كلية العلوم و التقنيات فاس
ⵜⴰⵖⵉⵡⴰⵏⵜ ⵏ ⵜⵎⴰⵙⵙⴰⵏⵉⵏ ⴷ ⵜⵙⵏⵉⵅⵉⵜⵉⵏ
Faculté des Sciences et Techniques de Fès

جامعة سيدي محمد بن عبد الله
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⵎⵎⴰⴷ ⴱⵏ ⵄⴰⴱⴷⵍⵍⴰⵀ
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah

Année Universitaire : 2017-2018

Master Sciences et Techniques GMP

Génie des Matériaux et des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nanocomposites à Base de Substance Naturelles : Mise en Œuvre et propriétés Mécaniques et Rhéologiques

Présenté par:

Tariq BOUYAALA

Encadré par:

- **Pr. K. EL MABROUK** — **FEMG – UEMF**
- **Pr. A. BOULAHNA** — **FST Fès - USMBA**

Soutenu Le 11Juin 2018 devant le jury composé de :

- **Pr. A.BOULAHNA** — **FST Fès - USMBA**
- **Pr. K. MABROUK** — **FEMG - UEMF**
- **Pr. M. El ASRI** — **FST Fès - USMBA**
- **Pr. Y.KANDRI RODI** — **FST Fès - USMBA**

Stage effectué à : Université Euro-méditerranéenne de Fès (UEMF)–Faculté EuroMed de Génie (FEMG)

2017/2018

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: BOUYAALA Tariq

Titre: Nanocomposites à Base de Substance Naturelles : Mise en Œuvre et propriétés Mécaniques et Rhéologiques

Résumé

Les composites à base d'une matrice polyoléfine et un renfort naturel sont devenus le centre d'intérêt de plusieurs industries grâce au coût moins élevé, aux propriétés améliorées tel que les propriétés mécaniques et de biodégradabilité. Cependant, mélanger une polyoléfine (polypropylène) de caractère hydrophobe avec un renfort naturel de caractère hydrophile est un obstacle pour aboutir à des propriétés recherchées. La modification de l'un des deux éléments constituant le mélange est donc nécessaire. Plusieurs approches sont donc possibles. Une des approches moins couteuses est de greffer une molécule de longueur bien définie, ayant un caractère hydrophile, sur les chaines polymériques est une possibilité pour permettre d'améliorer les propriétés interraciales entre la matrice et le renfort. Dans ce contexte se justifie ce présent travail.

Le but ultime de ce projet vise alors la préparation des biocomposites à base de renfort naturellescoque d'argan/polypropylène. Les coques d'argan broyées ont un caractère hydrophile alors que le polypropylène est purement hydrophobe. Pour améliorer l'adhésion entre le polymère et le renfort, la modification de la surface des chaines polymériques par greffage radicalaire des molécules vinylpropyltriéthoxysilane (VTES) a été réalisé par extrusion réactive. De même, et pour mener une étude comparative, le renfort ''coque d'argan'' a été traité dans une solution alcaline avant que ça soit mélanger avec le polypropylène modifié. Les résultats issus de cette étude montrent une nette amélioration des propriétés mécaniques dans le cas de la coque traité avec APTES en comparaison de celui seulement traité avec une solution alcaline et ce, pour toutes les fractions préparées. Ceci s'explique par des interactions favorables entre les groupements Ethoxy (Si-o-Si) entre matrice et renfort. Les matériaux issus de cette étude présentent donc une nouvelle catégorie des biocomposites qui peuvent trouver plusieurs applications industrielles.

Mots Clés : Nanocomposites ; Propriétés Thermique ; Propriétés Mécaniques.

UEMF

Faculté des Sciences et Techniques - Fès
B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES
212 5 35 60 80 14 ; Fax : 212 5 35 60 82 14

Remerciements

A Dieu le tout puissant, le Clément, le glorieux, le juste et le gracieux, qu'au terme de ce travail, on le remercier en tout premier lieu.

Je tiens à remercier particulièrement mes encadrants, ***Pr. Khalil El MABROUK*** *et* ***Pr. A.BOULAHNA*** *pour leurs aides précieuses et leurs conseils judicieux. Je leur assure le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

Je tiens également à remercier ***professeur M.EL ASRI*** *et* ***professeur Y.KANDRI*** *d'avoir accepter d'être parmi ce jury et de sacrifier une partie de son temps précieux pour juger ce travail.*

Mes sincères remerciements à toute l'équipe des jeunes chercheurs de la Faculté Euromed de Génie, et spécialement mon Co-encadrant ***Mr.Anouar EL MAGRI,*** *pour ses conseils et son orientation tout au long de mon stage, ainsi je remercie chaleureusement* ***Mr. Mohammed Salim KHAYAT,*** *et* ***Mlle. Fatima SEMMAH*** *pour leur aide et leurs encouragements que je peux plus les ignorer.*

Ma gratitude va aussi aux jeunes collègues ***Mr. BAGHAD Abd, Mr. Omar ALAMI*** *et* ***Mr. OMARI Mohammed*** *ainsi à toute personne contribuée à la réalisation de ce travail, de prés ou de loin.*

Table des matières

Liste des figures III
Liste des Tableaux III
Abréviations IV
Introduction Générale 1
CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 3
1.1. Fibres 3
1.1.1. Fibres naturelles 3
1.1.2. Fibres synthétiques 6
1.2. Polymères 6
1.2.1. Thermodurcissables 7
1.2.2 Thermoplastiques 7
1.3. Composites à base des polymères 7
1.4. Revue expérimentale 9
1.4.1. Pultrusion 9
1.4.2 Enroulement de filament 9
1.4.3. Moulage par transfert de résine (RTM) 10
1.4.4. Moulage par compression 10
1.4.5. Extrusion 11
CHAPITRE 2 : Mise en forme des composites 13
2.1. Préparation de la matrice 13
2.1.1. Séchage 13
2.1.2. Broyage de la matière première 13
2.1.3. Préparation du polypropylène greffé avec VTES (PP-g-VTES) 14
2.1.4. Extrusion 15
2.2. Préparation du renfort 16
2.2.1. Séchage 17
2.2.2. Broyage 17
2.2.3. Tamisage 17
2.3. Traitement chimique de la coque d'argan 18
2 .3.1. Traitement alcalin 18

2.3.2. Traitement APTES 19
2.4. Résultats et Discussions 22
2.4.1. Analyse des composites par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourrier (FTIR) 22
2.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) 24
2.4.3. Caractérisation mécanique 27
Conclusion 31
Références bibliographiques 32

Liste des figures

Figure 1- Classification et sous-classification des fibres [22]. 4
Figure 2 - Extrudeuse à 7 zones de chauffage 12
Figure 3 : Image réelle de l'étuve NAPCO Model 5861 13
Figure 4 : Image réelle du broyeur Fritsch Pulverisette 19 ainsi que les granules de polypropylènes avant et après broyage 14
Figure 5 - Mode opératoire de la préparation du polypropylène mouillé avec les réactifs 14
Figure 6 - les différentes réactions possibles du PP-g-VTES [11] 15
Figure 7 - image réel de la coque d'argan 16
Figure 8 - Structure de la cellulose [13] 17
Figure 9 - Mode opératoire du traitement alcalin des particules de la coque d'argan 19
Figure 10 - Mode opératoire du traitement de la coque d'argan par APTES 20
Figure 11 - image réelle de la coque d'argan traité par une solution alcaline (droite) et celle traitée par une solution alcaline suivie d'un traitement par APTES (gauche) 20
Figure 12 - Image réelle de la ligne d'extrusion 21
Figure 13 - Image réelle de l'appareil FTIR ainsi qu'un exemple des films des composites préparés 22
Figure 14 - Analyse spectroscopique du PP pur et PP-g-Si 23
Figure 15 - Analyse spectroscopique du CAP, CA-APTES et CA-TA 23
Figure 16 - Analyse spectroscopique de PP-g-Si, PP-g-Si-5%CA-TA et de PP-g-Si-5%CA-APTES 24
Figure 17 - Appareil et schéma du principe de fonctionnement de l'analyse thermogravimétrique. 25
Figure 18 - Analyse thermogravimétrique des composites traités alcalin (A) et par APTES (B) 26
Figure 19 - Eprouvette pour l'essai de traction 28
Figure 20 - Résultats des modules de traction pour les composites PP-g-Si/CATA pour les différentes fractions massiques 29
Figure 21 - Résultats des modules de traction pour les composites PP-g-Si/CA-APTES pour les différentes fractions massiques 30

Liste des Tableaux

Tableau 1 - Résumé des résultats du tamisage 18
Tableau 2 - Mélanges des composites préparés par extrusion 21

Abréviations

Abréviations	Significations
PP	Polypropylène
PP-g	Polypropylène greffé
VTES	Vinyltriethoxysilane
APTES	Aminopropyltriethoxysilane
PP-g-VTES	Polypropylène-greffé-vinyltriethoxysilane
CA	Coque d'Argan
TA	Traitement Alcalin
TAPTES	Traitement APTES
CA-TA	Coque d'Argan traité par traitement Alcalin
CA-TAPTES	Coque d'Argan traité par traitement APTES
PP-g-Si-CA-APTS	Polypropylène-greffé-silane-coque d'argan traité par APTES
PP-g-Si-CA-TA	Polypropylène-greffé-silane-coque d'argan traité par traitement Alcalin
DCP	Peroxyde de dicumyle

Introduction Générale

Les systèmes composites polymères renforcés par des charges organiques et/ou inorganiques bien dispersées présentent des améliorations significatives au niveau des propriétés physiques et mécaniques comparés à la matrice pure. En particulier, les composites à base des fibres naturelles sont devenues le centre d'intérêt pour différentes applications en particulier dans la construction grâce à leurs propriétés d'isolation thermique, en automobile pour leurs légèretés ainsi que leurs isolations sonores, et comme produits d'emballage dus à leurs propriétés de biodégradabilité. Il existe de nombreuses sources de fibres naturelles telles que les fibres végétales, les fibres animales, les fibres de fruits et les fibres de tige. Les fibres naturelles, en tant que matériau cimenté, sont utilisées depuis plusieurs décennies dans de nombreux pays [6]. Ces fibres naturelles sont maintenant un composant majeur dans la fabrication de matériaux bio-composites comme les planches, le papier et de nombreuses structures [7]. La technologie des polymères est considéré comme une technologie de pointe utilisée pour des raisons environnementales ; il est facile à traiter et est idéal pour le recyclage des produits [8]. Les polymères ont des caractéristiques uniques (thermodurcissables et thermoplastiques) qui les rendent compatibles avec les matériaux dans toutes les conditions telles que les différentes températures, les densités variables, les propriétés mécaniques, physiques et thermiques [9].Ces polymères sont très fiables et adaptés au renforcement avec des fibres naturelles et synthétiques (fibre de verre, carbone et aramide). Ces composites polymères ne sont pas utilisés comme composants d'automobiles, de navires et d'applications structurelles, mais ils offrent des propriétés avantageuses telles qu'un rapport poids / résistance élevé, une fabrication facile, des formes complexes, un faible coût et une bonne résistance à la corrosion et à l'encrassement marin [10,11]. Les composites renforcés de *fibres synthétiques ne sont pas dégradables en raison de leur masse moléculaire élevée* et de leur caractère hydrophobe, tandis que les composites de polymères fibro-renforts naturels sont des produits hydrophiles de faible masse moléculaire. Les composites polymères renforcés de fibres naturelles présentent certains inconvénients tels qu'une faible résistance, une mauvaise liaison interfaciale entre la fibre et la matrice et une absorption d'humidité par rapport aux composites renforcés de fibres artificielles. Pour une performance à long terme, les composites de polymères fibro-renforts naturels sont très sensibles à l'absorption

d'humidité et affectent la liaison fibre/matrice [12]. Ces polymères sont très fiables et adaptés au renforcement. Le traitement de surface des fibres naturelles est une méthode assez importante qui permet de réduire son caractère hydrophile et améliorer les propriétés adhésives de la fibre/matrice.

Les traitements chimiques modifient la morphologie de la surface des fibres naturelles et éliminent certains produits chimiques indésirables qui attirent les groupes hydroxyles, un obstacle dans la liaison fibre/matrice [13,14]. Les propriétés mécaniques des composites de polymères à fibres traités et des composites hybrides ont pu améliorer la résistance [15] par rapport aux composites de fibres non traitées [16,17]. Différents types de procédés de fabrication de composites renforcés de fibres naturelles ont été inventés. Les spécifications pour les polymères et les fibres sont un facteur décisif pour le processus de fabrication. Des technologies avancées, des procédés de fabrication et des recherches innovantes sont utilisés pour obtenir les composites d'ingénierie à haute résistance liés aux nouvelles applications [18]. Il existe une demande croissante de nombreuses industries, telles que l'automobile, le bâtiment et la construction, les industries électriques et électroniques, pour promouvoir les composites de polymères à fibres naturelles conduisant ainsi à un marché très concurrentiel [19,20].

Dans ce qui suit, une étude bibliographique quant aux différents types de fibres naturelles sera traitée. L’objectif principal est de donner un aperçu sur les différents types de fibres. De même, les différentes matrices polymères et résines thermodurcissables seront évoqués afin de mettre en évidence leurs interactions avec les renforts fibreux. Les mélanges polymères/fibres peut donner des propriétés améliorées si les fibres ont subi un double traitement alcalin et par des molécules organiques. La deuxième phase de traitement a pour but de minimiser les tensions de surface et augmenter l’adhérence entre les deux matériaux. Ceci permettra d’avantage d’améliorer les propriétés recherchées.

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Fibres

Les composites polymères renforcés de fibres naturelles sont intéressants pour les technologies de pointe en raison de leurs divers avantages par rapport aux fibres conventionnelles. Ces avantages comprennent une faible densité, une résistance spécifique acceptable, une usure moindre pendant le traitement, un faible coût, une faible énergie, une capacité de renouvellement et une biodégradabilité. Les matériaux composites synthétiques tels que l'aramide, le carbone et les plastiques renforcés de fibres de verre dominent les secteurs de l'aérospatiale, des loisirs, de l'automobile, de la construction et du sport. Les fibres synthétiques sont le matériau de renfort le plus largement accepté en raison de leur faible coût et de leurs bonnes propriétés mécaniques.

1.1.1. Fibres naturelles

Le courant dominant de l'énergie mondiale provient des ressources naturelles comme les sources pétrochimiques, le charbon et les gaz naturels. Toutes ces sources d'énergie et ses produits sont finis [4] et incertains, ce qui nécessite de les remplacer par des matières premières facilement disponibles et une durabilité bon marché. Actuellement, plusieurs types de fibres naturelles renforcées en polymères thermodurcissables et thermoplastiques ont révélé plusieurs avantages: des ressources renouvelables, légères et disponibles à bas coût, largement admises en érosion qui sont tous attrayants d'un point de vue marketing. De nombreux matériaux et déchets naturels tels que la farine de coquille, la farine de bois et la pâte ont été utilisés comme charges dans les polymères [21]. Des fibres naturelles peuvent être extraites de nombreuses parties de plantes telles que la tige de liber, la feuille et les graines des plantes sous forme de faisceau. La classification des fibres est représentée sur la Fig. 1 [22].

Les fibres naturelles sont produites à raison d'environ 30 millions de tonnes chaque année. Les fibres naturelles ont révélé une résistance mécanique modérément élevée et une rigidité et peuvent être remplacées par des métaux et utilisées comme matériaux de renforcement dans des matrices polymères pour fabriquer des matériaux composites structuraux utiles.

L'obstacle majeur dans les composites à base des fibres naturelles est la compatibilité entre la matrice et les fibres. Les fibres naturelles présentent une compatibilité médiocre et une absorption d'humidité relativement élevée pendant le renforcement dans les composites polymères. Les traitements de fibres naturelles modifient les propriétés d'une surface fibreuse

pour améliorer son adhérence avec une matrice différente. La résistance mécanique des composites pourrait être obtenue avec une interface forte, et l'efficacité du transfert des contraintes de la matrice à la fibre pourrait être réduite avec une interface plus faible [24,18].

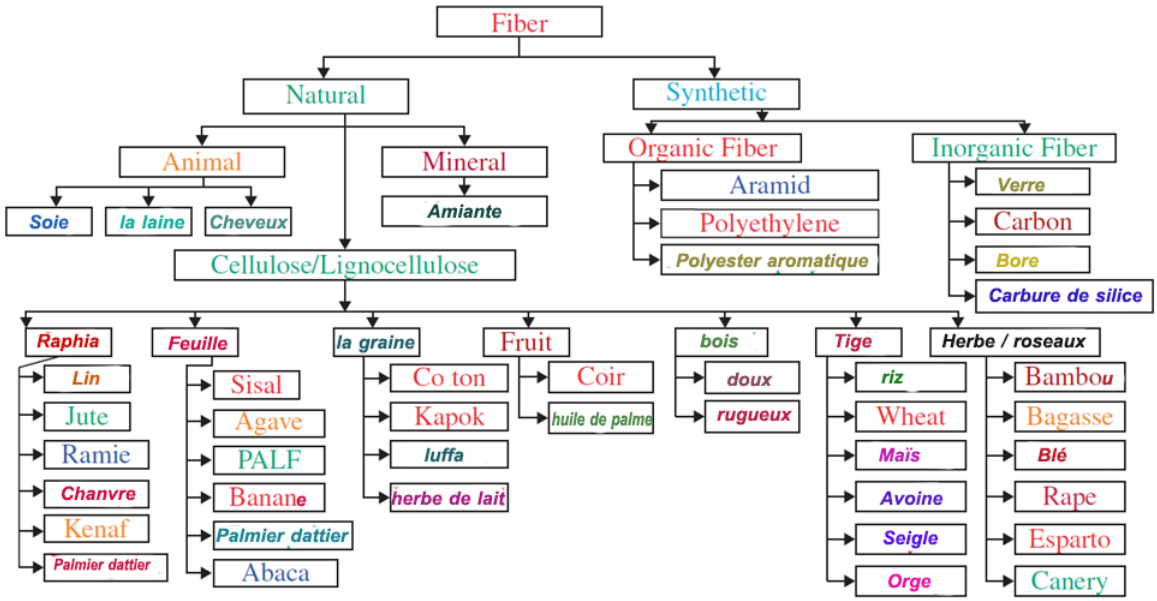


***Figure 1*- Classification et sous-classification des fibres [22].**

L'obstacle majeur dans les composites à base des fibres naturelles est la compatibilité entre la matrice et les fibres. Les fibres naturelles présentent une compatibilité médiocre et une absorption d'humidité relativement élevée pendant le renforcement dans les composites polymères. Les traitements de fibres naturelles modifient les propriétés d'une surface fibreuse pour améliorer son adhérence avec une matrice différente. La résistance mécanique des composites pourrait être obtenue avec une interface forte, et l'efficacité du transfert des contraintes de la matrice à la fibre pourrait être réduite avec une interface plus faible [24,18].

La nature hydrophile de la fibre naturelle est une cause principale de la faible liaison entre les fibres et la matrice. Ceci pourra affecter directement la résistance mécanique des composites polymères. Beaucoup d'autres impuretés physiques et groupes hydroxyles sur la surface de la fibre peuvent représenter des obstacles quant à la fabrication matériaux de qualité [25]. De nombreuses recherches ont été menées sur la modification de surface des fibres naturelles et de ses composites [26 29]. Les propriétés mécaniques des composites dépendent de l'orientation et des caractéristiques des fibres et de la matrice, ainsi que de l'adhérence entre la fibre et la matrice

[30]. Une faible liaison entre les fibres et la matrice affecte directement la résistance mécanique [25]. De nombreux types de traitements chimiques affectent la surface de la fibre ce qui permet l'amélioration de l'adhérence interfaciale et par conséquent les propriétés mécaniques des composites. Certains traitements chimiques de surface comprennent le chlorite de sodium [31,32], méthacrylate [33], isocyanate, traitement au silane [28], acétylation, mercerisassions, éthérification, traitement enzymatique, peroxydes, benzoylation, traitement au peroxyde de dicumyle et traitement plasma [34].

Les fibres de feuille d'ananas (PALF) et les fibres de kénaf ont été traitées avec de l'alcali, du silane et des alcalis combinés et du silane pour étudier l'effet de l'adhérence mécanique, morphologique et fibre / matrice. La fibre de PALF et de kénaf traitée avec du silane a révélé une excellente liaison mécanique entre fibre/matrice par rapport aux fibres non traitées et traitées aux alcalis [28]. Le traitement de surface des fibres de chanvre ont été étudiés comme un moyen d'améliorer la résistance au cisaillement interfaciale de fibres de chanvre (PLA) et des composites de polyester insaturé (CPI). Les fibres ont été traitées avec de l'hydroxyde de sodium, de l'anhydride acétique, de l'anhydride maléique et du silane. Un traitement combiné utilisant de l'hydroxyde de sodium et du silane a également été réalisé. La résistance au cisaillement interfaciale des échantillons de fibres de PLA / chanvre a augmenté après traitement, sauf dans le cas du traitement à l'anhydride maléique. L'augmentation de la résistance au cisaillement interfaciale pourrait s'expliquer par une meilleure liaison du PLA avec les fibres traitées et une augmentation de la transcristallinité du PLA [35].

Les propriétés mécaniques et morphologiques des composites du caoutchouc naturel traité aux alcalis et non traité ont été étudiés. Les composites traités présentaient des propriétés mécaniques et morphologiques améliorées ce qui s'explique par une bonne adhésion entre matrice/fibre (propriétés interfaciales) [36,37]. De même, d'autres études ont été réalisées sur les fibres de chanvre traitées avec de l'hydroxyde de sodium, de l'anhydride acétique, de l'anhydride maléique et du silane afin d'améliorer la liaison interfaciale et comparer l'effet des traitements chimiques sur la fibre de chanvre. Tous les traitements chimiques ont affecté la surface des fibres et amélioré la résistance interfaciale des fibres et de la matrice de chanvre [35]. Les fibres de banane sont traitées en milieu alcalin, par le chlorure de benzoyle, avec le $KMnO_4$ et du tetraethoxysilane (TEOS) dans le but d'étudier la conductivité thermique, la diffusivité

thermique et la chaleur spécifique. Les composites fibres de banane traités / polypropylène (PP) améliorent les propriétés thermo-physiques tandis que les composites de fibres de banane benzoyles présentent les plus hautes valeurs de conductivité thermique et de diffusivité thermique alors que le traitement au NaOH influence les propriétés thermo physiques [38].

1.1.2. Fibres synthétiques

Les fibres synthétiques telles que les fibres de verre, les fibres de carbone et les fibres de bore font l'objet d'une attention accrue au cours des deux dernières décennies. Les composites de fibres naturelles ont une saine compétition avec les composites synthétiques tels que le verre de polypropylène et les époxy de verre. Les composites polymères renforcés de fibres synthétiques fournissent des matériaux de haute résistance et de rigidité qui sont largement acceptés comme composants pour l'aérospatial et pour l'industrie automobile [39]. De nos jours, les fibres naturelles sont utilisées pour remplacer les fibres synthétiques en raison de préoccupations environnementales en tant que matériau renforcé dans les composites polymères pour les matériaux d'ingénierie [40]. Les composites hybrides de fibres naturelles et synthétiques sont souvent utilisés pour améliorer la résistance mécanique des composites polymères [21].

1.2. Polymères

Les polymères sont une combinaison de nombreuses petites molécules. La plus petite unité de ces molécules est appelée monomère. La combinaison de ces monomères convertit en polymère, un mot pris du grec, qui signifie « plusieurs membres ». La cellulose, la lignine, l'amidon et le caoutchouc naturel sont les meilleurs exemples de polymères naturels. Les polymères naturels ont commencé à se transformer chimiquement en de nombreux autres produits tels que le coton à canon, le caoutchouc vulcanisé et le celluloïd. La réaction chimique par laquelle les polymères sont synthétisés à partir de monomères est appelée polymérisation. Cependant, il s'agit d'un terme générique, car il existe un certain nombre de mécanismes chimiques impliqués dans différentes réactions de polymérisation. Les polymères synthétiques, en tant que polymères modernes, ont contribué à améliorer la technologie et les sciences appliquées au début du XXe siècle. Les polymères synthétiques sont développés par des réactions chimiques et appliqués dans des constructions de bâtiments en plus d'autres utilisations. L'utilité des polymères synthétiques, qui ont des comportements, des caractéristiques et des applications différentes, sont

infinis et ne sont limitées que par certaines lois chimiques et thermodynamiques, et par la créativité des chimistes.

1.2.1. Thermodurcissables

Les résines thermodurcissables sont très recherchées industriellement grâce à leurs propriétés telles que le module élevé, la force, la longévité, et les résistances thermiques et chimiques en raison de la densité élevée de réticulation [41,42]. En conséquence, les résines thermodurcissables ont une très faible résistance aux chocs et ne peuvent pas être remodelées après polymérisation/réticulation [43]. Il existe plusieurs thermodurcissables tels que les polyesters, les résines phénol-formaldéhydes, les résines époxy et les polyuréthanes [44]. En outre, les thermodurcissables sont utilisés pour améliorer la haute performance et la résistance aux chocs pour les applications industrielles, telles que les matériaux de construction et le transport [45]. Différents types de charges telles que des fibres naturelles et des fibres synthétiques sont souvent ajoutés à la résine pour former des matériaux composites. La préparation des composites à partir des polymères thermodurcissables est généralement basée sur une mise en couche manuelle et une pulvérisation comme techniques [9].

1.2.2 Thermoplastiques

Les thermoplastiques sont synthétisés à partir de plantes en grandes quantités et transformés par traitement chimique. Certains des thermoplastiques les plus importants sont le polyéthylène [polyéthylène basse densité (PEBD) et polyéthylène haute densité (PEHD)], le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène [44]. Ces polymères peuvent être utilisés dans de nombreuses applications possibles à des fins structurelles telles que les utilitaires pour câbles et utilitaires légers. Les polymères thermoplastiques sont également utilisés comme matrice pour les fibres naturelles et synthétiques [46]. Les polymères thermoplastiques peuvent fondre à des températures spécifiques et peuvent être façonnés et remodelés (par réchauffage) en fonction du moule. Le retraitement des polymères thermoplastiques peut perdre ses propriétés physiques en raison d'une rupture des chaînes polymériques ; il est préférable de ne pas recycler les thermoplastiques.

1.3. Composites à base des polymères

Au cours des dernières décennies, les matériaux composites ont gagné en popularité dans de nombreux secteurs en raison de leurs utilisations polyvalentes, de leurs facilités de préparation,

de la disponibilité des matières premières, de leur respect de l'environnement, de la mécanique améliorée des produits désirés. La plupart des matériaux composites sont composés d'une matrice polymère. Variétés de recherche basées sur le renforcement de fibres naturelles telles que palmier dattier, bois de caoutchouc [47], fibre de coco, huile de palme, ramie, palmier à sucre, bambou, chanvre, lin, sisal, jute, fibres de feuilles d'ananas, kénaf, etc., ont été étudiés [23,48]. Les fibres de palmier à sucre et les composites phénoliques ont été étudiés pour étudier les propriétés mécaniques et la compatibilité de la liaison fibre-matrice. Les composites présentent de très bonnes propriétés mécaniques à un taux de 30% et une adhésion fibre/matrice [49].

Les composites fibres de carbone / résine phénolique ont été étudiés et une amélioration de la conductivité thermique, après l'ajout de nanotubes de carbone multi-parois hautement cristallin, a été trouvé. La résine phénolique a permis de favoriser une continuité thermique entre les fibres de carbone adjacentes et a entraîné une amélioration de la conductivité thermique [50]. Les composites phénoliques renforcés de fibres de cellulose traitées au silane ont amélioré l'adhérence fibre-matrice et les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction et la flexion [51]. Le composite fibre de jute / époxy avec un traitement alcalin et du silane a montré une très bonne résistance interfaciale fibre/matrice. Des essais de retrait de fibre unique ont été examinés avec la microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM) des échantillons fracturés [52]. Un composite fibre / époxy de lin tissé ayant subi un traitement alcalin a révélé une adhérence fibre / matrice améliorée [48]. Les composites CPI renforcés de fibres de chanvre ont été étudiés pour évaluer les propriétés physiques et mécaniques. Le pourcentage de teneur en eau a été augmenté à mesure que la fraction volumique des fibres augmentait et que la résistance mécanique diminuait en raison de la teneur en humidité [53].

Un composite CPI renforcé de fibres de la bagasse traitées a révélé des propriétés physiques améliorées tel que : les propriétés mécaniques, la fonction mémoire et des interactions favorables entre fibre/matrice [54]. Chen et *al*. [55] ont étudié les interactions interfaciales du composite bambou/ester vinylique ainsi l'effet de l'absorption d'eau sur la résistance au cisaillement interfaciale de composite. Les composites carbone/ester vinylique ont des propriétés supérieures, une résistance spécifique plus élevée et un module spécifique que l'acier marin, alors que les composites verre/ester vinylique ont une résistance spécifique plus élevée mais un module

inférieur à celui de l'acier marin [56]. Les composites de polyester renforcé de fibres de bambou ont permis de donner des composites légères et hautement résistants [57]. Différentes propriétés telles que l'absorption d'eau et les propriétés mécaniques des composites de polyester renforcés de fibres de bambou ont été rapportées [58]. Les composites laminés ramie/poly(lactique acide) (PLA) traités dans une solution alcaline améliorent les propriétés mécaniques [16]. Des composites de PLA renforcés de fibres de lin greffées de TiO2 ont été étudiés, et une amélioration significative a été observée quant aux modules mécaniques [59]. Les composites à base de fibres de kénaf/PLA ont montré une très bonne résistance mécanique et ont été également étudiés dans des conditions humides pour évaluer leurs biodégradabilités [60].

1.4. Revue expérimentale

Les procédés de fabrication de composites sont utilisés dans le développement de produits biodégradables à partir de composites de fibres naturelles. Ho et *al*. [61] ont discuté le procédé de fabrication et les méthodes adoptées à la mise en œuvre des biocomposites hybrides associés aux composites de fibres naturelles. La plupart des méthodes de traitement des composites à fibres naturelles sont liées à des procédés de traitement conventionnels tels que la pultrusion, le moulage par injection, le moulage par compression, le moulage par infusion sous vide, les procédés de pressage à chaud, le moulage par transfert de résine, et par extrusion.

1.4.1. Pultrusion

Une combinaison de processus de traction et d'extrusion est connue comme un processus de pultrusion. Le mécanisme d'un processus de pultrusion est très similaire à un processus d'extrusion, mais dans la pultrusion, les matériaux sont coulés dans des moules pour développer des produits. Des polymères thermodurcissables peuvent également être utilisés dans ce procédé. Les fibres composites imprégnées traversent une chambre de bain en polymère et traversent de nombreux types de moules. La forme du produit finale dépend de la moule ; il peut être de forme circulaire, rectangulaire, carrée, en forme de I ou en forme de H. Les produits bio-composites finaux sont utilisés pour durcir à l'intérieur du moule.

1.4.2 Enroulement de filament

L'enroulement de filament est un processus de moule ouvert, et le moule est un mandrin rotatif. C'est un procédé de fabrication composite qui produit des produits de forme circulaire. Dans cette procédure, les fibres naturelles passent d'abord à travers la chambre de bain de résine puis

le composite imprégné se déplace vers le mandrin rotatif. Une distribution égale dans un mandrin peut être réalisée. Dans ce processus, les modèles d'enroulement se composent de trois types: cerceau, hélicoïdal et polaire.

1.4.3. Moulage par transfert de résine (RTM)

Le moulage par transfert de résine est une technique plus utilisée pour la fabrication des composites pour les secteurs automobiles et aéronautiques. Dans cette technique, la fibre doit être coupée dans des tailles précises par un couteau ou des ciseaux. Dans ce processus, la résine est injectée séparément sur un lit de plate-forme stationnaire. Ce processus est très populaire en raison de la capacité de production élevée et il est peu coûteux à produire. De nombreuses études ont été réalisées en utilisant la RTM. Dans le procédé RTM, la fibre séchée au four est placée dans un moule et deux plaques de moule sont serrées étroitement pour éviter la fuite de résine pendant le processus d'injection. En utilisant une résine d'équipement de distribution ou un polymère injecté dans le moule en utilisant des orifices d'entrée simples ou multiples, le moule dépend de la complexité de la forme d'un produit final jusqu'à ce que le moule soit rempli de résine. Une fois la résine refroidie, des composites sont enlevés du moule. Le post-durcissement est également nécessaire pour assurer que la résine est complètement durcie.

1.4.4. Moulage par compression

Le moulage par compression est le procédé de fabrication des composites thermodurcissables et thermoplastiques les plus courants. Il est normalement utilisé pour produire des composants composites avec des volumes de production élevés tels que des composants automobiles. Fondamentalement, il existe deux types de procédés de moulage par compression : à froid et à chaud. Pour les polymères thermodurcissables, un matériau composite semi-durci intermédiaire appelé composé de moulage est utilisé. Le composé de moulage en vrac (CMV) et le composé de moulage en feuille (CMF) sont deux composés de moulage à base de thermodurcissables largement utilisés. Pour les polymères thermoplastiques, un mat de verre thermoplastique (GMT) est normalement utilisé comme composé de moulage. Dans le moulage par compression à l'échelle de laboratoire, les matériaux composites sont mélangés dans un mélangeur interne et une extrudeuse à double vis pour une bonne distribution.

Pour les deux types de procédés de moulage par compression, seule la pression est appliquée pour la technique de compression à froid, mais dans la technique de presse à chaud, la pression et

la température sont toutes deux requises. La technique de pression à froid nécessite la température ambiante pour le processus de durcissement, tandis qu'une technique de pressage à chaud applique la température sur le moule ; il transfère ensuite la chaleur au composite et initie le processus de durcissement [62].

1.4.5. Extrusion

L'extrusion est de loin le plus important des procédés de mise en forme des polymères. Le principe de base de l'extrusion monovis est l'utilisation d'une vis sans fin, qui tourne à l'intérieur d'un **fourreau cylindrique**. Procédé continu, l'extrusion est utilisée pour fabriquer des produits finis ou des semi-produits de section constante (films, plaques, tubes, profilés...) par passage au travers d'un outillage appelé **filière.** Dans ce cas, les fonctions principales du procédé sont d'assurer la **fusion du polymère solide**, puis la **mise en pression** et le **mélange du polymère fondu**, afin d'alimenter dans de bonnes conditions la filière, qui donnera sa **forme au produit fabriqué**. L'extrusion est aussi utilisée, en dehors de la mise en forme, pour des étapes de granulation, de compoundage ou de polymérisation. L'extrusion arrive en tête devant l'injection et les autres procédés de transformation avec environ 1,7 million de tonnes de matières consommées par an. Le principe même de l'extrusion est très ancien, si on le fait remonter à la vis d'Archimède, et a été largement utilisé depuis fort longtemps, en particulier dans le domaine alimentaire (fabrication de saucisses ou de pâtes alimentaires). Dans le cas des matériaux synthétiques, le procédé a été appliqué dès le début du XX ^{e} siècle au domaine du caoutchouc, puis s'est largement développé depuis dans celui des matières thermoplastiques.

Dans le présent travail, nous allons utiliser une extrudeuse bi-vis dans le but d'augmenter le cisaillement entre la matrice et le renfort afin de préparer des composites de qualités. Un exemple d'appareil d'extrusion de sept zones de chauffage est schématisé ci-dessous :

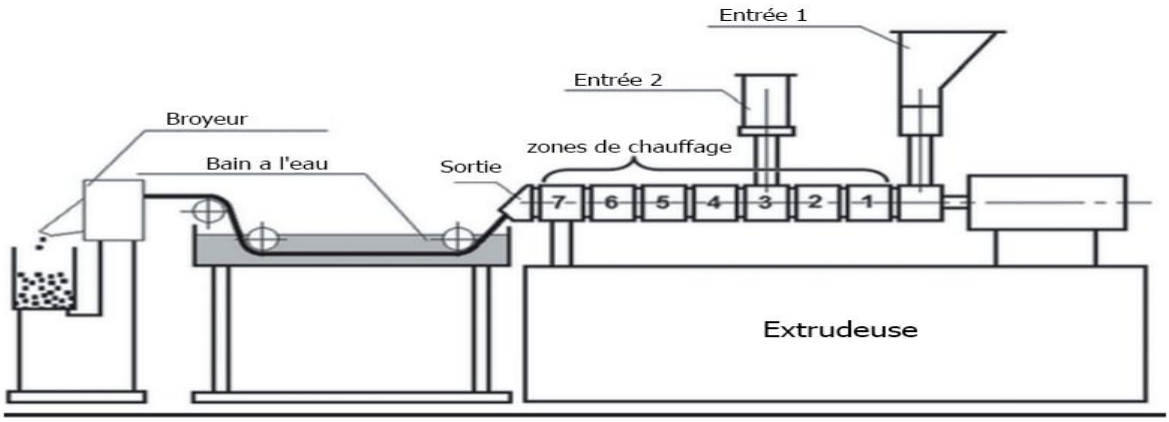


Figure 2 **- Extrudeuse à 7 zones de chauffage**

L'état du mélange de polymères dans la machine permet de distinguer cinq zones :

1. La zone d'alimentation 1, dans laquelle le polymère est entièrement solide et préchauffé
2. La zone d'homogénéisation dans laquelle le polymère est mou et le polymère déjà à l'état fondu.
3. La zone d'alimentation 2, dans laquelle les renforts sont mélangées avec le polymère à l'état fondu. Ils sont ajoutés dans la troisième zone pour minimiser leur temps de séjour à haute température, afin d'éviter la dégradation de la charge.
4. La zone d'homogénéisation, dans laquelle le polymère coexiste à l'état fondu avec les renforts (La dispersion / distribution).
5. La zone de compression, dans laquelle le matériau est complètement fondu et forcer à travers la sortie

CHAPITRE 2 : Mise en forme des composites

Les composites à base du coque d'argan et de polypropylène sont préparés par extrusion réactif. Avant leurs mélanges, le polypropylène a subi des modifications chimiques avec VTES dans le but de le rendre compatible avec le renfort coque d'argan. De même avant son mélangeage avec la matrice polymérique, la coque d'argan a aussi été objet de plusieurs traitements. Dans ce qui suit, sera expliqué les différentes étapes de pré-préparation avant la mise en œuvre des composites naturelles.

2.1.Préparation de la matrice

Description des Matériaux :

Le polypropylène utilisé est un polymère industriel grade WA30615 – 14 Saudi Arabia.

Avant son utilisation, le polypropylène va subir différentes actions :

2.1.1. Séchage

L'utilisation du polypropylène commence par un séchage dans une étuve « NAPCO model 5861 » sous injection d'air sec pour éliminer toute trace d'humidité. Le traitement est effectué à une température de 110 °C pendant 24h.

Figure 3 **: Image réelle de l'étuve NAPCO Model 5861**

2.1.2. Broyage de la matière première

Dans le but de réaliser des réactions chimiques sur la matrice polymère, le polypropylène a subi un broyage afin de réduire sa taille de 3 mm à 1 mm de diamètre. Ceci a été réalisé dans un broyeur mécanique à couteaux comme le montre la Figure 4ci-dessous. Le broyeur utilisé est procuré de la compagnie Fritsch (modèle Pulverisette 19).

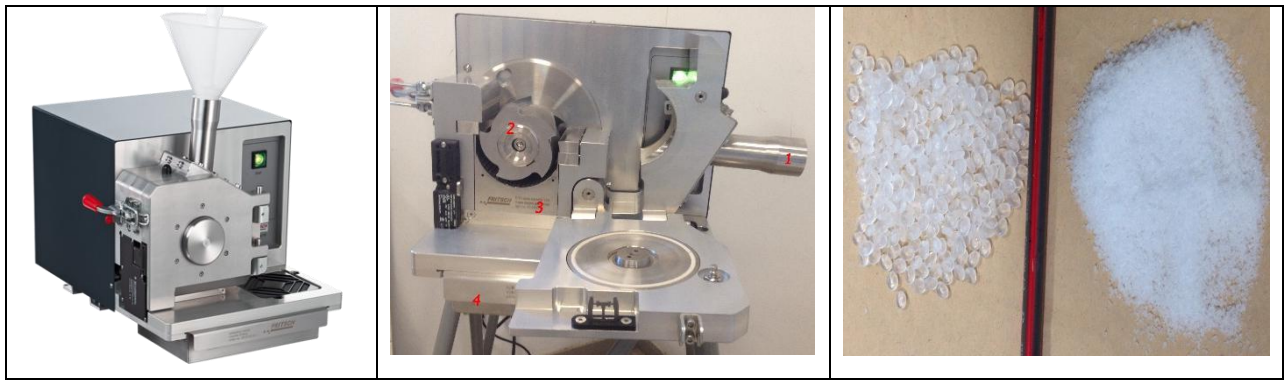


Figure 4 **: Image réelle du broyeur Fritsch Pulverisette 19 ainsi que les granules de polypropylènes avant et après broyage**

Sur la figure 4, sont représentées les différentes fonctions du broyeur :

1. Entré de l'alimentation
2. Moteur ou broyeur
3. Tamis
4. Bac de ramassage

2.1.3. Préparation du polypropylène greffé avec VTES (PP-g-VTES)

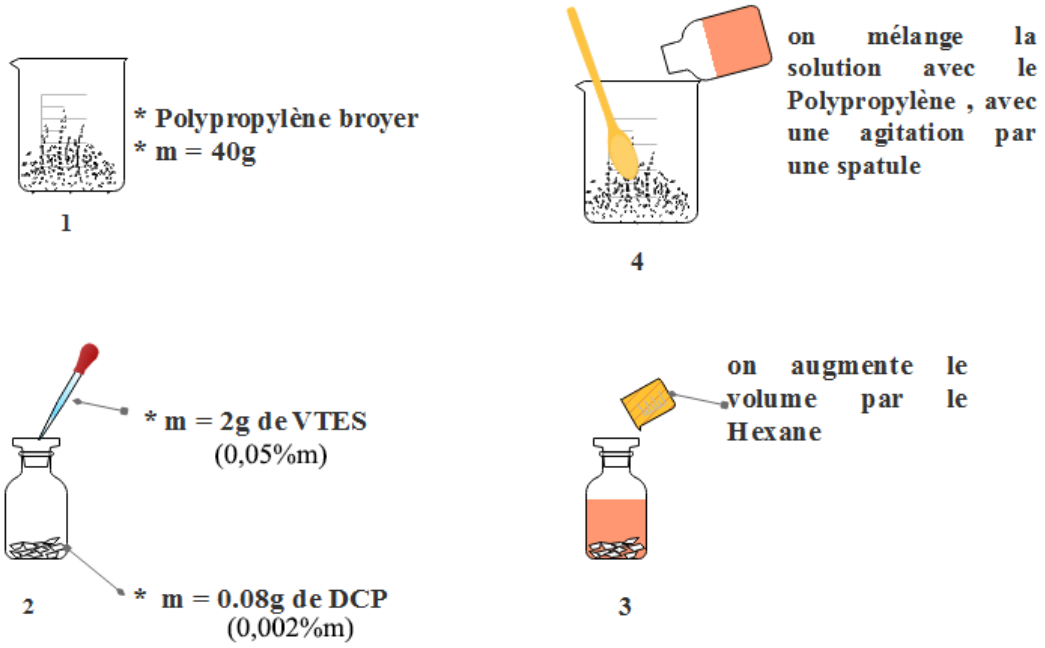


Figure 5 **- Mode opératoire de la préparation du polypropylène mouillé avec les réactifs**

Afin de le rendre compatible, le polypropylène a été modifié chimiquement par extrusion réactive en utilisant le VTES comme co-agent. Après son broyage et séchage, le polypropylène a été mouiller avec une solution en cyclohexane contenant des masses adéquates en dicumule-peroxyde (comme initiateur radicalaire) et du co-agent VTES comme le montre la figure ci-dessus.

2.1.4. Extrusion

L'extrusion réactive du polypropylène a été réalisée dans une extrudeuse bi-vis à une température de 195°C pour toutes les dix zones de chauffage et à une vitesse de rotation des vis égale à 40rpm. Durant cette étape, plusieurs réactions peuvent avoir lieu comme la montre la figure ci-dessous.

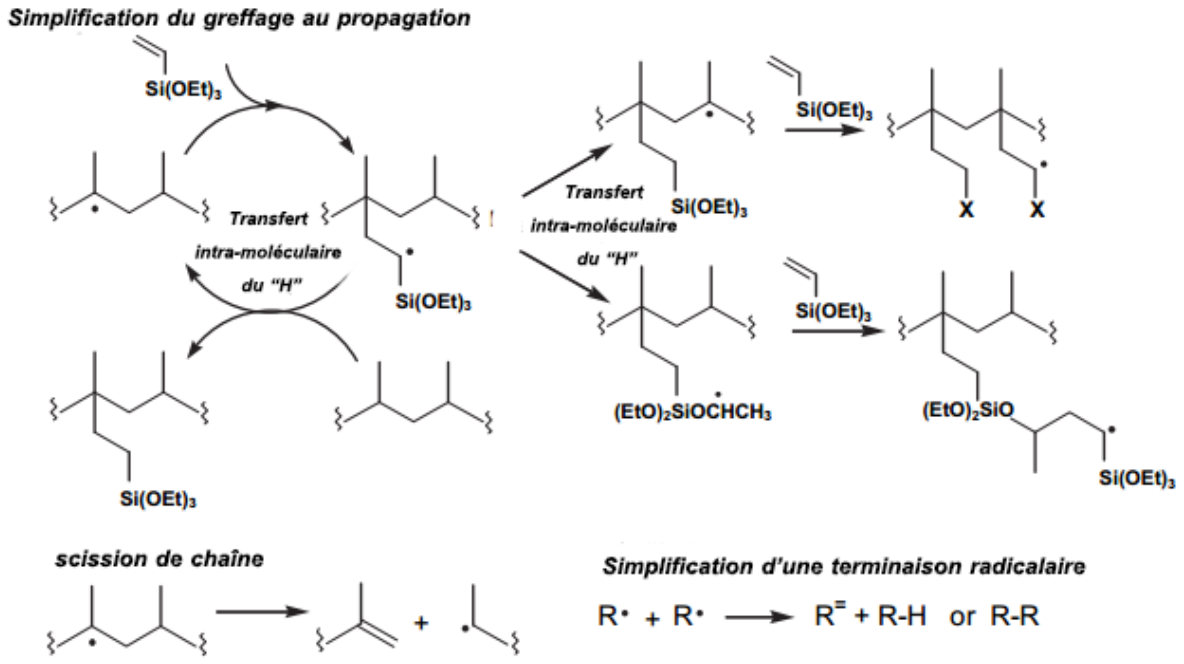


Figure 6 - **les différentes réactions possibles du PP-g-VTES [11]**

Comme la montre le mécanisme expliqué dans la Figure 6, la réaction débute par la fragmentation de dicumul peroxyde en deux radicaux RO^* sous effet de la température. Cette étape est appelée étape d'initiation.

$$ROOR \rightarrow 2RO^*$$

Par la suite, les radicaux peuvent attaquer la double liaison vinylique de VTES qui est moins stable. Le VTES non saturé va par la suite se greffer sur le polypropylène en éliminant un atome d'hydrogène. Durant cette étape de réaction radicalaire, plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu. On parle de transfert inter et/ou intramoléculaire de l'atome d'hydrogène. Généralement, les étapes de greffage peuvent donner lieu à plusieurs produits secondaires comme le montre le schéma de la Figure 6, mais la phase majoritaire c'est le greffage de VTES sur les chaines polymériques. Durant cette procédure de greffage, le polymère peut aussi subir une diminution de sa masse moléculaire. On parle de la rupture des liaisons au niveau du carboneβ (β cessation).

2.2. Préparation du renfort

L'Arganier est une plante de la famille des Sapotaceae. C'est un arbre endémique du Maroc. Les grains de cet arbre s'appellent argan. Ces grains servent à préparer des huiles d'Argan, et les produits cosmétique selon un processus qui commence par élimination de la coque solide, le broyage de la graine d'argan. La préparation des grains broyés est basée sur le chauffage qui est réalisé majoritairement par utilisation des coques comme sources thermiques.

***Figure 7* - image réel de la coque d'argan**

La coque d'argan est produite d'une grande quantité mais son emploies limite à son utilisation comme source d'énergie. Elle se caractérise par la présence d'hémicellulose avec pourcentages variables (10%-30%), de la lignine et de la cellulose de pourcentages de 20% à 50% respectivement ce qui assure que la cellulose est le composé majoritaire dans les Bio-Renfort [13].Les propriétés mécaniques du lignine et hémicellulose sont plus faible que celles de la

cellulose [13]. La cellulose c'est le composant qui assure la protection et le support des plantes [13].

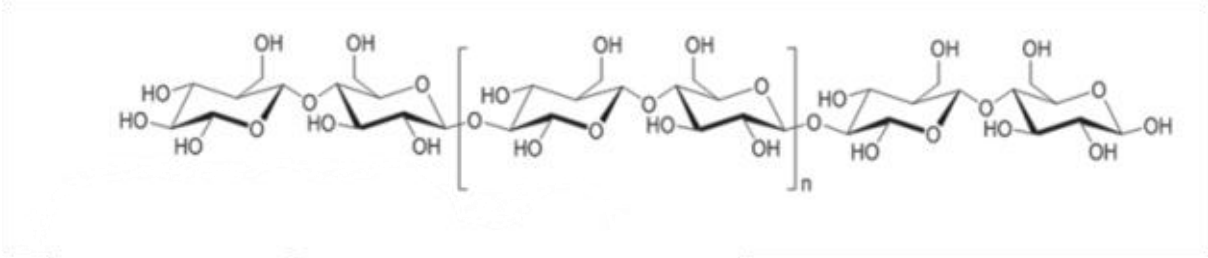


Figure 8 **- Structure de la cellulose [13]**

2.2.1. Séchage

La coque d'argan a été séchée dans une étuve « NAPCO model 5861 » à une température T=70°C, sous une pression atmosphérique, et ce pour une durée de 48h, dans le but d'éliminer toute trace d'humidité. Durant cette opération, l'injection de l'air sec a été maintenue afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau dans l'étuve.

2.2.2. Broyage

Une fois séchée, la coque d'argan a été broyée dans un broyeur muni des couteaux (Fritsch Pulverisette 19) et qui tourne à une vitesse de 2800 rpm. Les grains ayant atteint des diamètres inférieurs à 1 mm peuvent donc passer via un passoir installé pour cette opération.

2.2.3. Tamisage

La taille des particules a un effet considérable sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites préparés à partir du polypropylène et de la coque d'argan. Pour mener une étude systématique, lors du tamisage, les tailles des particules ont été séparées en utilisant différents tamis allant de 40 µm à 125 µm. (125 µm, 110 µm , 80 µm , 60 µm, 40 µm). La répartition des tailles en fonction de la masse de départ est présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 - Résumé des résultats du tamisage

Masse entrée (g)	Dmin (µm)	Dmax (µm)	Refus (g)	Passant (g)
1666,2	125	-	1159,6	506,6
	100	125	106,6	400
	80	100	125,2	274,8
	63	80	104,5	170,3
	40	63	123,8	46,5
	0	40	46,5	0
Total			1666,2	1398,2
Somme Masse D<125 µm			506,6	891,6

2.3. Traitement chimique de la coque d'argan

Le comportement hydrophile des particules de la coque d'argan est un obstacle pour permettre d'avoir des composites de qualité avec la matrice de polypropylène. Ceci est dû au caractère hydrophile de la coque d'argan et le caractère hydrophobe du polypropylène. Donc les tensions de surface ne permettent pas d'avoir un mélange homogène. Afin de réduire ces énergies de surface, une modification chimique du polymère est souhaitée. Deux traitements seront donc réalisés dans ce travail. Le premier consiste en un traitement par une solution alcaline et le deuxième par l'APTES.

2 .3.1. Traitement alcalin

Les particules de coque d'argan sont traitées dans une solution alcaline à base de NaOH. Ce traitement permet d'augmenter la surface spécifique, réduire légèrement le diamètre des particules et augmenter le rapport d'aspect conduisant à l'élaboration d'une topographie de surface rugueuse, qui se traduit par une meilleure adhérence à l'interface fibre/matrice et une augmentation des propriétés mécaniques [18].

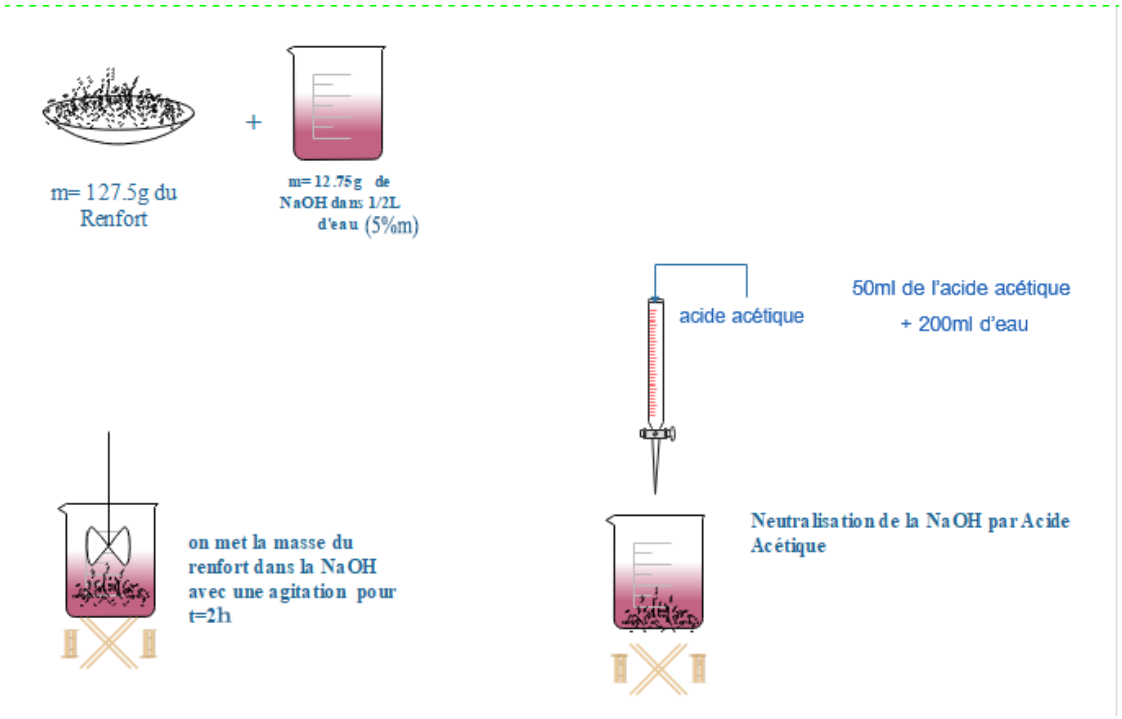


Figure 9 - **Mode opératoire du traitement alcalin des particules de la coque d'argan**

La figure ci-dessus résume le mode opératoire du traitement alcalin. Une masse de l'hydroxyde de sodium (m_{NaOH} =12,75g) est dissoute dans un demi-litre d'eau pure. Par la suite, la coque d'argan a été ajoutée à la solution alcaline tout en respectant la fraction massique de 5% par rapport à la masse d'eau utilisée. La solution est par la suite agitée vigoureusement avec un agitateur mécanique à une vitesse de 641 tr/min pendant 2h. Le pH de la solution avoisine 13,4 . À la fin de cette opération, la solution a été neutralisée en ajoutant de l'acide acétique. Les particules de la coque d'argan ont été récupérer par centrifugation à une vitesse de 10 000 tr/min.

2.3.2. Traitement APTES

La matrice cellulosique est une matrice riche en groupement hydroxyle. Pour améliorer d'avantage la compatibilité entre le polypropylène et la coque d'argan, un traitement avec l'APTES a été réalisé.

Une masse d'APTES (m_{APTES} = 3,25g) a été ajouté à une solution de 250 ml préparée à partir d'un mélange d'éthanol/eau (9 :1). Le pH est par la suite ajusté à une valeur comprise entre 4 et 5 par ajout d'acide acétique. Une masse de 65,67g des particules de la coque d'argan a été ajouté à la solution sous agitation. Après 1h30 de traitement, les particules ont été récupérées par filtration

sous vide, rincées par un mélange d'eau/éthanol et par la suite séchées dans une étuve pendant 24h. La figure 10 schématise les différentes étapes de ce traitement.

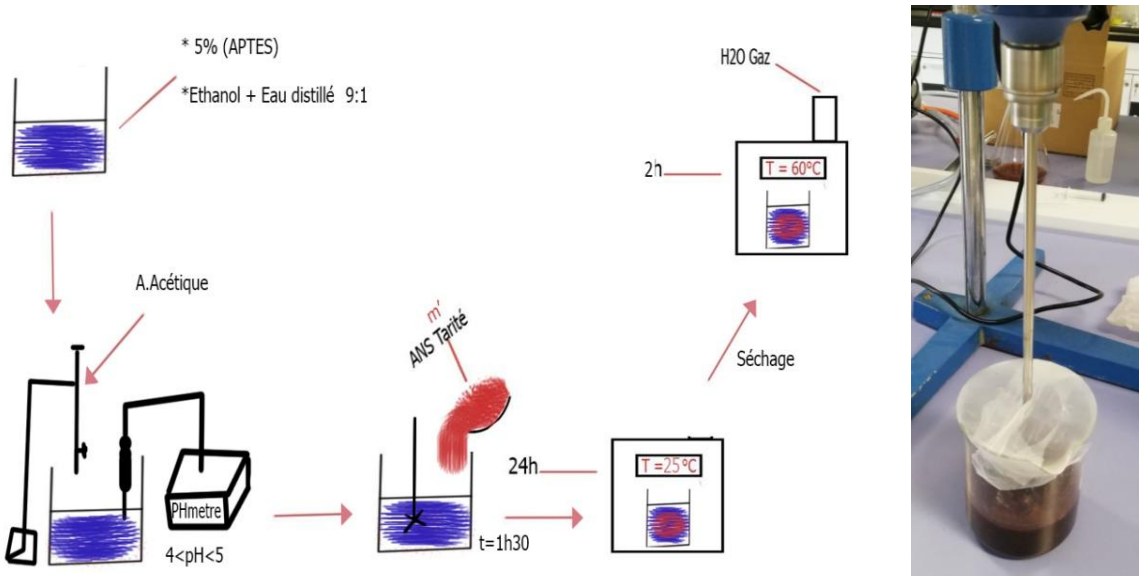


Figure 10 **- Mode opératoire du traitement de la coque d'argan par APTES**

L'image ci-dessous permet de donner une idée claire sur la coloration des particules après traitement alcalin (flacon droit) et par traitement alcalin suivi d'un traitement par APTES (flacon gauche) .

Figure 11 **- image réelle de la coque d'argan traité par une solution alcaline (droite) et celle traitée par une solution alcaline suivie d'un traitement par APTES (gauche)**

Préparation des composites par extrusion :

Les composites à base de polypropylène greffé par VTES (PP-g-Si) et de la coque d'argan traitée ont été préparées par extrusion dans une extrudeuse bi-vis (HAAKE Rheomex OS PTW16), à

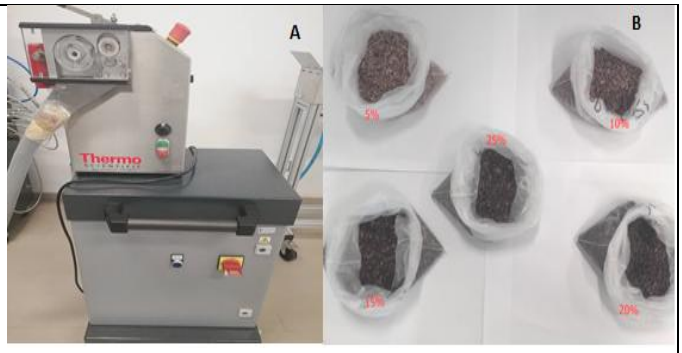
une température de 195°C et à une vitesse de rotation des vis de 40 rpm qui correspond à un débit de 0.8Kg/h (Figure 12). Deux séries de mélange ont été donc préparées. La première série est préparé avec la coque traité avec une solution alcaline alors que la deuxième série a subi un double traitement (alcalin et par APTES). Le temps de séjour des composites dans l'extrudeuse ne dépasse pas 3 min.

Figure 12 **- Image réelle de la ligne d'extrusion**

Le tableau ci-dessous permet de donner les fractions massiques des mélanges préparés.

Tableau 2 **- Mélanges des composites préparés par extrusion**

Masse du PP-g-Si (g)	Coque d'argan en (%) massique	Masse du renfort (g)
50	5	2.5
50	10	5
50	15	7.5
50	20	10
50	25	12.5
50	30	15



2.4. Résultats et Discussions

2.4.1. Analyse des composites par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge a été utilisée dans le but d'analyser qualitativement les groupements fonctionnels présents dans les échantillons préparés. Les analyses ont été effectuées dans une plage de mesure de 400 à 4000 cm^{-1}. L'appareil utilisé est un spectromètre de la compagnie Thermo-Fisher (model NICELET-IS50 ATR). L'appareil permet de réaliser des tests en mode transmission et réflexion (ATR). Les différents composites préparés par extrusion sont par la suite pressés dans une presse uni-axiale (Carver) pour préparer des films composites pour analyse comme le montre le figure 13 ci-dessous. La résolution des spectres et de 2 cm^{-1}**.**

Figure 13 **- Image réelle de l'appareil FTIR ainsi qu'un exemple des films des composites préparés**

L'analyse par FTIR en mode transmission sur le PP pur et le PP-g-Si est représentée dans la figure 14 ci-dessous. L'analyse montre l'apparition d'un pic autour de 1094 cm^{-1} correspondant au bon greffage de VTES sur les chaines polymériques du polypropylène (C-O-Si).

De même, les analyses ont été aussi réalisées sur la coque d'argan pure (CAP), traité avec une solution alcaline (CA-TA) et traitée par APTES (CA-APTES) (Figure 15). L'analyse montre la disparition de quelques pics d'absorbance relativement à 1732 cm^{-1} et à 1237 cm^{-1} respectivement. Ces pics peuvent correspondre à des fonctions aldéhydes et cétones de la coque d'argan avant traitement chimique. Par ailleurs, les spectres correspondants à CA-TA et CA-APTES sont presque identiques et on ne peut pas conclure le greffage de l'APTES sur la coque

d'argan car toutes les bande de APTES sont situées dans les mêmes absorbances de CA-TA. Une autre technique d'analyse est donc nécessaire pour confirmer ce greffage.

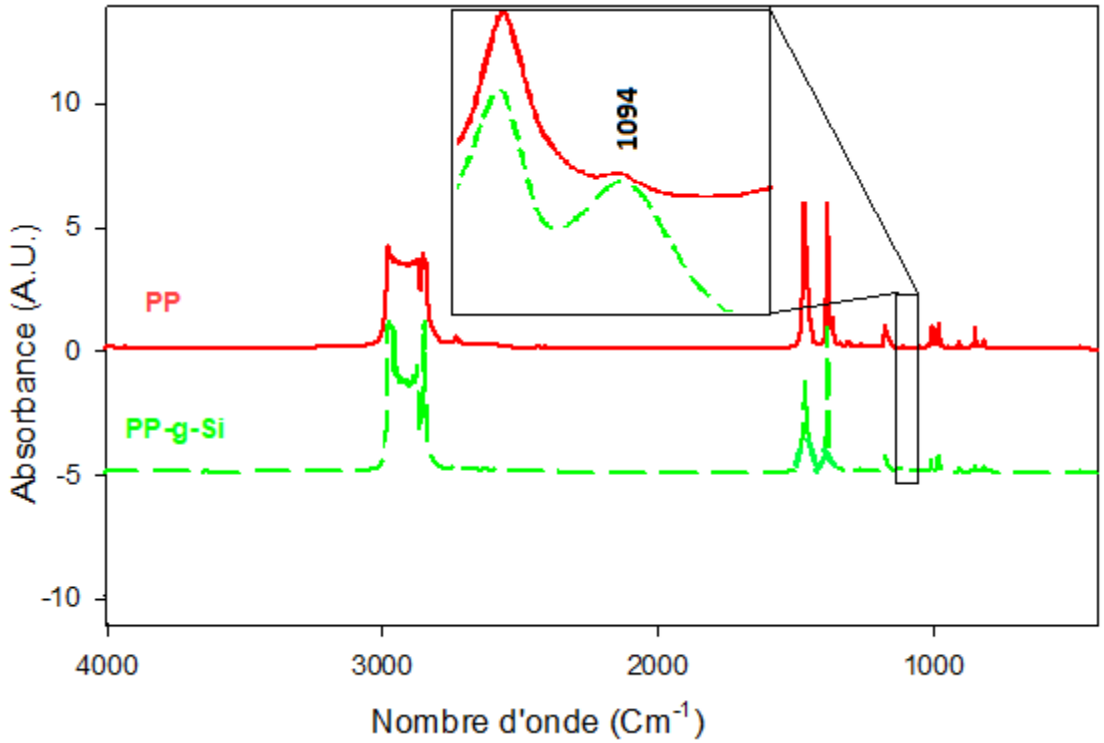


Figure 14 - **Analyse spectroscopique du PP pur et PP-g-Si**

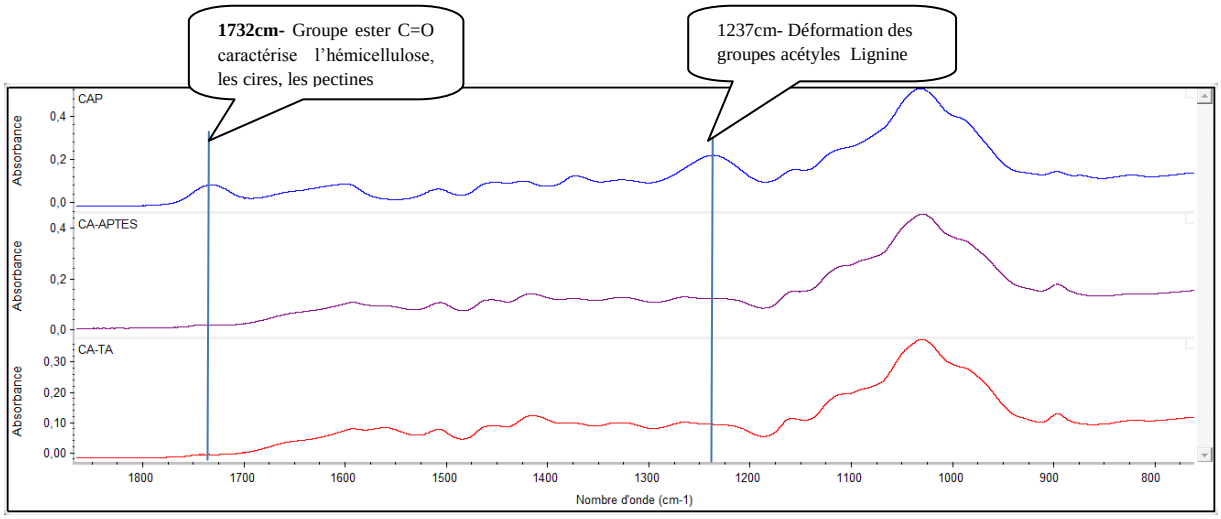


Figure 15 - **Analyse spectroscopique du CAP, CA-APTES et CA-TA**

Les composites préparés avec la coque d'argan traité par une solution alcaline et par APTES et PP-g-Si, par extrusion sont aussi analysés par FTIR. La figure ci-dessous présente seulement les spectres d'absorbance de PP-g-Si, PP-g-Si-5%CA-TA et PP-g-Si-5%CA-APTES.

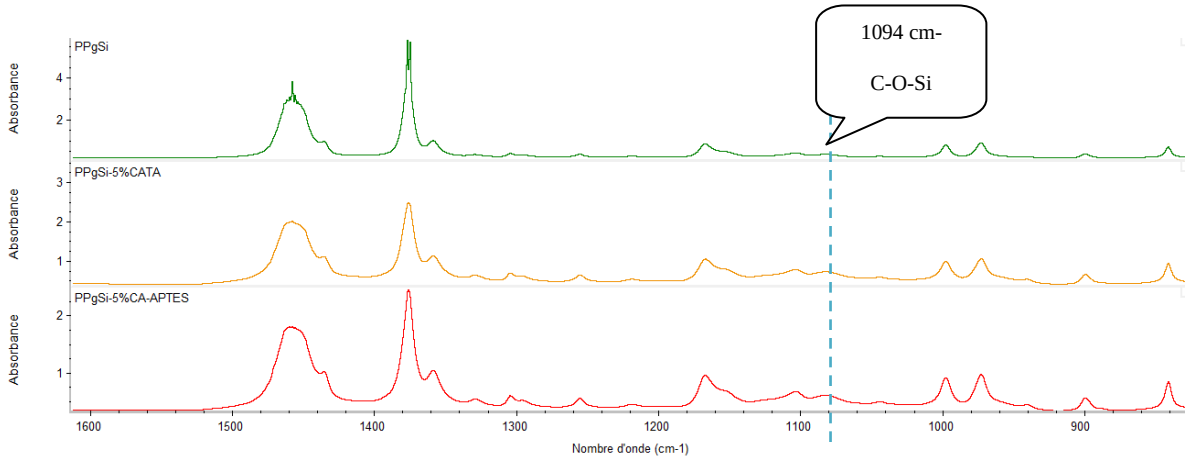


Figure 16 **- Analyse spectroscopique de PP-g-Si, PP-g-Si-5%CA-TA et de PP-g-Si-5%CA-APTES**

Pour tous les mélanges préparés, on remarque bien que les spectres d'absorbance se ressemblent et on observe seulement une augmentation nette de l'intensité d'absorbance relativement au pic situé à 1094 cm^{-1}. Ceci signifie un cumule de signal relativement à C-O-Si greffé sur le polypropylène ainsi que celui du la le cycle aromatique des molécules cellulosiques. Ces résultats seront aussi confirmés par analyse thermogravimétriques.

2.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse qui permet d'évaluer la stabilité thermique des échantillons en mode dynamique (variation de la température) ou en mode cinétique (variation du temps) sous atmosphère contrôlée. L'appareil d'analyse est composé d'un four de chauffage dans lequel l'échantillon sera suspendu à une microbalance durant le traitement. L'appareil utilisé est un appareil de TA-Instrument modèle Q500 comme le montre la figure 17.

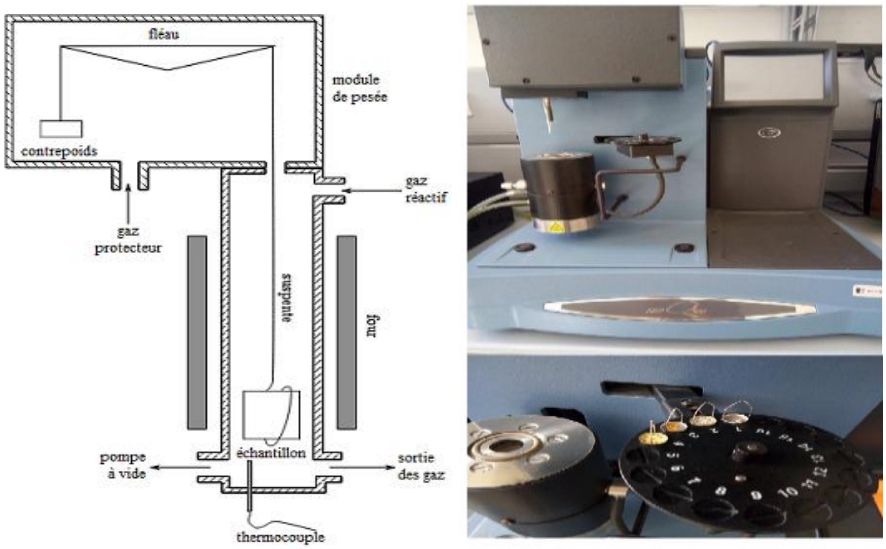


Figure 17 **- Appareil et schéma du principe de fonctionnement de l'analyse thermogravimétrique.**

Dans le cadre de ce travail, cette technique d'analyse a été utilisée pour évaluer la stabilité thermique des composites traités dans la plage de température d'extrusion. Les résultats issus de cette technique révèlent que les composites sont stables dans la gamme de températures variant entre 180 et 200 C et ce pour une longue durée de temps dépassant le temps de séjour des composite dans la ligne d'extrusion. Ces résultats ne sont pas présentés pour ne pas alourdir ce rapport. De même, et pour évaluer l'effet de la charge (coque d'argan) sur les composites préparés, des analyses thermodynamiques ont été réalisées sur les deux systèmes : composites préparés avec CA-TA et avec CA-APTES.

Environ 25 mg de l'échantillon est placé dans la nacelle porte échantillon de platine déjà tarée selon la procédure d'utilisation de l'appareil. La nacelle est par la suite introduite automatiquement dans le four de chauffage. Le chauffage est réalisé à une vitesse 10°C/min de l'ambiante à 1000°C. La figure 18 (A et B) montre l'évolution de la masse de PP-g-Si-CATA et PP-g-Si-CA-APTS relativement aux différentes fractions massiques.

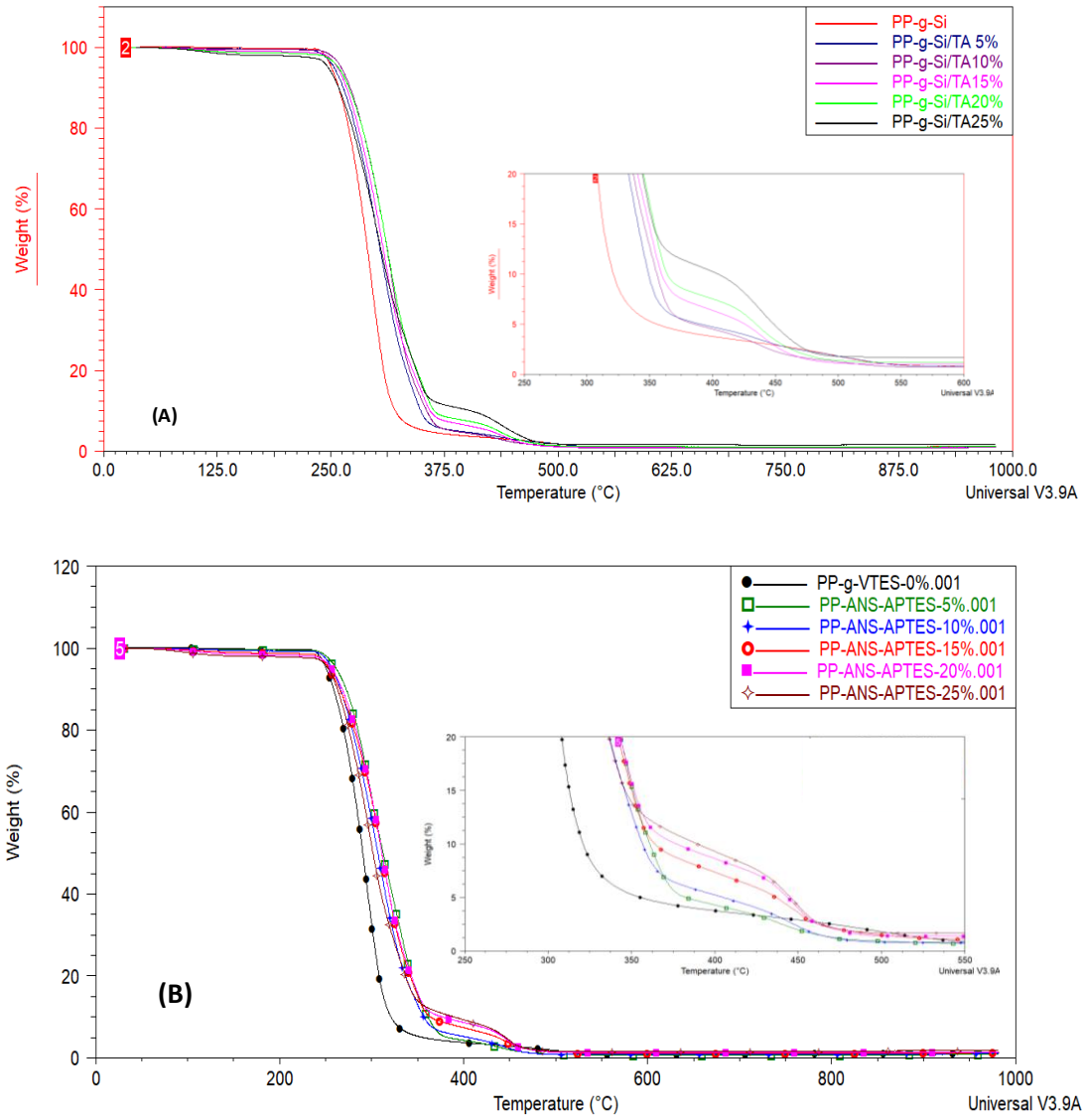


Figure 18 **- Analyse thermogravimétrique des composites traités alcalin (A) et par APTES (B)**

D'après la figure 18 (A et B), on remarque bien une stabilité thermique de la matrice polymère ainsi que les composites vers les basses températures. La figure 18(A et B) montre aussi que le PP-g-Si commence à perdre de la masse vers 100°C. Ceci est dû à la présence de l'humidité dans les échantillons du départ qui est de l'ordre de 1.5%. Par la suite, le polymère greffé commence à subir une chute dramatique à partir de 240°C jusqu'à 350°C correspondant à la dégradation des chaines polymériques linaires de PP. la perte de masse est autour de 94.8%. Ceci laisse dire que 2.8% de la masse restante correspond à la molécule greffée sur les chaines du PP (VTES) ce qui explique la deuxième chute de masse remarqué autour de 522°C pour atteindre une masse

résiduelle de 0.9% correspondant probablement aux antioxydants stabilisant le PP avant son greffage.

L'ajout des granules de la coque d'argan au PP-g-Si augmente d'avantage ça stabilité. Ceci a été remarqué par un léger retard quant à la température de début de dégradation. Les particules de la coque d'argan permettent aussi d'emmagasiner une quantité d'eau ce qui permet ce retard. L'ajout des granules de coque d'argan traitées dans une solution alcaline permet de définir une autre zone de dégradation des composites située entre 350 et 500°C. Cette zone corresponde à la dégradation de la matrice cellulosique de la coque d'argan. D'après la littérature, on sait bien que les cycles aromatiques sont beaucoup plus stables que les chaines aliphatiques ce qui explique ce retard de dégradation vers les hautes températures. De plus, l'intensité de dégradation devient de plus en plus importante au fur et à mesure le taux de charge augmente.

De même, le traitement des particules avec APTES à permet aussi de retarder cette dégradation. On sait très bien que la dégradation de la liaison C-C est beaucoup plus rapide que la dégradation des liaisons Si-O et C-Si-O ce que justifie ce décalage. Non seulement le traitement par APTES a permis ce retard de dégradation, mais aussi, il faut mentionner que les cycles aromatique de la matrice cellulosique est beaucoup plus stable qu'une chaine carboné linaire. Ceci s'additionne au traitement par APTES. Un autre paramètre aussi important et celui de l'état de dispersion des particules dans la matrice polymère. Plus la dispersion des particules est bonne, plus la dégradation est retardée. Sur le même graphique, on remarque bien une seconde dégradation lors de l'élévation de température. Cette dégradation devient de plus en plus importante avec le taux de charge (Zoom dans la figure 18B).

2.4.3. Caractérisation mécanique

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'Young, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture. Le Test de traction est utilisé pour la caractérisation de nouveaux matériaux et dans l'industrie pour les contrôles périodiques servant à surveiller la qualité des alliages, des polymères, des céramiques et des composites.

La forme de l'éprouvette utilisée, est schématisée dans Figure 19. Les éprouvettes de traction ont les dimensions suivantes : 5.5 mm en largeur, 58 mm en longueur et 2mm en épaisseur. Au

moins cinq échantillons ont été testés pour chaque composite. Les essais de traction ont été effectués selon la norme ISO 527-3 [19] en utilisant une machine de traction universelle (MTS, C45.105 - Etats-Unis), à une vitesse de traction de 0.1mm/s en utilisant une cellule de charge de 100kN sans extensomètre. Le module d'Young est calculé à partir de la zone linéaire de la courbe contrainte-déformation (dans la gamme de déformation comprise entre 0,005 et 0.025).

Déformation de traction : $\Delta l(mm)/l(mm)$

Contrainte de traction : $F(N)/S0\ (mm^2)$

Le modèle d'Young a été calculé par régression linéaire des données de contrainte déformation de la zone initiale en utilisant l'équation suivante :

$$E(MPa)=\frac{\sigma 2-\sigma 1}{\varepsilon 2-\varepsilon 1}$$

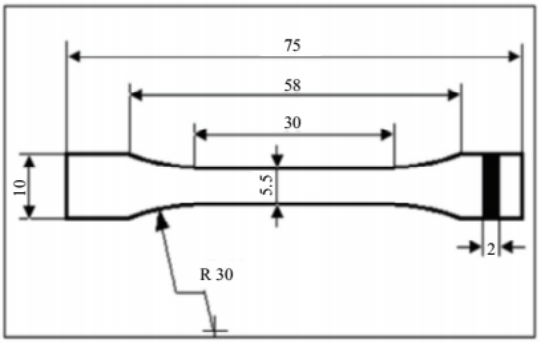


Figure 19 **- Eprouvette pour l'essai de traction**

Les éprouvettes de traction ont été préparés par la presse Carver relativement à une pression de 7 tonnes pendant 5 min à une température de 195°C. Les résultats des essaies de traction pour les composites traité avec une solution alcaline et par APTES sont regroupés dans les figures 20 et 21.

D'après les résultats de la figure 20, on remarque bien qu'au fur et à mesure on augmente le taux de charge le module d'Young augmente pour atteindre un maximum pour une charge de 15%. Au-delà de ce taux de charge, le module commence à baisser. Par ailleurs, la résistance à la contrainte baisse au fur et à mesure le taux de charge augmente. En terme d'élasticité, l'augmentation du module d'Young avec la charge jusqu'à 15% se traduit par la dispersion des particules d'argan dans la matrice polymère. Dès qu'on dépasse, la valeur 15%, on atteint un

seuil de percolation et les particules deviennent difficilement dispersal ce qui permet cette chute de module.

En comparaison avec les composites préparés avec un traitement d'APTES, on remarque bien que les modules d'Young demeurent beaucoup plus important par rapport aux composites préparés par traitement alcalin, et ce, quel que soit la fraction de charge. Ceci laisse dire que le traitement supplémentaire avec l'APTES permet de donner une amélioration quant au degrés de dispersion des particules dans la matrice polymérique. De plus, le module d'Young enregistre une croissance continue avec le taux de charge. L'ajout de l'APTES permet d'améliorer les propriétés interfaciales entre la matrice polymérique et le renfort.

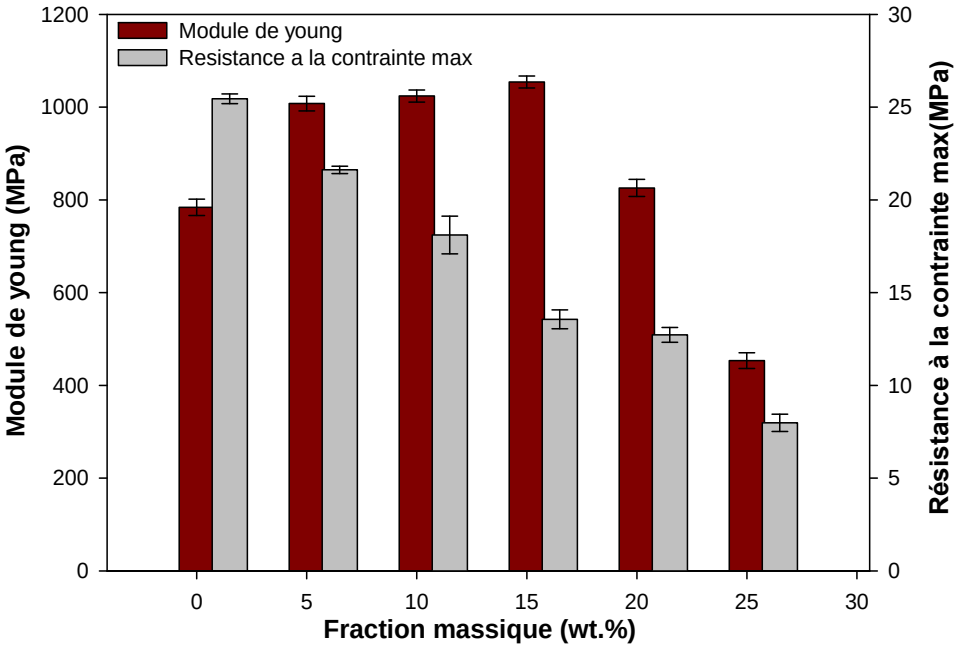


Figure 20 **- Résultats des modules de traction pour les composites PP-g-Si/CATA pour les différentes fractions massiques**

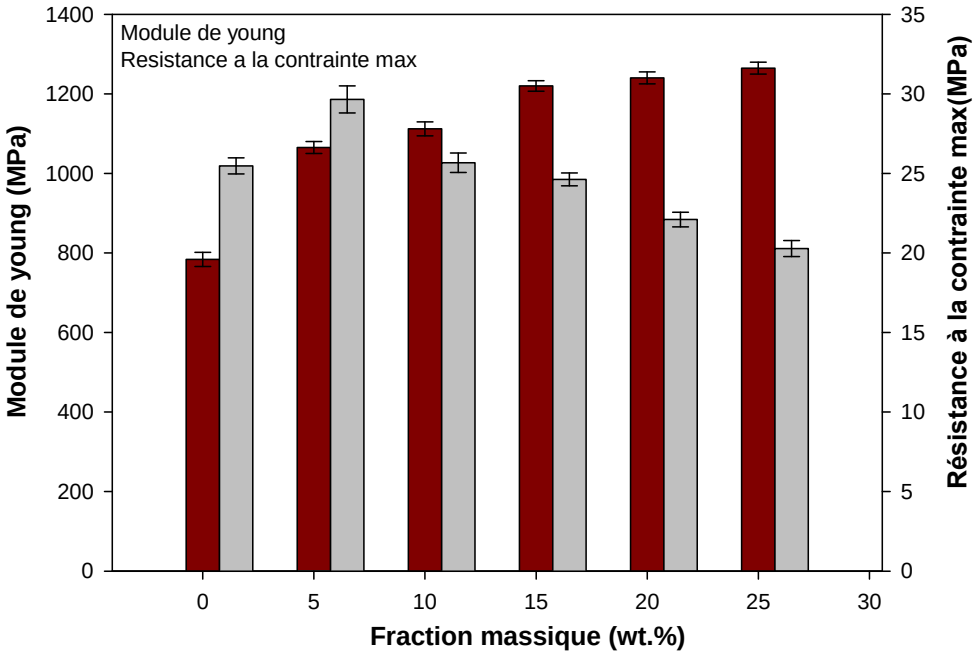


Figure 21 **- Résultats des modules de traction pour les composites PP-g-Si/CA-APTES pour les différentes fractions massiques**

Conclusion

L'objectif de ce travail était la production d'un matériau polymérique avec des propriétés thermiques et mécaniques élevées via l'utilisation de coque d'argan (CA) comme nanocharge pour le renforcement des nanocomposites.

Nous avons commencé par la préparation de la matrice selon un greffage du Silane, suivi par une extrusion de ce dernier pour activer la réaction de greffage. Dans une autre face, la préparation du renfort ou bien de la coque d'argan, par un séchage, broyage, tamisage et à la fin un traitement chimique.

Le traitement chimique du renfort était une clé pour améliorer la compatibilité et l'adhésion entre la matrice et le renfort. Nous avons fait deux traitements chimiques, le premier est un traitement alcalin (TA) qui est à la base de NaOH et son objectif est d'augmenter la surface spécifique et réduire le diamètre des particules. Le deuxième traitement est le traitement Aminopropyltriétthoxysilane (APTES) qui est fait pour améliorer la compatibilité entre la matrice et le renfort.

L'extrusion est utilisée une autre fois pour réaliser le composite avec des proportions (5%, 10%, 15%, 20% et 25 %) de deux renforts traités par NaOH et celui du APTES.

La caractérisation selon l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) a confirmé le greffage du Silane sur le polypropylène, et aussi l'effet du traitement Alcalin et traitement APTES sur le renfort.

L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique (ATG) nous a donné une vision nette sur la propriété thermique de notre composite et comment l'ajout du renfort traité a amélioré la stabilité thermique de notre composite par rapport au polypropylène greffé silane (PP-g-Si) sans oublier l'utilisation de l'attraction qui a confirmé l'amélioration des propriétés mécaniques du composite.

Le composite polypropylène/coque d'argan traitée par l'APTES (PP/CA-TAPTES) a donné des résultats notables que ceux du polypropylène/coque d'argan traitée par NaOH, au niveau de toutes les analyses effectuées, et ceci grâce à ces propriétés mécaniques et thermiques performantes par rapport au PP-g-Si et au PP/CA-TA et cela est due à la dispersion notable des particules du renfort au sein de la matrice polypropylène, et au taux de présence du silane dans le renfort.

Références bibliographiques

[1] H.P.S. Abdul Khalid, H.M. Fizree, M. Jawaid, O.S. Alattas, Preparation and characterization of nano- structured materials from oil palm ash: a bio-agricultural waste from oil palm mill, BioResources 6 (2011) 4537_4546.

[2] A. Ashori, A. Nourbakhsh, Bio-based composites from waste agricultural residues, Waste Manag. 30 (2010) 680_684.

[3] C.K. Abdullah, M. Jawaid, H.P.S. Abdul Khalil, A. Zaidon, A. Hadiyane, Oil palm trunk polymer composite: morphology, water absorption, and thickness swelling behaviours, BioResources 7 (2012) 2948_2959.

[4] N. Saba, M. Jawaid, K.R. Hakeem, M.T. Paridah, A. Khalina, O.Y. Alothman, Potential of bioenergy production from industrial kenaf (Hibiscus cannabinus L.) based on Malaysian perspective, Renew. Sustain. Energy Rev. 42 (2015) 446_459. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.029.

[5] L.T. Drzal, A.K. Mohanty, M. Misra, Bio-composite materials as alternatives to petroleum-based composites for automotive applications, Magnesium 40 (2001) 1_3.

[6] H. Savastano, P.G. Warden, R.S.P. Coutts, Brazilian waste fibre as reinforcement for cement-based composites, Cem. Concr. Compos. 22 (2000) 379_384, ,http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00034-2..

[7] V.D. Shinde, U.S. Bongarde, Review on natural fiber reinforcement polymer composites, Int. J. Eng. Sci. Innov. Technol. 3 (2014) 431_436.

[8] A.K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, Biofibre, biodegradable polymers and biocomposites: an overview, Macromol. Mater. Eng. 276_277 (2000) 1_24, ,http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1,1::AID-MAME1.3.0.CO;2-W..

[9] J.M. Raquez, M. Dele´glise, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: a critical review, Prog. Polym. Sci. 35 (2010) 487_509. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001.

[10] L. Yan, N. Chouw, K. Jayaraman, Flax fibre and its composites _ a review, Compos, Part B Eng 56 (2014) 296_317. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.014.

[11] I. Pillin, A. Kervoelen, A. Bourmaud, J. Goimard, N. Montrelay, C. Baley, Could oleaginous flax fibers be used as reinforcement for polymers? Ind. Crops Prod. 34 (2011) 1556_1563. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.05.016.

[12] A. Le Duigou, P. Davies, C. Baley, Exploring durability of interfaces in flax fibrefiber/epoxy micro-composites, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf 48 (2013) 121_128. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.01.010.

[13] M. Rashid, S.A. Samad, M.A. Gafur, R. Qadir, A.M.S. Chowdhury, Effect of Reinforcement of Hydrophobic Grade Banana (Musa ornata) Bark Fiber on the Physicomechanical Properties of Isotactic Polypropylene, 2016 (2016).

[14] M.M. Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona, Chemical treatments on plant-based natural fibrefiber reinforced polymer composites: an overview, Compos. Part B Eng. 43 (2012) 2883_2892. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053.

[15] Y. Li, K.L. Pickering, R.L. Farrell, Analysis of green hemp fibrefiber reinforced composites using bag retting and white rot fungal treatments, Ind. Crops Prod. 29 (2009) 420_426. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.08.005.

[16] J. Yang, L. Zhu, Z. Yang, L. Yao, Y. Qiu, Improving mechanical properties of ramie/poly (lactic acid) composites by synergistic effect of fabric cyclic loading and alkali treatment, J. Ind. Text. (2016). Available from: http://dx.doi.org/10.1177/1528083716648763.

[17] N. Saba, M. Jawaid, Mechanical properties of kenaf fiber reinforced polymer composite: a review, Constr. Build. Mater. 76 (2015) 87_96.

[18] O. Faruk, A.K. Bledzki, H.-P.P. Fink, M. Sain, Biocomposites reinforced with naturalfibers: 2000_2010, Prog. Polym. Sci. 37 (2012) 1552_1596. Availablefrom:http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.

[19] L. Mohammed, M.N.M. Ansari, G. Pua, M. Jawaid, M.S. Islam, A review on naturalfiber reinforced polymer composite and its applications, Int. J. Polym. Sci. 2015(2015). Available from: http://dx.doi.org/10.1155/2015/243947.

[20] T. Va¨isa¨nen, A. Haapala, R. Lappalainen, L. Tomppo, Utilization of agriculturaland forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: a review,Waste Manag. (2016). Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.037.

[21] M. Jawaid, H.P.S. Abdul Khalil, Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybridcomposites: a review, Carbohydr. Polym. 86 (2011) 1_18. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043.

[22] N. Saba, P. Tahir, M. Jawaid, A review on potentiality of nano filler/natural fiber filledpolymer hybrid composites, Polymers (Basel), 2014, pp. 2247_2273. Available from:http://dx.doi.org/10.3390/polym6082247.

[23] M. Asim, K. Abdan, M. Jawaid, M. Nasir, Z. Dashtizadeh, M.R. Ishak, et al., A reviewon pineapple leaves fibre and its composites, Int. J. Polym. Sci. (2015) 1_17.

[24] M. Nasir, A. Gupta, M.D.H. Beg, G.K. Chua, M. Jawaid, A. Kumar, et al., Fabricatingeco-friendly binderless fiberboard from laccase-treated rubber wood fiber,Bioresources. 8 (2013) 3599_3608.

[25] E. Terpa´kova´, L. Kidalova´, A. Eˇstokova´, J. ˇ Ciga´ˇsova´, N. ˇ Stevulova´, Chemical modificationof hemp shives and their characterization, Proc. Eng 42 (2012) 931_941. Available from:http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.486.

[26] M.S. Meon, M.F. Othman, H. Husain, M.F. Remeli, M.S.M. Syawal, Improving tensileproperties of kenaf fibers treated with sodium hydroxide, Proc. Eng 41 (2012)1587_1592. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.354.

[27] D. Puglia, M. Monti, C. Santulli, F. Sarasini, I.M. De Rosa, J.M. Kenny, Effect ofalkali and silane treatments on mechanical and thermal behavior of Phormiumtenafibers, Fibers Polym. 14 (2013) 423_427. Available from: http://dx.doi.org/10.1007/s12221-013-0423-x.

[28] Mohammad Asim, Mohammad Jawaid, KhalinaAbdan, M.R. Ishak, Effect of alkaliand silane treatments on mechanical and fibre-matrix bond strength of kenaf and pineappleleaf fibre, J. Bionic Eng. 13 (2016) 426_435.

[29] R. Yahaya, S.M. Sapuan, M. Jawaid, Z. Leman, E.S. Zainudin, Effect of layeringsequence and chemical treatment on the mechanical properties of woven kenaf_aramidhybrid laminated composites, Mater. Des. 67 (2015) 173_179. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.11.024.

[30] S. Huo, a Thapa, C. a Ulven, Effect of surface treatments on interfacial properties offlax fiber-reinforced composites, Adv. Compos. Mater. 22 (2013) 109_121. Availablefrom: http://dx.doi.org/10.1080/09243046.2013.777996.

[31] G.M. Arifuzzaman Khan, M. Shaheruzzaman, M.H. Rahman, S.M. AbdurRazzaque,M.S. Islam, M.S. Alam, Surface modification of okra bast fiber and its physicochemicalcharacteristics, Fibers Polym. 10 (2009) 65_70. Available from: http://dx.doi.org/10.1007/s12221-009-0065-1.

[32] A.M.M. Edeerozey, H.M. Akil, A.B. Azhar, M.I.Z. Ariffin, Chemical modification ofkenaf fibers, Mater. Lett. 61 (2007) 2023_2025. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.08.006.

[33] G.S. Solnit, The effect of methyl methacrylate reinforcement with silane-treated anduntreated glass fibers, J. Prosthet. Dent. 66 (1991) 310_314, ,http://dx.doi.org/10.1016/0022-3913(91)90255-U

[34] A. Azam, S. Khubab, Y. Nawab, J. Madiha, T. Hussain, Hydrophobic treatment of naturalfibers and their composites _ a review, J. Ind. Text. Accepted (2016) 1_31.Available from: http://dx.doi.org/10.1177/1528083716654468.

[35] M.A. Sawpan, K.L. Pickering, A. Fernyhough, Effect of fibre treatments on interfacialshear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites,Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 42 (2011) 1189_1196. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.05.003.

[36] M. Nasir, R. Hashim, O. Sulaiman, A. Nordin, J. Lamaming, M. Asim, Laccase, anemerging tool to fabricate green composites: a review, BioResources 10 (2015) 1_23.

[37] H. Ismail, A.M. Norjulia, Z. Ahmad, The effects of untreated and treated kenaf loading onthe properties of kenaffibre-filled natural rubber compounds, Polym. Plast. Technol. Eng.49 (2010) 519_524. Available from: http://dx.doi.org/10.1080/03602550903283117.

[38] S. Annie Paul, A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, K. Joseph, S. Thomas, Effect of fiberloading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylenecommingled composite materials, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 39 (2008)1582_1588. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.06.004.

[39] L. Yan, N. Chouw, X. Yuan, Improving the mechanical properties of natural fibrefiberfabric reinforced epoxy composites by alkali treatment, J. Reinf. Plast. Compos. 31(2012) 425_437. Available from: http://dx.doi.org/10.1177/0731684412439494.

[40] M. Assarar, D. Scida, A. El Mahi, C. Poilaˆne, R. Ayad, Influence of water ageing onmechanical properties and damage events of two reinforced composite materials:

flaxfibrefibersand glass-fibre, Mater. Des. 32 (2011) 788_795. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.07.024.

[41] J. Guilleminot, S. Comas-Cardona, D. Kondo, C. Binetruy, P. Krawczak, Multiscalemodelling of the composite reinforced foam core of a 3D sandwich structure, Compos.Sci. Technol. 68 (2008) 1777_1786. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.005.

[42] B. Gourichon, M. Dele´glise, C. Binetruy, P. Krawczak, Dynamic void content predictionduring radial injection in liquid composite molding, Compos. Part A Appl. Sci.Manuf 39 (2008) 46_55. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.09.008.

[43] S. Comas-Cardona, P. Groenenboom, C. Binetruy, P. Krawczak, A generic mixed FESPHmethod to address hydro-mechanical coupling in liquid composite moulding processes,Compos. Part A Appl. Sci. Manuf 36 (2005) 1004_1010. Available from:http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.11.009.

[44] E. Saldı´var-Guerra, E. Vivaldo-Lima, Handbook of polymer synthesis, characterization,and processing, 2013. ,http://dx.doi.org.10.1002/9781118480793

[45] M. Dele´glise, C. Bine´truy, P. Krawczak, Solution to filling time prediction issues forconstant pressure driven injection in RTM, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 36(2005) 339_344. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.07.001.

[46] K. Van De Velde, P. Kiekens, Thermoplastic polymers: overview of several propertiesand their consequences in flax fibre reinforced composites, Polym. Test. 20 (2001)885_893, ,http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00017-4.

[47] M. Nasir, A. Gupta, M.D. Hossen Beg, G.K. Chua, M. Asim, Laccase application inmedium density fibreboard to prepare a bio-composite, RSC Adv. 4 (2014) 11520.Available from: http://dx.doi.org/10.1039/c3ra40593a.

[48] N. Saba, M. Jawaid, O.Y. Alothman, M. Paridah, A. Hassan, Recent advances inepoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications, J. Reinf.Plast. Compos. (2015), 0731684415618459.http://dx.doi.org/10.1177/0731684415618459.

[49] B. Rashid, Z. Leman, M. Jawaid, M.J. Ghazali, M.R. Ishak, The mechanical performanceof sugar palm fibres (ijuk) reinforced phenolic composites, Int. J. Precis. Eng.Manuf. 17 (2016) 1001_1008. Available from:http://dx.doi.org/10.1007/s12541-016-0122-9.

[50] Y.A. Kim, S. Kamio, T. Tajiri, T. Hayashi, S.M. Song, M. Endo, et al., Enhanced thermalconductivity of carbon fiber/phenolic resin composites by the introduction of carbonnanotubes, Appl. Phys. Lett. 90 (2007). Available from:http://dx.doi.org/10.1063/1.2710778.

[51] E. Rojo, M.V. Alonso, M. Oliet, B. Del Saz-Orozco, F. Rodriguez, Effect of fiber loadingon the properties of treated cellulose fiber-reinforced phenolic composites, Compos.Part B Eng. 68 (2015) 185_192. Available from:http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.047.

[52] T.T.L. Doan, H. Brodowsky, E. Ma¨der, Jute fibre/epoxycomposites: surface propertiesand interfacial adhesion, Compos. Sci. Technol. 72 (2012) 1160_1166. Availablefrom: http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.03.025.

[53] H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang, M.O.W. Richardson, Effect of water absorption on themechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites,Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 1674_1683. Availablefrom:http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019.

[54] V. Vilay, M. Mariatti, R. Mat Taib, M. Todo, Effect of fiber surface treatment and fiberloading on the properties of bagasse fiber-reinforced unsaturated polyester composites,Compos. Sci. Technol. 68 (2008) 631_638. Availablefrom:http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.10.005.

[55] H. Chen, M. Miao, X. Ding, Influence of moisture absorption on the interfacial strengthof bamboo/vinyl ester composites, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf 40 (2009)2013_2019. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.003.

[56] K.N. Shivakumar, Carbon/vinyl ester composites for enhanced performance in marineapplications, J. Reinf. Plast. Compos. 25 (2006) 1101_1116. Available from: http://dx.doi.org/10.1177/0731684406065194.

[57] A.V. Ratna Prasad, K. Mohana Rao, Mechanical properties of natural fibrefiber reinforcedpolyester composites: jowar, sisal and bamboo, Mater. Des. 32 (2011)4658_4663. Availablefrom:http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.015.

[58] H.P.S. Abdul Khalil, I.U.H. Bhat, M. Jawaid, A. Zaidon, D. Hermawan, Y.S. Hadi,Bamboo fibre reinforced biocomposites: a review, Mater. Des. 42 (2012) 353_368.Availablefrom:http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.015.

[59] MrForuzanmehr, P.Y. Vuillaume, S. Elkoun, M. Robert, Physical and mechanicalproperties of PLA composites reinforced by TiO2 grafted flax fibers, Mater. Des. 106(2016) 295_304. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.103.

[60] J. Sahari, S.M. Sapuan, Natural fibre reinforced biodegradable polymer composites,Rev. Adv. Mater. Sci. 30 (2011) 166_174.

[61] M. Ho, H. Wang, J. Lee, C. Ho, K. Lau, J. Leng, et al., Critical factors on manufacturingprocesses of natural fibre composites, Compos. Part B 8 (2012) 3549_3562.Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.10.001.

[62] R. Wirawan, S.M. Sapuan, R. Yunus, K. Abdan, Properties of sugarcane bagasse/ poly(vinyl chloride) composites after various treatments, J. Compos. Mater. 45 (2010)1667_1674. Available from: http://dx.doi.org/10.1177/0021998310385030.