de nature différentes (Figure I, 1), qui se lient et se complètent pour générer un nouveau matériau dont les performances sont meilleures à celles des composants pris séparément [7,8]. Le matériau composite présente généralement une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Les phases discontinues appelées renforts ont des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue qu'on appelle matrice. L'assemblage de ces phases permet d'aboutir à des nouveaux matériaux très hétérogènes et généralement anisotropes. Dans un matériau composite les renforts assurent la tenue mécanique tandis que la matrice assure la cohésion de la structure du composite et la transmission des sollicitations vers les éléments de renforcement en permettant leur dispersion.

Les atouts que les matériaux composites disposent, par rapport aux matériaux classiques, leur cèdent un intérêt majeur chez les industriels et chez les divers intervenants du domaine du matériau. Les matériaux composites exhibent de nombreux avantages fonctionnels tels que la légèreté, la résistance à la fatigue, la liberté de mise en forme complexe, la maintenance réduite, la bonne isolation électrique, la résistance à la corrosion et la résistance aux impacts [9,10].

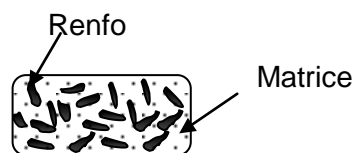


Figure I, 1: Matériau composite

### I.2. Classification des matériaux composites à matrice polymérique

Les composites peuvent être classés selon plusieurs façons et notamment selon la nature des renforts (organiques ou minérales), selon leurs formes géométriques (fibres ou particules) et selon les combinaisons possibles entre ces différents renforts.

Les renforts, à caractère organique ou inorganique de forme géométrique donnée, peuvent être intégrés individuellement ou associés dans une matrice polymérique ce qui assure une amélioration des performances mécaniques et thermiques des matériaux composites. Une telle

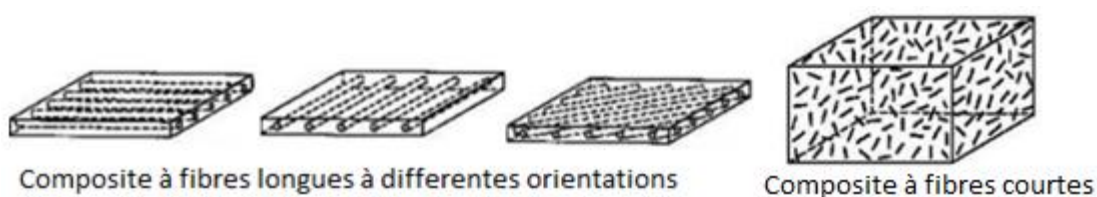
amélioration qui dépend bien évidemment du choix de types de renforts (forme, nature) et/ou de leurs combinaisons.

Les éléments de renforcement utilisés dans les matériaux composites sont issus de diverses sources : végétal, animal, minéral ou synthétique ; et c'est ainsi que lors d'une éventuelle utilisation, leurs caractères organiques ou inorganiques et leur architecture génèrent des effets différents sur le composite en terme de caractéristique.

### **I .2.1. Composite à renfort en fibres**

Ces renforts sont des fibres à dimension longitudinale largement supérieure à la dimension transversale, et selon leurs applications, les fibres utilisées peuvent être orientés à volonté dans la direction souhaitée et prennent la longueur de la pièce à réaléser (fibres continues) ou soit coupées en petite longueur (fibres courtes) et dispersées dans une matrice isotrope généralement sans orientation préférentielle (Figure I, 2).

Les renforts en fibres contribuent à améliorer la résistance à la traction et la rigidité du matériau composite. Du fait du caractère anisotrope des matériaux composites les performances se voit dépendants des directions (et même des sens) des actions mécaniques appliquées par rapport à la dimension longitudinale des fibres. En effet, les fibres travaillent bien en traction mais en compression et en cisaillement les performances sont moins bonnes. Par conséquent les conceptions du matériau composite prennent en considération les orientations privilégiées des fibres permettant d'assurer les meilleures tenues mécaniques.



**Figure I, 2: Composite à fibres longues et courtes**

### **I .2.2. Composite à renfort particules**

Les renforts particules ont des dimensions qui sont à peu près égales dans toutes les directions mais petites devant les autres dimensions du matériau. Ils peuvent être sphériques, à forme de plaquettes ou de toute autre géométrie régulière ou irrégulière. Les particules sont dispersées aléatoirement dans la matrice. Les composites à renfort de particules ont tendance

à être beaucoup plus faibles et moins rigides que les composites à fibres continues, mais elles permettent d'apporter des propriétés spécifiques à la matière comme l'amélioration de la résistance à la dégradation thermique voire la réduction du coût.

### **I.2.3.Composite hybrides**

Le matériau composite hybride (figure I, 3) est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces de formes et/ou de natures différentes [11]. L'intégration par exemple, dans une même matrice, des éléments de renforcements filamenteux et des particules est considérée comme un mode d'hybridation en termes des fonctionnalités que peut engendrer la combinaison des différentes formes géométriques des renforts (fibres et particules). Le matériau composite stratifié à matrice de polymère renforcée par des fibres fines et des métaux en feuilles, est considéré aussi comme matériau composite hybride

Egalement l'association des renforts de natures différentes (organique et inorganique) ne sort pas du cadre de cette classification. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre l'inorganique et l'organique mais également des comportements nouveaux.

Néanmoins, dans plusieurs cas d'étude des matériaux composites, la différence entre matériau composite et matériau composite hybride est non parfaitement claire [12]. Beaucoup de définitions et des catégories de matériaux hybrides sont alors proposées pour donner une signification à ce terme et cela par l'illustration de ce qui a été véritablement hybridé au niveau du matériau [13]. Le matériau composite hybride est défini également comme étant la combinaison entre matériau inorganique et matériau organique, selon un niveau de mixture est de l'ordre micrométrique [14]. Par contre, Achby [15] définit le matériau hybride comme la combinaison de deux matériaux ou plus prédéterminés géométriquement et dimensionnellement pour servir d'une manière optimale une fonction spécifique recherchée. En fait c'est une combinaison intentionnelle pour établir des nouvelles fonctions supérieures que celles que les divers composants ne possèdent pas. Les propriétés des matériaux composites hybrides ne sont pas seulement le résultat de la contribution des éléments constitutifs, mais également le d'interfaces entre ces éléments jouent un rôle déterminant dans l'obtention de telle ou telle propriété.

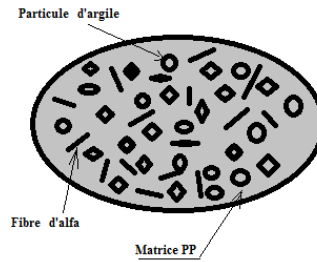


Figure I, 3: Exemple de matériau composite hybride

### I.2.3.1 Utilités

Depuis plusieurs années, une large variété de matériaux composites hybrides à matrice polymérique ont été développés, et ce grâce à la facilité de mise en œuvre, la souplesse, la légèreté et d'autres propriétés spécifiques (isolation, optique ...) que le polymère présente. L'apport des éléments de renforcement à la matrice polymérique a permis d'élargir et faire diversifier leurs domaines d'applications. Le renforcement peut viser différents objectifs :

- Confier au polymère des propriétés spécifiques supplémentaires (magnétique, optique, électrique, couleur ...)
- Modifier ses propriétés thermiques
- Consolider ses propriétés mécaniques (module d'élasticité longitudinale, module d'élasticité transversale, résistance au choc, à l'usure...)

Plusieurs types d'éléments de renforcement organiques ou inorganiques peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés des polymères, nous citons à titre d'exemple les fibres végétales (henné, alfa, bagasse, palmier à huile, chanvre ...), les fibres (de carbone, de verre), les particules d'argile, les particules (de carbone, de silice). Cependant d'autres particules telles que les oxydes (d'aluminium, de zirconium) sont intégrés pour augmenter la dureté des matériaux.

Le critère du choix d'un élément renfort d'une matrice polymérique dépend non seulement des performances recherchées mais aussi doit satisfaire des exigences telles que la compatibilité avec la matrice de résine, la mouillabilité, la faible action abrasive, l'uniformité de qualité et de granulométrie et le faible coût. En effet, la nature des éléments de renforcement constitutifs du matériau composite, leur disposition spatiale, leur fraction volumique, leur taille et leur capacité d'adhésion entre eux sont des facteurs déterminants des propriétés du matériau à élaborer. L'évolution du comportement du matériau composite

s'accompagne aussi par l'incorporation des particules de renforcement de très petite de taille. La réduction de taille des particules engendre un accroissement important de leur surface volumique ce qui se traduit par une augmentation de l'intensité des interactions entre la matrice polymérique et les particules. En effet, l'addition à des proportions soignées des éléments de renforcement comme le talc [16], le carbonate de calcium [17] ou le noir de carbone assure une nette amélioration de rigidité et une diminution de la contrainte au seuil de plasticité dans le cas carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) [18]. Néanmoins, les éléments de renforcement mal traités ou mal reparties engendrent des zones de concentration de contrainte défectueuse.

Dans le cadre de travail de cette thèse nous avons étudié des matériaux composites à renforcements naturels à formes de particules organiques et une combinaison de renforts de particules à nature organiques et inorganiques :

- Composite à matrice polymérique renforcée par des fibres naturelles organiques (fibres de henné)
- Composite hybride à matrice polymérique renforcée par des fibres naturelles organiques d'alfa et des particules inorganique d'argile.
- Composite hybride à matrice polymérique renforcée par des fibres naturelles organiques de palmier à huile et des particules inorganique d'argile.

### **I.3. Renforts des matériaux composites**

#### **I.3.1 Renfort de fibres naturelles (Organiques)**

Les fibres naturelles sont définies comme étant des substances de source végétale ou animale et qui peuvent être mises sous forme de filaments, fil ou cordons. La disponibilité, la qualité invariante d'un grand nombre de fibres, le respect de l'environnement et la possibilité de recyclage sont les principaux raisons qui les font appeler pour être intégrés aux matériaux composites. Par ailleurs l'utilisation de fibres naturelles comme renfort de matériaux composites permet de valoriser les ressources locales dans des pays peu industrialisés et engendrer ainsi des effets économique, social et écologique satisfaisants.

### I.3.2. Renfort de fibres animales

Les fibres animales proviennent des poils (toison animale) ou des sécrétions (soie). Ces fibres sont utilisées dans divers secteurs d'activités et pour de nombreuses applications : isolation phonique, thermique ou électrique, revêtements de sol ou de mur, étanchéité, industrie du papier, du textile, hygiène corporelle, emballage, traitements des déchets... etc.

### I.3.3. Renfort des fibres végétales

Quand aux fibres naturelles végétales, sont très utilisées car elles sont abondants et très disponibles. Leur utilisation valorise donc les ressources locales d'un pays donné, tout en respectant l'environnement. Les performances varient d'une fibre à une autre et il convient donc de noter que chaque type de fibres, dans ce cas les fibres cellulosiques, possède des caractéristiques très variables, dues au caractère naturel [19].

Tableau I, 1: Exemples de ressources des fibres naturelles
















 <b>Bagasse</b>	 <b>Alfa</b>	 <b>Bois</b>	
 <b>Lin</b>	 <b>Chanvre</b>	 <b>Jute</b>	 <b>Ramie</b>
 <b>Graines</b>	 <b>Laiteron</b>	 <b>Coton</b>	 <b>Kanop</b>
 <b>Brucite</b>	 <b>Argile</b>	 <b>Talc</b>	 <b>Craie</b>

Tableau I, 2: Exemples de pièces en matériau composite à renfort naturel [ 20]

Pièces/Constructeurs	Fibre végétale
Coussinets de siège, Garniture /Brazilian trucks	Jute de coco
Tablette de coffre/ Toyota	Kénaf
Panneaux intérieur de portes Sisal/ Mercedes Benz (Classe E)	Lin
Panneaux intérieurs de portes, dossier de sièges /General Motors	chanvre, kénaf et lin
Couverture du moteur et de la transmission	sisal, lin, fibre de coco
Garniture de panneaux /Chev-rolet Impala	Lin

### **I.3.3.1 Constitution d'une fibre naturelle- Végétale-**

Les fibres de source végétale sont des fibres lignocellulosiques caractérisées par leurs structures cellulaires composées de cases qui contiennent des régions cristallines (hautement ordonnées) et des régions désordonnées (amorphes) interconnectés par des fragments de lignine et hémicellulose [21]. Ces régions ne possèdent pas les frontières bien définies et présentent une transition à partir d'un arrangement ordonné à des chaînes de cellulose amorphe [22].

La figure I, 4 montre la structure de la fibre végétale qui est formée d'un tube central appelé lumen, responsable du transport de l'eau et les éléments nutritifs, et d'une paroi cellulaire. La paroi cellulaire de chaque fibre est composée de plusieurs couches : lamelle moyenne, la paroi principale mince, et la paroi secondaire, qui est subdivisé en paroi secondaire externe (S1), la paroi secondaire moyen (S2) et la paroi interne secondaire (S3). Ces couches sont composées de microfibrilles orientées dans l'espace en défini (angles) forme, en fonction de chaque couche [23].

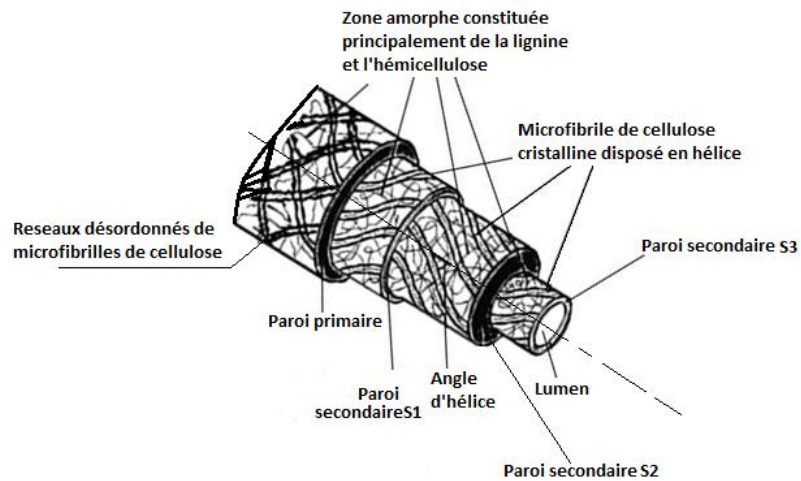


Figure I, 4: structure de la fibre végétale

Ces fibres sont majoritairement constituées par la cellulose, les hémicelluloses et la lignine en coexistences avec quelques traces des autres produits comme les protéines, les pectines, l'amidon et des sels inorganiques [24-25]. La cellulose est toujours majoritaire avec des pourcentages en poids pouvant aller de 22% pour les fibres provenant du sabai, jusqu'à 85% pour les linters de coton. Les concentrations en lignine varient de 7 à 24% en poids et celles des hémicelluloses de 12 à 27% en poids. Ces composés présentent une grande variabilité en composition chimiques selon leur origine [26-27].

Tableau I, 3: Types de fibres et les propriétés associées [26-27].

Fibres	Longueur de fibre (mm)	Diamètre de la fibre ( $\mu\text{m}$ )	Angle microfibrillaire en degrés	Facteur de forme : L/D	Module de traction (GPa)	Déformation (%)
Lin	4,0-8,5	12-30	10	1500	50-70	1,3-3,3
Kénaf	2,5-4,5	14-33	-	-	60	1,7-2,1
Chanvre	5,0-40,0	16-50	6,2	550-960	30-60	1,7-2,7
Jute	2,5	5-25	8	110	20-55	1,5-2,0
Sisal	100-125	100-400	20	100	9-22	3,0-14,0
Banane	4,5-10	50-250	-	-	7-20	1,8-3,5
Coton	25	12-25	-	2000	6,0-10,0	6,0-8,0

### I.3.3.1.1 La cellulose

La protection et le soutien dans les organismes végétaux est assurée par la cellulose qui est une macromolécule constituée par une très longue chaîne régulière composée de maillons de glucose (figure I, 5). La chaîne macromoléculaire de cellulose est linéaire et établie des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires qui favorisent la formation de microfibrilles, elles-mêmes associées entre elles pour former des fibres ou des parois cellulaires. Ces parois sont incluses dans une matrice amorphe constituée d'hémicelluloses, de pectines, de lignine et parfois de protéines. La cellulose possède des propriétés dépendant de la taille du polymère, qui dépend de l'âge de la cellule.

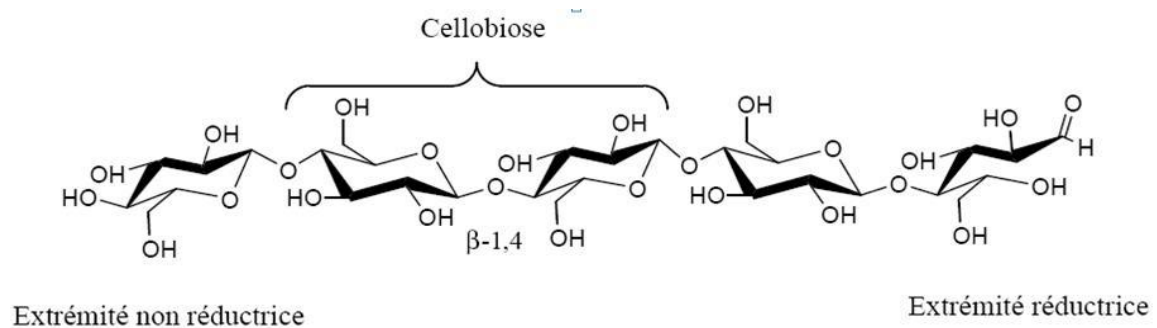


Figure I, 5: Structure de l' hémicellulose [28]

On distingue les propriétés physiques des propriétés chimiques :

#### Propriétés physiques :

- a- résistance mécanique (la résistance d'un fil de cellulose est identique à celle d'un fil de cuivre de même diamètre),
- b- déformable ce qui confère une certaine souplesse et élasticité à la membrane,
- c- perméabilité au gaz et à l'eau, grâce à une structure capillaire des microfibrilles.

Ses bonnes propriétés mécaniques associées à son faible coût, sa biodégradabilité et sa densité relativement peu élevée ( $d=1,58$ ) font de la cellulose fibrillaire une nouvelle alternative comme renfort dans la préparation des composites [29].

#### Propriétés chimiques :

- a- Totalement insoluble dans la plupart des solvants, molécule hydrophile qui absorbe de l'eau sans être soluble,
- b- Résistance aux attaques chimiques et enzymatique,
- c- Biodegradation.

### **I.3.3.1.2 Les hémicelluloses**

L' hémicellulose est une des polymères hétérogènes à structure linéaire ramifiée ; de substance hydrophile. Elle est facilement biodégradable par l' hémicellulase. C'est une substance qui sert de liaison entre les microfibrilles de cellulose. [30]

Les hémicelluloses sont de différents types suivant s'ils rentrent dans la constitution des membranes primaire ou secondaire et selon le type de plantes considérées. Au niveau de la membrane primaire on trouve les xyloglucanes qui jouent un rôle de cohésion entre la cellulose et les constituants ramifiés de la paroi, et au niveau de la paroi secondaire on trouve les xylanes et les glucomannanes.

### **I.3.3.1.3 Les pectines**

Les pectines sont des polysaccharides hétérogènes acides, dont les monomères de bases sont les galacturonates qui forment des chaînes assemblées en angle droit par des molécules de rhamnose. Des chaînes latérales peuvent ensuite être ajoutées à la structure de base.

Les différentes chaînes de galacturonates sont reliées via les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  formant une structure en feuillet. Ce sont des molécules colloïdales qui ont un rôle de ciment intercellulaire, principalement localisées au niveau de la lamelle moyenne.[31]

### **I.3.3.1.4 La lignine**

Les lignines (Figure I, 6) sont les substances polyphénoliques les plus abondantes chez les plantes [32-33].

Elles représentent jusqu'au 35% de la masse des matériaux lignocellulosiques.

La lignine joue le rôle d'une colle qui assure le soutien aux parois cellulaires à fin de garder leur attache [34]. Le degré d'enchevêtrement élevé de la lignine confère aux matériaux lignocellulosiques leur résistance mécanique et assure sa durabilité. Les lignines sont dotées de fonctions hydroxyles (OH) : les OH phénoliques (OH phénol) et les OH aliphatiques (OH aliph). Elles possèdent également des doubles liaisons situées majoritairement sur le cycle benzénique.

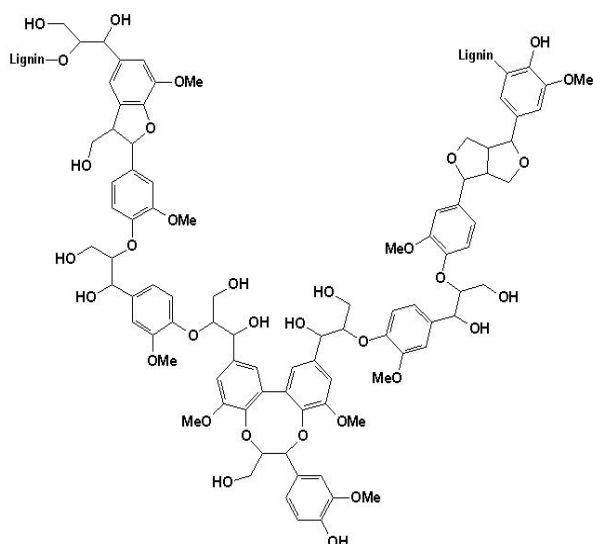


Figure I, 6: Structure d'une lignine [35]

Tableau I, 4: Composition typique des fibres naturelles végétales [36]

Fibres	Cellulose (%)	Hémicelluloses(%)	Lignine (%)	Autres (%)
Linters de coton	80 – 85			
Abaca (Manila)	60.8	20	8.8	10
Sisal (agave)	43 – 56	12	7 - 9	23-38
Henequen	7,6	4 – 8	13,1	
Ananas	70 – 82	18	5 – 12	
Lin	43 – 47	16	21 – 23	13-20
Kénaf	31 – 39	19	15 – 19	23-35
Jute	45 – 53	15	21 – 26	5-11
Alfa (Esparto)	33 – 38		17 – 19	
Sabai	22		23,9	
cannes à Sucre	32 – 44	22	19 – 24	26-8
Bambou	26 – 43	15	21 – 31	9-35
Riz	28 – 36	-	12 – 16	-

## **I.4. Matrices**

La matrice du composite doit remplir plusieurs fonctions, dont la plupart sont essentielles liées aux performances du matériau. La matrice assemble les éléments de renforcement, les tenant alignées dans les directions de sollicitations appliquées [37]. Ces sollicitations sont ensuite transférées dans les éléments de renforcement, ce qui permet au composite de résister à la compression, à la flexion et aux forces de cisaillement ainsi qu'à la traction. Les propriétés des matériaux composites renforcés par des fibres ou des charges dépendent de la présence de la matrice en tant que milieu de transfert des efforts et de l'efficacité de ce transfert de charge qui est directement liée à la qualité de la liaison entre l'élément de renforcement et matrice. La matrice doit également isoler les fibres les unes des autres afin qu'elles puissent agir comme des entités séparées. Beaucoup de fibres de renforcement sont des solides fragiles avec avantages très variables. Lorsque ces matériaux sont utilisés sous la forme de fibres fines, non seulement elles présentent de bonne résistance que la forme homogène du solide même, mais il y a l'avantage supplémentaire que l'agrégat de fibres n'échoue pas catastrophiquement. En outre, la résistance de faisceau de fibres est moins variable que celle d'une tige homogène équivalente. Mais ces avantages de l'agrégat de fibres ne peuvent être réalisés que si la matrice sépare les fibres les unes des autres de sorte que les fissures sont incapables de passer à travers des séquences de fibres en contact, ce qui se traduirait par des composites complètement fragiles. La matrice doit aussi protéger les éléments de renforcement des dommages mécaniques et de l'attaque des agents du milieu environnant.

### **I.4.1. Matrices organiques**

#### **I.4.1.1 Matrices thermodurcissables**

Les résines thermodurcissables n'ont pas de point de fusion, leur moulage est obtenu à l'aide d'un agent réticulant ou d'un catalyseur. La polymérisation est irréversible, ce matériau ne peut être mis en forme qu'une seule fois au moment de sa fabrication [38]. En général elles sont plus rigides que les thermoplastiques, résistent mieux au fluage et se prêtent au moulage des pièces encombrantes avec des fibres courtes, longues ou tissées. Les principales familles sont :

### **Les résines polyesters**

Sont régulièrement utilisées avec les fibres de verre. Ces résines sont en majeure partie limitées aux applications basses performances à cause d'un problème d'adhésion avec les fibres hautes performances telles qu'en fibres de carbone et aramide [39].

### **Les résines époxydes**

Ont de bonnes caractéristiques mécaniques. Ils possèdent une combinaison d'avantages quasiment imbattables: facilité de manipulation, flexibilité de traitement, et un prix acceptable. Leur application est cependant limitée à une température maximale comprise entre 800C et 1200C [40]. Elles sont généralement utilisées avec les fibres de carbone pour la réalisation de pièces de structure performantes (véhicules et voiliers de compétition, aéronautique),

### **Les résines vinylester**

Sont issues d'une transformation d'une résine époxyde et bonnes pour des applications de résistance chimique,

### **-Les résines phénoliques**

Sont utilisées dans les applications de transports civils nécessitant des propriétés de résistance aux feux.

### **-Les résines polyimides**

Sont des thermodurcissables utilisés pour des applications à haute température (300 °C)

### **I.4.1.2 Matrices thermoplastiques**

Pour les matrices thermoplastiques on a la possibilité de changer l'état solide/liquide ou pâteux plusieurs fois avec une éventuelle perte de caractéristiques non significative à chaque cycle de changement d'état [41]. La modification de forme et le recyclage du composite sont donc envisageable ce qui élargit le champ d'exploitation. Ces résines possèdent des avantages sur les résines thermodurcissables telles qu'une ténacité améliorée, une déformation à rupture élevée, et une faible absorption d'humidité. De plus, elles ont une durée de stockage illimitée. Cependant, les résines thermoplastiques amorphes présentent des problèmes de résistance aux solvants organiques [42]. Les thermoplastiques sont particulièrement utilisées pour réaliser

des composites à renfort de fibres, et peuvent également être utilisés comme agents liants dans les composites naturels renforcés par des fibres, à cause de leur favorable aptitude au moulage, leur légèreté, raideur et de leur faible coût. Les principales résines thermoplastiques utilisées dans le domaine des composites sont : les polyamides (PA), les polytéréphtalates éthyléniques (PET ) et butylénique (PBT), les polycarbonates (PC) tels que les polyamides, les polyoxides de phénylène (PPO ou PPE), les polyoléfines, les polyoxyméthylènes (POM), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polyamide-imide (PAI), le polyétherimide (PEI), le polyéther-sulfone (PES), le polyéther-éther-cétone (PEEK), etc.

Tableau I, 5: Quelques propriétés de certains thermoplastiques usuels [43]

Polymère	Température de transition vitreuse Tg	Température de fusion Tf	Densité (g/cm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (MPa)	Module Elastique (GPa)	Coef. dila.Ther. $\alpha$ à 20°C(10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> )
PP à l'état semi cristallin	5	165	0.92	30	1.2	9
PEHD	100	134	0.95	28	1.1	3.4-4.0
PVC amorphe	75-105	160-220	1.39	58	2.9	1.6-7.7
PET semi cristallin	70	255-265	1,30	47	2,6	-
PS à l'état amorphe	90-100	-	1.05	55	3.2	1.8-2.4

## I.5. Interface

En plus des renforts et de la matrice l'interface peut être considérée comme une phase à part entière parmi les autres constituants du composite puisqu'elle possède des propriétés chimiques, physiques, et mécaniques différentes de celles du renfort et de la matrice [44]. L'interface permet le lien entre renfort et matrice, transmet les contraintes de l'une à l'autre sans déplacement relatif et assure par conséquence le non décohésion des renforts et de la matrice ainsi que leur compatibilité, et par effet, les performances en terme de propriétés du matériau composite dépendent étroitement de l'état de l'interface entre matrice polymérique et éléments de renforcement. En d'autre terme la liaison entre matrice et élément de renforcement peut être de nature physique (Van der waals) [45] ou chimique (Covalente) [46] est ce en fonction des constituants et des additifs rajoutés.

En fait la plupart des matrices organiques sont hydrophobes à l'encontre du caractère hydrophile des fibres végétales qui nécessite un traitement particulier pour assurer la

compatibilité fibre-matrice [47-48]. Pour réduire de l'effet de l'incompatibilité, les fibres naturelles et/ou les polymères sont questions à des traitements de modification de leur surface, afin d'optimiser l'adhésion [49].

Les fibres de renforcement concourent aux propriétés finales du composite par leurs spécificités mécaniques, leur formes géométrique, leur orientation au sein de la matrice, leur fraction massique et leur façon d'interagir avec les conditions de mise en œuvre de composite et la matière polymérique.

Donc il s'avère primordiale de maîtriser parfaitement la qualité de l'interface. Diverses techniques sont employées pour l'adhésion renforts/matrice, et contribuent à favoriser une adhérence énergétique à l'interface renfort/matrice du composite.

Des méthodes variées comme les traitements alcalin, thermique, greffage par copolymérisation, le traitement avec des silanes ou encore avec d'autres produits chimiques permettent d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice.

### **I.5.1 Compatibilisation**

La compatibilisation d'un mélange a un effet très favorable, elle permet de diminuer la tension interfaciale ce qui facilite la dispersion des éléments de renforcement au sein de la matrice, assure la stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours d'étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau [50] et en fin permet d'augmenter l'adhésion entre phases à l'état solide afin de favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques.

### **I.6. Techniques de modification des fibres naturelles lignocellulosiques**

L'incompatibilité des fibres naturelles végétales avec les polymères, découle de la nature hydrophile des fibres cellulosiques et au caractère plus hydrophobe de la matrice polymérique. Cet incompatibilité engendre une difficulté de cohésion au niveau de l'interface qui est le lieu de la transmission des sollicitations entre le renfort et la matrice [51]. La difficulté de mouillage des fibres avec le polymère ainsi que la faible adhésion au niveau de la surface d'interaction a un effet néfaste et directe sur les performances du composite d'où la nécessité à une amélioration de la cohésion à l'interface entre les éléments de renforcements naturels et la matrice thermoplastique.

De différentes techniques de traitements de ces éléments de renfort naturels peuvent être utilisées. Il y a le traitement physique ou mécanique mais nous allons s'intéresser plutôt au

traitement chimique qui permet de nettoyer la surface de contact, de modifier la chimie de cette surface, diminuer l'humidité et d'amplifier son aspérité en vue d'améliorer l'adhésion. Les traitements plasma, thermique, greffage par copolymérisation, le traitement avec des silanes ou encore avec d'autres produits chimiques, peuvent être appelés pour améliorer la compatibilité des renforts avec la matrice. Ce traitement est préalablement indispensable avant toute élaboration du composite.

### **I.6.1. Traitement des fibres naturelles.**

Globalement les composants des fibres naturelles sont des groupements d'hydroxyles, de cellulose et de lignine, qui sont favorables à des modifications chimiques. La faible interaction des fibres végétales avec la matrice c'est à cause de ces groupes hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogènes à l'intérieur des molécules de la cellulose. Ces groupes peuvent être activés par des modifications chimiques ou de nouveaux groupements sont introduits et qui peuvent mener à la formation des liaisons chimiques avec la matière polymérique [52].

#### **I.6.1.1. Les techniques des principaux prétraitements**

Les traitements chimiques engendrent une diminution considérable des propriétés de traction des fibres, due à la dégradation des chaînes cellulosiques pendant le traitement. La résistance à la rupture des fibres se trouve affaiblie par les traitements chimiques en raison de désintégration des matières non cellulosiques, à l'exception du traitement au silane et le traitement d'acétylation qui engendrent des liaisons covalentes fortes. Par contre, une amélioration de la rigidité a été constatée dans les zones cellulosiques de la fibre [53].

##### **I.6.1.1.1. Le traitement chimique alcalin.**

C'est un traitement couramment appliqué aux fibres naturelles, il assure une défibrillation permettant ainsi d'augmenter la surface spécifique de la fibre, réduire son diamètre et élaborer une topographie de surface rugueuse qui se traduit par une bonne adhérence à l'interface entre éléments de renforcement et la matrice et une amélioration dans les propriétés mécaniques [54]. D'autre part, le traitement alcalin permet un meilleur mouillage des fibres et réagit sur la composition chimique des fibres. Et ce, en raison de l'élimination des substances de cimentation (lignine, pectine et hémicellulose) lors de traitement alcalin. Cela pourrait rendre meilleur l'interface fibre-matrice et peut se traduire par une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux composites.

Tableau I, 6: Illustration de l'effet de traitement alcalin sur les fibres végétales [55]

Renfort de fibres (% en poids)	Traitement	Contrainte de traction (MPa)	Contrainte de flexion (MPa)	Module de flexion (MPa)	Résilience (KJ.m <sup>-2</sup> )
20	Non traité	16.52	31.19	1136.87	4.12
	Traitement	18.58	34.71	1321.72	6.07
35	Non traité	18.60	38.37	1451.82	6.82
	Traitement	21.35	43.96	1622.36	8.29
50	Non traité	21.09	40.16	1841.34	8.17
	Traitement	23.07	46.05	2031.37	9.52
65	Non traité	23.47	43.87	2292.02	8.82
	Traitement alcalin	26.77	50.86	2673.73	11.27

#### **I.6.1.1.2.Modification par acétylation.**

C'est une réaction qui introduit un groupe fonctionnel acétyle permettant de stabiliser les parois des cellules contre l'humidité, d'améliorer la stabilité dimensionnelle et d'introduire la plastification des fibres celluloseuses par estérification [56]. L'acétylation (Figure I, 7) est basée sur la réaction des groupes hydroxyles des parois lignocellulosiques avec de l'anhydride acétique ou propénoïque à température élevée. La modification des propriétés de fibres afin qu'elles deviennent hydrophobes, est assurée par le prétraitement de ces fibres par des groupes acétyle avec des substituts de l'anhydride acétique des groupes hydroxyles de la paroi cellulaire [57-59]

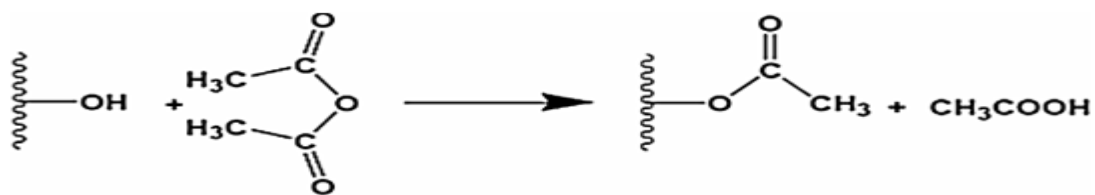


Figure I, 7: Réaction d'acétylation

#### I.6.1.1.3. Traitement au peroxyde.

Le traitement au peroxyde des fibres de cellulose assure une transformation aisée et une amélioration des propriétés mécaniques. Ce traitement décompose les radicaux libres, ce qui permet de réagir avec le groupement hydrogène de la matrice cellulosique des fibres.

#### I.6.1.1.4. Copolymérisations par greffage.

Permet la création d'un site actif ou d'un radical libre d'un groupement chimique qui peut contribuer à la polymérisation ionique ou à un processus de condensation sur le squelette du polymère. Les sites dorsaux de polymère activés par la polymérisation d'un monomère adéquat entraînant la formation d'un copolymère greffé avec une plus grande énergie de surface, une mouillabilité et une adhérence à l'interface de la matrice polymère. Il a été remarqué que le traitement maléique anhydride réduit l'absorption d'eau, des fibres de chanvre, de sisal et de bananes et de leurs composites [60]

La modification des fibres cellulosiques par éthérification permet de gagner plus de propriétés et dans diverses applications. L'hydroxyde de sodium joue un rôle important dans la formation d'une espèce intermédiaire de fibres chargée, qui permet l'addition nucléophile d'époxydes, des halogénures d'alkyle, le chlorure de benzyle, l'acrylonitrile, et le formaldéhyde [61]

Aussi il y a le traitement au chlorure de benzoyle où les groupes Benzoyle ( $C_6H_5-C=O$ ) réagissent avec le groupe OH de la fibre cellulosique et assurent (Figure I, 8), la diminution de la nature hydrophile des fibres traitées [62]. Le pré-trempe dans une solution de NaOH nécessite une durée de 30 min pour pouvoir activer les groupes hydroxyle de cellulose et de lignine dans la fibre, suivie d'une filtration et d'un lavage avec de l'eau.

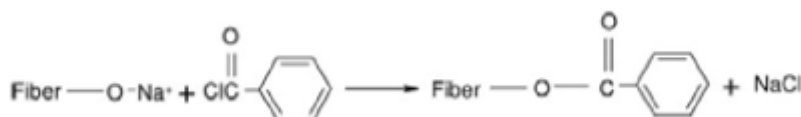


Figure I, 8: Réaction possible entre cellulosique-OH et le chlorure de benzoyle

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la génération de sites actifs sur la structure du polymère : chimique, physicochimique, méthode de rayonnement et greffage enzymatique. Or les techniques classiques de greffage des fibres naturelles ont besoin de beaucoup de temps et d'énergie et il a été constaté que le greffage sous rayonnement micro-ondes est la meilleure méthode en termes de rentabilité et de consommation de temps. Le rayonnement micro-ondes est une technique qui permet de réduire l'influence des contraintes physico-chimiques auxquelles les fibres ont été exposées avec les techniques classiques [63]

#### **I.6.1.1.5 Les couplages.**

Généralement les agents couplant permettent une amélioration de degré de réticulation et assure un collage exemplaire à l'interface. L'agent de couplage, le silane, est adéquat dans la modification de la nature d'interface fibre-matrice. Le greffage par silane est basé sur l'utilisation des réactifs qui portent des groupes de terminaisons réactifs capables de réagir avec la matrice, sur une extrémité, et avec les groupes hydroxyles de la fibre à l'autre extrémité (figure I, 9). Les groupes alkoxy ou éthoxy sont des groupes de terminaison qui peuvent former des liaisons covalentes stables réagissant avec le groupe hydroxyle de la fibre. Les groupes terminaisons qui peuvent réagir avec la matrice varient en fonction du type de la matrice polymère. Si le polyester insaturé est utilisé, le silane méthacryl-amine et vinyle- peut être également utilisé [64]. Le prétraitement des fibres avec du NaOH rend efficace le traitement au silane, car autant de sites réactifs sont ainsi engendrés pour réagir avec le silane. Il est donc préférable que les fibres soient préparées avec du NaOH une demi-heure avant leur couplage avec un silane. Les fibres sont ensuite lavées plusieurs fois dans de l'eau distillée puis séchées. Les agents de couplage silane peuvent réduire le nombre de groupe hydroxyle de cellulose dans l'interface fibre-matrice minimisant ainsi la sensibilité des fibres à l'humidité. En présence d'humidité, un groupe alkoxy hydrolysable conduit à la formation de silanol qui réagit ensuite avec le groupe hydroxyle de la fibre, formant des liaisons covalentes stables à la paroi cellulaire qui sont chimisorbées sur la surface des fibres [65] Par conséquent, la disposition des chaînes hydrocarbonées par l'application de silane, limite le gonflement de la fibre en créant un réseau réticulé en raison de la liaison covalente entre la matrice et la fibre.

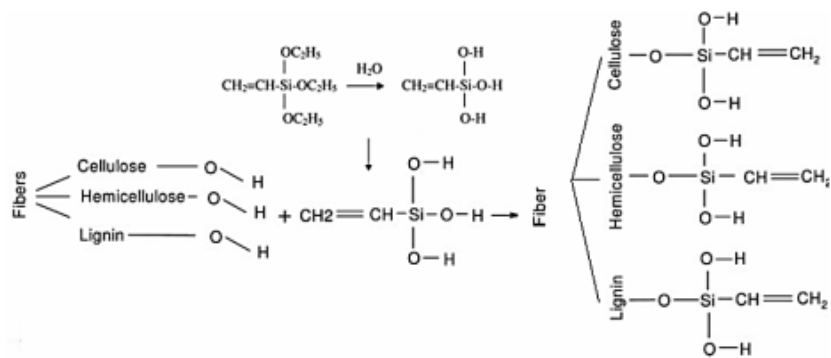


Figure I, 9: Réaction du silane avec des groupes OH des fibres naturelles

Les silanes sont efficaces pour améliorer les propriétés de l'interface [66], les alkoxy silanes sont capables de former des liaisons avec les radicaux hydroxyles. Le traitement des fibres avec du diisocyanate toluène et du triéthoxyvinyl silane pourrait également améliorer les propriétés des interfaces. Le silane greffé peut modifier les performances mécaniques de la fibre à la suite d'un traitement par utilisation de la solution acide. L'isocyanate a le groupement fonctionnel  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , qui est très sensible à la réaction avec le groupe hydroxyle de la cellulose et de la lignine de la fibre, ce groupe fonctionnel forme des liaisons covalentes fortes, créant une meilleure compatibilité avec la matrice polymère qui sert de liant dans les matériaux composites [67].

### I.6.1.2 Le traitement physique des fibres.

#### I.6.1.2.1 Le traitement au plasma.

C'est une modification de la surface des polymères naturels sans atteindre leurs propriétés. La décharge de plasma peut être générée soit par effet corona ou par un traitement au plasma froid. Les deux méthodes sont considérées comme un traitement au plasma lorsque le gaz ionisé, en nombre équivalent de molécules chargées positivement et négativement, réagit avec la surface de la matière présente. Le trait distinctif entre les deux catégories de plasmas est la fréquence de la décharge électrique. La haute fréquence du plasma froid peut être produite par l'énergie micro-onde. Une fréquence plus faible que celle du courant alternatif à la pression atmosphérique est produite par la décharge de l'effet du traitement corona. Le type de gaz ionisé et la durée d'exposition sont liés à la modification des fibres et des surfaces des polymères synthétiques [68].

## **I.7. Techniques de mise en œuvre et de caractérisation**

### **I.7.1 Technique de mise en œuvre**

Il existe plusieurs techniques de fabrication des matériaux composites. Le choix de la technique de mise en œuvre doit être effectué préalablement en amont, au moment de la conception de la pièce et l'adoption de l'une de ces techniques de mise en œuvre dépend de la cadence de fabrication, de la taille, de la géométrie de la pièce, de série et des caractéristiques mécaniques.

Pour le cas de ce travail la réalisation des échantillons des pièces en matériau composite à matrice thermoplastique chargée par des éléments de renforcement naturelles, est faite par la technique de mise en œuvre qui se base sur deux opérations principales :

**a- L'extrusion:** qui est une opération qui permet le mélange des composants à l'état fondu, et le faire extraire sous forme de granules. Cette opération s'effectue sur une machine appelée extrudeuse. L'extrudeuse est une sorte de presse à injecter fonctionnant en continu (figure I, 10). La matière à l'état fondu est refoulée dans une filière métallique procédant un orifice qui a une section de forme géométrie du profile désiré. Le produit obtenu subit une opération de refroidissement dans un bain d'eau puis découpé sous forme de granules.

Le procédé d'obtention des ces granules de composites à partir du mélange de la matière polymérique et les éléments de renforcement naturelles est décrit par la (figure I, 11).

Deux alimenteurs de la matière polymérique et des éléments de renforcement (particules), ravitaillent la vis de plastification qui, en tournant permet d'amener le polymère et les particules dans le fourreau. Les colliers chauffants et l'action mécanique de la vis font fondre et malaxer les granules du polymère qui vont devenir pâteux et se mélanger avec les particules.

L'alimentation en particules se fait à partir de la troisième zone de chauffage (alimenteur 2), d'une part, pour que les particules soient introduites à l'état fondu de la matrice, et d'autre part, pour minimiser le temps de séjour des charges naturelles dans le cylindre d'extrusion afin d'éviter la dégradation des fibres naturelles sous l'effet de la température.

L'extrudeuse est menée d'une bi-vis de type Co-rotative avec des éventuelles configurations des différentes zones (plastification, dispersion, distribution et transport).

Les granules de 2mm de longueur sont assurés par un granulateur situé en aval du bain de refroidissement. La section du cordon renforcé d'éléments de renforcement est liée à la vitesse de rotation du gradateur qui agit sur le diamètre du cordon tant qu'il est chaud.

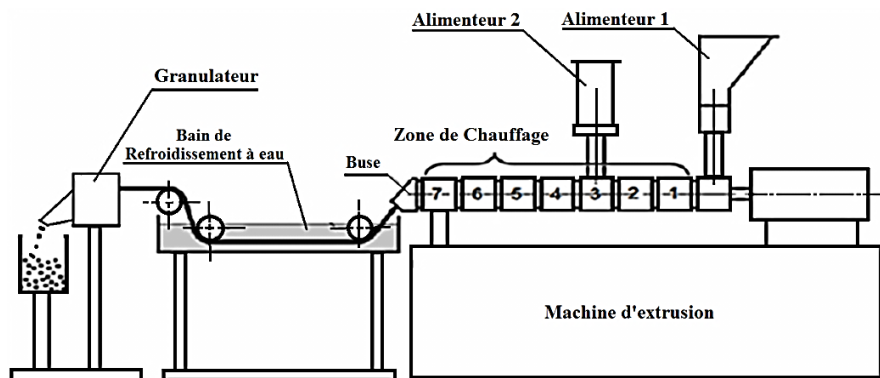


Figure I, 10: Technique d'extrusion du mélange de matière plastique et renforcements [69]



Figure I, 11: Granules de matériaux composites à divers pourcentage d'éléments de renforcement naturels

**b- L'injection :** Pour valider la possibilité de mise en œuvre des matériaux composites et pour préparer des échantillons des différents tests de caractérisation on a fait appel au procédé de moulage par injection. Ce procédé de moulage des composites par injection est énormément utilisé à cause de la qualité et de la cadence élevés que peut assurer et permet aussi l'injection des composites à matrice polymérique chargée de la même manière qu'au pour des polymères thermoplastiques non renforcés.

La matière du composite avant transformation se présente sous forme de granulés qui alimentent la vis de plastification, celle-ci est chauffée et thermo régulée à travers le fourreau de plastification. La rotation de la vis de plastification assurée par un moteur et l'action conjuguée de la température du fourreau permettent de ramollir les granulés.

La matière à l'état fondue est alors acheminée à l'avant de la vis de plastification, donnant ainsi une réserve de matière prête à être injectée : c'est la phase de dosage ; qui va être suivie par la phase d'injection, où la matière présente à l'avant de la vis de plastification est injectée sous forte pression à l'intérieur d'un moule (ou cavité) présentant la forme de la pièce échantillon. Le moule reste fermé pendant un temps de refroidissement optimisé, pour permettre à la matière de se solidifier mais en maintenant une pression constante afin de continuer à alimenter l'empreinte bien que celle-ci soit remplie pour pallier l'éventuel retrait de la matière durant son refroidissement. Le moule est réglé à une température inférieure à la température de transformation. Pendant le temps de refroidissement, la vis recule tout en

tournant pour effectuer un nouveau dosage en amenant de la matière fondue au-devant de la buse (Figure I, 12). La pièce est refroidie durant quelques secondes puis éjectée (Figure I, 13).

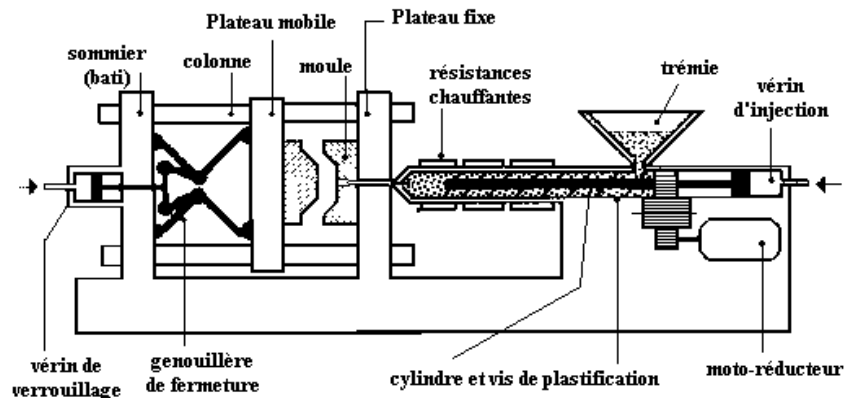


Figure I, 12 Schéma de principe du système d'injection [70].

Les pièces échantillons ainsi injectée, sont des éprouvettes standards de traction selon la norme standard ISO 527-3. La machine d'injection utilisée est une Engel e-Victoire 40.

La température du cylindre de presse à injection est fixée à 200°C alors que la température de la buse a été fixée à 180°C et le moule à 45°C. Le moule comporte à la fois l'empreinte de l'éprouvette normalisée de traction et l'échantillon qui va servir pour des essais rhéologiques



Figure I, 13: Echantillons obtenus pour les essais.

## I.7.2 Techniques de caractérisation

### I.7.2.1 Analyse structurale

L'analyse structurale est appelée dans ce travail pour identifier les différentes phases présentes dans le matériau composite, identifier sa la structure cristalline et percevoir l'effet de traitement chimique appliqué aux éléments de renforcement. A cet effet, la diffraction des rayons X (XRD) et l'infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) ont été utilisées.

#### I.7.2.1.1 Diffraction des rayons X (XRD)

La technique de la diffraction des rayons X (DRX) est conçue principalement pour identifier la nature et la structure des matières cristallisées. Elle permet d'identifier les polymères semi

cristallins et reconnaître les phases cristallines et amorphes dans le polymère. Cette technique permet également de déterminer le degré de cristallinité et la taille des cristallites engendrées dans le matériau.

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le cadre de ce travail pour s'assurer d'une part de la diminution voir l'élimination de la phase amorphe non cellulosique, ce qui permet de donner une idée sur l'efficacité du traitement chimique subit par les éléments de renforcements de nature végétale et par conséquent permettre d'avoir des informations sur le degré de cristallinité, et d'autre part pour caractériser l'élément de renforcement inorganique (l'argile) avant et après purification. Eventuellement cette technique a assuré la détermination de la composition chimique de l'argile, ce qui permet de le classer et de valider la possibilité d'utilisation en tant que charge dans une matrice polymère.

Dans un solide cristallin l'état structural atomique présente un arrangement périodique et ordonné des plans des atomes. Les plans réticulaires où s'ordonnent ces atomes, sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace et ils sont séparés les uns des autres par une distance d. [71]

Un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé à un angle incident  $\theta$ , sur la surface de l'échantillon à analyser (figure I, 14). Les atomes des plans réticulaires renvoient à leur tour ce rayonnement dans toutes les directions de l'espace.

Les distances inter réticulaires étant de même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. Le rayon diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires ne peut se produire que selon une condition ou loi dite de Bragg :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad [71]$$

$d$  : distance entre plans cristallographique ;

$\theta$  : demi angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur ;

$n$  : nombre de réflexion ;

$\lambda$  : longueur d'onde des rayon X.

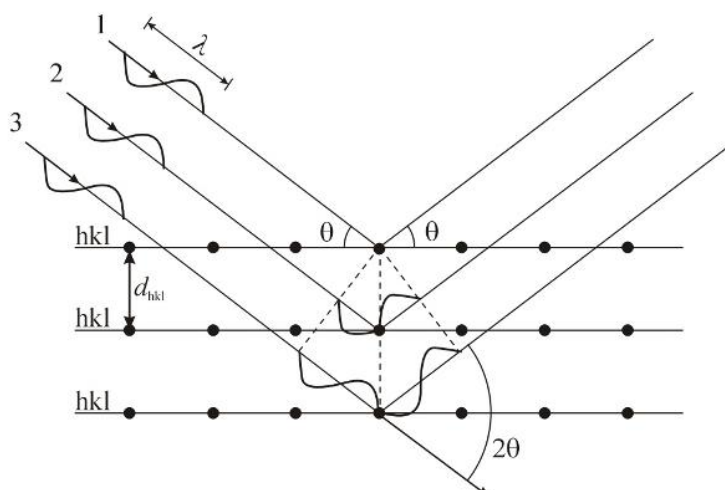


Figure I, 14: Schéma de principe de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires [71]

### I.7.2.1.2 L'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le principe de base de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet du rayonnement IR, l'échantillon absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption, qui a lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule du matériau à analyser, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. Le but de cette spectroscopie est d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette technique non destructive est simple à mettre en œuvre, et permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

Le domaine d'énergie de vibration des molécules correspond à la bande infrarouge située entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ). L'absorption ne peut avoir lieu d'une manière automatique pour toutes les vibrations, mais cette absorption dépend également de la géométrie et particulièrement de la symétrie de la molécule analysée. A l'aide de la théorie des groupes on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge et cela pour chaque géométrie de la molécule donnée. Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe permettent de caractériser les groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

En fait, le procédé FTIR a été utilisé dans le cadre de ce travail pour déterminer la composition chimique de l'argile utilisée comme élément de renforcement du matériau composite, et pour aussi identifier et vérifier les éventuelles liaisons chimiques construites entre la matrice polymérique, l'argile et l'agent couplant.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre principalement composé d'un interféromètre de Michelson et d'un détecteur du rayonnement infra-rouge (IR). L'interféromètre de Michelson est constitué de deux miroirs B et C, d'une lame séparatrice semi-transparente D; A est la source lumineuse et E le plan d'observation (détecteur), L'échantillon doit être placé entre l'un des miroirs et la lame D (figure I, 15). Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables -tableau I,9- permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR) (figure I.16) utilisé dans ce travail du fait de son adaptation aux films polymères.

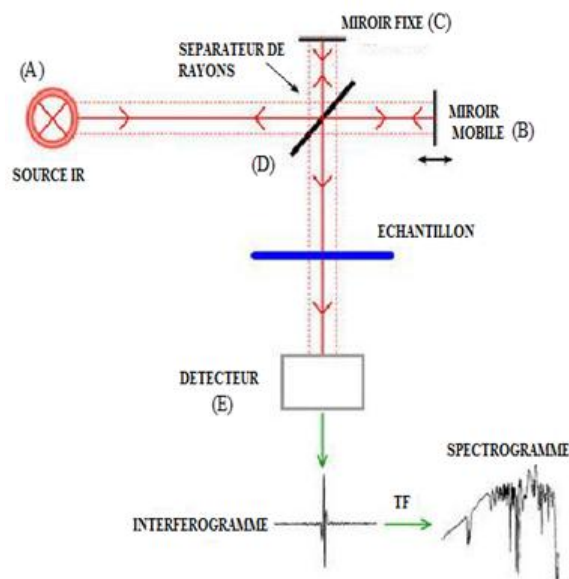


Figure I, 15: Schéma de principe d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier [72].

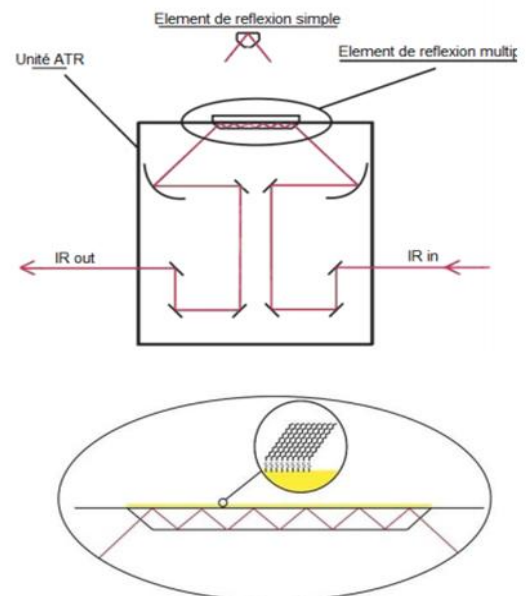


Figure I, 16: FTIR en mode ATR [73]

Tableau I, 7: Principales classes fonctionnelles et leurs fréquences de vibrations [74-81]

Classe fonctionnelles	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
Alcane	1500 -1400	CHx déformation
	2950-2850	CHx stretching
Alcool	3400 (large)	OH stretching
	1050-1250 (1 <sup>aire</sup> < 2 <sup>aire</sup> < 3 <sup>aire</sup> < Phénol)	C-O stretching OH déformation
Cétone	1690-1680	C=O stretching
Aldéhyde	2800-2650	H-C=O
	1710-1700	C=O stretching
Acide	3200-2500 (large)	OH (avec liaison hydrogène)
	1725-1700	C=O stretching
	1440-1395, 1320-1210	C-O
	950-900	OH déformation
Sel de l'acide	1615-1650	COO- stretching Antisymétrique
	1400-1300	COO-stretching symétrique
Ester	1775-1720	C=O
	1250-1100	Aromatique
Amine	3400-3300 (1 <sup>aire</sup> > 2 <sup>aire</sup> )	NH stretching
	1650-1550 (1 <sup>aire</sup> > 2 <sup>aire</sup> > Arom.)	NH déformation
	1350-1250 (1 <sup>aire</sup> < 2 <sup>aire</sup> < Arom.)	C-N stretching
Amide	3350-3070 (1 <sup>aire</sup> > 2 <sup>aire</sup> )	NH stretching
	1680-1630	C=O
	1650-1515 (1 <sup>aire</sup> > 2 <sup>aire</sup> )	NH déformation
	1180-1040 (1 <sup>aire</sup> < 2 <sup>aire</sup> )	C-N stretching
Nitrite	2250	C≡N
Isocyanate	2275	N=C=O
Sulfone	1100-1000	S=O
	740-690	C-S stretching
	1380-1300	SO2
Halogéne	1400-1000	C-F
	1175-650	C-Cl
	590-510	C-Br
	525-485	C-I

## **I.7.2.2 .Caractérisation morphologique**

### **I.7.2.2.1. Microscope optique**

La détermination de la distribution de taille des éléments de renforcement est assurée à partir des photographies obtenues de microscope optique (Leica DM 2500M, Leica QWin V3).

### **I.7.2.2.2. Microscopie électronique à balayage**

La morphologie des mélanges élaborés aux différentes compositions, a été étudiée au microscope électronique à balayage (MEB). L'observation est réalisée sur des surfaces de rupture d'éprouvettes injectées après fracture à très basse température (conditionnement dans l'azote liquide). Cette méthode permet de conserver intacte la morphologie du mélange, puisqu'aux basses températures, tous les constituants du mélange sont à l'état vitreux, et ne sont pratiquement pas déformés lors de la rupture. Une métallisation à l'or est ensuite réalisée pour rendre le matériau plus conducteur en facilitant l'écoulement des charges électriques qui résultent de l'action du faisceau électronique sur le matériau.

## **I.7.2.3. Caractérisation thermique**

### **I.7.2.3.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique étudie la perte de poids d'un matériau en fonction de la température dans différentes conditions atmosphériques. Cela permet d'étudier la stabilité thermique des matériaux, le fonctionnement des antioxydants, l'évaporation des solvants, les motifs de dégradation des matériaux, etc.

L'ATG a été utilisée surtout pour la détermination de la plage de température d'utilisation des fibres et par conséquent le choix de la matrice polymère dont la température de mise en œuvre est inférieure à la température du début de décomposition de la fibre. La stabilité thermique du matériau à différent pourcentage de fibres a été caractérisée par cette technique. La décomposition thermique du polymère et des fibres naturelles a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant un instrument de Q500 TA Instruments. Environ 11 mg de l'échantillon étaient chauffés sous air, à partir de la température ambiante jusqu'à la température de 600°C, à une vitesse de 10°C/min, et cela, dans l'objectif d'obtenir la température de début de décomposition de la masse et le pic de décomposition maximale.

La (figure I, 17) illustre la description ainsi que le principe de fonctionnement d'un appareil d'analyse thermogravimétrique.

A l'aide d'appareil d'analyse thermogravimétrique la mesure thermogravimétrique est possible. Cet appareil est composé d'un four dans lequel on place un échantillon relié directement à une balance.

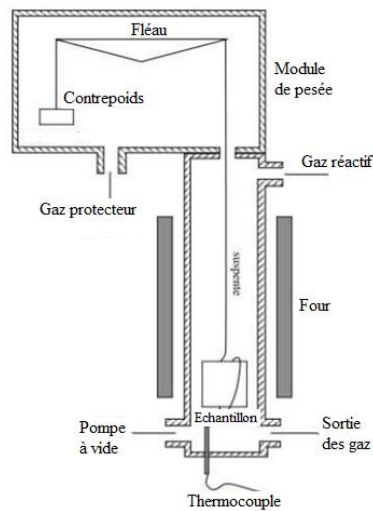


Figure I, 17: Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique [82]

### I.7.2.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. Elle permet de donner la mesure du flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau sous une température donnée.

Une courbe de DSC typique pour un polymère semi-cristallin est montrée dans la (figure I, 18) où l'on peut voir un premier palier qui correspond à la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation (transformation de la matière amorphe en matière cristalline) et le pic endothermique de fusion. A des températures suffisamment élevées, le polymère peut se décomposer si la température de stabilité thermique du polymère est dépassée et des réactions de dégradation peuvent avoir lieu. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques, selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère environnante.

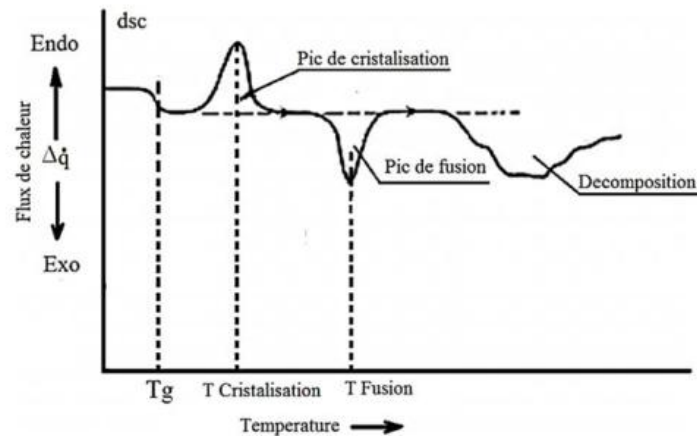


Figure I, 18: Courbe DSC d'un polymère (PET). Tg: température de transition vitreuse.[83]

## I.7.2.4 Caractérisation mécanique

### I.7.2.4 1. Caractérisation mécanique en traction

Le comportement mécanique des mélanges a été réalisé à partir d'essais de traction (figure I.19) selon la norme ISO 527-3 [83] en utilisant une machine de traction universelle (INSTRON 8821S, Etats-Unis), à une vitesse de traction de 3mm/min en utilisant une cellule de charge de 5kN sans extensomètre.

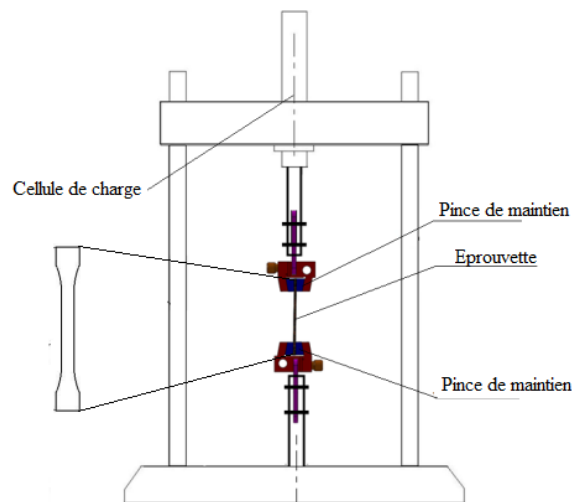


Figure I, 19: Machine d'essai de traction [84]

A travers cette technique on détermine les caractéristiques suivantes : Le module de Young (E en MPa), caractérisant la rigidité du matériau et selon la norme ISO, il est déterminé comme la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation et ce dans la zone de déformation comprise entre 0,0025 et 0,005

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Avec  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  sont des déformations correspondant respectivement à 0,0025 et 0,005, et  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  sont les contraintes correspondantes. La contrainte maximale ( $\sigma_M$  en MPa), c'est la contrainte maximale atteinte lors de la sollicitation et qui nous permet surtout dans le cas de matériau composite se renseigner sur l'état d'adhérence entre la matrice et les particules.

La déformation à la contrainte maximale ( $\varepsilon_M$  en mm/mm) qui nous permet d'avoir les premières informations sur la ductilité du matériau composite à différent pourcentage de charge en comparaison avec le polymère vierge. L'énergie de déformation ; à partir de la courbe contrainte-déformation (figure I, 20) on détermine l'énergie totale de déformation  $E_T$ , l'énergie plastique  $E_{pl}$  et l'énergie élastique  $E_{el}$ .

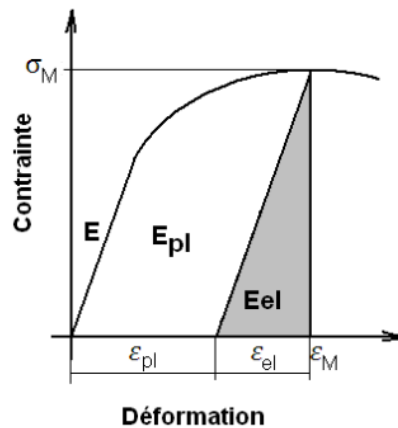


Figure I, 20: Courbe de traction ; contrainte déformation [85]

$$\begin{cases} E_T = \int_0^{\varepsilon_M} \sigma \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon \\ E_{el} = \frac{\sigma_M^2}{2E} \\ E_p = E_T - E_{el} \end{cases}$$

#### I.7.2.4.2. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

L'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) d'un matériau polymère a pour but l'étude de sa réponse à une sollicitation mécanique dynamique de forme sinusoïdale en fonction du temps et de la température (Figure I, 21). Les variations du module d'Young complexe (composantes de conservation et de perte) et du facteur d'amortissement permettent de déterminer les différentes transitions que subit un polymère en fonction de la température comme par exemple la transition vitreuse.

Ainsi, lors d'une analyse thermomécanique, une sollicitation dynamique est appliquée à un échantillon permettant de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse (relaxation primaire) ou sans manifestation thermique (relaxations secondaires). Selon la gamme de températures considérée, dont dépend la viscosité du polymère, et les dimensions de l'échantillon, différents modes de sollicitation sont utilisés : contrainte longitudinale (Traction ou compression), torsion, cisaillement entre plateaux parallèles, flexion trois points, flexion simple ou double encastrement (figure I, 22)

L'enregistrement des composantes élastique et anélastique, respectivement en phase et en quadrature par rapport à la contrainte, en fonction de la température (fréquence fixe) ou de la fréquence (température fixe), donne accès aux modules mécaniques d'accumulation en cisaillement ( $G'$ ) et en élévation ( $E'$ ), aux modules de perte correspondants ( $G''$ ,  $E''$ ), ainsi qu'au facteur de perte  $\tan \delta$  (tableau I, 8). Les fréquences de sollicitation accessibles sont de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^2$  Hz. L'analyseur viscoélastique dynamique (DMTA), équipé de capteurs, mesure principalement deux grandeurs dynamiques qui sont: le déplacement et la force convertis respectivement en déformation ( $\epsilon$  en élévation et  $\gamma$  en cisaillement) et contrainte ( $\sigma$  en élévation et  $\tau$  en cisaillement).

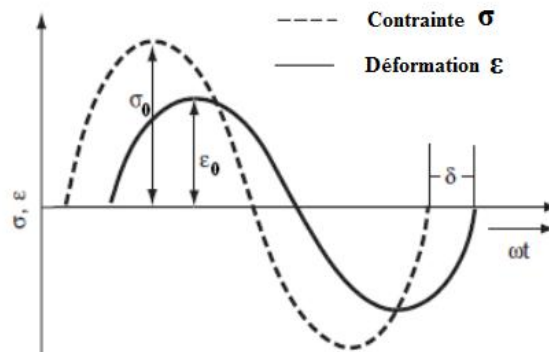


Figure I, 21: Réponse à une excitation dynamique

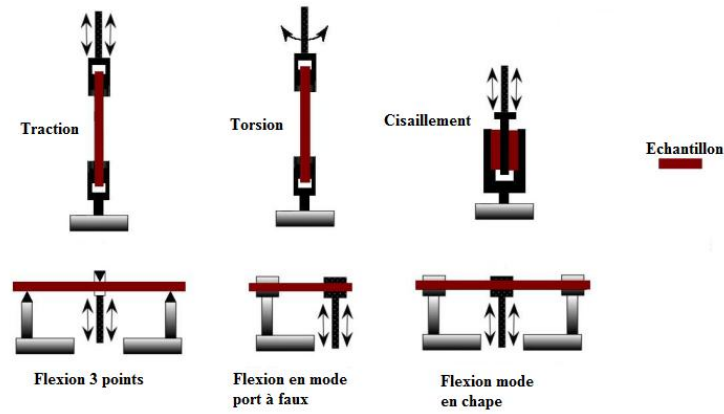


Figure I, 22: Sollicitations en mode dynamique [86]

Tableau I, 8: Récapitulatif des grandeurs intervenant dans l'analyse DMTA

	Élongation	Cisaillement
Contrainte	$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$	$\tau = \tau_0 \sin \omega t$
Déformation	$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin (\omega t + \delta)$	$\gamma = \gamma_0 \sin (\omega t + \delta)$
Module complexe	$E^* = E' + i E''$	$G^* = G' + i G''$
Module d'accumulation	$E'$	$G'$
Module de perte	$E''$	$G''$
Facteur de perte	$\tan \delta = E'' / E'$	$\tan \delta = G'' / G'$

Les quantités  $\varepsilon_0$ ,  $\sigma_0$  et  $\omega$  représentent respectivement l'amplitude du cycle de déformation, l'amplitude du cycle de contrainte et la pulsation en rad/s

Dans le cadre de ce travail, le DMTA en élongation avec l'option flexion en mode double cantilever (Figure I, 21) a été utilisé pour la détermination des différents paramètres viscoélastiques.

### I.8. Conclusion.

Cette revue de la littérature nous a permis de faire une description générale de la thématique en se référant aux quelques travaux effectués dans le domaine d'élaboration des matériaux composites.

Les fibres naturelles végétales et les particules minérales intégrées comme renfort dans un composite à matrice polymérique présentent un intérêt croissant dans le domaine industriel et ce grâce à leurs abondances, leur caractère renouvelables et leurs natures biodégradables .Ces

renforts sont de plus en plus utilisés malgré les difficultés qu'elles présentent sur le plan d'affinité avec les polymères usuels. Les fibres naturelles génèrent des propriétés mécaniques importantes avec une faible densité ce qui permet des éventuelles substitutions au détriment des fibres synthétiques.

Les fibres hydrophiles sont incompatibles avec le caractère hydrophobe des polymères. Des traitements chimiques sont mis au point pour résoudre le problème d'incompatibilité entre les deux matériaux. Parmi les produits chimiques qui ont été utilisés dans des expériences de laboratoire pour améliorer le potentielle de l'interface fibre/matrice, il y a l'hydroxyde de sodium, le peroxyde, des acides organiques et inorganiques, le Silane, les anhydrides et les monomères acryliques [87,88]. La méthode de couplage chimique est efficace dans l'amélioration de l'adhérence inter-faciale. La surface de la fibre est traitée avec un composé qui forme un pont de liaisons chimiques entre les fibres et la matrice. Le traitement chimique peut éliminer la lignine et l'hémicellulose de la fibre, et renforcer sa rugosité [89]. Le traitement de surface des fibres peut également augmenter la résistance mécanique de la fibre, réduire l'absorption d'eau, et améliorer les propriétés mécaniques des composites renforcés. Les traitements physiques apportent aussi des améliorations des propriétés mécaniques. Ces traitements sont utilisés pour pallier au problème d'adhérence entre les fibres végétales et la matrice de polymères.

Dans ce chapitre, également, nous avons présenté les techniques de mise en œuvre et de caractérisation des matériaux composites développés dans le cadre de cette thèse. Tous les échantillons ont été préparés dans une extrudeuse bi-vis puis injectés dans un moule à l'aide d'une machine à injection plastique. Les techniques de caractérisation présentées ont permis l'évaluation des propriétés structurale, morphologique, mécanique et thermique.

## REFERENCES

- [1] Sbiai. A. Matériaux composites a matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres. Autre. INSA de Lyon, 2011
- [2] Luo, X., Li, J., Feng, J., Yang, T., Lin, X., 2014. Mechanical and thermal performance of distillers grains filled poly(butylene succinate) composites. *Mater. Design.* 57, 195–200.
- [3] Thakur, V.K., Thakur, M.K., Prasanth, R., Kessler, M. 2014b. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 1072-1092.
- [4] Arrakhiz F.Z, Elachaby M, Bouhfid R, Vaudreuil S, Essassi M, Qaiss A. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Mater Design* 2012; 35:318-322.
- [5] Arrakhiz F.Z, El Achaby M, Benmoussa K, Bouhfid R., Essassi M, Qaiss A. Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine cone fibers reinforced compatibilized polypropylene. *Mater Design* 2012; 40: 528-535.
- [6] Arrakhiz F.Z, Malha M, Bouhfid R, Benmoussa K, Qaiss A. Tensile, flexural and torsional properties of chemically treated alfa, coir and bagasse reinforced polypropylene. *Composites Part B-Eng* 2013; 47: 35-41.
- [7] Suddell BC, Evans WJ. Natural fiber composites in automotive applications. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*: CRC Taylor & Francis; 2005. p. 237–265.
- [8] Arrakhiz FZ.; El Achaby M.; Bouhfid R.; Vaudreuil S.; Essassi M.; Qaiss A. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Mater Design* 2012;35:318–22
- [9] H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Malha, M.O. Bensalah, F.Z. Arrakhiz, A. Qaiss, R. Bouhfid. Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties. *Mater. Design* 51 (2013).
- [10] Gornet L. Généralités sur les matériaux composites. Ecole Centrale Nantes; In [hal.archives-ouvertes.fr](http://hal.archives-ouvertes.fr); 2008

- [11] Kord B, Kiakojouri SMH. Effect of nanoclay dispersion on physical and mechanical properties of wood flour/polypropylene/glass fibre hybrid composites. *Bioresources*. 2011;6:1741-51.
- [12] Definitions and Categories of Hybrid Materials The AZo Journal of Material. DOI:10.2240/azojomo0288
- [13] Definitions and Categories of Hybrid Materials The AZo Journal of Material Online. DOI: 10.2240/azojomo0288
- [14] Sanchez .C and. Ribot . F, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel Chemistry, new journal of chemistry, Vol. 18, p 1007, (1994). [19] A. Makisima, "Possibility of Hybrids Materials", *Ceramic Japan*, 39, (2004) 90-91.
- [15] Ashby. M. F and Y. J. M. Bréchet, "Designing Hybrid Materials", *Acta Mater.*, 51 (2003) 5801-5821.
- [16] Zebarjad SM, Lazzeri A, Bagheri R, Seyed Reihani SM, Forunchi M. *Materials Letters* 57 2003; 2733-2741
- [17] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems, *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28; 1643-1699
- [18] Thio YS, Argon AS, Cohen RE, Weinberg M. Toughening of isotactic polypropylene with CaCO<sub>3</sub> particles, *Polymer* 2002, 43; 3661-3674.
- [19] Bourai K. (2010). Étude du comportement thermique d'un composite bois-polymère pour une application en rotomoulage (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 128 p
- [20] Arrakhiz FZ.; El Achaby M.; Bouhfid R.; Vaudreuil S.; Essassi M.; Qaiss A. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Mater Design* 2012;35:318–22
- [21] Klemm, Heublein, Fink and Bohn 2005 :Fascinating biopolymer and sustainable raw material
- [22] Taker, Bayal, JPS, Backson, S.C .E, And Richards, RW (1994). Hydroxyl accessibility in cellulose. *Polymer*, 35/22, 4717-4721.

- [23] Abdul khalil,HPS.Bhat,A-H,and Irena Yusra,AF.(2012): Green composites from sustainable cellulose nanotubes.
- [24] Mohanty AK, Misra M, Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromol Mater Eng.* 2000;276-277(1):1–24
- [25] Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci.* 1999;24(2):221–274
- [26] Baley C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. In: *Techniques de l'ingénieur* Ref: AM5 130; 2005.
- [27] Rowell R.M., Young R.A., Rowell J.K. (1997). *Paper and composites from agro-based resources*, R.M. Rowell Ed., Lewis publishers, Boca Raton, USA
- [28] Baillie C., (2004), *Green composites, Polymer composites and the environment*, Woodhead Publishing Ltd & CRC Press LLC
- [29] Florent Dalmas. *Composites à matrice polymère et nano-renforts exibles : propriétés mécaniques et électriques.. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005.*
- [30] Nicolas M. Le Moigne ; *Mécanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose; Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.*
- [31] Matthieu SIMON Fondateur et rédacteur principal de Cours-Pharmacie
- [32] Chen C. L. 1991, Lignin occurrence in woody tissues, isolation, reaction, and structure. Dans: *Wood structure and composition*. Eds. M. Lewin, I. S. Golstein, Chap. 5. New York, Marcell Dekker Inc.
- [33] Sarkanen K. V. 1971, Precursors and their polymerization. *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*. Eds. K. V. Sarkanen, C. H. Ludwig. Wiley-Interscience. Ch. 4.95.
- [34] MEIER D., *Catalytic Hydrocracking of Lignins to Useful Aromatic Feedstocks*, DGMK Conference, Berlin, 2008
- [35] MOROT-GAUDRY J.F., *Les Lignines, Introduction*, Académie d'Agriculture de France, 2010

- [36] Gandini, A., Belgacem, M.N., La chimie des substances renouvelables. Actualité chimiques. Nov-Dec 2002, P.6-14.
- [37] Pitkethly MJ, Doble JB. Characterizing the fibre/matrix interface of carbon fibre reinforced composites using a single fibre pull-out test, Composites 1990; 389-395.
- [38] Roos N, Schulz H, Bendfeldt L, Fink M, Pfeiffer K, Scheer HC. First and second generation purely thermoset stamps for hot embossing Microelectronic Engineering 2002; 61–62: 399-405.
- [39] Bottreau AM, Vicq G. Etude de la cinétique de la réaction de polymérisation de résines époxy et polyester par analyse du comportement diélectrique Journal of Molecular Liquids 1986; 32 : 305-315.
- [40] Lonjon A, Demont P, Dantras E, Lacabanne C. Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes, Journal of Non-Crystalline Solids 2012; 358: 1859-1862.]
- [41] Arrakhiz FZ.; El Achaby M.; Kakou AC.; Vaudreuil S.; Benmoussa K.; Bouhfid R.; Fassi-Fehri O.; Quaiss A. Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: Impact of chemical treatments. Mater Design 2012; 37: 379–38.
- [42] Yue CY. The structure and strength of solvent welds between dissimilar amorphous thermoplastics, International Journal of Adhesion and Adhesives 1988; 8: 47-53.
- [43] Michaud F., thèse Ph.D., Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement Thermomécanique: aptitude au post formage, Université Laval/Université de Bordeaux 1, 2003
- [44] S.V. Astafurov, E.V. Shilko, V.E. Ovcharenko, 2014, published in Fizicheskaya Mezomekhanika, 2014, Vol. 17, No. 3, pp. 53–63.
- [45] Pecenko A, Kuerten JGM, van der Geld CWM. A diffuse-interface approach to two-phase isothermal flow of a Van der Waals fluid near the critical point. International Journal of Multiphase Flow 2010; 36: 558-569
- [46] Oertzen WV, Bohlen HG. Covalently bound molecular states in beryllium and carbon isotopes, Comptes Rendus Physique 2003; 4:465-474.]

- [47] Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Liu, Y.; Yang, G.C.; Zeng, H.M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* 2001, 61, 1437-1447.
- [48] Bledzki A.K.; Gassan J.: Composites reinforced with cellulose based fibers. *Prog. Polym. Sci.*, 24, 221-274, (1999).
- [49] Gassan J., Bledzki AK., 1999, Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres, *Composites Science and Technology*, 59, 1303-1309.
- [50] El Achaby M, Essassi EM, El Kacem Quiss A. Injection molding of PP/CaCO<sub>3</sub> hybrid composites toughened with SEBS-g-MA elastomer: Morphological and tensile properties. *Key Engineering Materials* 2013; 550: 57-62.
- [51] John MJ.; Thomas S. Bio-fibers and bio-composites. *Carbohydr Polym.* 2008;71:343-64.
- [52] A.K. Bledzki, J. Gassan, 1999; Composites reinforced with cellulose based fibres; *Prog. Polym. Sci.* 24, 221-274.
- [53] Maya Jacob John, Rajesh D. Anandjiwala, 2008; Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites; *Polymer composites*, 187-207
- [54] Mwaikambo L.Y., Ansell M.P, 1999; The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 272, 108-116.
- [55] Jawaid M.; Abdul Khalil HPS. Cellulosic/synthetic fiber reinforced polymer hybrid composites: A review. *CarbohydrPolym.*2011; 86:1-18.]
- [56] Mwaikambo L.Y., Ansell M.P, 1999; The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 272, 108-116.
- [57] Andersson M.; Tillman A.M. (1989). Acetylation of jute: Effects on strength, rot resistance, and hydrophobicity, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 3437 ]

- [58] Murray J.E.; (1998). Acetylated Natural Fibers and Composite Reinforcement, 21<sup>st</sup> International BPF Composites Congress, Publication Number 293/ 12, British Plastics Federation, London.
- [59] Rowell R.M.; (1991). Natural Composites, Fiber Modification, in International Encyclopedia of composites, 4, S.M. Lee, Ed., VHC, New York .
- [60] Mishra S.; Naik J.B .; Patil Y.P (2000). Compos. Sci. Technol., 60, 1729].
- [61] Matsuda H.; (1996). Chemical Modification of Solid Wood in Chemical Modification of Lignocellulosic Materials, D. Hon Ed., pag.159, Marcel Dekker, New York.].
- [62] Joseph K.; Mattoso L.H.C.; Toledo R.D.; Thomas S.; de Carvalho L.H.; Pothen L.; Kala S. James B.; (2000). Natural Fiber Reinforced Thermoplastic Composites in Natural Polymers and Agrofibers Composites, Frollini E., Leao A.L. ; Mattoso L.H.C. Eds., 159, San Carlos, Brazil, Embrapa, USP-IQSC, UNESP.
- [63] Kaith B.S.; &Kalia S. (2008). Polym.Compos., 29, 791.
- [64] Soo-Jin Park ; Joong-Seong Jin (2001). Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and N Performance of Glass Fibers/ unsaturated Polyester Composites, Journal of Colloid and Interface Science, 242, 174-179.
- [65] Soo-Jin Park ; Joong-Seong Jin (2001). Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and N Performance of Glass Fibers/ unsaturated Polyester Composites, Journal of Colloid and Interface Science, 242, 174-179.
- [66] Gonzalez L.; Rodriguez A.; de Benito J.L.; & Marcos-Fernandez A.; (1997), J. Appl. Polym.Sci., 63, 1353
- [67] Kotka B.V.; Daneault C.; Beshay A.D.: Use of grafted aspen fibers in thermoplastic composites IV: Effects of extreme conditions on mechanical properties of polyethylene composites. Polym.Compos., 7(5), 337-348, (1986).
- [68] Young R.; Rowell R.; Shulz T.P. ; Narayan R. (1992). Activation and Characterization of Fiber Surfaces for Composites in Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass, Eds., American Chemical Society, pag.115 Washington D.C., 115

- [69] Arrakhiz FZ, Malha M, Bouhfid R, Benmoussa K, Qaiss A. Tensile, flexural and torsional properties of chemically treated alfa, coir and bagasse reinforced polypropylene Composites Part B: Engineering 2013; 47: 35-41.
- [70] Guide de l'utilisateur de profilés plastique, Publication du Syndicat national de l'extrusion plastique-profilés et compounds; Notions pratiques sur l'extrusion des thermoplastiques-édition2-1993.
- [71] Pierre Gravereau. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. 3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France. 2011, pp.209. cel 00671294
- [72] Banwell CN, Mccash EM. Fundamentals of Molecular Spectroscopy. McGraw Hill 1994.
- [73] Kazarian, S. G.; Chan, K. L. A., Applications of ATR-FTIR spectroscopic imaging to biomedical samples. Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes 2006, 1758 (7), 858-867.
- [74] Conley RT. Infrared Spectroscopy. Alin and Bacon Inc. 1966. 37, 40, 101, 102, 103, 109, 128, 129.
- [75] Svehlia G. Comprehensive Analytical Chemistery. In Analytical Infrared Spectroscopy, Wilson and Wilson's1976; 6: 37, 40, 101, 102, 128.
- [76] Aderson DR. Analysis of Silicon, chapter 10 "Infrared, Raman and ultraviolet Spectroscopy" 1974; 247–286. John Wiley & Sons,. 40, 101, 102, 103, 125, 128, 129, 131.
- [77] Lee Smith A. The Infrared Spectra of the Methyl Chlorosilanes. Journal of Chemical Physics 21,1953; 1997–2004, 101, 102, 128.
- [78] Ebsworth EA, Onyszchuk M, Sheppard N. The Infrared Spectra of the Methylsilyl Halides and Related Compounds. Journal of the Chemical Society 1958; 1453-1460, 101, 102, 128.
- [79] Lee Smith A. Infrared spectra- structurecor relationfor organosilicon compounds. Spectrochimica Acta 16, 1960; 87–105,. 101, 102, 103, 104, 128. 69
- [80] Bellamy LG. Organo-Silicon Compounds, chapter 20. In [61], 1975. 102, 103, 125, 128,129, 131

- [81] Sprates G. Organic Silicon Compounds, chapter 18. In [62], 1980. 103, 128, 129, 131.
- [82] Kazarian, S. G.; Chan, K. L. A., Applications of ATR-FTIR spectroscopic imaging to biomedical samples. *Biochim Biophys Acta-Biomembranes* (2006), vol.1758 :p. 858-867. ]
- [83] SMYKATZ-KLOSS W., Differential thermal analysis. *New York : Springer-Verlag*, (1974), p.185
- [84] Plastics – determination of tensile properties – Part 1: General principles. 527–1:2012
- [85] Nekhlaoui. S ; Mise en oeuvre et caracterisation par la methode Essentiel Work of Fracture de materiaux composites : Polymere thermoplastique renforcé par l’argile marocaine- Chap.II- Page 63, N° O 2675, Octobre 2013.
- [86] David S. Jones, Yiwei Tian, Osama Abu-Diak, Gavin P. Andrews Pharmaceutical applications of dynamic mechanical thermal analysis 2012, 64, 5, 440–448.
- [87] Baley C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Technique de l’ingénieur* 2005, N 2220, 12p
- [88] Maya Jacob John; Rajesh D.; Anandjiwala, 2008; Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites; *Polymer composites*, 187-207
- [89] Torres FG.; Cubillas ML. Study of the interfacial properties of natural fiber reinforced polyethylene. *Polym Test* 2005; 24: 694–698

## **Chapitre II**

**Composite de polypropylène et fibres de  
henné: Propriétés structurelles,  
thermiques et mécaniques.**

## Chapitre II

### Composite from Polypropylene and Henna Fiber: Structural, Mechanical and Thermal Properties

#### Résumé

Cette recherche s'intéresse à produire des matériaux composites à base de polymère thermoplastique renforcé avec des fibres naturels. Des composites à matrice en polypropylène sont préparés en utilisant des fibres lignocellulosiques nommés fibres de Henné à différentes concentrations (5, 10, 15, 20,25 et 30 % en poids).

Les fibres de henné sont traitées par la soude pour se débarrasser des cires, des pectines et des composants non cellulodiques. L'adhésion entre la matrice polymérique et les fibres naturels est assurée par un greffage de copolymère styrène-(éthylène -butène)-styrène et le maléique anhydride: (SEB-g-MA).

La microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, l'analyse thermogravimétrique et les essais mécaniques (de traction et de torsion) ont été exploités pour tester les composites (avec ou sans compatibilisant) obtenus.

Comparé au polypropylène pur, les résultats montrent, une nette amélioration dans les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres traitées de henné et dans les composites à polypropylène compatibilisé, il y a respectivement un gain de 9% et 12% dans le module de Young, résultant de l'amélioration de l'adhésion d'interface entre les fibres de henné et la matrice polymérique. La courbe de la résistance à la traction montre que l'utilisation de l'agent couplant entraîne une remarquable stabilisation.

R.Boujmal et al publié au Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 8,246-252 (2014)

**Abstract:**

This research is interested to produce a composite material based on thermoplastic polymer reinforced with natural fibers. Polypropylene composites were prepared using a lignocellulosic fibers named Henna fibers at different concentration (5, 10, 15, 20, 25, 30 wt. %). Henna fibers were alkali treated to remove waxes and non cellulosic component. Fiber–matrix adhesion was assured by styrene-(ethylene-butene)-styrene triblock copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA). Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric analysis (TGA), tensile and torsional tests were employed for composites with and without compatibilizer. Results show a clear improvement in mechanical properties from the use of alkali treated henna to neat and compatibilized polypropylene, a gain of 9% and 12% respectively in the Young’s modulus, as a results of improved adhesion between fibers and matrix at the interface. Tensile strength curve shows a remarkable stabilization when the coupling agent was used.

## II.1. Introduction

In recent years, the environmental constraints and the new regulations on the recycling of composite materials have pushed manufacturers to develop new materials from renewable resources [1-3]. The use of natural fibers as reinforcement for polymer matrix has grown in recent years [3, 4], not only because of these encouraging properties what presents the material obtained, but also because of the economic benefits and environmental protection provided by the use of renewable resources [4, 5]. Applications in many industries such as automotive make the use of natural fiber efficient, due to their several advantages such as low cost, low density, non-toxicity, high specific properties, and the possibility of recycling [6-8]. The vegetable fibers, mainly consisting of cellulose, have hydrophilic character on their surface. Otherwise, the plastic materials constituting the matrix are hydrophobic. These two components do not naturally tendency to associate, which causes poor adhesion at the interface fiber / matrix involving unsatisfactory mechanical properties [7-9]. Several kind of natural fibers have been investigated as reinforcement in polymer matrix such as Oil palm fiber [6], Jute [7], Doum [8], sugarcane bagasse [9, 10], Coir [11], Alfa [12], Hemp [13] and Banana [14]. It has been demonstrated that the use of natural fiber can improve the mechanical, thermal and rheological properties [15]. In order to improve the interfacial adhesion, several modifications in the polymer and fiber surface can be used such as grafting compatibilizer groups [16, 17], addition of a coupling agent or cleaning the fibers surface [18, 19]. Different researchers have used different modification methods of the fiber surface and reported increase in mechanical properties of the resulted composites. For example the chemically treated of Alfa, coir and bagasse fiber reinforced PP composites has been demonstrated an improvement in mechanical properties compared to neat PP on the basis of their tensile, flexural and torsional properties [20].

The alkali treatment is one of the most used chemical treatments, where the sodium hydroxide is used to remove amorphous materials, pectin, waxes and other non cellulosic component from the fiber surface [20-22]. Etherification and esterification are two chemical treatments also used to alter the fibers' surface by grafting bi-functional monomers capable of facilitating reaction between polymer chains and fibers [23, 24].

The aim of this paper is the study of the Henna fibers reinforced composite polypropylene (PP) matrix, with and without coupling agent. *Lawsonia inermis* (Lythraceae), commonly

called “henna” in North Africa (Morocco), is widely used in traditional medicine to treat various diseases and well known worldwide for cosmetic use [25, 26]. Henna is shrub with cylindrical rods of 2 to 4 m of height, frequently cultivated in most area of southern Morocco. Henna fibers, used as reinforcement in a thermoplastic matrix, will undergo an alkaline treatment to remove non-cellulosic components and will be compound using a twin screw extruder in a polypropylene thermoplastic matrix grafted with 8wt. % of styrene-(ethylene-butene)-styrene three block copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) as a compatibilizer for a first series of composites and also it was proposed to study a second series of composites without compatibilizer for to take whatever eventual conclusions from a comparative study. Polymer composites with 5, 10, 15, 20, 25, 30 wt.% of Henna fibers will be extruded and used in an injection molding machine to prepare specimen samples for standards tests.

## **II.2. Experimental Details**

### **II.2.1. Materials**

Polypropylene (PP) was used as matrix to prepare a reinforced composite (ExxonMobil chemical, a density of  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , and melting temperature of  $165 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Henna fibers are harvested from the region of Ouarzazate in southern Morocco. The chemical used for treatment are NaOH (sodium hydroxide, Sigma Aldrich, 98%),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Acetic acid, Riedel- de haën, 99-100%). Styrene-(ethylene-butene)-styrene three block copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) was supplied by Shell (Kraton FG-1901X) containing 1.4 to 2 wt. % MA.

### **II.2.2. Chemical Treatment of Moroccan henna and PP Modification Procedure**

Henna fibers were grinded in a precision grinder (Fritsch Pulverisette-19, GmbH) that is equipped with a  $500 \mu\text{m}$  sieve, fibers have then an average length of  $1550 \mu\text{m}$  and an average diameter of  $520 \mu\text{m}$ , figure 1 illustrates the shape (figure II,1a), the length and the diameter distribution (figure II,1b) of the grinded fibers based on 50 dimensioned fibers. Henna fibers were first washed with water and then kept for 48 hours in a  $1.6 \text{ mol/L}$  sodium hydroxide aqueous solution [20, 23]. The resulting fibers are then removed from the NaOH solution and treated with acetic acid (100 ml) to neutralize the remaining sodium hydroxide aqueous solution [20, 23]. These fibers were finally air-dried for 24 hours before further use. The

Alkali treatment removes a certain amount of lignin, wax and oils covering the external surface of fibers which could limit the adhesion with the polymeric matrix [20, 23]. The polypropylene with 8 wt. % of the coupling agent (SEBS-g-MA) was employed as a matrix in the henna fibers composites and will be noted PP-SEBS-g-MA. The compatibilized PP was extruded in a twin screw extruder (LEISTRITZ EXTRUSIONSTECHNIK GMBH, Germany) at 125 rpm screw for the polymer and 40 rpm screw rotating for the compatibilizers. The extruder barrel was heated from the hopper to the die respectively at 200, 200, 200, 200, 180, 180, and 180°C [23, 27].

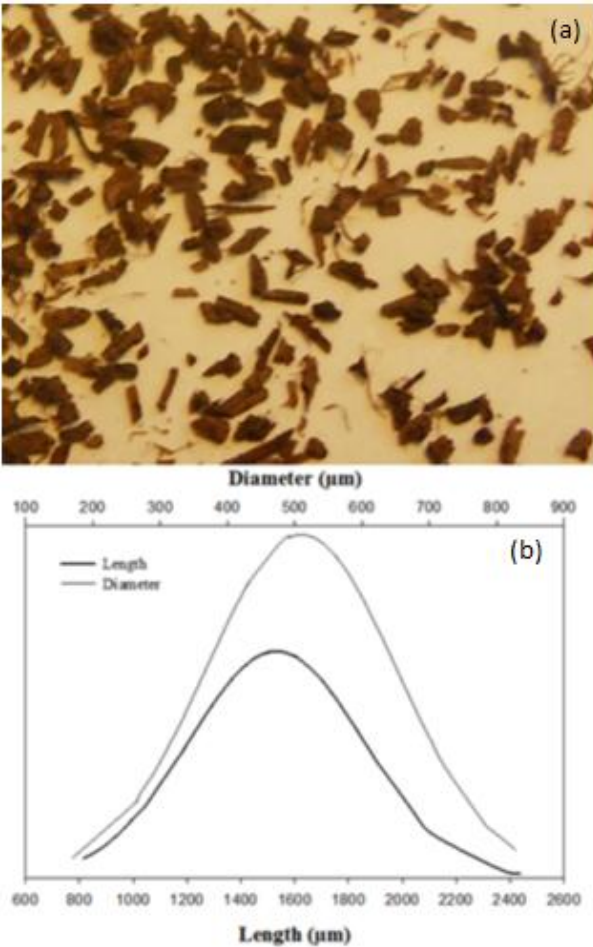


Figure II, 1:(a) Henna fiber – (b) diameter distribution

## II.2.3. Experimental Procedure

### II.2.3.1. Composite Preparation

The polymer was blended with henna fibers at varying concentrations -of natural fibers- (5, 10, 15, 20, 25, 30 wt.%) using a Leistritz ZSE-18 Twin screw extruder (LEISTRITZ EXTRUSIONSTECHNIK GMBH, Germany) at 125 rpm screw for the matrix and 40 rpm screw rotating for the side stuffer. The extruder barrel was heated at 200, 200, 200, 200, 180, 180, 180, and 180°C from the hopper to the die, respectively [28-30]. The composites were cooled in a water bath and then pelletized into granules of 2 mm length (figure II, 2). The described experimental procedure was used to prepare both composites system (with and without coupling agent).

The test samples of composite were molded using a hot injection machine (Engel e-Victory) [33]. The temperature of the injection machine barrel was set at 200°C for the three heating zone, the nozzle temperature was set at 180°C while the mold was set at 45°C.

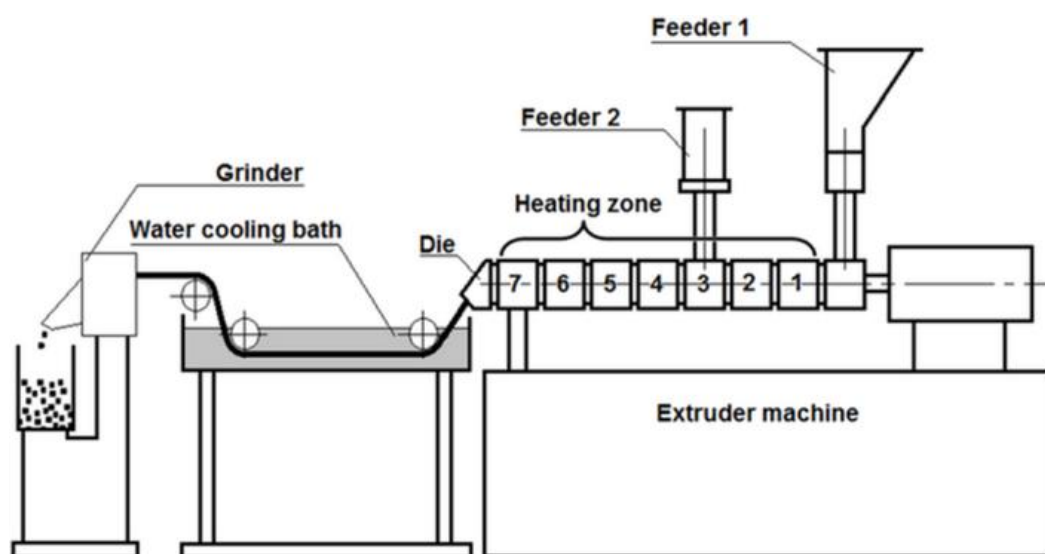


Figure II, 2: Extruder machine

## II.2.4. Characterization

### II.2.4.1. Morphological characterization

Scanning electron microscopy (SEM) was used to evaluate the fibers dispersion/distribution in the polymer matrix. To obtain clean and precise fracture faces, all composites samples were cryo-fractured. Since the fibers and composites are not conductive, those were needed to be made conductive. It was done by applying a gold coating sputtering technique. The thin gold coating caused the electron to interact with the inner atomic shells of the sample.

The fiber diameter distribution was determined microscopically at 50x magnification on Leica microscope supported with Leica QWin V3 analysis software. Approximately 60 measurements of the fiber diameter were taken.

#### II.2.4.2. ATR-FTIR Analysis

Fourier Transform-Infrared spectra of raw and alkali treated henna fibers and their composites were recorded using an ABB Bomem FTLA 2000-102 spectrometer (ATR: SPECAC GOLDEN GATE). The spectra were obtained with an accumulation of 16 scans and with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

#### II.2.4.3. Thermogravimetric Analysis (TGA)

The thermal decomposition of the fibers, neat polymer and composites were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) using a Q500 instrument from TA Instruments. Roughly 20 mg of each sample was placed in a platinum pan and heated under air from room temperature to 700°C at a heating rate of 10°C/min to yield the maximum temperature decomposition peak.

#### II.2.4.4. Tensile Testing

For each type of composites, tensile testing was performed on five specimens according to ISO 527-1:2012 [31]. The tensile tests were performed on a universal testing machine INSTRON 8821S (Instron, USA) at a crosshead speed of 5mm/min using a 5kN load cell. The Young's modulus and tensile strength of the polypropylene composites were obtained using correcting factors, based on the results provided by the polymer supplier. For mechanical

characterization five tests (samples) were taken for each composite material, and the averages were used as representative values.

#### **II.2.4.5. Torsion Testing**

Torsion tests were performed on an ARES-LS rheometer using the rectangular torsion mode, and the following sample dimension: 5.5 mm width, 58 mm length, and 2mm thickness. The torsion modulus  $G^*$  is obtained in oscillatory tests performed at room temperature in sweep frequency mode (0.1 to 40Hz).

### **II.3. Results and Discussion**

#### **II.3.1. Physical structure**

Scanning electron microscopy (SEM) was used to evaluate the fibers morphology (figure 3) and to illustrate the fibers' dispersion in the polymer matrix and the interfacial adhesion (figure 3). To obtain clean and precise fracture faces, all composites samples were fractured after immersion in liquid nitrogen. Figure II, 3 shows a SEM photograph of the Henna / PP composite sample (15wt.%) where the henna fibers was alkali treated and the polymer matrix was grafted with 8 wt.% of SEBS-g- MA coupling agent. The good dispersion of fibers in the polymer matrix is well exposed.

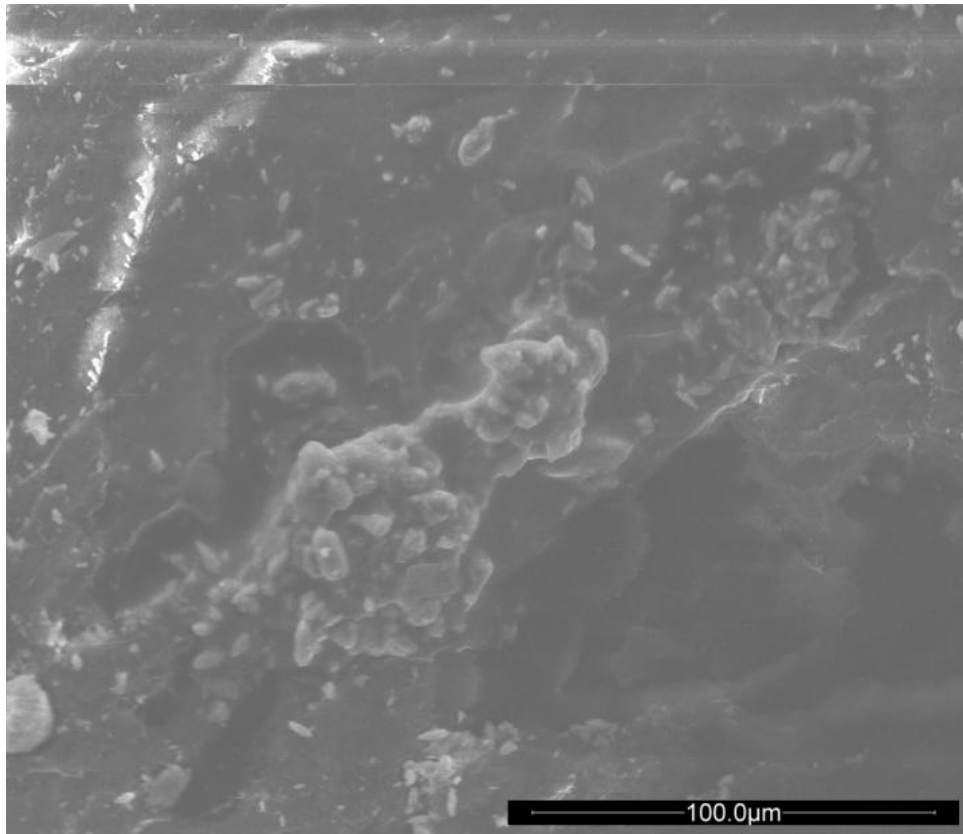


Figure II, 3 SEM photograph of the Henna / PP composite sample (15wt.%)

### II.3.2. Structural Characteristics of the Fibers

FTIR spectroscopy analysis was used to characterize and to compare the Alkali treated henna fibers versus untreated ones (raw henna fibers). Table II,1 and figure II, 4 shows the IR spectra in the range of  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  for raw henna fibers in comparison with Alkali treated henna fibers.

Tableau II, 1 : IR Peaks of Henna fiber raw and with NaOH treatment.

Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
3370	O-H stretching vibration and hydrogen bond (hydroxyl Groups)
2911	C-H stretching vibration from CH and $\text{CH}_2$ (cellulose and hemicelluloses)
1736	C=O stretching of acetyl or carboxylic acid (hemicelluloses, pectin)
1650, 770	Carbonyl group stretching (lignin)
1230	C-O-O stretching vibration of the acetyl group (lignin)
1160	C-OH stretching vibration (cellulose)
1030	C-O and O-H stretching vibration (cellulose)

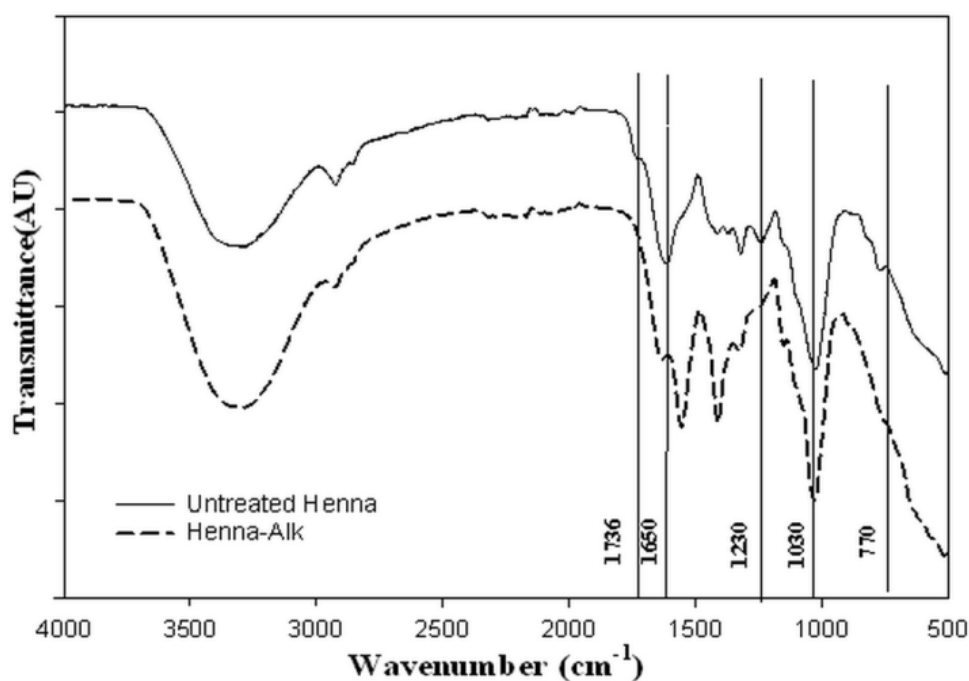


Figure II, 4 : IR Peaks of Henna fiber raw and with NaOH treatment

The peak around  $1736\text{ cm}^{-1}$ ; which corresponds to the presence of the carboxylic ester in hemicellulose, pectin and wax [27,32]; has disappeared after treatment because the used treatment had removed pectin and waxes from the fibers surface. The observed peak at  $1650\text{ cm}^{-1}$  in untreated henna fiber spectrum correspond to the presence of lignin and is confirmed by the peak at around  $770\text{ cm}^{-1}$ . The peak around  $1230\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the C-O-O stretching in lignin and shows a significant reduction after treatment. This reduction is due to the degradation of lignin [27, 33]. The peak at  $1160\text{ cm}^{-1}$  reflects the carbohydrate backbone of cellulose, and the C-OH stretching vibration of the cellulose backbone near to  $1030\text{ cm}^{-1}$  result of the polysaccharide components [34].

### **II.3.3. Thermal stability**

The thermal stability of henna fibers, matrix and composites were studied by Thermogravimetric analysis (TGA) under air in the range of  $30\text{--}700^\circ\text{C}$ . Figure II, 5a shows that the thermal degradation of henna fiber is done in two stages, the first one is related to the degradation of hemicelluloses and pectin in a margin of  $300\text{--}330^\circ\text{C}$  [27] and the second step is related to the degradation of lignin in the range of  $440\text{--}470^\circ\text{C}$  [35, 36].

The thermal degradation of composites materials at different fiber content was shown in figure II, 5 a. It was observed that the variation of degradation temperature, according to the weight loss percentage, was changed with the addition of henna fibers between 5 and 30wt. % compared to neat PP, the optimum of thermal stability for composites has been noted at 5%wt. fiber content, and started to decline with addition of fibers. The addition of fibers increases the thermal stability of composites (figure II, 5 b). These results can be explained by the nucleation rule that the fibers played at lower percentage (5wt. %), which increase the overall crystallization of materials. However at higher fiber content it is noted that the wettability of fiber decreases and formation of agglomeration, leading to decrease of the overall thermal properties of composites.

The weight loss degradation temperature of all composites is higher than that of neat PP. In the other hand, according to research it was observed that the use of SEBS-g-MA compatibilizer enhance the thermal degradation of composites [15,16], the formed ester bond in the compatibilized system leads to a good adhesion between fibers and the polymeric matrix, which explain the thermal behavior of the compatibilized system compared to non compatibilized one.

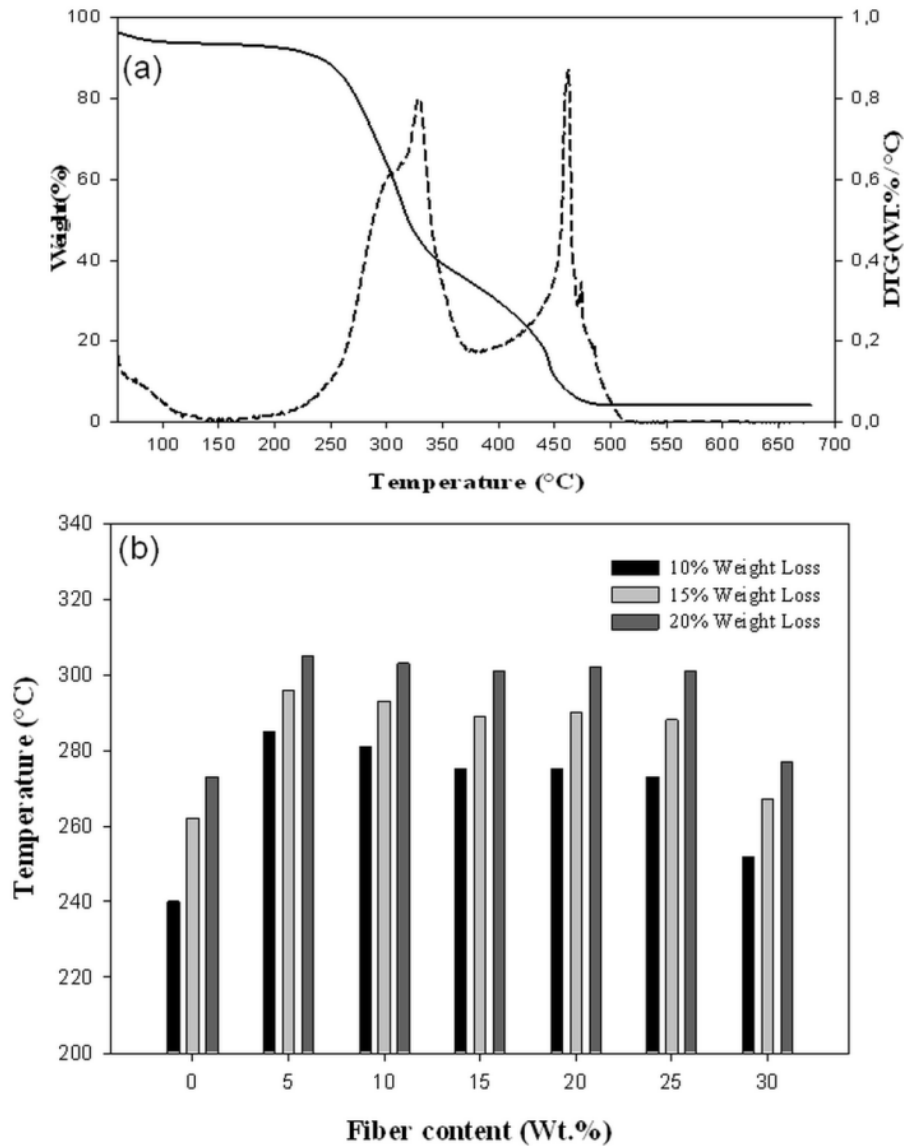


Figure II, 5; The thermal degradation of henna

### II.3.4. Tensile properties

It is well known that the nature of the polymer matrix, dispersion/distribution, size and orientation of the reinforcing fillers, the nature of the filler–matrix interface greatly affects the mechanical behaviour of composites. Figure 6 present the tensile properties such tensile strength, young’s modulus and strain at yield) composites .The addition of henna fibers in PP matrix resulted in changes of mechanical properties, the treated fibers generates interaction with the polymeric matrix, resulting an increase of the material stiffness [37-38].

The increase in the fiber content from 0 to 20wt. % has resulted in notable increase in the Young's modulus (Refer to Figure 6a); from 1034 MPa of neat PP to 1174MPa, of a binary composites (PP/ alkali henna) at 20wt. %. This enhancement in tensile modulus has reached over 12% compared to neat PP. The same observation can be made for the ternary composites (PP-SEBS-g-MA/ alkali henna). Indeed the addition of 5 to 20wt% of alkali treated fibers in PP- SEBS-g-MA allows increase the Young's modulus of almost 9% compared to the neat PP (from 1034 MPa of neat PP to 1135 MPa). This low evolution of rigidity in the ternary composites, compared to binary ones is due to the rubbery nature of compatibilizer that can bring a ductile properties of the composite [15,16].

It can be also observed (figure II, 6a) that a slight decrease in the Young's modulus when the content exceed 20 wt. % but still higher than of neat PP; at higher fiber content the wettability of fibers by matrix becomes more difficult leading to a creation of agglomeration, these poor dispersion/distribution of fibers result in a decrease in the mechanical properties of composites.

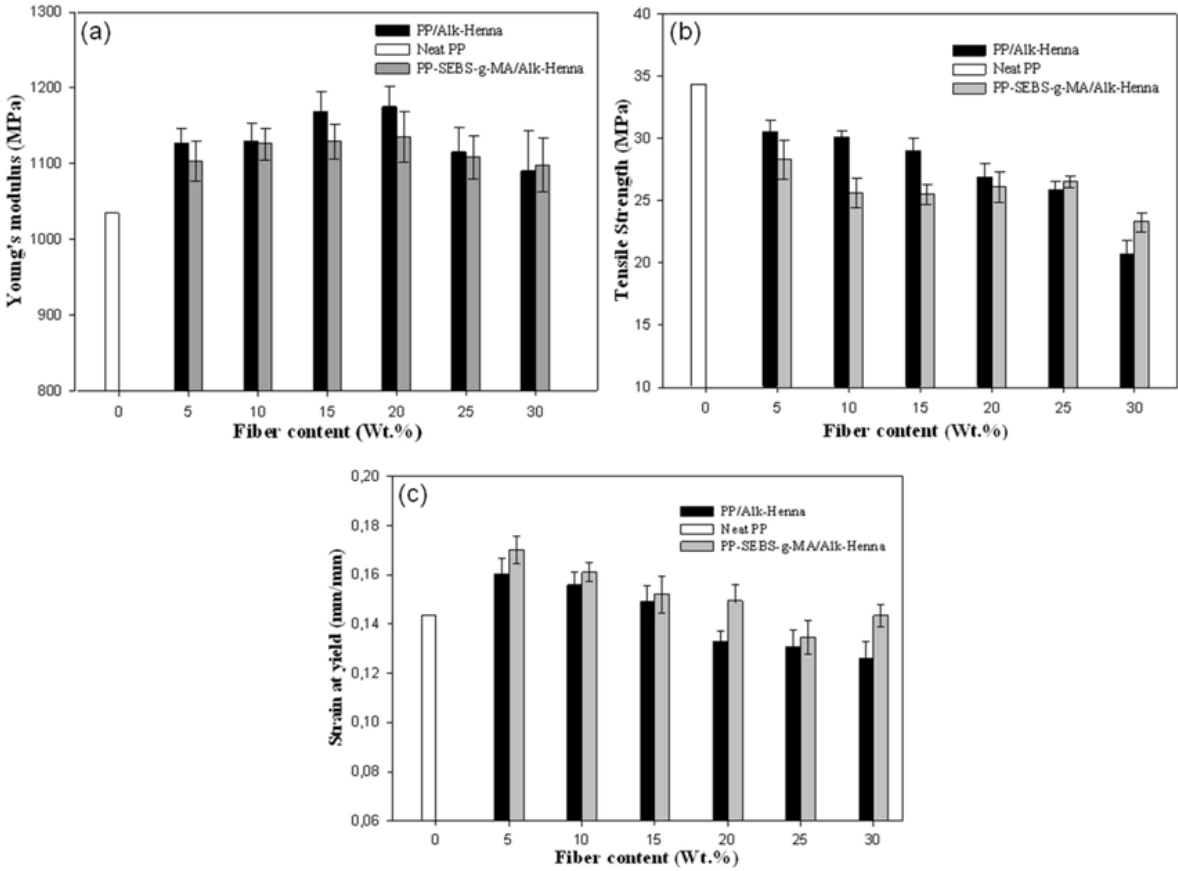


Figure II, 6: Tensile properties of for binary (PP/Alk-Henna) and ternary (PP-SEBS-g-MA /Alk-Henna)

In figure II, 6b it can be observed that a progressive decrease in tensile strength for both composites systems with increasing fiber content. The reduction in tensile strength may be due to the weak interfacial interactions between the fibers and matrix. This is because, as the fibers content increased, the interfacial area increased, and reduces the interfacial bonding between fibers and the matrix, which further decrease the tensile strength [24]. In the other hand the use of the fibers increase the stress zone in the composites (around fibers) leading to a decohesion zone between the matrix and fibers under stress. This decohesion generate a stress concentration, which causes a premature break of specimen [27]. To evaluate the ductility of each composite (binary and ternary system), the strain at yield results was studied. Figure 6 c illustrates the evolution of strain at yield when varying fiber content. As seen in this figure, both composites systems show a linear decrease in ductility, from the neat PP to 30 wt. % fiber content. This is due to the fragile character of fibers which limits the plasticity behavior of the composites compared to the neat polymer matrix [8, 15]. It can also observed that the ternary composites exhibit high ductility than binary one; this is due to the elastomeric nature of the compatibilizer (SEBS) causing a ductile behavior in ternary composites [16, 24], and thus stored more energy in the composite material.

### II.3.5. Torsional properties of henna fiber composites

A strain sweep test was performed on the natural fiber composites in order to establish the linear viscoelastic regime and to characterize the strain dependent viscoelastic properties of the samples, 0.002 was a chosen strain from this linear regime. After which a dynamic frequency sweep tests were performed using this strain amplitude. The complex torsional modulus ( $G^*$ ) calculated using Eq. (1) below can be assimilated to the torsion modulus [24]:

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (1)$$

Where  $G'$  and  $G''$  are respectively the storage and loss modulus measured by the rheometer.

Figure 5 illustrated the evolution of the torsion modulus and  $\tan\delta$  versus frequencies and fibers content (Frequency range between 0.1 Hz and 40 Hz).

The evolution of complex modulus versus fiber content (figure 7) shows a slight change between 5 and 25wt. %, but beyond 25wt. % the torsion modulus decrease with the increasing fiber content. At higher fiber content, the wettability between fiber and matrix decrease, which increase fiber-fiber interaction leading to decrease in the shear stress modulus at the interface fiber-matrix [24]. It was also observed that the evolution of the torsion modulus keeps the same allure with varying the frequency from 0.1 to 40 Hz, to conclude that at higher

frequencies, the composite material behavior will be more like a solid. In the other hand, the torsional modulus of the ternary composites (compatibilized system) is lower than that of the binary system, which can be explained by the rubber character of the used coupling agent. So during deformation, the fibers can rotate sufficiently as to be carrying part of the load [24, 39]. In addition, the shear stress from the torsional torque is applied at the interface, which has a rubbery character leading to the torsional modulus smaller than that of composites without coupling agent [24].

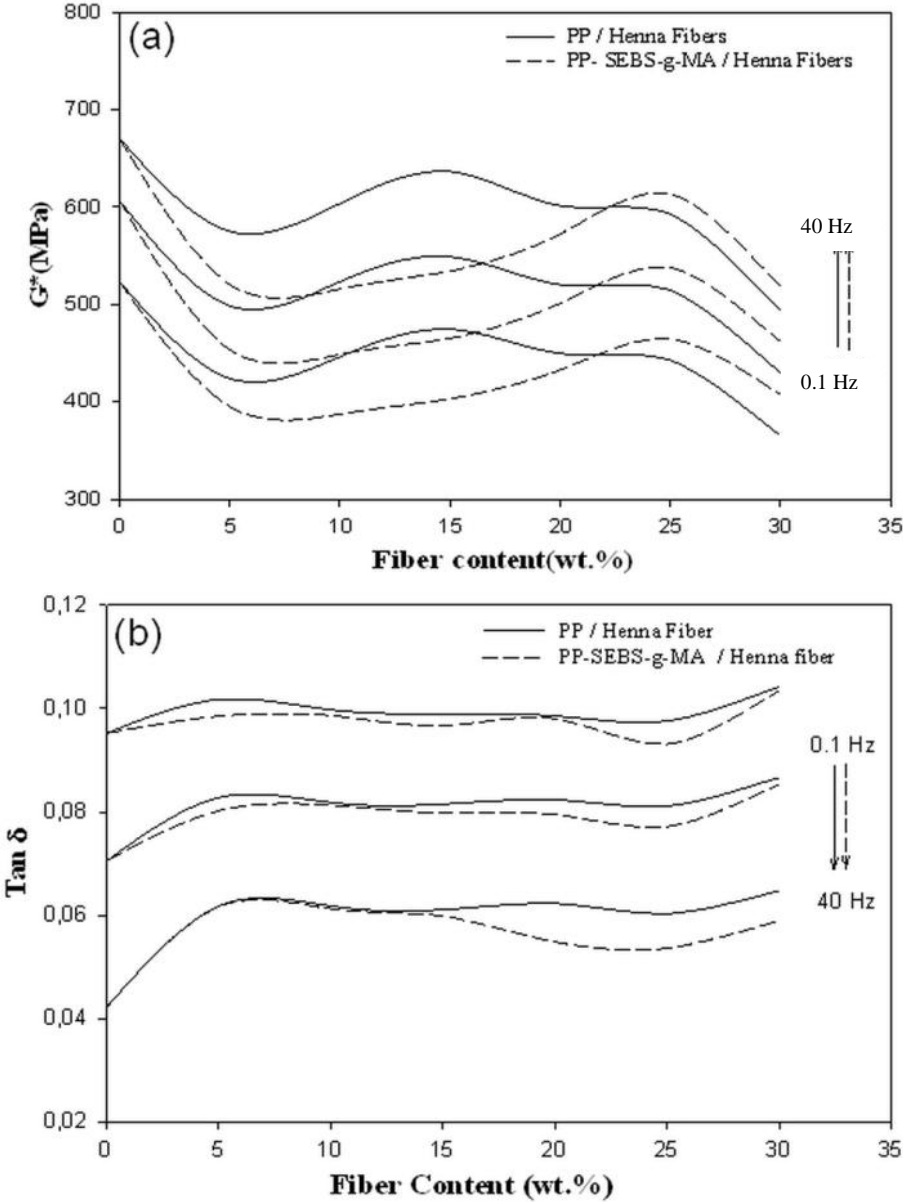


Figure II, 7; The evolution of complex modulus versus fiber content

Figure 7b illustrates the evolution of the  $\tan\delta$  versus frequencies and fibers content. It can be easily observed from the figure 5b that the ratio of the loss modulus  $G''$  and the storage modulus  $G'$  decreased from 0.1 Hz to 40 Hz when fiber was added. The curves show that the elastic character of the material prevails over a viscous behavior [24, 34].

## II.4. Conclusion

This study has the objective to determine the benefits that can impart the natural fibers as reinforcement in the polypropylene matrix; the case of henna fibers. In order to improve the interfacial adhesion, fibers were alkali treated to bleach and clean their surface from waxes, pectin, lignin and other waste, and polymer matrix (PP) was compatibilised (SEBS-g-MA). All specimens were prepared in twin screw extruder and injected in molding injection machine. These specimens were tested for structural, morphological, mechanical and rheological properties. It was found that using Henna fibers as filler in polypropylene composites registered increased in thermal, tensile and torsion properties related to PP matrix.

### Conclusion (Fr):

Cet étude a pour objectif de déterminer les profits que peut apporter les fibres naturels utilisées comme éléments de renforcement dans un composite à matrice de polypropylène : cas de fibres de henné. Pour améliorer l'adhésion inter-faciale, les fibres de henné ont subi un traitement alcalin assurant le nettoyage de leur surface de la cire, de la pectine, de la lignine et des autres impuretés ; et bien évidemment la matrice de polypropylène a été compatibilisée (SEBS-g-MA). Tous les échantillons sont préparés dans une extrudeuse à double vis et injectés dans une machine de moulage par injection. Ces échantillons ont subi des testes évaluant leurs propriétés structurale, morphologique, mécanique et rhéologique.

En comparant le polypropylène (PP) nette au composite à matrice de polypropylène (PP) renforcé par des fibres de henné, les résultats des tests ont montré une augmentation significative dans les propriétés thermiques et mécaniques (Resistance à la traction et de torsion) du composite.

## Reference:

- [1] S. Nekhlaoui, H. Essabir, M.O. Bensalah , O. Fassi-Fehri , A. Qaiss R. Bouhfid. Fracture study of the composite using essential work of fracture method: PP–SEBS–g–MA/E1 clay. *Mater. Design.* 53 (2014).
- [2] S. Hong, J. Bae, B. Ko , I. Chang, G. Y. Cho, Y-B. Kim, S. W. Cha, F. B. Prinz. Nanostructuring Methods for Enhancing Light Absorption Rate of Si-Based Photovoltaic Devices: A Review. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 11(2014).
- [3] Sung-Hoon Ahn An. Evaluation of Green Manufacturing Technologies Based on Research Databases. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 11(2014).
- [4] F.Z. Arrakhiz, K. Benmoussa, R. Bouhfid, A. Qaiss. Pine cone fiber/clay hybrid composite: Mechanical and thermal properties. *Mater. Design.* 50 (2013).
- [5] Y. Cao, S. Shibata, I. Fukumoto. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Compos. Part A - Appl. Sci. Manuf.* 3, 37 (2006).
- [6] M. Malha, S. Nekhlaoui, H.Essabir, K. Benmoussa, M-O. Bensalah, F-Z. Arrakhiz, R. Bouhfid, A. Qaiss. Mechanical and Thermal Properties of Compatibilized Polypropylene Reinforced by Woven Doum. *J. Appl. Polym. Sci.* 6 130 (2013).
- [7] J.Gassan, A. K. Bledzki. The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites. *Comp.Part A: App. Sci. Manuf.* 12, 28 (1997).
- [8] F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby , M. Malha , M.O. Bensalah , O. Fassi-Fehri , R. Bouhfid ,K. Benmoussa , A. Qaiss. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. *Mater. Design* 43 (2013).
- [9] S.M. Luz, A.R. Gonçalves, A.P. Del’Arco. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. *Compos Part A – Appl. Sci. Manuf.* 6, 38 (2007).
- [10] D. R. Mulinaria, J.C Herman Voorwalda, H. Maria Odila Cioffia, C.P. Maria Lúcia da Silva, M. Sandra Luz .Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. *Carbo. Polym.* 2, 75 (2009).
- [11] V.G. Geethamma, K. Thomas Mathew, R. Lakshminarayanan, Sabu Thomas. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. *Polymer.* 6-7, 39 (1998).

- [12] M.C. Paiva, I. Ammar, A.R. Campos, R.B. Cheikh, A.M. Cunha. Alfa fibres: mechanical, morphological and interfacial characterization. *Compos. Sci. Technol.* 6, 67 (2007).
- [13] G.W. Beckermann, K.L. Pickering. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: micro-mechanics and strength prediction modeling. *Compos. Part A - Appl. Sci. Manuf.* 2, 40 (2009).
- [14] S.A. Paul, A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, K. Joseph, Thomas S. Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 39 (2008).
- [15] H. Essabir, A. Elkhaoulani, K. Benmoussa, R. Bouhfid, F.Z. Arrakhiz, A. Qaiss. Dynamic mechanical thermal behavior analysis of doum fibers reinforced polypropylene composites. *Mater.Design.* 51 (2013).
- [16] H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Malha, M.O. Bensalah, F.Z. Arrakhiz, A. Qaiss, R. Bouhfid. Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties. *Mater. Design* 51 (2013).
- [17] H. Jalaluddin, A. Dahlan, K. Dahlan, M. Dahlan, K. Zaman. Rheological behaviour of injection moulded oil palm empty fruit bunch fibre–polypropylene composites: effects of electron beam processing versus maleated polypropylene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 484 (2008).
- [18] Md. Nazrul Islam, Md. Rezaur Rahman, Md. Mominul Haque, Md. Monimul Huque. Physico–mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites. *Compos. Part A – Appl. Sci. Manuf.* 2, 41(2010).
- [19] E.F. Cerqueira, C.A.R.P. Baptista, D.R. Mulinari. Mechanical behavior of polypropylene reinforced sugarcane bagasse fibers composites. *Proc. Eng.*10 (2011).
- [20] F.Z. Arrakhiz, M. Malha, R. Bouhfid, K. Benmoussa, A. Qaiss. Tensile, flexural and torsional properties of chemically treated alfa, coir and bagasse reinforced polypropylene. *Compos: Part B.*47 (2013).
- [21] M. Kostic, B. Pejic, P. Skundric. Quality of chemically modified hemp fibers. *Bioresource Technol.* 99(2008).
- [22] M. Le Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J.P. Bonnet, A.Smith, R. Guinebretiere. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibers. *compos. Part A-Appl. S.*39 (2008).
- [23] F.Z. Arrakhiz, M. El achaby, R. Bouhfid, S. Vaudreuil, M. Essassi, A. Qaiss. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Mater. Design.*35(2012).

- [24] F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, K. Benmoussa, R. Bouhfid, E.M. Essassi, A. Qais  
Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine cone fibers reinforced compatibilized polypropylene. *Mater. Design.* 40 (2012).
- [25] M. Trigui, A.B. Hsounaa, I. Hammami , G. Culioli , M. Ksantini ,S. Tounsi , S. Jaoua.  
Efficacy of Lawsonia inermis leaves extract and its phenolic compounds against olive knot and crown gall diseases. *Crop. Protection.* 45 (2013).
- [26] A. Shaukat, H Tanveer, R.Nawaz. Optimization of alkaline extraction of natural dye from Henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method. *J. Clean. Prod.* 17 (2009).
- [27] H. Essabir , E. Hilali , A. Elgharad , H. El Minor , A. Imad , A. Elamraoui , O. Al Gaoudi. Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut-shells of Argan particles.*Mater .Design.*49 (2013).
- [28] A. Qaiss, M. Bousmina. Biaxial stretching of polymers using a novel and versatile stretching system. *Polym. Eng. Sci.* 51(2011).
- [29] A. Qaiss, H. Saidi, O. Fassi-Fehri, M. Bousmina. Cellular polypropylene-based piezoelectric films. *Polym. Eng. Sci.*52 (2012).
- [30] A. Qaiss, H. Saidi, O. Fassi-Fehri, M. Bousmina. Theoretical modeling and experiments on the piezoelectric coefficient in cellular polymer films. *Polym. Eng. Sci.*53 (2013).
- [31] ISO 527–1:2012. Plastics – determination of tensile properties – Part 1: General principles.
- [32] Y. Li, K.L. Pickering, R.L. Farrell. Analysis of green hemp fiber reinforced composites using bag retting and white rot fungal treatments. *Ind. Crop. Prod.* 29 (2009).
- [33] A. Olsson, L. Salen . The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy. *Carbohydr Res.*339 (2004).
- [34] F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, C.A. Kakou, S .Vaudreuil, K. Benmoussa, R .Bouhfid, O. Fassi-Fehri, A. Qaiss. Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified Coir fibers: impact of chemical treatments. *Mater.Design.*37 (2012).
- [35] P. Garside, P. Wyeth. Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. *Stud. Conserv.*48 (2003).
- [36] M. Pracella, D. Chionna, I .Anguillesi, Z .Kulinski, E. Piorkowska. Functionalization, compatibilization and properties of polyolefin composites with natural fibers. *Polymer.*2 (2010).
- [37] H. Ku, H. Wang, N .Pattarachaiyakoop, M. Trada. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymers composites. *Compos. Part B-Eng.*42 (2011).

[38] A. Elkhaoulani , F.Z. Arrakhiz , K. Benmoussa , R. Bouhfid , A. Qaiss. Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan hemp fibers/polypropylene. Mater. Design. 49 (2013).

## Chapitre III

Propriétés mécaniques et thermiques des  
composites hybrides:

Polyéthylène haute densité renforcé  
d'argile et de fibres de palmier à huile

## Chapitre III

### **Mechanical and thermal properties of hybrid composites:**

#### **Oil-palm fiber/clay reinforced high density polyethylene**

##### **Résumé :**

Dans ce travail, les fibres de palmier à huile (OPF) et les particules d'argile ont été modifiées puis incorporées pour renforcer le polyéthylène haute densité (HDPE). Les composites hybrides ont été préparés et mélangés avec un agent de compatibilité par extrusion bivis suivie d'un moulage par injection. L'évolution des performances mécaniques thermiques, mécaniques et dynamiques des composites hybrides en fonction du contenu des éléments de renforcement a été étudiée.

L'étude morphologique a montré que le traitement alcalin des fibres (OPF) améliorait leur interaction de surface avec le polymère, tandis que l'ajout d'un agent de couplage augmentait l'adhérence interfaciale entre les deux charges et la matrice polymère conduisant à une dispersion / répartition améliorée des charges (homogénéité). Les résultats des propriétés à la traction ont montré que le composite hybride (12,5: 12,5) avait les meilleures propriétés de traction avec un gain de 49% dans le module de Young et de 11% dans la résistance à la traction. Pour la caractérisation mécanique dynamique, une augmentation du module complexe a été observée avec l'addition de renforts. Enfin, la stabilité thermique des composites hybrides augmente avec l'ajout d'argile qui est plus stable thermiquement que l'OPF. Les résultats obtenus ont confirmé la viabilité de la combinaison entre les fibres végétales et particules inorganiques, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'utilisation de ces sous-produits naturels.

*Article publié au journal Mechanics of Materials 2016.*

*DOI : [10.1016/j.mechmat.2016.04.008](https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2016.04.008) -Reference: MECMAT 2581*

**Abstract:**

In this work, oil palm fibers (OPF) and clay particles were modified and then incorporated to reinforce high density polyethylene (HDPE). The hybrid composites were prepared and compounded with a compatibilizer by twin-screw extrusion followed by injection molding. The evolution of thermal, mechanical, and dynamic mechanical performances of the hybrid composites as a function of filler content was investigated. The morphological study showed that the alkali treatment of OPF fibers enhanced their surface interaction with the polymer, while the addition of a coupling agent increased the interfacial adhesion between both fillers and the polymer matrix leading to improved filler dispersion/distribution (homogeneity). The tensile properties results showed that the 12.5:12.5 hybrids composite had the best tensile properties with a gain of 49% in Young's modulus and 11% in tensile strength. For the dynamic mechanical characterization, an increase in the complex modulus was observed with filler addition. Finally, the thermal stability of the hybrid composites increased with clay addition which is more thermally stable than OPF. The results obtained confirmed the viability of the combination between fibers and particles, thus opening new perspectives for the use of these natural by-products.

### **III.1.Introduction:**

In the last few years, the use of different charges in the plastics industry increasing significantly for the introduction of new composites and products [1,2] . Today, these fillers can be divided into two categories: bio-fillers and inorganic fillers. It is well known that inorganic fillers such clay, talc, carbon black, graphene, and calcium carbonate can reduce costs while improving the mechanical performance of composites [3] The use of clay as reinforcement in polymer composites received a wide interest as innovative material because of their potential to enhance thermal, barrier, physical, and mechanical properties, while reducing costs compared to other types of reinforcing materials [4,5] On the other hand, bio-fillers as reinforcement in polymer composites represent one of today's fastest growing industries [6,7]. These bio-fillers present great potential to reinforce composites because of growing environmental consciousness and legislation requirements [8]. These fillers have some advantages over synthetic fillers (carbon and glass) such as biodegradability, recyclability, abundance, availability, impact resistance, low density, and competitive specific mechanical properties [9] However, the main disadvantages of bio-fillers are the poor compatibility between fillers and matrix, tendency to form aggregates during processing and poor moisture resistance [10,11]. Bio-fillers are hydrophilic as they are composed of cellulose, lignin, pectin, and hemicelluloses, which contain hydroxyl groups with high reactive functionality. These bio-fillers are therefore incompatible with hydrophobic thermoplastic matrices such as polyolefins and have a low moisture resistance [12]. It is then necessary to improve the interfacial adhesion between bio-fillers and polymer matrix. The importance of interfacial interactions between the polymer matrix and the fillers was widely reported as to improve the hygrothermal stability and mechanical properties of polymer composites [13] This is why several techniques have been applied to remove incompatibility problems by using coupling agents and/or chemical surface fillers modification. Another way to improve the properties of composites is to use more than one type of reinforcement and produce hybrid composites [14, 15]. These materials are one of the most promising areas in polymer composites. By using a combination of inorganic and organic fillers (hybridization) in thermoplastics leads to the development of hybrid organic/inorganic polymer composites.

Oil palm empty fruit bunch (OPEFB) and oil palm mesocarp fibers are two important types of fibrous materials left in palm oil mills. Oil palm fibers (OPF) are hard, though, and were found to have reinforcement potential in polymer matrices. Also, to get more benefits from these fibers, they can be washed to remove residual oil and alkali treated to clean their

surfaces. On the other hand, to improve the fiber-matrix interfacial bonding and dispersion in composites, maleic anhydride grafted polymers, as compatibilizers, are used during melt blending. But an optimized amount of coupling agent must be used to minimize surface tension between both reinforcements and the polymer. Furthermore, the clay can be mechanically treated (crushed, ball milled, etc.) and purified before its introduction in a polymer system. In this work, oil palm fibers as an organic filler and clay (noted Bayada) as an inorganic filler, are added to a thermoplastic matrix (HDPE) to produce hybrid composted via extrusion and molding. The OPF were alkali treated to remove impurities from their surface and make their hydroxyl groups more available, while the clay was crushed and purified to improve the composite properties.

## **III.2. Experimental**

### **III.2.1 Materials**

High density polyethylene (HDPE) was used as the thermoplastic matrix. The grade used was HD-6705 from Exxon Mobil Chemical with a density of  $0.959 \text{ g/cm}^3$  and a melting temperature of  $130\text{-}140^\circ\text{C}$ . The oil palm fibers (OPF) with a density of  $1.4 \text{ g/cm}^3$ , originating from Ivory Coast, were supplied as bundles of roughly 10 cm in length. The fibers were ground to reduce sizes to 2-3 mm. Before use, the raw OPF were washed with a cationic detergent and immersed in a sodium hydroxide solution to remove residual oil and non-cellulosic compounds. Then, the fibers were dried in an oven at  $100^\circ\text{C}$  for 1 h to remove moisture. Finally, the fibers were ground in a precision grinder (Fritsch pulverisette 19 Germany) equipped with a  $500 \mu\text{m}$  sieve to get an average length of  $680 \mu\text{m}$  and an average diameter of  $48 \mu\text{m}$ . Clay, denoted Bayada (density of  $1.52 \text{ g/cm}^3$ ), was locally sourced in southern Morocco (Essaouira City). It was purified in our laboratory before composite manufacturing. The particle size analysis was performed on more than 50 particles and Figure 1 shows the average diameter obtained. The chemical products used for fiber treatment are NaOH (sodium hydroxide, Sigma Aldrich, 98%), and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (acetic acid, Riedel-de Haën, 99-100%). The compatibilizer is styrene-(ethylene-butene)-styrene triblock copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA), which was supplied by Shell (Kraton FG-1901X) containing 1.4-2% wt. MA.

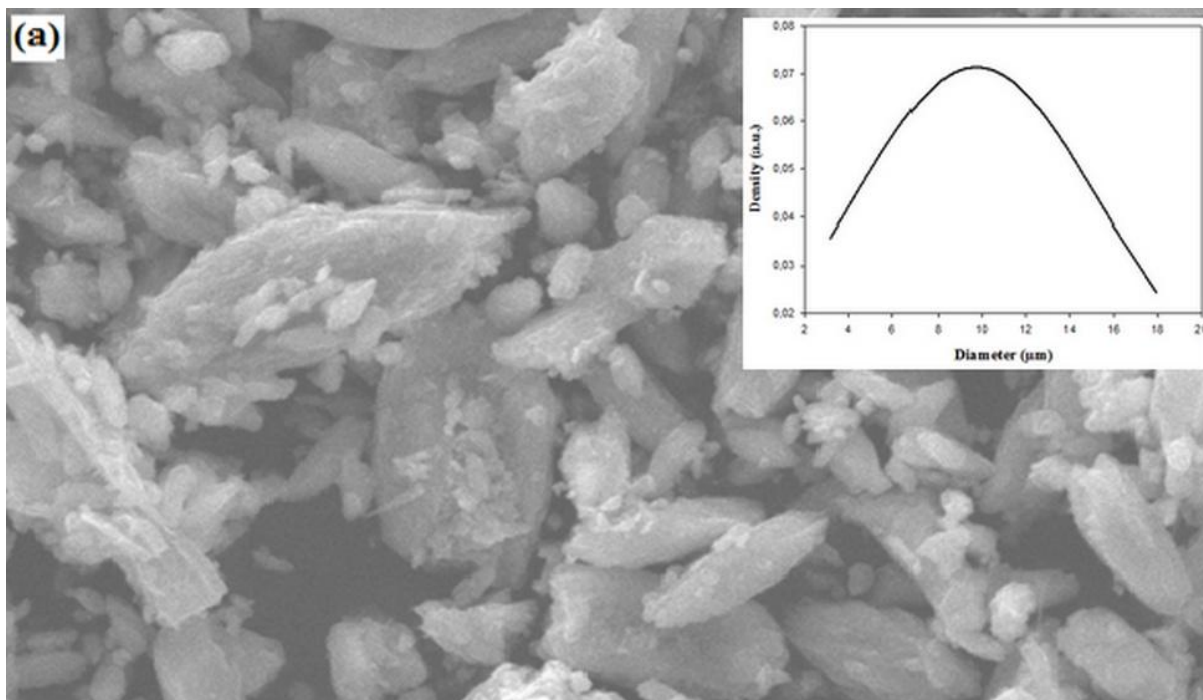


Figure III, 1: Typical morphology of the clay with its particle diameter distribution

## **III.2.2. Experimental Procedure**

### **III.2.2.1. General process for clay treatment**

The raw clay was first subjected to purification treatments to eliminate non-clay substances and extract, as well as their fine fraction (particle size less than 20 microns) rich in clay minerals. The raw clay was ground in a precision grinder (Fritsch Disk Mills Pulverisette 13 Germany) with a grinding disks gap width of 50  $\mu\text{m}$  to prevent contamination in their chemical compositions. This preliminary screening operation allows to considerably reduce the amount of impurities by eliminating large particles which consequently facilitates the following purification operations. After extraction of the raw material (about 1 kg) and the mechanical treatment, the clay was made into a slurry and then subjected to a treatment to further reduce particle size. The suspension was obtained by mixing 10 g of clay with 500 mL of deionized water in a 1 L beaker for 24 h. After a physical treatment using hydrocyclones, the compound was dried to obtain pure clay.

### **III.2.2.2. Chemical treatment of oil palm fibers**

Oil palm fibers were first ground, washed several times with a cationic detergent, and dried at room temperature. Then, the oil palm fibers were immersed in a 1.6 mole/L sodium hydroxide aqueous solution [16] for 48 h and treated with an acetic acid solution (5%) to neutralize the remaining hydroxide. These fibers were finally air-dried for 24 h and used as reinforcement inside the hybrid composites. The alkali treatment was applied to remove lignins, waxes, and oils covering the external surface of the fibers which could limit the adhesion with the polymer matrix [16].

### **III.2.2.3. Hybrid composite preparation**

High density polyethylene (HDPE) was first extruded with 8% wt. of the coupling agent (SEBS-g-MA) and noted HDPE-SEBS-g-MA. This compound was used as the matrix. The composites and hybrid composites at 25% wt. were prepared using different OPF and clay concentration as described in Table III, 1. The compounds were prepared using a twin-screw extruder Leistritz ZSE-18 (Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Germany,  $D = 27 \text{ mm}$ ,  $L/D = 40$ ) with a rotational speed of 125 rpm for the matrix and 40 rpm for the composites. The extruder barrel was heated from the hopper to the die at 200, 200, 200, 200, 180, 180, 180, and 180°C. The composites were cooled in a water bath and then pelletized at 2 mm length.

The final composites were molded by injection molding machine (Engel e-Victory). The temperature of the injection press barrel was set at 200°C, while the nozzle temperature was set at 180°C with a mold at 45°C.

Tableau III, 1: Hybrid composites at various wt% of different reinforcements

Specimen	HDPE (wt. %)	Oil palm fiber (wt. %)	Bayada (wt. %)
HDPE-g-SEBS-g-MA	100	0	0
25:0	75	25	0
18.75:6.25	75	18.75	6.25
12.5:12.5	75	12.5	12.5
6.25:18.75	75	6.25	18.75
0:25	75	0	25

### III.2.3. Characterization techniques

#### III.2.3.1. X-ray diffraction analysis (XRD)

Identification of the chemical composition and crystallographic structure of the clay (Table III, 2) was achieved by X-ray diffraction (XRD) analysis. XRD patterns were obtained with an X'Pert PRO X-ray diffractometer (PANalytical, PW3050/60 XRD; Cu K $\alpha$  anode;

$\lambda = 0.154$  nm). The samples were gently consolidated in an aluminum holder and scanned at 45 kV and 40 mA from 10° to 90°. The exposure time for each sample was 120 s with a step size of 0.06°. The diffraction patterns were analyzed using X'Pert High Score software.

Table III, 2 : X-ray diffraction ‘d’ values of clay

d (Å)	Mineral
3.8627, 3.0388, 2.4960 and 2.2855	Calcite
2.8987, 2.5681, 2.1986 and 2.0220	Dolomite

### III.2.3.2. Fourier transforms infrared (FT-IR) spectroscopy

Fourier transform infrared spectra (FT-IR) were recorded using an ABB Bomem FTLA 2000-102 spectrometer (ATR: SPECAC GOLDEN GATE). The spectra were obtained with an accumulation of 16 scans with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

### III.2.3.3. Scanning electron microscopy (SEM)

For morphological characterization, scanning electron microscopy (SEM) was used to evaluate the state of fibers and clays dispersion/distribution in the polymer matrix and to illustrate the fibrillose character of the oil palm fibers and morphology of clay. To obtain clean and accuracy fractured faces, all samples were cryofractured under liquid nitrogen. All the measurements were made on a JEOL JSM 840A at different magnifications on samples sputtered with a thin layer of Au/Pd.

### III.2.3.4. Thermogravimetric analysis (TGA)

The thermal degradation of the samples was analyzed using a TGA Q500 from TA Instruments. Roughly 20 mg of each sample was placed in a platinum pan and heated under air from room temperature to 800°C at a heating rate of 10°C/min to yield the onset decomposition temperature.

### III.2.3.5. Differential scanning calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC) was conducted on a Q100 from TA Instruments, using the following cycle for all samples: (i) heating from -30°C to 200°C with a 5 min hold at 200°C, (ii) cooling from 200°C to -30°C and holding at -30°C for 5 min, and (iii) second heating cycle from -30°C to 200°C. The heating and cooling rates were set at 10°C/min. The thermal properties reported, such as melting and crystallization temperatures and enthalpies,

were determined from the heating and cooling cycle. Degree of crystallinity ( $X_c$ ) was determined from the melting enthalpy values using the following equation (1):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1-\alpha)\Delta H_m^0} \quad (1)$$

where  $\Delta H_m$  is the melting enthalpy of the specimens (J/g),  $\Delta H_m^0$  is the enthalpy value for a theoretically 100% crystalline HDPE (293.6 J/g), and  $(1 - \alpha)$  is the weight fraction of the polymer in the composites.

### III.2.3.6. Mechanical characterization

#### a. Tensile testing

Tensile tests of five specimens from each type of composite were performed according to ISO 527-1:2012. The tensile tests were performed on a universal testing machine INSTRON 8821S (Instron, USA) at a crosshead speed of 3 mm/min using a 5 kN load cell.

#### b. Dynamic mechanical analysis (DMA)

The dynamic mechanical tests properties were measured by using a RSA 3 (TA Instruments) (ASTM D4092–01). Due to the stiffness of the materials studied, a dual cantilever configuration was used as a fixture [17]. The strain sweep test was performed at a frequency of 1 Hz. The frequency sweep test was performed at a strain of  $10^{-4}$ , which was taken to be in the linear viscoelastic region of these materials.

## III.3. Results and Discussion

### III.3.1. Morphological properties

To investigate the surface morphology of the fillers, SEM images were taken. From Figure 1, it can be observed that the morphology of clay has different shapes, a rough surface, and an average diameter close to 10  $\mu\text{m}$  (Figure III, 1). The surface morphology of the HDPE/clay is shown in Figure III, 2a where a good dispersion/distribution of clay in the matrix was obtained with no evidence of aggregate. This is due to the high affinity between the particles and the polymer by using the compatibilizer combined with optimum extrusion conditions.

A surface morphology of the oil palm fibers is shown in Figure III, 2b,c where it can be observed that the fibers are tubular with a circular section. It can also be seen that the fibers are clean. According to previous works, NaOH treatment was able to remove the waxes and cuticles by the interaction with sodium and the surface became smoother. Fibrillation was found to occur as the binding materials was removed and some micro-pores appeared in the

treated fibers. A closer look at the surfaces at higher magnification shows no spaces between the fibers and the continuous matrix leading to more difficult fiber pull-out during brittle fracture, indicating good bonding between the treated oil palm fibers and the matrix. Also, good adhesion between the fillers (fiber and clay) and the polymer matrix with the addition of SEBS-g-MA as a compatibilizer led to good wettability of both materials. SEBS-g-MA can form ester bonds between the matrix and the fillers producing good adhesion [18,19]

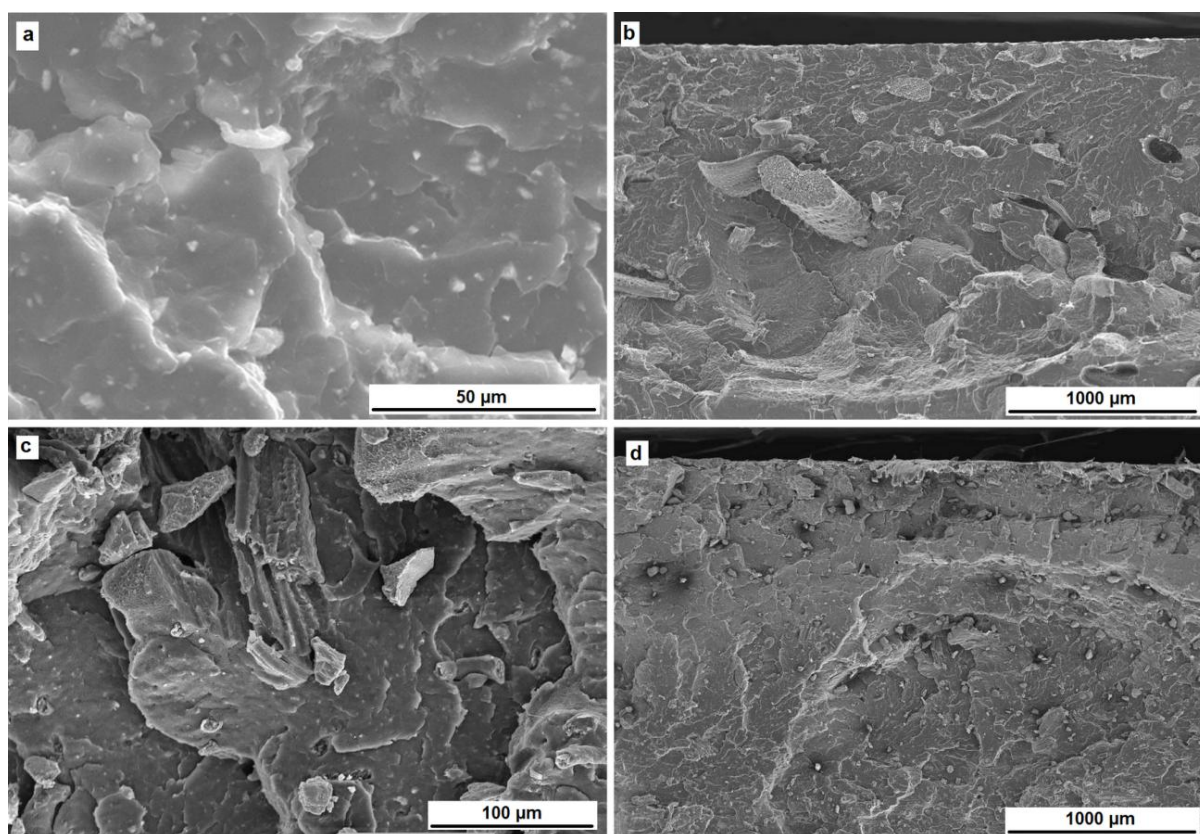


Figure III, 2: SEM micrographs at 25% wt. filler content for: (a) HDPE/Clay composites, (b) HDPE/palm oil fiber composites and (c, d) HDPE/12.5% wt. clay-12.5% wt. palm oil fiber composites.

### III.3.2. Structural characteristics

#### III.3.2.1. X-ray diffraction analysis

The X-ray diffraction pattern of clay shown that the peak positions of XDR patterns are mainly located in the range 22-57°. It can be concluded that the main crystalline phases of clay were dolomite ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ) and calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) [18]. No peaks due to other phases were detected, indicating high purity and the success of the clay purification process.

### III.3.2.2. Fourier transform infrared (FT-IR)

FT-IR spectroscopy analysis was used to study the effect of the alkali treatment on the oil palm fibers. Figure 3 shows the IR spectra in the 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  range. The FT-IR spectra of the three fibers (raw, washed, and alkali treated) show some differences in the characteristic peaks of these cellulosic fibers. The absorption band at 3340  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the characteristic O-H stretching vibration and hydrogen bond of the hydroxyl groups [17,20]. The band at 2920  $\text{cm}^{-1}$  is the characteristic band for the C-H stretching vibration from CH and CH<sub>2</sub> in cellulose and hemicellulose components [20,21]. The peak around 1720  $\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to the presence of the carboxylic ester in hemicellulose, pectin, and wax [22], disappeared because the treatment removed pectin and waxes from the fibers surface. The band around 1250  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the C-O-O stretching in lignins and shows a significant reduction after treatment [20]. The observed band at 770  $\text{cm}^{-1}$  in untreated fibers corresponds to the presence of lignins and can be related to lignin degradation [23]. The band at 1032  $\text{cm}^{-1}$  reflects the C-OH stretching vibration of the cellulose associated to polysaccharide components [23]. This result shows the success of using NaOH to clean the fiber surface. The FTIR spectrum of clay shows that the most intensive vibrations are the bands of 1402, 871, and 711  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3). The C-O bands of the carbonate group located at 1400 and 871  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to dolomite, while the bands at 711  $\text{cm}^{-1}$  are characteristic of calcite (Figure 3) [24].

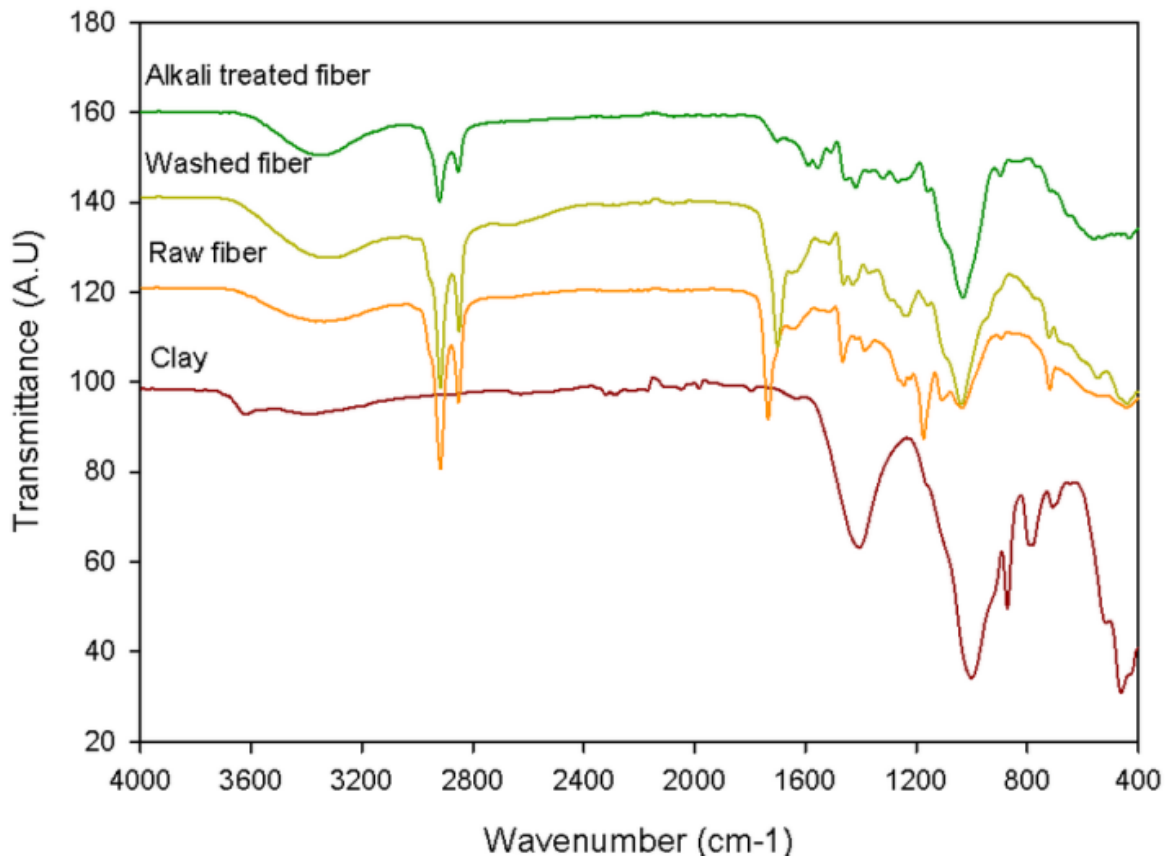


Figure III, 3 : FTIR spectra of oil palm fibers (raw, washed, and alkali treated) and clay.

### III.3.3. Thermal stability

Thermogravimetric curves (TGA/DTG) of clay, oil palm fibers, and their hybrid composites are given in Figure 4. Thermal decomposition takes place in a programmed temperature range of 50-800 °C. The thermal stability analyses clearly shows a higher degradation of clay (Figure 4a). It was observed that clay started degradation beyond 600 °C (weight loss of 40%). The temperature range from 600 °C to 800 °C is the calcite characteristic degradation of carbonate ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). As it can be clearly seen from Fig. 5a, for a temperature range between 100-800 °C, the clay is still thermally stable (40% wt. of clay was not decomposed).

Figure 4b shows the thermal degradation of oil palm fibers. The first mass loss, in the range 50-100 °C, is due to moisture release. Then, the mass loss between 150 °C and 500 °C is due to the decomposition of the three main constituents of palm oil fibers: hemicelluloses, cellulose, and lignin [25]. In general, the thermal decomposition of these fibers consists of three phases. The first phase is hemicellulose decomposition (250 °C), followed by cellulose (358 °C), lignin and lastly their ash (476 °C). The thermal study of the (25:0) and (0:25)

composites, as well as the (12.5:12.5) hybrid composite are shown in Figure 4c. From this study, it was observed that the use of clay enhanced the thermal stability of the hybrid composite. The presence of clay creates a barrier to the polymer's exhausted gas formed during the thermal analysis [24]. However, the addition of fibers in the hybrid composite reduced the thermal stability of the melt which is normal with the addition of natural fibers having a low degradation temperature compared to clay (Figure 4c).

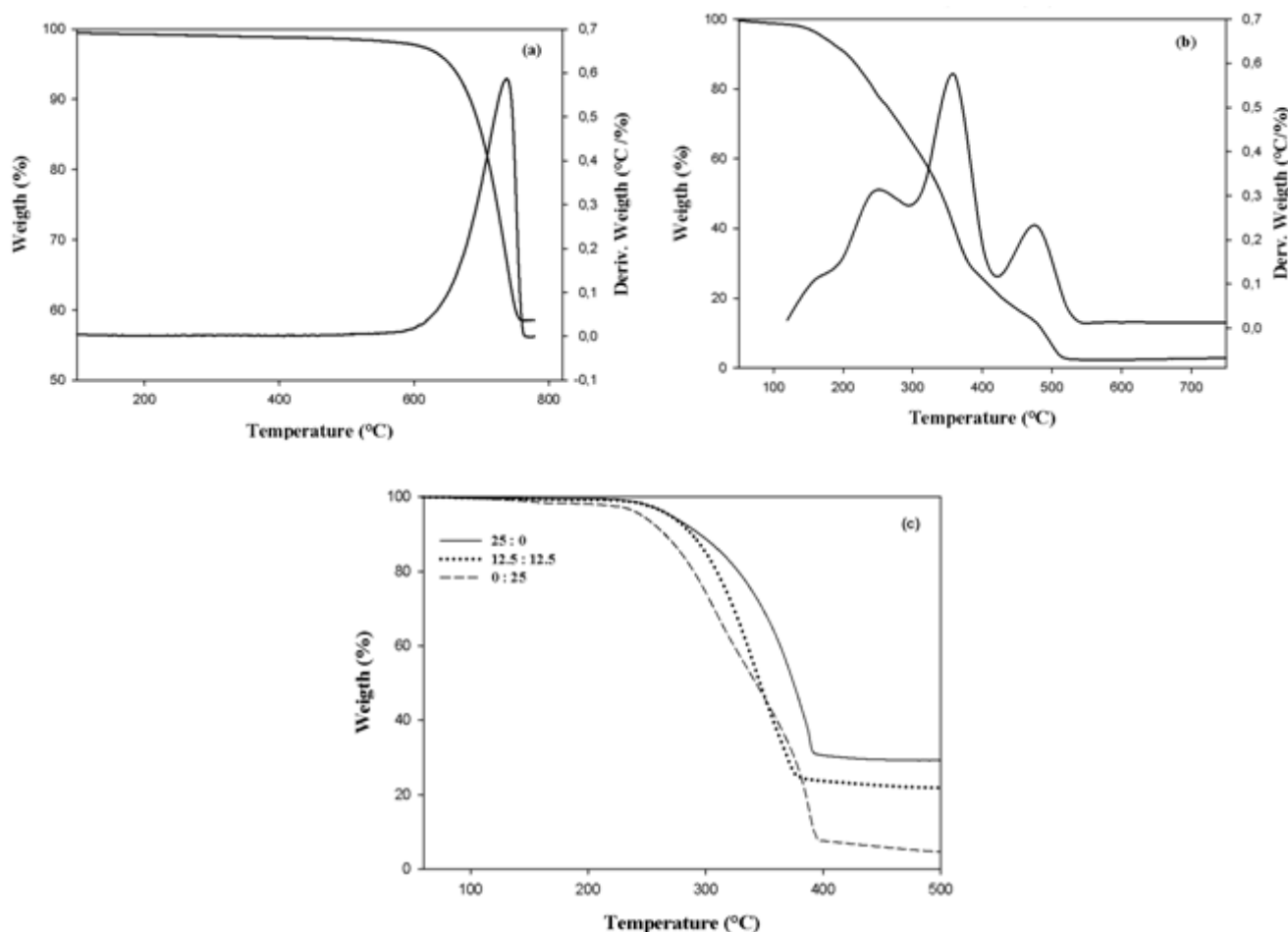


Figure III, 4 :TGA/DTG results for: (a) Clay, (b) alkali treated palm oil fiber, and (c) comparative curves for the three composite systems (0:25), (12.5:12.5), and (25:0).

### III.3.4. Differential scanning calorimetry

DSC was used to investigate the influence of the fillers (clay and/or fibers) on the melting temperature ( $T_m$ ), specific enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ ), crystallization temperature ( $T_c$ ), and degree of crystallinity (Table 3). In general, the crystallinity of the composite is related to the dispersed fillers which can act as nucleating agents in a polymer matrix. The polymer molecular chains can crystallize by themselves [21] through a self-nucleation effect

(homogeneous nucleation) or by introducing a nucleating agent (heterogeneous nucleation) [21]. The nucleation effect is effective at low concentration (5%), but at higher content (25% wt. in our case) the high amount of fillers cannot effectively induce nucleation due to fillers-fillers contacts (agglomeration) and limited space for crystal nucleation/growth. Lower crystallinity temperature indicates higher thermal stability because in composites, the fillers (clay or fibers) can absorb more energy than the polymer. During melting, the fillers and the polymer are subjected to the same amount of heat flow. At lower fillers content, this amount of energy is largely sufficient to degrade the composites. However, with increasing fillers content relative to the polymer matrix, the degradation process is delayed and the composites show an apparent higher thermal stability.

It can be observed that filler content (fiber and clay) had a very small influence on the composites melting temperature compared to HDPE (137.7°C). In comparison to HDPE, the  $\Delta H_m$  of the composites decreased from 183 to 143 and 137 J/g for composites reinforced with 25% wt. of fiber and clay, respectively. This indicates that the thermal stability of HDPE increased with addition of filler (clay or fiber) at 25% wt. content, and the clay composites exhibit a higher thermal stability. The fillers absorbed more heat energy in the melting of the composites. On the other hand, the crystallinity increased progressively from 0 to 12.5% wt. fiber or clay content, and reached a maximum at 12.5:12.5 (53%). But beyond 12.5% wt. filler content (fiber or clay), the values slightly decreased. There are more crystallites formed in reinforced hybrid composites due to the combined effect between clay and fiber as nucleating agents[26] which can more easily initiate nucleation and growth of spherulites. It can be also noted that a change in crystallization temperatures ( $T_c$ ) of the composites occurred. The introduction of fillers (clay and fiber) leads to an increase of crystallization temperature for HDPE. From all the DSC measurements, it can be concluded that fillers addition have an influence on polymer matrix crystallization leading to a change in the final properties of the materials.

Table III, 3: The results of DSC analysis

Specimen	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
HDPE	137.7	183.5	110.5	49.9
25:0	136.6	143.0	110.7	49.0
18.75:6.25	136.0	158.8	113.9	51.0
12.5:12.5	136.2	148.8	113.1	53.0
6.25:18.75	136.7	139.2	112.5	47.7
0:25	136.2	137.1	112	47.0

### III.3.5. Tensile properties

The results obtained for tensile properties indicated that increasing filler loading showed a tendency to increase the composite stiffness. As it can be seen in Figure 5, the Young's modulus of all hybrid composite at 25% wt. fibers are higher than neat HDPE (650 MPa), while the composites reinforced with 25% wt. of clay or 25% wt. of palm oil fibers have Young's modulus of 910 MPa and 885 MPa, respectively. This is a common behavior when rigid fillers are incorporated into softer polymer matrix and similar results were reported by [26,27,28]. These authors investigated natural lignocellulosic fillers and reported higher elastic modulus than the neat polymer. Hence, the addition of rigid fillers such as clay particles to a polymer can enhance the stiffness of the composites since the rigidity of inorganic particles is generally higher compared to organic polymers or fibers. Some authors

also related the increase in composites' rigidity with the reduction of polymer chains mobility in the presence of fillers[29]. On the basis of filler loading, hybrid composite with 12.5:12.5 clay/fiber content reinforced composites had the highest Young's modulus (965.1 MPa) among all the composites manufactured, which represent a gain of 49% over the neat matrix (HDPE). The palm oil fibers and clay particles were homogeneously dispersed to form a hybrid structure, in which different interactions (fiber-to-fiber, fiber-to-clay, and clay-to-clay) could occur in the polymer matrix. As the filler content increased (clay or fiber), a greater number of filler-to-filler (clay-clay or fiber-fiber) bonds were formed which would result in composites having lower mechanical properties.

The incorporation of clay/fiber as hybrid fillers results in an increase in tensile strength for all the composites compared to neat HDPE (25.9 MPa) until a maximum is reached again at 12.5:12.5 clay/fiber content (Figure 5a). A limited increase in tensile strength is achieved, with a maximum value of 28.7 MPa representing a 11% increase. According to the classical theory of mechanics, the loads applied to a filler-reinforced composite are transferred from the matrix to the fillers by shear stress along the filler-matrix interface. The tensile strength is closely related to the filler surface adhesion with the polymer matrix [30]. Both fiber chemical treatment and use of a compatibilizer increased the compatibility between oil palm fiber/clay and the polymer matrix resulting in higher adhesion and better efficiency for stress transfer [30]. Furthermore, it is well known that the addition of a compatibilizer like SEBS-g-MA leads to chemical interaction between the hydroxyl groups on the filler surface and the maleic anhydride functionality of SEBS-g-MA, as well as the creation of a soft interphase between the fillers and the matrix [31]. Moreover, a study of the strain at yield of the hybrid composite systems showed that the ductility of the neat polymer is still higher than that of all composites (Figure 5b). After using rigid fillers in the polymer matrix, the material becomes more rigid and the plastic energy of the material decreases [31]. Therefore, the hybrid composites have intermediate values between the composites reinforced with oil palm fibers or clay particles alone. Similar results have been reported by [32] and in our previous work on hybrid composites based on coir fibers and coir shell particles [33]. According to this result, it can be concluded that hybridization has a direct effect on the mechanical properties of the composites. The hybridization of oil palm fiber and clay has a positive effect on the rigidity of the composites produced.

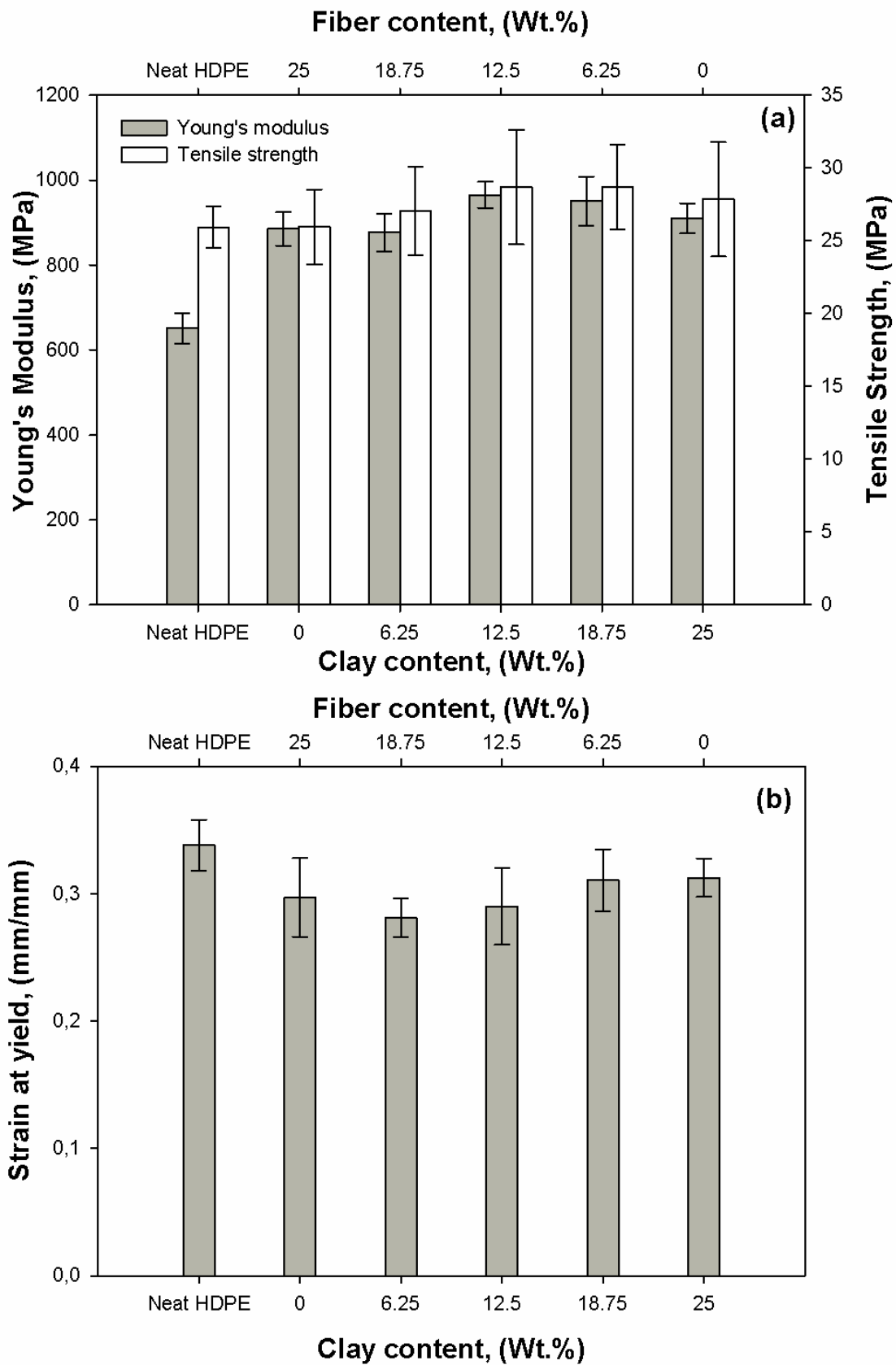


Figure III, 5: The evolution of tensile properties of composites as a function of clay and fiber content: (a) Young's modulus and tensile strength, (b) strain at yield.

### III.3.6. Dynamic mechanical analysis (DMA)

The mechanical behavior of the oil palm fiber and clay reinforced HDPE hybrid composites was studied using dynamic mechanical analysis (DMA) to investigate their viscoelastic properties. These data are reported as complex modulus ( $E^*$ ) and damping factor ( $\tan \delta$ ). Dynamic frequency sweep tests were performed using  $10^{-4}$  strain amplitude. The complex modulus  $E^*$  can be expressed as [7]:

$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (2)$$

where  $E'$  and  $E''$  are the storage and loss moduli, respectively.

Figure 6 shows the effects of fiber incorporation and frequency (0.015, 0.15, 1.5, and 15 Hz) on the rheological properties of the composites. It can be observed from Figure 6 that the complex modulus increased progressively from 0 to 12.5% wt. fiber or clay content. But, beyond 12.5% wt. filler content (fiber or clay) they are slightly decreased. On the basis of filler loading, hybrid composite with 12.5:12.5 clay/fiber content reinforced composites had the optimum set of complex modulus among all composites manufactured. Incorporation of stiff filler as clay and oil palm fiber into the HDPE matrix significantly increased the complex modulus ( $E^*$ ) of the resulting composites compared to the neat HDPE. These results are expected because the storage ( $E'$ ) and loss ( $E''$ ) moduli increase with filler addition. On the other hand, it was shown in Figure 6 that complex modulus increases with frequencies from 0.015 to 15 Hz for hybrid composites. This behavior is associated to the elastic character of the material at higher frequency prevailing over a viscous behavior. The polymer molecular time response is responsible of this enhancement in complex modulus. At higher frequency, the polymer chains do not have enough time to relax [34]. These results agree with those observed in our previous works [22] in term of the variation of rheological properties of composites as function of frequency compared to those of neat polymer matrix.

The damping factor ( $\tan \delta$ ) is defined as the ratio between the loss modulus ( $E''$ ) and storage modulus ( $E'$ ). It is the ratio between the dissipated and stored energy during dynamic strain cycle. The damping factor is given by [17]:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (3)$$

Figure 6b shows the variation of  $\tan \delta$  with filler content and frequency. It was observed that with incorporation of filler,  $\tan \delta$  shows less changes compared to complex modulus ( $E^*$ ). These results are expected because both storage modulus ( $E'$ ) and loss modulus ( $E''$ )

increases together (similar trends).  $\tan \delta$  is a sensitive indicator of different molecular motions and phase transitions. It can be observed from Figure 6b that the damping factor is decreasing from 0.015 to 15 Hz for all composite systems; i.e. the elastic character of the material prevails over a viscous behavior at high frequency [25]. The incorporation of stiff particles into the polymer restrains the segment mobility of the matrix molecules, resulting in low  $\tan \delta$  for the composites (greater increase in storage modulus versus loss modulus).

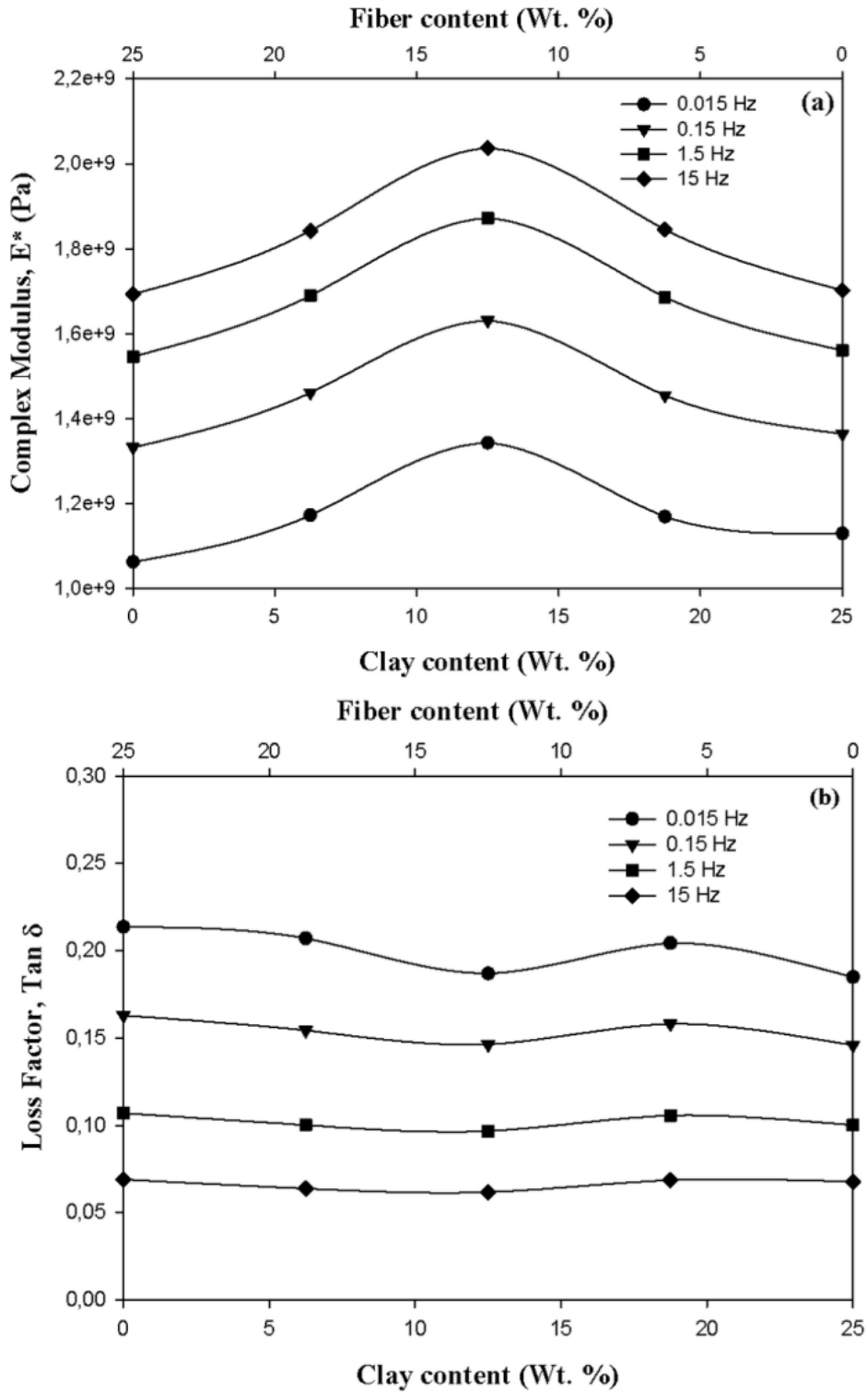


Figure III, 6: The evolution of DMA properties of the composites as a function of clay/fiber content and frequency: (a) complex modulus and (b) damping factor.

### **III.4. Conclusion**

By using extrusion and injection molding, new eco-friendly hybrid composite materials based on high density polyethylene filled with treated oil palm oil fibers and clay particles have been developed and studied. In particular, the morphological, thermal, tensile, and rheological properties of the resulting composites and hybrid composites were examined. It was found that fiber treatment and compatibilizer addition were efficient to get good adhesion between each phase. Tensile testing and dynamic mechanical analyses showed that the optimum hybrid composite was around 12.5:12.5. Due to the homogeneous dispersion/distribution of both fillers into the polymer matrix, the produced hybrid composites showed a 49% improvement in Young's Modulus, while the enhanced interfacial adhesion by using a coupling agent was shown to increase tensile strength by 11%. The thermal analyses showed that clay addition increased the degradation temperature of the composites giving better thermal stability to the fiber composites. Finally, the hybrid composites exhibited higher thermal, tensile, and rheological properties which are the main properties required for plastics applications.

## References

- [1] G.A. Holt, Chow, P., Wanjura, J.D., Pelletier, M.G., Wedegaertner, T.C., 2014. Evaluation of thermal treatments to improve physical and mechanical properties of bio-composites made from cotton byproducts and other agricultural fibers. *Indus. Crop. Prod.* 52, 627–632. ISO 527-1:2012. Plastics – determination of tensile properties – Part 1: General principles.
- [2] Pappu, A., Patil, V., Jain, S., Mahindrakar, A., Haque, R., Thakur, V. K., 2015. Advances in industrial prospective of cellulosic macromolecules enriched banana biofibre resources: A review. *Int. J. Bio. Macromol.*, 79, 449-458.
- [3] Luo, X., Li, J., Feng, J., Yang, T., Lin, X., 2014. Mechanical and thermal performance of distillers grains filled poly(butylene succinate) composites. *Mater. Design.* 57, 195–200.
- [4] Salleh, M.F., Hassan, A., Yahya, R., Azzahari, A.D., 2014. Effects of extrusion temperature on the rheological, dynamic mechanical and tensile properties of kenaf fiber/HDPE composites. *Compos. Part B Eng.*, 58, 259–266.
- [5] Sahari, J., Sapuan, S.M., Zainudin, E.S., Maleque, M.A., 2013. Mechanical and thermal properties of environmentally friendly composites derived from sugar palm tree. *Mater. Design.* 49, 285–289.
- [6] Dehghani, A., Ardekani, S.M., Al-Maadeed, M.A., Azman, H., Wahit, M.U., 2013. Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycled poly (ethylene terephthalate) composites. *Mater. Design.* 52, 841–848..
- [7] Najafi, S.K., 2013. Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review. *Waste. Manag.* 33, 1898–1905.
- [8] Thakur, V.K., Thakur, M.K., 2014a. Processing and Characterization of Natural Cellulose Fibers/ Thermoset Polymer Composites. *Carbohydr. Polym.*, 109, 102–117.
- [9] Thakur, V.K., Thakur, M.K., Prasanth, R., Kessler, M. 2014b. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 1072-1092. - Thakur, V.K., Thakur, M.K., Gupta, R.K., 2014c. Review: Raw Natural Fiber–Based Polymer Composites. *Int. J. Polym. Anal. Char.*, 19, 256-271.

- [10] Singha, A.S., Thakur, V.K., Mehta, I.K., Shama, A., Khanna, A.J., Rana, R.K., Rana, A.K., 2009. Surface-Modified Hibiscus sabdariffa Fibers: Physicochemical, Thermal, and Morphological Properties Evaluation. *Inter. J. Polym. Anal. Char.*, 14, 695–671.
- [11] Zakikhani, P., Zahari, R., Sultan, M.T.H., Majid, D.L., 2014. Extraction and preparation of bamboo fibre-reinforced. *Mater. Design*, 63, 820–828.
- [12] Zhang H., 2014. Effect of a novel coupling agent, alkyl ketene dimer, on the mechanical properties of wood–plastic composites. *Mater. Design*, 59, 130–134.
- [13] Kuciel, S., Jakubowska, P., Kuzniar, P., 2014. A study on the mechanical properties and the influence of water uptake and temperature on bio-composites based on polyethylene from renewable sources. *Compos. Part B Eng.* 64, 72–77.
- [14] Majeed, K., Jawaid, M., Hassan, A., Abu Bakar, A., Abdul Khalil, H.P.S., Salema, A.A., Inuwa, I., 2013. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Mater. Design*. 46, 391–410.
- [15] Zainudin, E.S., Yan, L.H., Haniffah, W.H., 2014. Effect of coir fiber loading on mechanical and morphological properties of oil palm fibers reinforced polypropylene composites. *Polym. Compos.*, 35, 1418–1425.
- [16] El Mechtali, F.Z., Essabir, H., Nekhlaoui, S., Bensalah, M.O., Jawaid, M., Bouhfid, R., Qaiss, A., 2015. Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Reinforced with Almond Shells Particles: Impact of Chemical Treatments. *J. Bio. Eng.*, 12, 483-494.
- [17] Essabir, H., Elkhaoulani, A., Benmoussa, K., Bouhfid, R., Arrakhiz, F.Z., Qaiss, A., 2013. Dynamic mechanical thermal behavior analysis of doum fibers reinforced polypropylene composites. *Mater. Design*. 51, 780–788.
- [18] Arrakhiz, F.Z., Benmouss, K., Bouhfid, R., Qaiss, A., 2013b. Pine cone fiber/clay hybrid composite: Mechanical and thermal properties. *Mater. Design*. 50, 376–381.
- [19] Essabir, H., Hilali, E., El Minor, H., Bensalah, M.O., Bouhfid, R., Qaiss, A., 2015a. Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan Luffa sponge/high density polyethylene. *J. Bio. Mater. Bioenergy*, 9, 350-357.

- [20] Qaiss, A.E.K., Bouhfid, R., Essabir, H., 2014. Natural Fibers Reinforced Polymeric Matrix: Thermal, Mechanical and Interfacial Properties, in: K. R. Hakeem, M. Jawaid & U. Rashid (Eds.), *Biomass and Bioenergy: Processing and Properties*, Springer International Publishing, Switzerland, pp. 225–244.
- [21] Shalwan, A., Yousif, B.F., 2014. Influence of date palm fibre and graphite filler on mechanical and wear characteristics of epoxy composites. *Mater. Design*, 59, 264–273
- [22] Essabir, H., Bensalah, M.O., Bouhfid, R., Qaiss, A., 2014. Fabrication and characterization of apricot shells particles reinforced high density polyethylene based bio-composites: Mechanical and thermal properties. *J. Bio. Mater. Bioenergy*, 8, 344- 351.
- [23] Essabir, H., Achaby, M.E.I., Hilali, E.I.M., Bouhfid, R., Qaiss, A., 2015b. Morphological, Structural, Thermal and Tensile Properties of High Density Polyethylene Composites Reinforced with Treated Argan Nut Shell Particles. *J. Bionic Eng.*, 12, 129-141.
- [24] Wang, C., Piao, C., Zhai, X., Hickman, FN., Li, J., 2010. Synthesis and characterization of hydrophobic calcium carbonate particles via a dodecanoic acid inducing process. *Powder Technol.*, 198, 131–134.
- [25] Qaiss, A.E.K., Bouhfi, R., Essabir, H. 2015a. Characterization and Use of Coir, Almond, Apricot, Argan, Shells, and Wood as Reinforcement in the Polymeric Matrix in Order to Valorize These Products, in: K. R. Hakeem; M. Jawaid; O. Y. Alothman (Eds.), *Biomass and Bioenergy : Agricultural biomass based potential materials*, Springer International Publishing, Switzerland, pp. 305-339.
- [26] Parparita, E., Darie, R.N., Popescu, C.M., Uddin, M.A., Vasile, C., 2014. Structure-morphology-mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. *Mater. Design*. 56, 763–772
- [27] Jawaid, M., Abdul Khalil, H.P.S., Abu Bakar, A., 2011a. Hybrid Composite made from oil palm empty fruit bunches/Jute fibres: Water absorption, Thickness swelling and Density Behaviour, *J. Polym. Envir.* 19, 106–109.
- [28] Kakou, C.A., Essabir, H., Bensalah, M.-O., Bouhfid, R., Rodrigue, D., Qaiss, A., 2015. Hybrid composites based on polyethylene and coir/oil palm fibers. *J. Reinf. Plas.Comp.*, 34, 1684- 1697.

[29] Qaiss, A.E.K., Bouhfi, R., Essabir, H. 2015a. Characterization and Use of Coir, Almond, Apricot, Argan, Shells, and Wood as Reinforcement in the Polymeric Matrix in Order to Valorize These Products, in: K. R. Hakeem; M. Jawaid; O. Y. Alothman (Eds.), *Biomass and Bioenergy : Agricultural biomass based potential materials*, Springer International Publishing, Switzerland, pp. 305-339.

-Qaiss, A.E.K., Bouhfi, R., Essabir, H. 2015b. Effect of Processing Conditions on the Mechanical and Morphological Properties of Composites Reinforced by Natural Fibres. In: M. S. Salit; M. Jawaid; N. B. Yusoff; M. E. Hoque (Eds.), *Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites*, Springer International Publishing Switzerland, pp. 177-197.

[30] Essabir, H., Bensalah, M.O., Rodrigue, D., Bouhfid, R., Qaiss, A., 2016. Structural, mechanical and thermal properties of biobased hybrid composites from waste coir residues: Fibers and shell particles. *Mech. Mater.*, 93, 134–144.

[31] Naghmouchi, I., Espinach, F.X., Mutjé, P., Boufi, S., 2015. Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties. *Mater. Design.* 68, 454–461.

[32] Jawaid, M., Abdul Khalil, H.P.S., Abu Bakar, A., 2011b. Chemical Resistance, Void Contents and Tensile Properties of Oil Palm/Jute fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites, *Mater. Design.* 32, 1014–1019.

[33] Essabir, H., Bensalah, M.O., Rodrigue, D., Bouhfid, R., Qaiss, A., 2016. Structural, mechanical and thermal properties of biobased hybrid composites from waste coir residues: Fibers and shell particles. *Mech. Mater.*, 93, 134–144.

[34] Majeed, K., Jawaid, M., Hassan, A., Abu Bakar, A., Abdul Khalil, H.P.S., Salema, A.A., Inuwa, I., 2013. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Mater. Design.* 46, 391–410.

# **Chapitre IV**

## **Composites hybrides**

**(Fibres d'Alfa / Particules d'argile)**

**à base de polypropylène: Propriétés  
mécaniques, thermiques et structurelles**

## Chapitre IV

### **Alfa Fibers/Clay Hybrid Composites based on Polypropylene: Mechanical, Thermal, and Structural Properties**

#### **Résumé:**

Dans ce travail, deux renforts naturels différents (fibres d'alfa et particules d'argile) ont été utilisées pour produire des composites hybrides à base de polypropylène. Les échantillons ont été préparés dans une extrudeuse à double vis et moulés par injection. Dans un premier temps, une teneur globale constante en éléments de renforcement a été utilisée (30% en poids) pour étudier l'effet de la synergie d'hybridation. Pour améliorer l'adhérence avec la matrice, les fibres d'alfa ont été traitées en surface en utilisant une solution alcaline, tandis que l'argile a été purifiée et broyée pour réduire la taille des particules. Les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques (propriétés quasi-statiques et dynamiques) ont été étudiées. Des variations de propriétés sont constatées en fonction le type de renforts et leur teneurs relatives. Les résultats obtenus permettent de conclure que les polymères vierges renforcés par des fibres combinés à des charges particulières naturelles présentent une amélioration dans les propriétés mécaniques. Ces composites hybrides montrent que de nouvelles voies sont possibles pour réduire l'utilisation de renforts synthétiques dans les matériaux composites.

*R.Boujmal et al publié au journal of Thermoplastic Composite Materials, 1-8, 2017.*

*DOI: 10.1177/0892705717729197 - journals.sagepub.com/home/jtc.*

## **Abstract**

In this work, two different natural fillers (Alfa fibers and clay particles) were used to produce hybrid composites based on polypropylene. The samples were compounded by twin-screw extrusion and injection molded. As a first step, a constant overall filler content was used (30% wt.) to study the effect of the relative filler content. To improve adhesion with the matrix, alfa fibers were surface treated using an alkali solution, while the clay was purified and grinded to reduce particle sizes. The morphological, thermal, and mechanical properties (quasi-static and dynamic properties) were studied and found to vary with filler type and relative content. From the results obtained, it can be concluded that natural fiber reinforced polymers combined with natural particulate fillers have advantages in terms of mechanical properties improvement, while increasing the use of natural materials. These hybrid composites show that new avenues are possible to reduce the use of synthetic fillers in composites.

#### **IV.1.Introduction**

Composite materials have sustained a continuous expansion in several areas such as automotive, sporting goods, building and construction, as well as other engineering sectors [1,2]. Recently, the annual world production of composite materials was estimated to be over 10 million tons with an annual growth rate of 10% [3]. As any engineering materials, high composite demands are associated to their excellent performances such as relatively low weight and cost combined with high strength and rigidity.

Generally, a composite is a combination of at least two or more distinct components forming a new material with improved properties than the individual ones alone [4,5]. High mechanical performances and specific properties can be achieved by using different reinforcements in terms of morphology (fibers, platelets, particles), nature (inorganic, organic), size (nano-, micro-, milli-meter), and origin (synthetic or natural) [6,7]. However, new regulations require very material to respect environmental concerns (sustainable development) and public health. This led industrials and investigators to develop new materials based on locally natural resources [7-9]. In fact, the substitution of synthetic fillers by natural fillers in the composite industry can partially overcome these problems [10,12]. Furthermore, natural fillers provide some advantages such as availability, lower cost, toxicity and density, as well as being recyclable and biodegradable. They also need low energy to process and have higher specific properties (per unit weight). Due to their renewability and abundance in nature, they are excellent fillers [13].

Using locally available natural resources led to the development of several natural fillers and resources revalorization to produce composite materials. This is why a high number of new applications were developed over the last few years [14,15]. Some examples are henequen, alfa, coir, and sugarcane bagasse which were used as reinforcing agents in polymer-based composites [16-18]. In particular, the Young's modulus of polypropylene (PP) was found to increase by 75% and 47% when alfa fibers and coir fibers (30% wt.) were used [18,19]. Nevertheless, the resulting composites are less ductile (more fragile) with lower elongation at break.

Similarly, clay, which is an inorganic particle, has been used to replace other inorganic particles such as talc and calcium carbonate [20]. Clay particles have been recently used because they were shown to improve properties compared to traditional fillers [21]. They not

only reduce raw material costs, but also improve specific properties such as flame resistance, dimensional stability, and hardness.

To optimize on the advantages of each element (fibers and particles), the possibility to combine different reinforcements in a polymer matrix led to the development of hybrid materials. This combination was shown to improve even more some properties via some synergistic effects [22,23].

Here, hybrid composites based on polypropylene (PP) are produced using a combination of organic (alfa fibers) and inorganic (natural clay) filler. The combination of two types of natural materials with different morphology (fibers and particles) is expected to produce hybrid composites. Nevertheless, macroscopic properties also depend on compatibility between each component via control of the interfacial adhesion [24,25]. This interfacial state was also found to control reinforcement dispersion/distribution [26].

But most natural fillers (mainly polar) have compatibility problems with polymer matrices (mainly non-polar) [27,28], leading to low compatibility and poor composite performances [29]. To overcome this problem, several techniques were proposed to increase filler-matrix interactions: surface grafting, compatibilizer/coupling agent addition or chemical/physical/thermal surface treatments [30,31]. Typical chemical treatments are based on esterification and etherification of the hydroxyl groups [31]. On the other hand, maleic anhydride grafted polyolefin, like MAPP, have been used to reduce surface tension and bridge the gap between natural fibers and polymers [32]. In this study, a simple alkali treatment is used which was found to be sufficient in some cases [32]. As a first step, a single total reinforcement content (30% wt.) is studied to determine the effect of the relative content of two fillers: alfa fibers and clay particles. The samples are produced by extrusion followed by injection molding, and the samples were characterized in terms of morphological, thermal, and mechanical properties.

## **IV.2. Experimental details**

### **IV.2.1. Materials**

The polypropylene (PP) was used as the thermoplastic matrix. The grade used was PPH03BPM from TASNEE, Saudi Arabia which is an extrusion/co-extrusion grade. This resin has a melt flowindex of 3.0 g/10 min (ASTM 1238), a density of 0.9 g/cm<sup>3</sup> (ISO1183), and a Vicat softening temperature of 156°C (ISO 306). As reinforcement, two locally available

resources were investigated: Alfa fibers (*Stipatenacissima*) and clay particles. The clay was extracted from a Moroccan clay deposit and raw Alfa fibers were collected from rural areas of Morocco.

Before use, the Alfa fibers went through a precision grinder (Fritsch-Pulverisette 19, GmbH) equipped with 500  $\mu\text{m}$  sieves. The average final length was about 1500  $\mu\text{m}$  giving an aspect ratio of 3. On the other hand, the clay had an average particle size of 15  $\mu\text{m}$ .

## **IV.2.2. Filler treatments**

### **IV.2.2.1. Alfa fiber treatment**

To improve interfacial adhesion between Alfa fibers and PP, the fibers were subjected to an alkali treatment to clean their surface. The Alfa fibers were first washed with water and left for 48 h in a 1.6 mol/L sodium hydroxide (Sigma Aldrich) aqueous solution (98%) [18,19]. The fibers were then removed through filtration and treated with acetic acid (Riedel-de Haën, 99-100%) (100mL) to neutralize the remaining hydroxide [18,19]. Finally, they were air dried for 24 h.

### **IV.2.2.2. Clay treatment**

A suspension was obtained by mixing 10 g of clay with 500 mL of deionized water in a 1L beaker for 24 h. After decantation, the supernatant liquid was removed and the particles were combined, and then suspended twice in 500 mL deionized water. To keep only particles less than 15 $\mu\text{m}$ , the suspension was centrifuged (10min at 6000rpm) [7, 21].

## **IV.2.3. Characterization techniques**

### **IV.2.3.1. X-ray fluorescence (XRF)**

The chemical composition of the samples was determined by X-ray fluorescence (XRF) spectrometry using an Axios XRF Wavelength Dispersive Spectrometer (PANalytica). Table 1 presents the different constituents of the clay used.

Table IV, 1 : The different constituents of clay used

Chemical compositions	Weight (%)
SiO <sub>2</sub>	48.2
CaO	11.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.9
MgO	3.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.01
Na <sub>2</sub> O	0.866
K <sub>2</sub> O	0.729
TiO <sub>2</sub>	0.269
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.218
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.157
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.154
SO <sub>3</sub>	0.127
Cl	0.126
ZnO	0.0503
MnO <sub>2</sub>	0.0255
SrO	0.0242
ZrO <sub>2</sub>	0.0124
LOI	21.2516

#### **IV.2.3.2. X-ray diffraction (XRD)**

Chemical composition determination and crystallographic structure was obtained by X-ray diffraction (XRD) analysis. XRD patterns were obtained with an X'Pert PRO X-ray diffractometer (PANalytical, PW3050/60 XRD; Cu K $\alpha$  anode;  $\lambda = 0.154$  nm). The samples were consolidated in an aluminum holder and scanned at 45 kV and 40 mA from 10° to 90° of 2 $\theta$ . The exposure time was 120 s with a step size of 0.06°. The diffraction patterns were analyzed using the X'Pert High Score Software.

#### **IV.2.3.4. Scanning electron microscopy (SEM)**

Scanning electron microscopy (SEM) was used to visualize the state of dispersion/distribution in the polymer matrix and to illustrate the fibrillose morphology of Alfa fibers. The composites were subjected to a cryofracture (liquid nitrogen) to get clean surfaces. All the images were taken on a JEOL JSM 840A at different magnifications.

#### **IV.2.3.5. ATR-FTIR analysis**

Fourier Transform-Infrared spectra (FT-IR) were recorded on an ABB Bomem FTLA 2000-102 spectrometer (ATR: SPECAC GOLDEN GATE). The spectra were obtained with an accumulation of 16 scans with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

#### **IV.2.3.6. Thermogravimetric analysis (TGA)**

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Q500 from TA Instruments. Approximately 20 mg of each sample was placed in a platinum pan and heated under air from room temperature to 600°C at a heating rate of 10°C/min to get information on thermal stability.

#### **IV.2.3.7. Tensile testing**

Five specimens were subjected to tensile tests according to ISO 527-1:2012 [32]. The tests were performed on a universal testing machine INSTRON 8821S (Instron, USA) at a crosshead speed of 3 mm/min using a 5 kN load cell. Young's modulus, tensile strength, and strain at yield were extracted from the stress-strain curves.

#### **IV.2.3.8. Torsion testing**

Torsion tests were performed on an ARES-LS rheometer using the torsion rectangular mode. The samples were cut to the following dimensions: 5.5 mm width, 56.5 mm length, and 2 mm thick. The shear modulus ( $G^*$ ) and the loss factor ( $\tan\delta$ ) were obtained through small amplitude oscillatory tests at room temperature for frequency sweeps between 0.1 and 40 Hz at a deformation of 0.002.

#### IV.2.4. Composite preparation

For each relative filler (alfa fibers and clay particles) concentration presented in Table 1, compounding was done on a Leistritz ZSE-18 twin-screw extruder (LEISTRITZ EXTRUSIONSTECHNIK GMBH, Germany) at a screw speed 40 rpm. Figure 1 presents a schematic view of the experimental set-up. The temperature profile from the hopper to the die was set at: 200, 200, 200, 200, 180, 180, 180, and 180°C [16]. The composites were then cooled in a water bath and pelletized. The composites were finally molded in an injection molding machine (Engel e-Victory). The injection barrel was set at 200°C, with a nozzle at 180°C and a mold at 45°C.

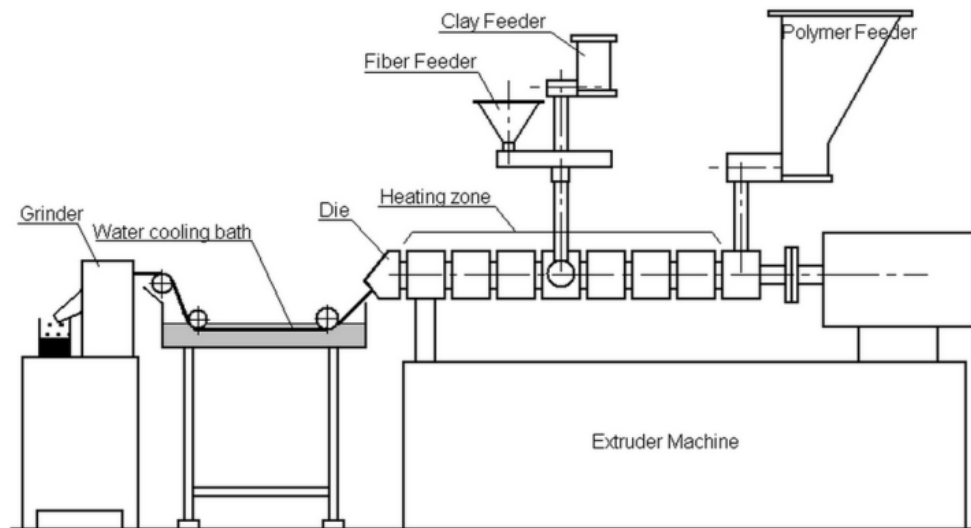


Figure IV, 1 : Schematic representation of the compounding set-up

Table IV, 2 : of the samples produced with their composition.

Sample code	Polypropylene content (wt. %)	Clay content (wt. %)	Alfa fibercontent (wt.%)
Neat PP	100	0	0
0:30	70	0	30
5:25	70	5	25
10:20	70	10	20
15:15	70	15	15
20:10	70	20	10
25:5	70	25	5
30:0	70	30	0

### IV.3. Results and discussion

#### IV.3.1. DRX

Cellulose, the main component of alfa fibers, can be found in the crystalline or amorphous forms. Figure 2a presents the X-ray pattern where two more intense peaks, close to  $2\theta=16^\circ$  and  $22^\circ$ , represent the crystallographic planes  $l_{101}$  and  $l_{002}$  of cellulose, respectively. These peaks can be attributed to crystalline scattering and the diffuse background associated with disordered regions.

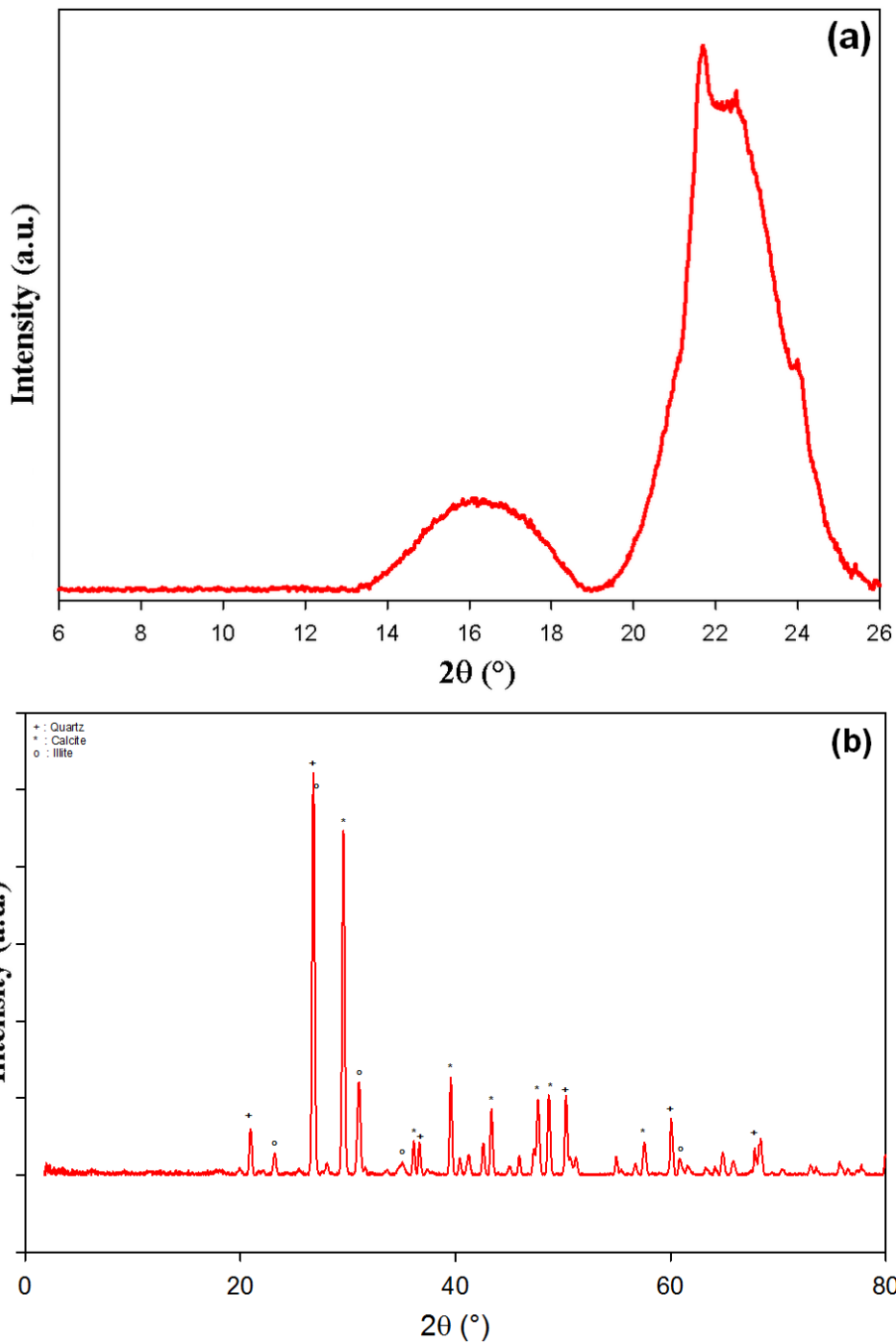


Figure IV, 2 : X-ray diffraction patterns of: (a) Alfa fibers and (b) Clay E<sub>1</sub>

Identification of the chemical composition and crystallographic structure of the clay (noted E1) was performed from the data of Figure 2b which presents the characteristic peaks for quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and other associated minerals inside the clay such as dolomite ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ), illite  $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$ , and calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).

From the  $2\theta$  values, good approximation about the 'd' spacing were obtained and presented in Table 3.

Table IV, 3 : X-ray diffraction 'd' spacing values for  $E_1$ .

d spacing (Å)	Mineral
2.8987, 2.5681, 2.1986, and 2.0220	Dolomite
4.2689, 3.3515, 2.4604, and 2.2855	Quartz
4.4961, 3.5133, 3.3515, and 3.1835	Illite
3.8627, 3.0388, 2.4960, and 2.2855	Calcite

#### IV.3.2. FTIR

Since the main components of alfa fibers (lignocellulosic material) are cellulose, lignins, and hemicelluloses, the FTIR spectral bands were mainly attributed to these components. The FTIR spectra of the raw alfa fibers (Figure 3) shows typical bands of OH groups in the  $3400\text{ cm}^{-1}$  region. The absorptions can mainly be attributed to carbohydrates including C–O–C and C–O stretch and bonds of glucoside linkage and possibly to lignins, which is composed of hydroxyphenyl, guaiacyl, and syringyl groups having aromatic OH groups [18,26]. The bands around  $2900\text{ cm}^{-1}$  are associated to the aliphatic saturated C–H stretching vibration in lignins/polysaccharides complex [11,33], while the bands close to  $1730\text{ cm}^{-1}$  are attributed to either acetyl/uronic ester groups in hemicelluloses or ester linkage of carboxylic groups in lignins/hemicelluloses [11,18,33]. The band at  $1630\text{ cm}^{-1}$  may be related to the presence of water in the fibers. The bands close to  $1250\text{ cm}^{-1}$  involves C–O stretching vibrations of the aliphatic primary and secondary alcohols in cellulose, hemicelluloses, lignin's, and extractives [11,18,33], while the band at  $897\text{ cm}^{-1}$  is due to  $\beta$ -glycosidic linkages of the glucose ring in cellulose [11,18,33].

To improve fiber/matrix interactions, the fibers were subjected to a chemical treatment removing non-cellulosic lignin's, waxes, and oils covering the external surface of the fiber cell walls. The successful extraction of these components can be observed by FTIR (Figure 3) where the intensity of C=C aromatic skeletal vibrations in lignin's ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) substantially decreased for the modified fibers. Also, the intensity reduction of the peak around  $1260\text{ cm}^{-1}$  reflects the preferential removal of hemicelluloses instead of lignin's [18,19]. This chemical

change in fiber composition modifies their surface topography and their crystallographic structure [18,19].

To investigate the structural properties and the chemical nature of the clay ( $E_1$ ), Figure 3 also presents its FTIR spectrum which presents strong vibration bands at 3620, 1407, 1007, 881, 874, and 778  $\text{cm}^{-1}$ . Also, a broad absorption band around 3620  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to Al-O-H stretching vibrations for bound water and Al<sub>2</sub>OH on illite [7, 21]. The peaks close to 1407  $\text{cm}^{-1}$  belong to the C-O stretching vibration in calcite [7,21], while the band at 1007  $\text{cm}^{-1}$  is characteristic of Si-O-Si and Si-O-Al lattice vibrations [7,21]. The absorption band at 778  $\text{cm}^{-1}$  confirms the presence of a Si-translation [7,21].

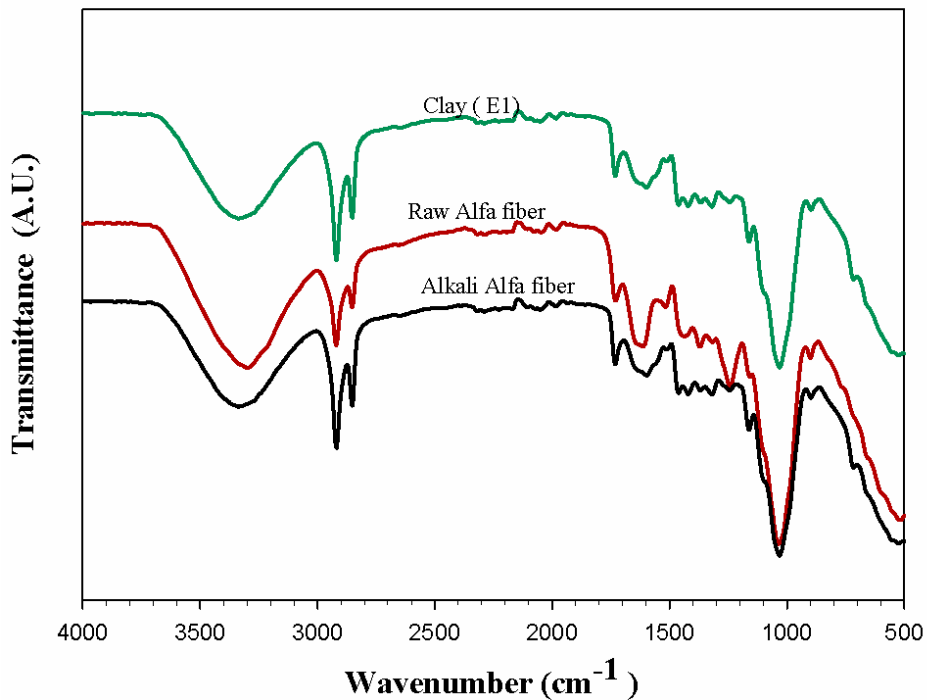


Figure IV, 3 : FTIR spectra of the materials used.

#### IV.3.3. Morphological characterization of hybrid polymer composite (PP/alfa fiber/clay)

Figure 4 presents typical SEM images of a hybrid composite (70:15:15). Figure 4a shows that good dispersion of clay particles and alfa fibers was achieved in the polymer matrix (absence of aggregate) indicating that surface treatment, compounding, and molding conditions were optimized. Nevertheless, the alfa fibers are clearly bundles of sub-fibers called microfibers (Figure 3b). On the other hand, Figure 3c shows that good adhesion was achieved since no

gaps of voids are observed (no decohesion) indicating that good wettability was achieved due to the treatment performed.

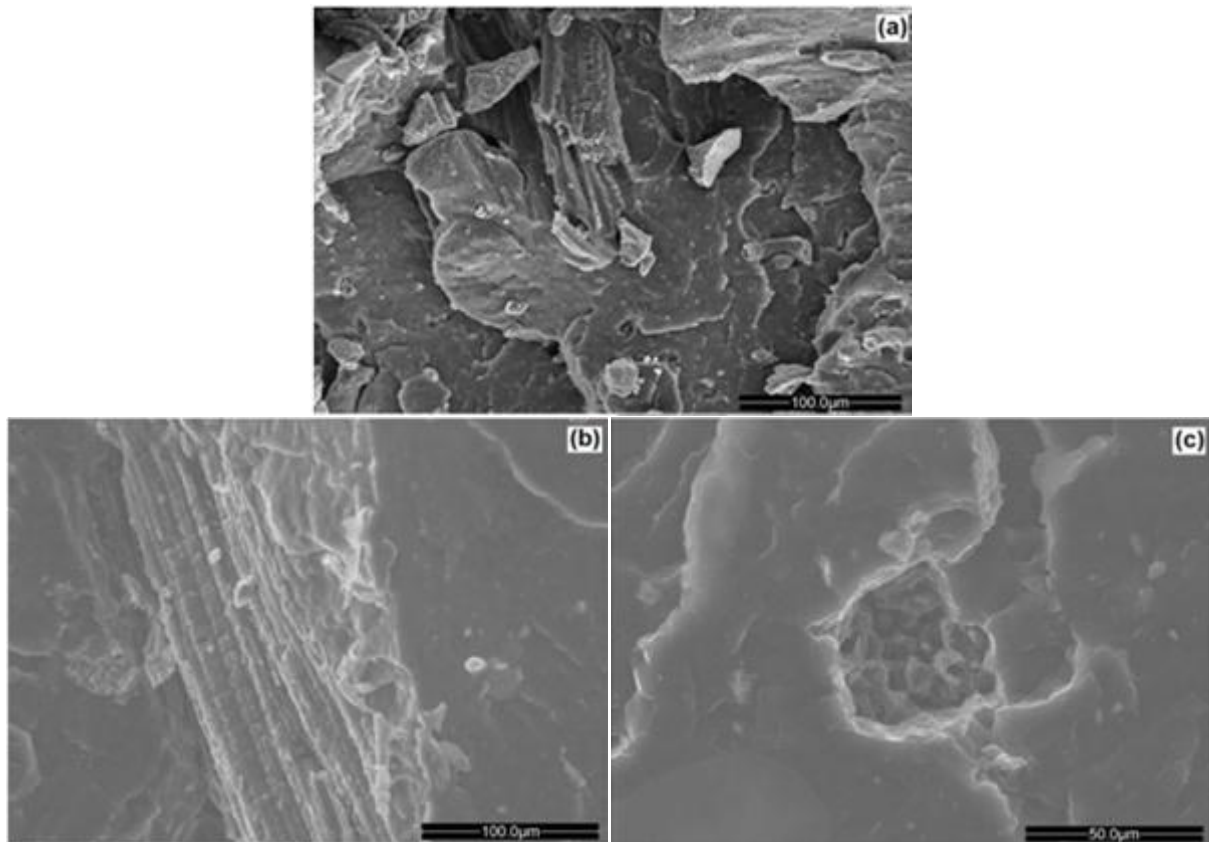


Figure IV, 4 : Typical SEM images of PP-Alfa-clay (70:15:15) hybrid composite

#### IV.3.4. Thermal stability of hybrid alfa/clay composites

Figure 5 presents the thermogravimetric curves for alfa fibers, clay (E1), PP, as well as the composites (single reinforcement) and hybrid composites (two reinforcements). The degradation occurs over a wide range of temperature. The degradation begun early for (00:30) compared to (30:00) and (15:15). This is expected since alfa fibers are less thermally stable than clay E1 (Figure 5a). As a matter of fact, the composite (00:30) presents two degradation peaks (DTG): one around 290°C and the other close to 240°C. These values correspond to the degradation of hemicelluloses and cellulose, respectively. The addition of clay in the hybrid composite (15:15) increased the thermal stability due to the addition of inorganic particles having much higher degradation temperature [20, 24]. Indeed, for a 15% mass loss in a composite (Figure 5b), the peak temperature was shifted by 21°C to increase from 279 to

300°C, and reached a maximum of 313°C for (30:0). It can be clearly seen from Figure 5 that the use of clay improved the thermal stability of the composites.

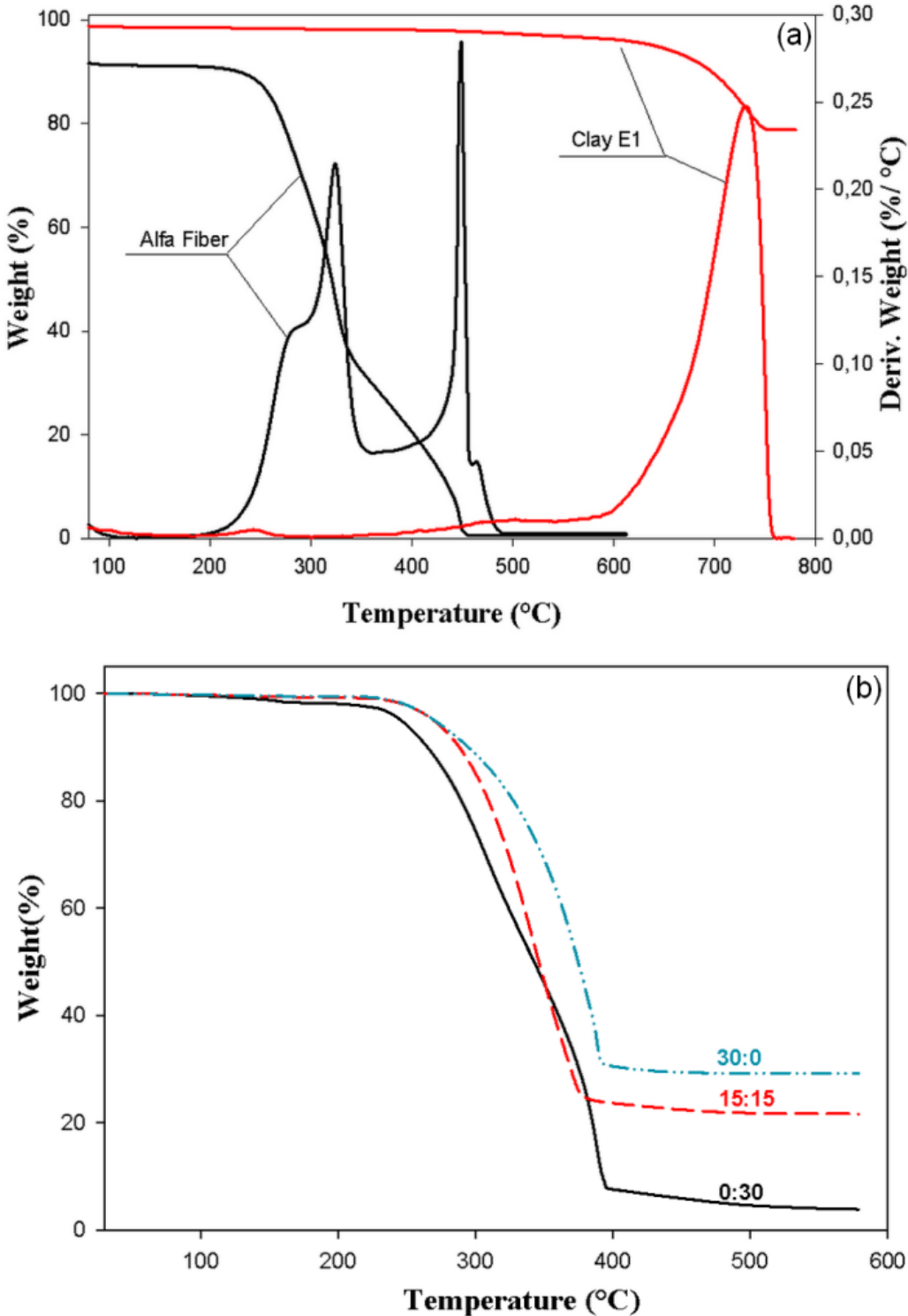


Figure IV, 5 : Thermogravimetric analysis curves: (a) Alfa fibers and clay (E<sub>1</sub>), (b) composites and hybrid composites.

#### **IV.3.5. Tensile properties**

Figure 6a illustrates the evolution of Young's modulus as a function of composition. The addition of both fillers improved the Young's modulus of PP, but clay is more effective than alfa fibers and the maximum Young's modulus (2520MPa) was obtained for sample (00:30) which represents an increase of about 200% over neat PP. This behavior is related to the higher modulus of both fillers compared to PP [22, 26, 34]. Between 0 and 30% wt. the modulus increased steadily and this behavior is typical at low deformation.

For tensile strength (Figure 6b), the values do not change significantly and the plot presents a stable trend<sup>22</sup>. This result is important as in most cases, tensile strength decreases with rigid particle addition. The fact that tensile strength did not decrease and stay almost constant can be associated to good interfacial adhesion between both fillers and the matrix as observed in the micrographs (Fig. 4).

Figure 6c shows that strain at yield decreased substantially for the composites and this behavior is related to the rigid character of both fillers. As for tensile strength, strain at yield remained almost constant; i.e. independent of composition indicating that both fillers have a similar effect on the tensile properties at intermediate and higher deformation.

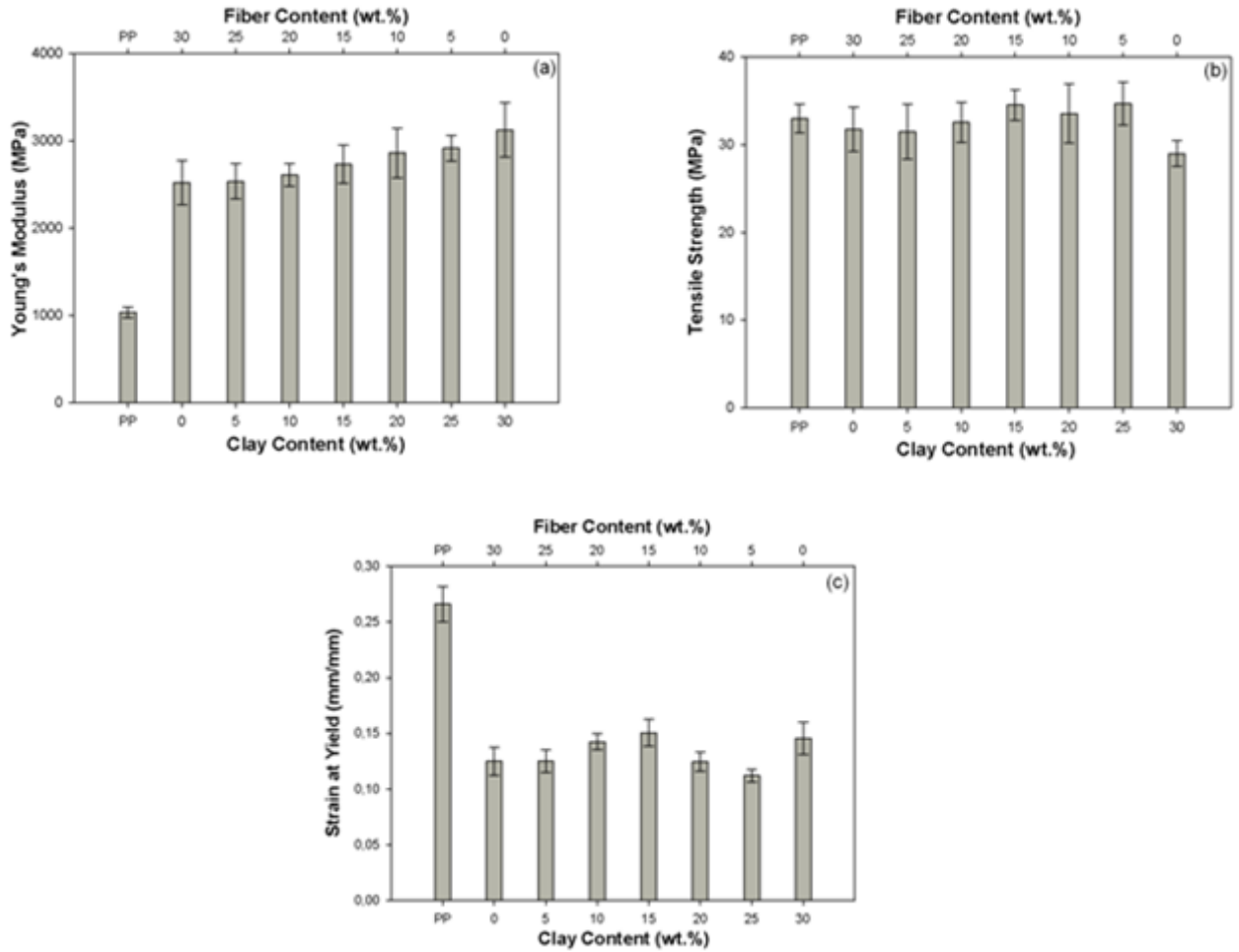


Figure IV, 6 : Tensile properties of the composites as a function of filler content: (a) Young's modulus, (b) tensile strength, and (c) strain at yield.

#### IV.3.6. Torsion properties

For torsion characterization, the complex shear modulus ( $G^*$ ) was obtained and the results are plotted in Figure 7a for different frequencies. It should remember that  $G^*$  is calculated as:

$$G^* = \sqrt{(G'')^2 + (G')^2} \quad (1)$$

Where  $G''$  and  $G'$  are the loss and storage moduli, respectively.

Figure 7a shows that  $G^*$  increased with frequency due to the viscoelastic behavior of polymer composites. Nevertheless, the trends are the same and a single frequency analysis can be made. The results are also similar as for the tensile modulus (Fig. 6a): the addition of rigid

fillers increased the modulus of neat PP and a steady increase was produced as clay content increased over alpha fibers.

Another information provided by frequency analysis is to separate the elastic and viscous behaviors of hybrid composites. This can be done by the evolution of  $\tan \delta$  known as the loss factor which is the ratio between the loss and storage moduli as:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2)$$

Figure 7b shows that  $\tan \delta$  are below unity and decreases with frequency indicating a more elastic behavior. This is expected as in the solid state (room temperature), the elastic character of the material prevails over the viscous behavior [10, 24]. Once again, the trends are similar for each frequency and no significant changes were observed as a function of composition other than a slight decrease from the matrix value to the composites indicating a more rigid behavior of the latter (more elastic).

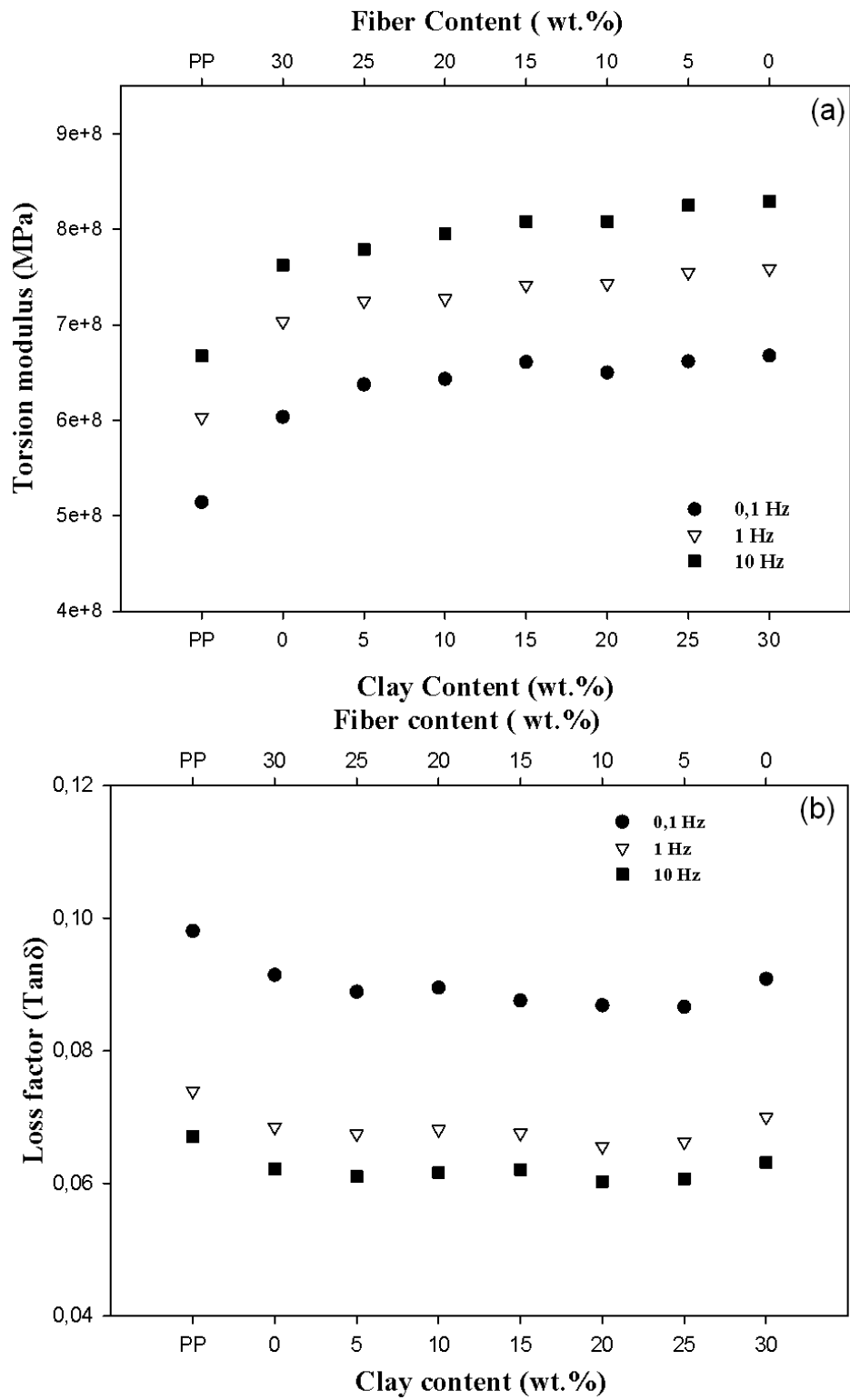


Figure IV, 7 : Torsion properties as a function of filler content and frequency for: (a) complex modulus and (b) loss factor.

#### **IV.4. Conclusion**

Alfa fiber/clay eco-friendly hybrid polymer composites based on polypropylene were produced by extrusion and injection molding. From the samples produced, a complete characterization in terms of morphology, as well as thermal and mechanical properties was performed to compare the performance of composites (single type of reinforcement) and hybrid composites (two reinforcements) based on natural resources. As a first step, single total filler content was used (30% wt.). The reinforcements were also selected to compare two geometries: fibers (alfa) and particles (clays).

The morphological analysis revealed that good interfacial interaction and dispersion between both fillers (clay and alfa fibers) were obtained due to optimized processing conditions and efficient particle surface treatment. Based on this result, good mechanical properties in terms of tension and torsion were obtained, especially that no significant loss in tensile strength was observed with the addition of rigid fillers independently of the composition; i.e. both fillers performed equally well. Nevertheless, better moduli and thermal stability were produced with clays due to its higher degradation temperature and higher rigidity. Finally, the results obtained show that a blend of natural reinforcement is an interesting avenue to valorize locally available and abundant resources, as well as to control the final properties and raw material costs of a composites by careful selection/optimization of composition. Nevertheless, more work needs to be done to get further insights into the hybrid effect.

## **Conclusion (Fr)**

L'écologiques composites hybrides (fibres d'Alfa / argile), à base de polypropylène, ont été produits par extrusion et moulage par injection. A partir des échantillons produits, une caractérisation complète en termes de morphologie, ainsi que des propriétés thermiques et mécaniques ont été réalisées pour comparer les performances des composites à renfort unique et des composites hybrides à deux renforts de ressources naturelles. Dans un premier temps, on a utilisé une seule charge totale (30% en poids). Les renforts ont également été sélectionnés pour comparer deux géométries: les fibres d'alfa et les particules d'argiles. L'analyse morphologique a révélé qu'une bonne interaction interfaciale et une bonne dispersion entre les deux charges (fibres d'alfa et les particules d'argile) étaient obtenues grâce à des conditions de traitement optimisées et à un traitement de surface efficace des particules. Sur la base de ce résultat, de bonnes propriétés mécaniques en termes de traction et de torsion ont été obtenues, notamment qu'aucune perte significative de résistance à la traction n'a été observée avec l'ajout de renforts rigides indépendamment de la composition; c'est-à-dire que les deux éléments de renforcement se sont également bien comportés. Néanmoins, de meilleurs modules et une meilleure stabilité thermique ont été obtenus avec les argiles en raison de sa température de dégradation plus élevée et de sa plus grande rigidité. Enfin, les résultats obtenus montrent qu'un mélange de renforcement naturel est une voie intéressante pour valoriser les ressources localement disponibles et abondantes, ainsi que pour contrôler les propriétés finales et les coûts des matières premières des composites par une sélection / optimisation soignée de la composition. Néanmoins, il reste encore beaucoup à faire pour mieux comprendre l'effet hybride.

## References

- [1] Chun KS, Husseinsyah S, Syazwani N F. Properties of kapok husk-filled linear low-density polyethylene eco composites Effect of polyethylene-grafted acrylic acid. *J Therm. comp plast.* 2015; 29: 1641–1655
- [2] Essabir H, Rodrigue D, Bouhfid R, Qaiss A. Effect of Nylon 6 (PA6) Addition on the Properties of Glass Fiber Reinforced Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, *Polym Compos* 2016; DOI: 10.1002/pc.23895.
- [3] Essabir H, Boujmal R, Bensalah M-O, Rodrigue D, Bouhfid R, Qaiss A. Mechanical and thermal properties of hybrid composites: Oil-palm fiber/clay reinforced high density polyethylene. *Mech. Mater* 2016; 98:36–43.
- [4] Qaiss AEK, Bouhfid R, Essabir H. Natural fibers reinforced polymeric matrix: thermal, mechanical and interfacial properties. In: Hakeem KR, Jawaid M, Rashid U (eds) *Biomass and Bioenergy: Processing and Properties*. Springer, Switzerland, 2014, pp.225–244.
- [5] Qaiss AEK, Bouhfid R, Essabir H. Characterization and use of coir, almond, apricot, argan, shells, and wood as reinforcement in the polymeric matrix in order to valorize these products. In: Hakeem KR, Jawaid M, Alothman OY (eds) *Agricultural Biomass Based Potential Materials*. Springer, Switzerland, 2015, pp. 305–339.
- [6] Qaiss AEK, Bouhfid R, Essabir H. Effect of processing conditions on the mechanical and morphological properties of composites reinforced by natural fibers. In: Salit MS, Jawaid M, Yusoff NB, Enamul Hoque M (eds) *Manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites*. Springer, Switzerland, 2015, pp.177–197.
- [7] Nekhlaoui S, Essabir H., Bensalah M.O., Fassi-Fehri O., Qaiss A., Bouhfid R. Fracture study of the composite using essential work of fracture method: PP–SEBS–g–MA/E1 clay, *Mater Des* 2014; 53:741–748.
- [8] Du Y, Yan N, Kortschot MT. A simplified fabrication process for bio-fiber reinforced polymer composites for automotive interior trim applications. *J Mater* 2014; 49 : 2630-2639.
- [9] Sultan M T, Haque M M-U, Maniruzzaman M, Alam M A. Composites of polypropylene with pulque fibres Morphology, thermal and mechanical properties. *J Therm. Comp. Mater.* 2013; 28: 1615-1626.

- [10] Boujmal R, Essabir H, Nekhlaoui S, Bensalah MO, Bouhfid R, Qaiss A. Composite from polypropylene and henna fiber: structural, mechanical and thermal properties. *J Biobas Mater. Bioenergy* 2014; 8 : 246–252.
- [11] Essabir H, Nekhlaoui S, Malha M, Bensalah MO, Arrakhiz FZ, Qaiss A, Bouhfid R. Bio composites based on polypropylene reinforced with almond shells particles: mechanical and thermal properties. *Mater Des* 2013;51:225–230.
- [12] Bourmaud A, Baley C. Rigidity analysis of PP/vegetal fiber composites after recycling, *Polym. Degrad Stabil* 2009; 94:297–305.
- [13] Mulinari DR, VoorwaldJ C, Cioffi OH, Da Silva CP, Luz SM. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermo kinetic mixer. *Carbohyd Polym* 2009; 75:17–21.
- [14] Youssef AM, El-Gendy A, Kamel S. Evaluation of corn husk fibers reinforced recycled low density polyethylene composites. *Mater Chem Phys* 2015;152: 26-33.
- [15] Kakou CA, Essabir H, BensalahMO, Bouhfid R, Rodrigue D, Qaiss A. Hybrid composites based on polyethylene and coir/oil palm fibers. *J Reinf. Plast Compos* 2015; 34: 1684-1697.
- [16] Arrakhiz FZ, Malha M, Bouhfid R, Benmoussa K, Qaiss A. Tensile, flexural and torsional properties of chemically treated alfa, coir and bagasse reinforced polypropylene. *Compos PartB* 2013; 47:35–41.
- [17] Sharifah HA, Martin P.A. The effect of alkalization and fiber alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fiber composites:Part 1 – polyester resin matrix. *Compos Sci Technol*2004; 64:1219–1230.
- [18] Arrakhiz FZ, Elachaby M, Bouhfid R, Vaudreuil S, Essassi M, Qaiss A. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Mater Des* 2012;35:232–318.
- [19] OmriM A, Triki A, Guicha M, Ben Hassen M, Arous M, Bulou A. Effect of wood fibers on thermal and dielectric properties of Alfa fibers reinforced polyester composite , *Mater ChemPhys* 2016; 170:312-318.

- [20] Essabir H, Bensalah MO, Bouhfid R, Qaiss A. Fabrication and characterization of apricot shells particles reinforced high density polyethylene based bio-composites: mechanical and thermal properties. *J Biobas Mater Bioenergy* 2014; 8:344–351.
- [21] Nekhlaoui S, Essabir H, Kunal D, Sonakshi M, Bensalah MO, Bouhfid R, Qaiss A. Comparative study for the talc and two kinds of Moroccan clay as reinforcements in polypropylene-SEBS-g-MA matrix. *Polym Compos* 2015;36:675–684.
- [22] Essabir H, Bensalah MO, Rodrigue D, Bouhfid R, Qaiss A. Structural, mechanical and thermal properties of bio based hybrid composites from waste coir residues: Fibers and shell particles. *Mechanic Mater* 2016; 9:134–144.
- [23] Jawaid M, Alothman OY., Saba N, Paridah MT. Abdul Khalil H.P.S. Effect of fiber treatment on dynamic mechanical and thermal properties of epoxy hybrid composites. *Polym Compos* 2014; 36:1669–1674.
- [24] Arrakhiz FZ, Benmouss K, Bouhfid R, Qaiss A. Pine cone fiber/clay hybrid composite: mechanical and thermal properties. *Mater Des* 2013; 50: 376–381.
- [25] Olakanmi EO, Strydom MJ. Critical materials and processing challenges affecting the interface and functional performance of wood polymer composites (WPCs). *Mater Chem Phys* 2016; 171: 290-302.
- [26] Essabir H, Elkhaoulani A, Benmoussa K, Bouhfid R, Arrakhiz FZ, Qaiss A. Dynamic mechanical thermal behavior analysis of doum fibers reinforced polypropylene composites, *Mater Design* 2013; 41:780–788.
- [27] Freire CSR, Silvestre AJD, Neto CP, Gandini A, Martin L, Mondragon I. Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties, *Compos Sci Technol* 2008; 68:3358–3364.
- [28] Essabir H, Hilali E, El Minor H, Bensalah MO, Bouhfid R, Qaiss A. Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan Luffa sponge/high density polyethylene. *J Biobas Mater Bioenergy* 2015;9:350–357.

- [29] Nirmal U, Singh N, Hashim J, Lau STW, Jamil N. On the effect of different polymer matrix and fiber treatment on single fiber pullout test using betel nut fibers. *Mater Design* 2011;32:2717–26.
- [30] El Mechtali FZ, Essabir H, Nekhlaoui S, Bensalah MO, Jawaïd M, Bouhfid R, Qaiss A. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with almond shell particles: Impact of chemical treatments. *J Bionic Eng* 2015;12: 483–494.
- [31] Essabir H, Bensalah MO, Rodrigue D, Bouhfid R, Qaiss A. Bio composites based on Argan nut shell and a polymer matrix: Effect of filler content and coupling agent. *Carb Polym* 2016;143:70–83.
- [32] Beckermann GW, Pickering KL. Engineering and evaluation of hemp fiber reinforced polypropylene composites: micro-mechanics and strength prediction modeling. *Compos Part A – Appl Sci Manuf* 2009; 40:210–217.
- [32] ISO 527-1:2012. *Plastics – determination of tensile properties– Part 1: general principles.*
- [33] Essabir H, Hilali E, El Gharad A, El minor H, Al Gaoudi O. Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut shells of Argan particles. *Mater Des* 2013;49:442–448.
- [34] Essabir H, El Achaby M, Hilali EM, Bouhfid R, Qaiss A. Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated Argan nut shell particles. *J Bionic Eng* 2015;12:129–141.

## **Conclusion générale**

A travers cette thèse, nous avons pu concevoir et mettre en œuvre des composites à matrice polymériques renforcés par des éléments de renforcement naturels organiques et/ou inorganiques qui sont abondants, disponibles et d'usage non nuisible à l'environnement. C'est une évocation qui vise à apporter des améliorations en termes de caractéristiques des matériaux composites et à contribuer au traitement des problèmes liés à la pollution, à l'épuisement des ressources excessivement exploitées et de faire valoriser d'autres ressources renouvelables délaissées. Nous avons pu élaborer des matériaux composites et composites hybrides en exploitant des fibres naturelles végétales (fibres de henné, fibres de palmier à huile, fibres d'alfa) et des particules inorganiques d'argile, en provenance de deux régions du Maroc à savoir la région du nord et la région Sous Massa Daraa au sud. Ces renforts sont utilisés à une échelle micrométrique dans des matrices polymériques ce qui permet l'obtention des composites avec des propriétés améliorées.

L'adhésion à l'interface renforts/matrice constitue un défi pesant, mais qui peut être abordé par le traitement des éléments de renforcement pour améliorer l'adhésion renforts/matrice pour les rendre plus compatible avec la matrice polymère. L'argile été purifiés au laboratoire et préparés sous forme de poudre avec une granulométrie comparable à celle du talc et du carbonate de calcium qui les plus utilisés comme charge dans la plasturgie. Egalement, les fibres ont été le sujet d'un traitement de base nommé traitement alcalin. Un agent couplant à avec un support polymérique caractère caoutchoutique a été utilisé pour améliorer la compatibilité à l'interface entre les éléments de renforcement et le polymère. Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées ont permis de visualiser l'effet de la variation du pourcentage massique de divers renforts, l'effet de leurs tailles, l'effet de traitement et de la compatibilisation de la matrice via l'agent couplant, sur les propriétés des composites obtenus. Des images du MEB ont montré la morphologie des renforts et leur distribution de

taille, et ainsi nous avons pu dévoiler l'efficacité des techniques de modification des surfaces des éléments de renforcement et du polymère, via le traitement chimiques et l'ajout de l'agent couplant, en termes de l'amélioration de l'adhésion à l'interface renforts/matrice.

Les résultats obtenus ont montrés une synergie d'apport des différents composants renfort et ce en terme de propriétés mécaniques et thermiques.

D'autant plus, les matériaux développés ont l'aptitude de mise en œuvre dans des procédés standards de plasturgie à citer l'extrusion et l'injection, ce qui permet le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle avec simplicité et sans changement au niveau des procédés préétablis.

## Perspectives

Les matériaux composites à éléments de renforcement naturels, présentent un intérêt croissant dans divers industrie et manifestent également un potentiel concurrent comme substituant dans pas mal d'applications ; en conséquence il s'avère intéressant de maintenir la volante constante pour diversifier les études et examiner d'autres types de renforts propres renouvelables s'adaptant aux modes techniques de mise en œuvres de plasturgie.

Le souci de valorisation et exploitation à une échelle industrielle des déchets et débris naturels est présent dans l'esprit pour cela nous projetons à bénéficier des résultats du laboratoire et proposer une production aux un industriels du domaine. En outre on se propose d'exploiter les résultats expérimentaux pour la validation des modèles théoriques en tenant comte de l'interface comme phase. Pour surmonter le problème des coût des essais de caractérisation et en plus s'approprier d'un outil de prédiction à l'avance des propriétés des matériaux à concevoir, nous prévoyons relancer une étude des divers modèles théoriques afin d'opter les plus adéquats à notre domaine.

## PRODUCTION SCIENTIFIQUE

1. R.Boujmal, H.Essabir, S .Nekhlaoui, M.O.Bensalah, R.Bouhfid and A.Qaiss  
Composite from Polypropylene and Henna Fiber: Structural, Mechanical and Thermal Properties, Journal of Biobased Material and Bioenergy, Vol. 8, 246-252, 2014
2. Hamid.Essabir, Radouane.Boujmal, Mohammed.Ouadi.Bensalah, Denis Rorigue, Rachid.Bouhfid, Abou el kacem.Qaiss  
Mechanical and thermal properties of hybrid composites: Oil-palm fiber/clay reinforced high density polyethylene, Mechanics of materials, Volume 98, July 2016, Pages 36-43.
3. Radouane Boujmal, Charles Amani Kakou, Souad Nekhlaoui, Hamid Essabir, Mohammed-Ouadi Bensalah, Denis Rodrigue, Rachid Bouhfid and Abou el kacem Qaiss,  
Alfa Fibers/Clay Hybrid Composites based on Polypropylene: Mechanical, Thermal, and Structural Properties, journal of Thermoplastic Composite Materials, 1-8, 2017, [sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav](http://sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav)  
DOI: 10.1177/0892705717729197 [journals.sagepub.com/home/jtc](http://journals.sagepub.com/home/jtc)

**CENTRE D'ETUDES DOCTORALES - SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

Année Universitaire : 2017/2018

*Prénom NOM : Radouane BOUJMAL*

*Structure de Recherche : Equipe de mécanique et des matériaux (Centre d'énergie)*

*Discipline : Physique*

*Spécialité : Mécanique*

**Résumé :**

*Ce travail porte sur l'étude des matériaux composites et composites hybrides renforcés par des éléments de renfort naturels très accessibles et abondants, en vue d'une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des composites à matrice polymérique, et d'une valorisation de produits naturels locaux délaissés.*

*Après traitement, ces éléments de renforcement naturels sont intégrés, à différents pourcentages, dans une matrice polymérique. L'ajout d'agent couplant améliore l'adhésion à l'interface renfort/matrice. Les techniques de mise en œuvre adoptées sont l'extrusion et l'injection dont l'objectif d'une application dans le domaine de la plasturgie.*

*Les analyses de caractérisation à savoir l'analyse thermique (ATG, DMA), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF), et les tests mécaniques et rhéologiques sont réalisées sur des éprouvettes normalisées. Les résultats obtenus en termes de caractéristiques ont montré une nette amélioration dans les propriétés thermiques et mécaniques.*