

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'Environnement

**Contribution à l'étude de la dégradation d'un
composite : Luffa/thermodurci**

Houda MERGHID

Nadia BOUDJEMLINE

Sous la direction de : Mme Sadjia AROUA MCB (ENP)

Présenté est soutenu publiquement le 30/06/2018

Composition du Jury :

Présidente :	Mme N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Rapporteur :	Mme S. AROUA	MCB	ENP
Examineurs :	Mme K. DERAMCHI	Professeur	ENP
	M. A. LOUNIS	Professeur	USTHB

ENP 2018

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement
Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'Environnement

**Contribution à l'étude de la dégradation d'un
composite : Luffa/thermodurci**

Houda MERGHID

Nadia BOUDJEMLINE

Sous la direction de : Mme Sadjia AROUA MCB (ENP)

Présenté est soutenu publiquement le 30/06/2018

Composition du Jury :

Présidente :	Mme N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Rapporteur :	Mme S. AROUA	MCB	ENP
Examineurs :	Mme K. DERAMCHI	Professeur	ENP
	M.A.LOUNIS	Professeur	USTHB

ENP 2018

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail

*À Mes parents, sans qui je ne serais pas ce que je suis
aujourd'hui*

et sans qui je ne serais pas arrivé jusqu'ici.

À ma chère sœur Hala

*À Mes chers frères, Walid, Rafik, Amine et Abdelmouiz
Ainsi que leurs femmes Wassila, Ahlem, Bouthaina et Imtinene*

*À mes neveux Youcef, Younes et Abderrahim
et mes nièces Sirine, Ranime et Anayisse*

*À tous mes amis et mes collègues
Enfin à tous ceux qui me sont très chers.*

Houda

DÉDICACE

À mes parents,

À mes sœurs, mon frère et ma nièce « Raghed »

« It is not enough to do your best; you must know what to do, and then do your best »

William Edwards Deming

Nadia

Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant qui nous a prêté vie, santé et volonté pour achever ce travail.

Nous souhaitons tout d'abord exprimer notre plus profond remerciement à notre promotrice Mme **S. AROUA** pour ses encouragements, ses conseils, sa disponibilité et son sens d'écoute et d'échange.

Nos vives remerciements pour le Pr **A. LOUNIS** qui nous a éclairé par ses conseils, ses judicieuses idées et de nous avoir accueilli au niveau de son laboratoire.

Nous remercions Mme **N. BELHANECHÉ** professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique de nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions Mme **K. DERAMCHI** de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner notre travail.

Nous tenons aussi à remercier le Laboratoire de Recherche des Sciences et Génie des Matériaux de l'USTHB et le Laboratoire de Centre de Recherche en Technologie Industriel pour leur aide matérielle.

On voudrait remercier également M. **Y. BENKOUSSAS** chef de département QHSE-GRI pour nous avoir acceptées de travailler au sein de leur laboratoire.

Nous adressons également nos vifs remerciements à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

ملخص

الغرض من هذا العمل هو تحضير و وصف المركبات المصنوعة على أساس راتنجات البوليستر غير المشبعة و ألياف اللوف. يتم تحضير المركب باستخدام عملية القولبة عن طريق الاتصال. تم استخدام نسب اللوف حتى وزن 5,65 % في هذا العمل. إن دراسة تأثير النسبة المئوية لألياف اللوف على المورفولوجيا والامتصاص والتحلل الضوئي والخصائص الميكانيكية (الجر) هو الغرض من هذه الدراسة. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها جدوى ألياف اللوف باعتبارها مادة تعزيز للمركبات.

الكلمات الدالة : ألياف اللوف، مركب، راتنجات البوليستر غير المشبعة.

Abstract

The purpose of this work is to develop and characterize composites based on unsaturated polyester resin reinforced with loofah fibers. The composites are prepared using the contact molding process. Loofah contents up to 5,65 % by weight have been used in this work. The study of the effect of weight percentage of loofah fiber on morphology, absorption, photodegradation and mechanical properties (traction) is the purpose of this study. The results obtained showed the feasibility of loofah fiber as a reinforcing material for resin matrix composites.

Keywords : Loffah fiber, composite, unsaturated polyester resin.

Résumé

L'objet de ce travail est d'élaborer et de caractériser des composites à base de résine polyester insaturé renforcé par des fibres de luffa. Les composites sont préparés avec le procédé du moulage au contact. Des teneurs en luffa allant jusqu'à 5,65 % en poids ont été utilisé dans ce travail. L'étude de l'effet du pourcentage en poids de la fibre de luffa sur la morphologie, l'absorption, la photodégradation et les propriétés mécaniques (traction) est le but de cette étude. Les résultats obtenus ont montré la faisabilité de la fibre de luffa comme matériau de renforcement pour les composites à matrice résineuse.

Mots clés : Fibres de luffa, composite, résine polyester insaturé.

Table de matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations et symboles

Introduction générale.....	14
1 Etude bibliographique	17
1.1 Généralités sur les matériaux composites	17
1.1.1 Définition	17
1.1.2 Les matrices.....	18
1.1.2.1 Les matrices organiques.....	18
1.1.2.2 Les matrices métalliques	21
1.1.2.3 Les matrices céramiques	21
1.1.3 Les renforts.....	21
1.1.3.1 Fibres naturelles	22
1.1.4 Interface fibre/matrice : notion d'adhésion	23
1.1.4.1 Méthodes d'amélioration de l'interface fibre/matrice	24
1.2 L'état de l'art.....	30
1.3 Résines polyesters insaturées	33
1.3.1 Les polyesters insaturés.....	33
1.3.2 Résines polyester insaturé	33
1.3.2.1 Synthèse des prépolymères polyester insaturé.....	34
1.3.2.2 Réactions secondaires	34
1.3.2.3 Copolymérisation polyester – styrène.....	35
1.4 Les fibres de luffa	41
1.4.1 Description	41
1.4.2 Composition chimique	42

1.4.2.1	La cellulose	42
1.4.2.2	L' hémicellulose.....	43
1.4.2.3	La lignine	44
1.4.3	Caractérisation morphologique de luffa cylindrica	45
1.4.3.1	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
1.4.4	Propriétés physicochimiques.....	46
1.4.4.1	Propriétés chimiques	46
1.4.4.2	Propriétés physiques	47
1.4.5	Utilisation	47
1.5	Rayonnement, interaction, matière	49
1.5.1	Définitions et classification.....	49
1.5.2	Réactions de Norrish	50
2	Matériels et méthodes.....	52
2.1	Produits et matériel utilisés	52
2.1.1	Fibre de luffa	52
2.1.2	Résine polyester insaturé.....	53
2.1.3	Produits chimiques utilisés.....	53
2.2	Mise en œuvre des composites (moulage au contact).....	54
2.2.1	Principe.....	54
2.2.2	Mode opératoire	54
2.3	Essais de dégradation	57
2.3.1	Essai de dégradation en différentes solutions	57
2.3.2	Essai de photodégradation.....	58
2.4	Techniques de caractérisation	58
2.4.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	58
2.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	59
2.4.3	Essai de traction	60

3	Résultats et discussion.....	63
3.1	La dégradation en différentes solution.....	63
3.1.1	Composite avec 1,63 % en poids de luffa	63
3.1.2	Composite avec 2,27 %, 4,07 % et 5,65 % en poids de luffa :	65
3.2	La photodégradation	70
3.3	Spectroscopie à transformée de Fourier.....	72
3.4	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	74
3.5	Essai de traction	75
	Conclusion et perspectives	85
	Références bibliographiques	87

Liste des tableaux

TABLEAU 1.1 : CARACTERISTIQUES DES THERMOPLASTIQUES.....	19
TABLEAU 1.2 : CARACTERISTIQUES DES RESINES THERMODURCISSABLES.....	20
TABLEAU 1.3 : CARACTERISTIQUES DE CERTAINES FIBRES NATURELLES.....	23
TABLEAU 1.4 : AGENTS DE COUPLAGE	27
TABLEAU 1.5 : CARACTERISATION DU LUFFA CYLINDRICA	47
TABLEAU 2.1 : LES DIFFERENTS POURCENTAGES EN POIDS DE LA FIBRE DES COMPOSITES ELABORES	56
TABLEAU 3.1 : VARIATION DE LA MASSE DU COMPOSITE	63
TABLEAU 3.2 : VARIATION DE LA MASSE DU COMPOSITE	63
TABLEAU 3.3 : VARIATION DE LA MASSE DU COMPOSITE	64
TABLEAU 3.4 : VARIATION DE LA MASSE DES COMPOSITES	66
TABLEAU 3.5 : VARIATION DE LA MASSE DES COMPOSITES	66
TABLEAU 3.6 : VARIATION DE LA MASSE DES COMPOSITES	67
TABLEAU 3.7 : VARIATION DE LA MASSE DES COMPOSITES POLYESTER INSATURE/LUFFA EXPOSES AU SOLEIL.....	70
TABLEAU 3.8 : QUELQUES VALEURS DES ENERGIES DE LIAISON	71
TABLEAU 3.9 : ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES MECANIQUES.....	84

Liste des figures

FIGURE 1.1 : TYPES DE MATRICE	18
FIGURE 1.2 : CLASSIFICATION DES FIBRES NATURELLES EN FONCTION DE LEUR ORIGINE.....	22
FIGURE 1.3 : SYNTHÈSE DU PREPOLYMERÉ POLYESTER INSATURÉ À PARTIR DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE ET DU GLYCOL	34
FIGURE 1.4 : SCHEMA DES REACTIONS POSSIBLES DANS LA COPOLYMERISATION STYRENE – POLYESTER INSATURÉ	38
FIGURE 1.5 : AUGMENTATION TYPIQUE DE LA VISCOSITÉ D'UNE COPOLYMERISATION DE RETICULATION DE POLYESTER INSATURÉ – STYRENE, CORRÉLÉE AVEC UN MÉCANISME DE GELIFICATION DE MICROGEL	39
FIGURE 1.6 : (A) LA PLANTE LUFFA CYLINDRICA AVEC FRUITS, (B) LE FRUIT PRÉSENTANT UNE COUCHE EXTERNE ÉPAISSE, (C) ÉPONGE DE LUFFA, (D) LE NOYAU INTERNE DE LA FIBRE, (E) LE NOYAU EXTERNE S'OUVRE COMME UN TAPIS	42
FIGURE 1.7 : MOLECULE DE LA CELLULOSE (N RÉPÉTITIONS DU MOTIF CELLOBIOSE).....	43
FIGURE 1.8 : STRUCTURE D'UN TYPE DE XYLOGLUCANE.....	44
FIGURE 1.9 : STRUCTURE TYPIQUE DE LA LIGNINE	44
FIGURE 1.10 : MICROGRAPHIE MEB DES CORDONS LUFFA CYLINDRICA À FAIBLE GROSSISSEMENT	45
FIGURE 1.11 : MICROGRAPHIE MEB DES CORDONS LUFFA CYLINDRICA À FORT GROSSISSEMENT	45
FIGURE 1.12 : STRUCTURE DES CORDONS LUFFA.....	46
FIGURE 2.1 : (A) NOYAU EXTERNE OUVERT COMME MATELAS, (B) PARTIE RECTANGULAIRE UTILISÉE POUR LA FABRICATION DES COMPOSITES	52
FIGURE 2.2 : (A) RESINE UTILISÉE POUR LA FABRICATION DES COMPOSITES, (B) DURCISSEUR, (C) FIBRE DE VERRE	53
FIGURE 2.3 : PRINCIPE DE MOULAGE AU CONTACT.....	54
FIGURE 2.4 : LE MOULE UTILISÉ POUR LA PRÉPARATION DES COMPOSITES.....	55
FIGURE 2.5 : AGENT DE DEMOULAGE	56
FIGURE 2.6 : (A) COMPOSITE RESINE POLYESTER INSATURÉ/LUFFA, (B) COMPOSITE RESINE POLYESTER INSATURÉ/FIBRE DE VERRE.....	57
FIGURE 2.7 : SPECTROMÈTRE FTIR (SPECTRUM ONE).....	58

FIGURE 2.8 : MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (JEOL JSM-6360).....	59
FIGURE 2.9 : LA METALLISATION DES ECHANTILLONS AU CARBONE	60
FIGURE 2.10 : APPAREIL DE TRACTION (MTS CRITERION TM MODEL 45)	61
FIGURE 2.11 : LES EPROUVETTES DE L'ESSAI DE TRACTION	61
FIGURE 3.1 : VARIATION DE L'ABSORPTION DU COMPOSITE AVEC 1,63 % EN POIDS DE LA FIBRE DE LUFFA IMMERGE DANS (A) SOLUTION ACIDE, (B) EAU DE ROBINET, (C) SOLUTION BASIQUE.....	65
FIGURE 3.2 : VARIATION DE L'ABSORPTION DES COMPOSITES AVEC 2,27 %, 4,07 % ET 5,65 % EN POIDS DE LA FIBRE DE LUFFA IMMERGES DANS (A) SOLUTION ACIDE, (B) L'EAU DE ROBINET, (C) SOLUTION BASIQUE	68
FIGURE 3.3 : RESEAU TRIDIMENSIONNEL DU POLYESTER INSATURE.....	69
FIGURE 3.4 : INTERACTION DE VAN DER WAALS DANS UN POLYESTER	72
FIGURE 3.5: SPECTRE FTIR DE LA RESINE POLYESTER INSATURE.....	72
FIGURE 3.6 : SPECTRE FTIR DE LUFFA CYLINDRICA.....	73
FIGURE 3.7 : IMAGES MEB DES COMPOSTES A 1,63 % EN POIDS DE LA FIBRE DE LUFFA (A) : BRUTE, ET IMMERGES DANS (B) SOLUTION ACIDE, (C) EAU, (D) SOLUTION BASIQUE	74
FIGURE 3.8 : COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION (RESINE PURE)	76
FIGURE 3.9 : COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION (ECHANTILLON DE 1,63 % EN POIDS DE LUFFA)	77
FIGURE 3.10 : COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION (ECHANTILLON DE 2,27 % EN POIDS DE LUFFA)	78
FIGURE 3.11 : COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION (ECHANTILLON DE 4,07 % EN POIDS DE LUFFA)	79
FIGURE 3.12 : COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION (ECHANTILLON DE 5,65 % EN POIDS DE LUFFA)	80
FIGURE 3.13 : MODULE DE YOUNG/ TENEUR EN FIBRES DE LUFFA	81
FIGURE 3.14 : CONTRAINTE A LA RUPTURE/ TENEUR EN FIBRES DE LUFFA	81
FIGURE 3.15 : COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION (ECHANTILLON FIBRE DE VERRE/POLYESTER INSATURE)	83

Liste des abréviations et symboles

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
CMO	Composites à matrice organique
CMM	Composites à matrice métallique
CMC	Composites à matrice céramique
CRTI	Centre de Recherche en Technologie Industriel
DMM	Diméthylolmélamine
E	Module d'élasticité longitudinal (MPa)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
G	Module de cisaillement (MPa)
GD	Composites de grande diffusion
HDPE	Polyéthylène haute densité
HP	Composites à hautes performances
MEB	Microscopie électronique à Balayage
MO	Microscopie optique
PET	Polyéthylène téréphtalate
pH	Potentiel d'Hydrogène
PMMA	Poly (méthacrylate de méthyle)
PMPPIC	Polyméthylène polyphényle-isocyanate
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de vinyle
r₁	Rapport molaire d'insaturations
St	Styrène
T_{max}	Température limite d'utilisation (°C)
UP	Polyester insaturé
UPR	Résine polyester insaturé
USTHB	Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediene
UV	Ultra Violet
ρ	Masse volumique (kg/m ³)
v	Coefficient de Poison (sans unité)
σ_{rupture}	Contrainte de rupture en traction (MPa)

α	Coefficient de dilatation thermique ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
λ	Conductivité thermique (W/m. $^{\circ}\text{C}$)
σ	La contrainte (MPa)
ε	La déformation (%)
T_g	Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)
T_f	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
σ_t	Contrainte (MPa)
α_d	Coefficient de dilatation thermique (K^{-1})

Introduction générale

Le développement, l'accroissement, les changements rapides des produits et les applications technologiques et industrielles sont accompagnés par de nouvelles générations de matériaux.

Parmi ces matériaux, les composites qui évoluent constamment vers des produits qui sont, soit le moins coûteux possible, soit le plus applicable, ou bien les deux à la fois.

En outre, les composites cherchent à intégrer un caractère écologique (ex : matières recyclées ou biodégradables) pour la protection de l'environnement et de santé publique [1].

L'industrie des composites se prépare à l'« après-pétrole » et envisage d'élaborer des matériaux, dont tous les composants, fibres, matrice polymère et additifs, seront d'origines renouvelables [2].

Les fibres naturelles sont devenues très importantes à l'échelle académique et industrielle. Ces fibres sont caractérisées par leur forte résistance, possèdent des densités relativement basses, et proviennent de ressources renouvelables abondantes.

L'élaboration des composites à base de fibres naturelles compte sur les mêmes techniques classiques. Grâce à ces avantages les constructeurs automobiles par exemple, sont vivement intéressés à intégrer des pièces en ce type de composite dans différents modèles de leurs véhicules [3].

Le renforcement des polymères par des fibres naturelles permet de réduire les impacts environnementaux. Parmi les fibres naturelles, les fibres végétales ayant un rôle structurel dans la nature présentant des propriétés mécaniques intéressantes [4].

Les composites renforcés des fibres naturelles possèdent plusieurs avantages (leur faible coût, leur densité peu élevée, leur biodégradabilité, leur disponibilité, leur facilité de mise en œuvre, leur haut module spécifique et leur capacité à recycler, etc.). Ces derniers présentent de l'intérêt pour des applications dans divers domaines comme par exemple la vie quotidienne (mobilier, plancher, pots...), l'industrie automobile, l'aviation, les sports et loisirs... qui exigent des matériaux légers à haute performance, des possibilités de recyclage, le minimum d'impact sur l'environnement et une réduction du coût de la matière [5].

Notre travail consiste en l'élaboration et la caractérisation du composite résine polyester insaturé/luffa constituant respectivement la matrice et le renfort.

Une étude du comportement du composite en milieu aqueux, acide et basique et sous rayonnement ainsi que des essais de traction pour différentes teneurs des renforts sont effectués.

Ceci se présente sous trois chapitres :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les matériaux composites ;
- Le second chapitre concerne la méthodologie expérimentale et comporte tout le matériel et les méthodes utilisés pour l'élaboration du composite et sa caractérisation ;
- Le troisième chapitre expose les résultats expérimentaux avec leurs interprétations ;
- Une conclusion générale suivie d'une perspective de ce travail termine ce manuscrit.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

1 Etude bibliographique

1.1 Généralités sur les matériaux composites

1.1.1 Définition

Les matériaux composites, appelés généralement composites, sont une combinaison de deux ou plusieurs parties différentes. Il existe donc une interface qui les sépare et la qualité de cette interface a une grande importance pour les propriétés mécaniques et physiques du composite. Le but est d'obtenir un matériau présentant certaines caractéristiques qui permettent d'améliorer les performances de la matière ainsi formée [6, 7, 8].

Un matériau composite consiste dans le cas le plus souvent d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La matrice forme la phase continue tandis que le renfort constitue la phase discontinue [7]. En général la matrice a des propriétés complètement différentes à celles du renfort [6].

Suivant la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés en trois familles :

- Les composites à matrice organique (CMO) ;
- Les composites à matrice métallique (CMM) ;
- Les composites à matrice céramique (CMC) [7].

Les matériaux composites peuvent aussi être classés selon les caractéristiques de la matrice et des renforts en deux familles :

- Les composites de grande diffusion GD, peu coûteux, qui sont les plus courants dans le marché ;
- Les composites à hautes performances HP, peu développés, qui sont communément renforcés par des fibres de verre R, carbone ou aramide (Kevlar).

Ils sont utilisés dans des secteurs de forte valeur ajoutée (le médical, l'aéronautique, les sports et les loisirs) [8, 9].

1.1.2 Les matrices

La matrice joue le rôle de liant [10]. Elle a pour fonction de transmettre et répartir les efforts extérieurs aux renforts, d'apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme voulue au produit final. Elle sert également à protéger les renforts du milieu extérieur [11, 12]. La classification des types de matrices est donnée sur la **Figure 1.1**.

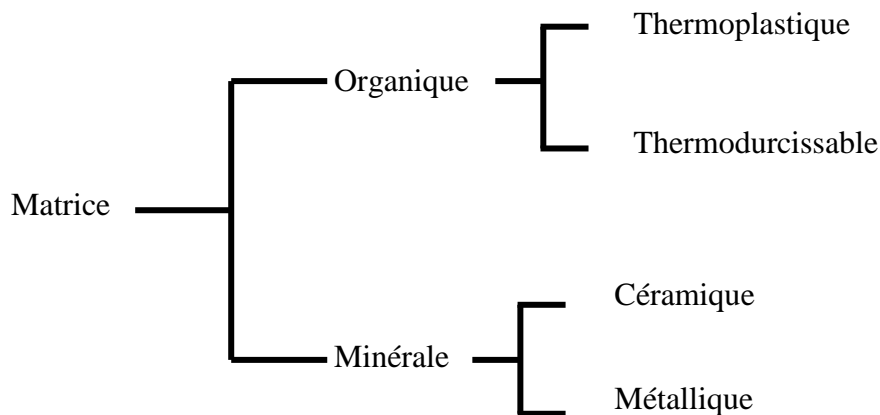


Figure 1.1 : Types de matrice [13]

1.1.2.1 Les matrices organiques

Une matrice organique est constituée d'un ou plusieurs polymères. Ces derniers peuvent être des thermoplastiques, des thermodurcissables et des élastomères. Leurs propriétés mécaniques diffèrent d'un type à un autre. Les thermoplastiques sont généralement plus résistants que les thermodurcissables tandis que les élastomères se caractérisent par leur allongement.

Les matrices organiques sont les plus utilisées dans la production car, contrairement aux métaux, elles ont un faible poids, une haute résistance, une faible conductivité électrique et thermique et résistent à la corrosion. Ce type de matrice est utilisé dans la conception des avions compte tenu de leur faible densité [14].

A. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des macromolécules linéaires ou légèrement ramifiées, ils sont les plus utilisées à cause de leur facilité de mise en œuvre et de leur faible coût [15].

Les thermoplastiques se subdivisent en deux classes : les semi-cristallins et les amorphes. Les polymères semi-cristallins, composés en partie d'une phase amorphe, se caractérisent par leur capacité à cristalliser contrairement aux amorphes, constitués d'une phase vitreuse, qui se caractérisent par leur état transparent à l'état solide [16].

Sous l'action de la chaleur, le ramollissement du polymère a lieu et ce dernier conduit à l'apparition de mouvements à longue portée dans les chaînes moléculaires.

Par refroidissement, le thermoplastique peut donc être solidifié en prenant la forme désirée. Ce processus de ramollissement par excitation thermique et de durcissement par refroidissement peut être répété plusieurs fois car, contrairement aux résines thermodurcissables, quasiment aucune modification chimique ne vient altérer les thermoplastiques. Il s'agit plutôt d'une modification de l'agencement intermoléculaire (volume libre) [1].

Les principales familles de thermoplastiques sont les polyoléfines (les polyéthylènes, les polypropylènes), les acryliques, les plastiques à base de chlorure de vinyle et les polystyrènes [6]. Le **Tableau 1.1** donne certaines propriétés des thermoplastiques les plus utilisés.

Tableau 1.1 : Caractéristiques des thermoplastiques [1]

Polymère	T _g (°C)	T _f (°C)	Thermoformage (°C)	Densité	σ _t (MPa)	Module élastique (GPa)	α _d à 20 °C (10 ⁻⁵ K ⁻¹)
PP	5	165	150 – 195	0,92	30	1,2	9
HDPE	-100	134	130 – 205	0,95	28	1,1	3,4 – 4,0
PVC	75 – 105	160 – 220	100 – 180	1,39	58	2,9	1,6 – 7,7
PS	90 – 100		130 – 155	1,05	55	3,2	1,8 – 2,4
PET	70	255 – 265	120 – 170	1,30	47	2,6	
ABS	90 – 120		130 – 200	1,05	50	2,5	
PMMA	100		150 – 190	1,18	72 – 80	3,3	1,6 – 2,8

B. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des macromolécules tridimensionnelles [15], ils sont composés de chaînes liées entre elles chimiquement par ramifications ou pontages. Les molécules des thermodurcissables sont réticulées où les nœuds empêchent la fusion [17].

Les thermodurcissables sont mis en forme une seule fois mais présentent des propriétés thermomécaniques et mécaniques beaucoup plus importantes à celles des thermoplastiques [15].

Les classes de thermodurcissables les plus utilisées sont : les résines époxydes, les polyesters insaturés, et d'autres résines telles les furaniques, les phénoliques et les aminoplastes [15]. Le

Tableau 1.2 indique leurs principales propriétés physiques.

Tableau 1.2 : Caractéristiques des résines thermodurcissables [18]

Résine	ρ (Kg/m ³)	E (MPa)	G (MPa)	ν	$\sigma_{rupture}$ (MPa)	α (°C ⁻¹)	λ (W/m x °C)	T _{max} (°C)
Epoxyde	1200	4500	1600	0,4	130	11 x 10 ⁻⁵	0,2	90 – 200
Phénolique	1300	3000	1100	0,4	70	1 x 10 ⁻⁵	0,3	120 – 200
Polyester	1200	4000	1400	0,4	80	8 x 10 ⁻⁵	0,2	60 – 200
Polycarbonate	1200	2400		0,35	60	6 x 10 ⁻⁵		120
Vinylester	1150	3300			75	5 x 10 ⁻⁵		> 100
Silicone	1100	2200		0,5	35			100 – 350
Uréthane	1100	700 – 7000			30			100

1.1.2.2 Les matrices métalliques

Les matrices métalliques peuvent être :

- Un métal pur ou une solution solide comme le magnésium, le titane ;
- Un alliage durci par précipitation comme l'aluminium et ses alliages, l'acier.

Elles présentent une bonne conductivité électrique et thermique, une meilleure résistance au vieillissement, au feu et à l'usure. De plus elles sont malléables et offrent également la possibilité de revêtement et de liaison. Ce type de matrice est utilisé dans le domaine de l'aéronautique [14, 19].

1.1.2.3 Les matrices céramiques

Les céramiques, matériaux inorganiques hétérogènes, sont composés de substances cristallines variables dans la composition et la configuration. Ils présentent une bonne résistance chimique, un point de fusion élevé et une faible conductivité thermique.

Les céramiques ont une bonne résistance à la compression, haute rigidité et peuvent résister à des températures très élevées [14].

Les matrices céramiques sont souvent de structure multicouche : la matrice est constituée de plusieurs couches superposées donc plusieurs interfaces et déviations de fissures. C'est pour cela qu'elles sont utilisées dans des pièces mécaniques [20].

1.1.3 Les renforts

Le renfort constitue l'armature ou le squelette du composite et a pour objective d'assurer la tenue mécanique de la pièce (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.), de supporter les efforts mécaniques appliquées au matériau [2, 21].

Il est généralement de nature fibreuse et se compose de plusieurs centaines ou milliers de filaments de diamètre compris entre 5 et 15 μm [18]. Sa nature fibreuse permet d'obtenir un matériau anisotrope avec un renforcement dans des directions préférentielles [2].

Le renfort sert également à améliorer quelques propriétés physiques du composite (tenue en température, tenue au feu, comportement thermique, résistance à l'abrasion) ainsi que électriques [7].

1.1.3.1 Fibres naturelles

Les fibres naturelles sont des structures biologiques essentiellement composées de cellulose, hémicelluloses et lignine. Elles comportent aussi des protéines, des extractibles et certains composés inorganiques en faibles proportions [15].

Les fibres naturelles sont classées selon leur origine, on peut donc distinguer trois grands groupes (**Figure 1.2**) :

- Les fibres végétales qui comprennent des fibres extraites de feuilles (sisal), de troncs (palmier), d'enveloppes de fruits (noix de coco), les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), et les fibres libériennes extraites de tiges de plantes (lin, chanvre, jute, ortie).
- Les fibres animales qui proviennent des poils, telles que la toison animale, et des sécrétions telles que la soie.
- Les fibres minérales telles que l'amiante.

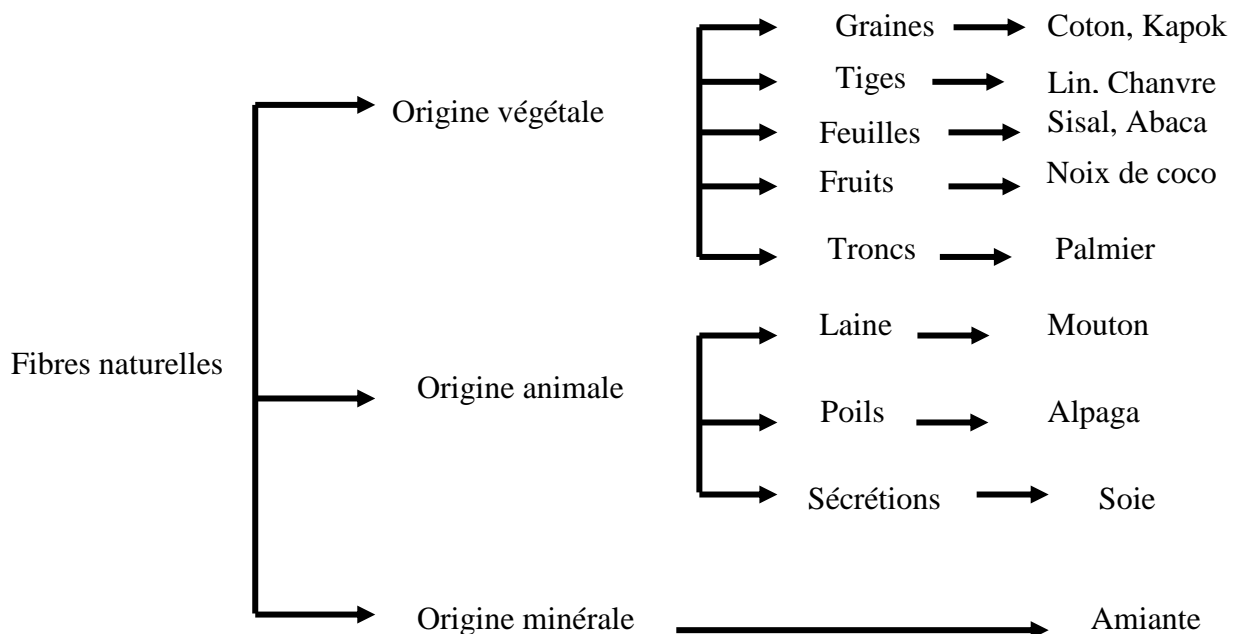


Figure 1.2 : Classification des fibres naturelles en fonction de leur origine [4]

Les fibres naturelles sont très utilisées comme renfort de matériaux composites, on peut donc justifier cette utilisation pour développer des matériaux et des technologies prenant en considération les impacts sur l'environnement ainsi que valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés.

Les fibres naturelles sont des matériaux biodégradables et renouvelables par culture, elles présentent des avantages technico-économiques et écologiques par rapport aux fibres synthétiques (fibres de verre, ...) donc on envisage de remplacer ces dernières par des fibres naturelles [4].

Les fibres naturelles d'origine végétale sont les plus utilisées car elles sont disponibles et moins coûteuses [22]. Les performances diffèrent d'une fibre à une autre et donc chaque fibre possède ses propres caractéristiques et cela dû au caractère naturel [4]. Le **Tableau 1.3** indique quelques caractéristiques de certaines fibres naturelles.

Tableau 1.3 : Caractéristiques de certaines fibres naturelles [23]

Fibre	Densité (g/cm³)	Allongement (%)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)
Coton	1,5 – 1,6	7,0 – 8,0	287 – 597	5,5 – 12,6
Lin	1,5	2,7 – 3,2	345 – 1035	27,6
Chanvre	-	1,6	690	-
Jute	1,3	1,5 – 1,8	393 – 773	26,5
Ramie	-	3,6 – 3,8	400 – 938	61,4 – 128
Sisal	1,5	2,0 – 2,5	511 – 635	9,4 – 22,0
Coir	1,2	30,0	175	4,0 – 6,0

Les fibres animales possèdent aussi des propriétés importantes. Effectivement, les soies animales ont un allongement à la rupture très important. Cette caractéristique détermine l'intérêt qu'elles possèdent car les soies animales, en terme d'absorption d'énergie mécanique, sont les meilleures par rapport aux fibres synthétiques et naturelles [4].

1.1.4 Interface fibre/matrice : notion d'adhésion

La notion d'adhésion est liée à la nature des surfaces impliquées. Ces dernières possèdent des propriétés qui servent à les rendre plus au moins idéales [24].

Généralement les propriétés antagonistes de la surface des composés associés sont responsables à la mauvaise adhésion.

Au niveau moléculaire, il y a la formation d'un contact interfaciale, par adhésion, entre les différents composés. Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption, les molécules vont déplacer ensuite en constituant des liaisons physiques et/ou réagissent chimiquement pour former des liaisons covalentes. Il y a donc des phénomènes qui affectent l'adhésion telle que la mouillabilité, la diffusion, l'adsorption et la réactivité chimique [15].

Les caractéristiques des matériaux composites sont déterminées par la fibre et la matrice, et dans la plus part des cas par l'interface. L'interface, d'une épaisseur nulle, est une région à deux dimensions entre la fibre et la matrice.

Les caractéristiques de l'interface proviennent de celles de la matrice et de la fibre. La force d'adhérence interfaciale est déterminée par la surface fibreuse [25].

1.1.4.1 Méthodes d'amélioration de l'interface fibre/matrice

La qualité de l'interface fibre/matrice est très intéressante pour l'utilisation des fibres naturelles comme fibres de renforcement pour les polymères. Afin d'optimiser cette interface, des méthodes physiques et chimiques peuvent être utilisées. Ces méthodes consistent en la modification de surface des fibres et/ou des matrices et l'obtention de nouvelles propriétés interfaciales [15, 23].

A. Méthodes de modification par voie physique

Les méthodes physiques ne modifient pas la composition chimique des fibres par contre elles modifient leurs propriétés structurales et de surface [23]. Il y a les traitements par décharges électriques comme le corona et le plasma froid et par exposition aux rayonnements gamma, ultra violet ou laser [15].

❖ Le traitement corona (couronne)

Le traitement corona est défini comme une décharge lumineuse et audible qui se produit entre deux électrodes, avec l'utilisation d'une haute tension, séparées par une faible distance. Il est caractérisé par une émission de lumière violette fréquemment visible dans l'obscurité.

La décharge audible, généralement un bruit crépitant subtil, augmente en intensité avec l'augmentation de la tension de sortie [15, 26]. La décharge entraîne une ionisation du gaz inter électrode et produit des ions, des électrons, des neutrons et des radicaux libres [27]. Ce procédé entraîne une modification de l'énergie de surface des fibres de cellulose [23].

❖ **Le plasma froid**

On considère communément le plasma comme étant le quatrième état de la matière [28]. Par définition, le plasma est un gaz partiellement ionisé constitué d'électrons, d'ions, d'atomes et de molécules dans des états excités et au sol. Ces états sont formés par des températures très élevées, des champs électriques forts ou des champs magnétiques.

Concernant les plasmas générés par les décharges électriques, on distingue deux types :

- Le premier type, plasma d'équilibre ou chaud, présente les caractéristiques de haute température du gaz et de température d'électrons presque égale.
- Le deuxième type, plasma hors équilibre ou froid, est caractérisé par une basse température de gaz et une haute température d'électrons.

Ce dernier type, plasma froid, peut être utilisé pour le traitement de surface de polymères et de fibres [29].

Ce traitement, plasma froid, repose sur l'application et l'entretien d'une décharge de gaz ionisé à l'aide d'un générateur de haute fréquence à l'intérieur d'une enceinte qui contient le matériau.

Il y a donc la création d'un agrégat d'ions, de radicaux, d'électrons et de photons, c'est la naissance du plasma. Ces entités actives vont interagir avec les surfaces mises en jeu. Par la suite, il y a la formation de groupements chimiques fonctionnels à la surface dépendant de la nature de la phase gazeuse utilisée. C'est l'activation ou la fonctionnalisation de surface [15].

❖ **Le traitement sous rayons gamma**

Les rayons gamma sont de nature électromagnétique. Ils sont généralement formés par la désintégration radioactive, la fusion, la fission et les interactions des particules. Ces rayons possèdent souvent des fréquences supérieures à 10^{19} Hz et possèdent donc des énergies supérieures à 100 keV et une longueur d'onde inférieure à 10 pm [15].

L'exposition à des rayonnements à haute énergie, irradiation gamma, est un moyen spécial d'activation des substrats celluloses par dégradation. La structure, la réactivité et les propriétés physico-chimiques de la cellulose sont fortement modifiées par cette irradiation. A des énergies d'irradiation plus faibles, il y a une réticulation alors qu'à des énergies plus élevées, la dégradation par la scission de la chaîne a lieu [30].

❖ **Le traitement sous rayonnement ultraviolet**

Le traitement sous rayonnement Ultra violet (UV) n'a pas été beaucoup utilisé dans les applications composites. Il sert à oxyder des surfaces et paraît aussi plus efficace que les procédés humide utilisant des solutions d'acides chromique et d'acide nitrique [15, 31].

Généralement, le rayonnement UV est utilisé pour améliorer la réactivité des fibres naturelles par la formation de radicaux ou l'oxydation de la surface des fibres, cette modification dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du substrat, la longueur d'onde utilisée, la distance substrat/source et les conditions atmosphériques [27]. Cependant, une longue durée de traitement peut dégrader la surface des fibres [15].

❖ **Le traitement laser**

Le traitement repose sur le bombardement de la surface du matériau à l'aide d'un faisceau laser cohérent formé soit avec un solide (grenat d'aluminium et d'yttrium-néodyme YAG-Nd), soit avec un gaz ou un mélange gazeux (KrF, XeCl, CO₂+N₂ + He). Pendant le traitement, des liaisons sont cassées, des radicaux libres et des ions sont formés à la surface du matériau donc une fonctionnalisation de cette dernière. Après, la surface traitée peut commencer une réaction chimique ou provoquer la réticulation. Comparé aux autres procédés de traitements de surface, le traitement laser reste le plus précis mais il a l'inconvénient du coût très élevé [15].

B. Méthodes de modification par voie chimique

L'utilisation de produits chimiques pour traiter les fibres naturelles et /ou la matrice a pour objective d'améliorer la compatibilité entre ces deux dernières. Parmi ces méthodes, on cite les réactions de couplage chimique [3, 15].

❖ Couplage chimique

La méthode de couplage chimique est une méthode de modification chimique importante, qui permet d'améliorer l'adhérence interfaciale. L'agent de couplage réagit avec la surface des fibres en formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice [23].

Les agents de couplage sont classés en trois groupes : les organiques, les inorganiques et les organiques-inorganiques. Le **Tableau 1.4** regroupe les principaux groupes d'agents de couplage.

Tableau 1.4 : Agents de couplage [32]

Nature de l'agent de couplage	Famille	Exemples
Organique	Acrylates	Glycidyl methacrylate (GMA) Hydroxyethyl methacrylate (HEMA)
	Amides et imides	N, N'-m-phenylene bismaleicimide (BMI)
	Anhydrides	Acetic anhydride (AA) Alkyl succinic anhydride (ASA) Succinic anhydride (SA) Phtalic anhydride (PHA) Maleic anhydride (MA)
	Chlorotriazines et dérivés	2-diallylamino-4,6-dichloro-s-triazine (AACA) 2-octylamino-4,6-dichloro-s-triazine (OACA)
	Epoxydes	Butylene oxide (BO)

		Propylene oxide (PO)
	Isocyanates	Isocyanate d'éthyle (EIC) Hexamethylene diisocyanate (HMDIC) Toluene 2,4-diisocyanate (TDIC)
	Acides organiques	Abietic acid (ABAC) Linoleic acid (LAC)
	Monomères	Acrylonitrile (AN) Butyl acrylate (BA) Methyl methacrylate (MAA) Styrene
	Polymères et copolymères	Maleated polyethylene (MAPE) Maleated polypropylene (MAPP)
Inorganique	Silicate de sodium (Na_2SiO_3)	
Organique- inorganique	Silanes	Vinyltri (2-methoxyethoxy) silane (A-172) γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane (A-174) γ -glycidoxy propyltrimethoxy silane (A-187)
	Titanes	Titanium di(dioctylpyrophosphate)oxyacetate (KR 138 S)

- **Traitement avec des composés contenant des groupes méthylols ($-\text{CH}_2\text{OH}$)**

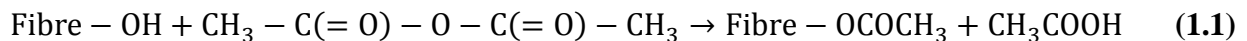
Ils forment des liaisons covalentes stables et des liaisons hydrogènes avec les fibres cellulosiques [33]. Ainsi, le traitement avec le diméthylolmélamine (DMM) permet d'améliorer les propriétés mécaniques et d'absorption d'eau de composites cellulose/polyester insaturé [34].

- **Traitement avec les isocyanates**

Ils permettent de réduire le caractère hydrophile des fibres lignocellulosiques [3]. Ils servent aussi à améliorer les propriétés mécaniques des composites bois/PVC ou bois/PS en traitant soit la matrice soit les fibres [33]. Par exemple, le polyméthylène polyphényle-isocyanate (PMPPIC) est utilisé à l'état pur ou en solution, il est lié chimiquement à la molécule de cellulose par de fortes liaisons covalentes. Le PMPPIC améliore la liaison interfaciale en complétant le pont entre la fibre et le polymère dans la région d'interphase [35].

- **Traitement avec l'anhydride acétique (acétylation)**

L'acétylation est une méthode très importante qui permet de modifier la surface des fibres naturelles et la rendre plus hydrophobe. La méthode consiste à faire réagir les groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) de la fibre avec les groupements acétyles ($-\text{CH}_3\text{CO}$). Les groupes hydroxyles des constituants mineurs de la fibre (la lignine et l'hémicellulose) et de la cellulose amorphe sont ceux qui vont réagir. Les groupes hydroxyles des régions cristallines de la fibre sont inaccessibles aux réactifs chimiques car ils sont fortement compactés. La réaction d'acétylation est présentée ci-dessous [36, 37] :



- **Traitement avec la triazine et ses dérivés**

Ils réagissent avec les fibres cellulosiques en formant des liaisons covalentes. La réduction de l'absorption d'humidité des fibres cellulosiques et de leurs composites traités avec les dérivés de triazine est expliquée par la réduction de nombre de groupe hydroxyle de la cellulose [23].

1.2 L'état de l'art

L'idée d'utiliser des fibres de luffa comme renfort dans une matrice de polymère n'est pas tout à fait nouvelle. En 2003, Boynard et ses collaborateurs [38] ont étudié les aspects du traitement alcalin des fibres de luffa sur les propriétés de flexion des composites de polyester.

Les fibres de luffa ont été traitées par différentes concentrations de solutions de soude à deux températures. Les résultats de ce travail ont montré que le traitement a produit de grands changements morphologiques sur la surface externes et la création d'une rugosité importante au niveau de la structure interne des fibres de luffa. Ceci avait pour conséquence une augmentation de la surface d'adhésion des fibres et celle des propriétés mécaniques. Cette étude montre que la résistance obtenue par ces composites était cependant comparable à celle des autres matériaux composites à matrice résineuse et de fibres naturelles, ce qui montre la faisabilité de la fibre de luffa comme matériau de renforcement pour les composites à matrice de résine.

En 2005 des travaux ont été menés par Paglicawan et ses collaborateurs [39], consiste à étudier le potentiel de la fibre de luffa en tant que matériau de renfort pour les composites. Dans ce travail les propriétés de résistance à la traction et à la flexion du plastique renforcé de fibres de luffa ont été caractérisées et évaluées. Les propriétés mécaniques du composite ont été déterminées en fonction des propriétés des fibres de luffa et du procédé de préparation des composites. Les résultats ont montré que les fibres de luffa renforcées de polyester insaturé sont des matériaux anisotropes typiques puisque la fibre de luffa est généralement contrôlée par le réseau de fibres dans plusieurs directions. Ils ont remarqué aussi que la concentration des fibres dans l'éponge de luffa elle-même a un effet significatif sur les propriétés mécaniques. Dans cette expérience, les fibres de luffa montrent une alternative potentielle en tant que matériau de renforcement pour composite lié au polymère. Un traitement à la surface des fibres est recommandé pour obtenir une bonne adhérence entre les fibres et la matrice.

En 2016, Demir et ses collaborateurs [40] ont étudié les effets des agents de couplage sur les propriétés mécaniques, morphologiques et d'absorption de l'eau des composites fibres de luffa/polypropylène afin d'améliorer les interactions interfaciales entre la matrice de polypropylène et la fibre de luffa.

Dans cette étude trois types différents d'agents de couplage ont été utilisés qui sont :

- (3-aminopropyl) –triéthoxysilane.
- 3- (triméthoxysilyl) -1-propanethiol.
- l'anhydride maléique polypropylène greffé.

D'autre part des composites de polypropylène ont été préparés dans un rhéomètre à couple. Ces composites contiennent 2 à 15% en poids de la fibre de luffa. Les propriétés de traction des composites ont été déterminées en fonction de la charge. Les résultats ont montré que :

- La résistance à la traction et le module de Young ont augmenté avec l'utilisation des agents de couplage.
- Le traitement au silane des fibres de luffa et le traitement réactif du composite avec l'anhydride maléique polypropylène greffé pendant la préparation augmentaient la résistance à la traction et le module de Young.
- Les composites contenant des fibres de luffa traitées par 3- (triméthoxysilyl) -1-propanethiol ont montré l'amélioration la plus prononcée des propriétés mécaniques par rapport au composite contenant des fibres de luffa non traitées en raison de l'adhérence et de la compatibilité entre le polypropylène et la fibre de luffa traitée au silane.
- Les études au microscope à force atomique ont également montré que la rugosité de surface des fibres de luffa diminuait avec l'utilisation d'agents de couplage au silane.
- Des études morphologiques ont démontré qu'une meilleure adhérence entre la fibre et la matrice était atteinte en particulier pour les composites de luffa traités par 3- (triméthoxysilyl) -1-propanethiol et (3-aminopropyl) -triéthoxysilane.
- Les résultats d'absorption d'eau ont montré que le traitement au silane et au l'anhydride maléique polypropylène greffé réduisait la capacité d'absorption de l'eau par rapport aux composites non traités.

En 2017, une autre étude est effectuée par Bhagat et ses collaborateurs [41]. Elle porte sur l'utilisation de la fibre de luffa et la fibre de coco pour faire un composite hybride.

Ils ont étudié l'influence des variations de longueur des fibres et du contenu sur la caractérisation des composites hybrides renforcés par des fibres de coco et des fibres de luffa en utilisant de la résine époxy comme matériaux de matrice.

Ces composites sont comparés en se basant sur les propriétés mécaniques telles que la résistance, la ténacité, la dureté et la densité, etc. Les résultats révèlent que les propriétés de résistance maximale sont observées pour le composite à 25% en poids. Et les valeurs de module de traction et de dureté augmentent avec l'augmentation de la charge et de la longueur des fibres.

D'autres travaux ont été effectués en 2017 par Jino et ses collaborateurs [42], pour étudier l'amélioration des propriétés mécaniques par l'ajout de céramique B_4C au composite fibre de luffa/époxy. Les propriétés mécaniques sont évaluées pour le composite luffa/époxy et le composite luffa /époxy / B_4C et les résultats de ce travail montrent que :

- Le composite luffa /époxy / B_4C a les plus grandes propriétés mécaniques par rapport au composite luffa / époxy.
- Le résultat du test d'impact montre que l'ajout de B_4C augmente la résistance aux chocs de la fibre de luffa.

1.3 Résines polyesters insaturées

1.3.1 Les polyesters insaturés

Les polyesters insaturés (copolymères) sont des matériaux réticulés, infusibles et insolubles dans tous les solvants. Ils sont formés par deux étapes :

- Une polycondensation pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé (UP) ;
- Une copolymérisation radicalaire qui consiste à faire réagir les insaturations de la chaîne polyester et celles du solvant réactif, le plus souvent, le styrène (St) [43].

1.3.2 Résines polyester insaturé

Les résines polyesters insaturé, notées UPR (taux UP/ taux St), sont composées d'un prépolymère polyester insaturé dissous dans un comonomère réactif, le styrène.

Le styrène (fonctionnalité de 2) permet de donner à la résine une réactivité élevée ainsi qu'une fluidité suffisante.

La composition du polyester insaturé est importante pour les propriétés de la matrice UPR cependant le taux du styrène est aussi essentiel. Le rapport molaire d'insaturations (r_1) d'une résine UP est défini comme étant le nombre de fonctions vinyle du styrène sur le nombre de fonctions vinyle du polyester :

$$r_1 = \frac{C = C \text{ styrène}}{C = C \text{ UP}} \quad (1.2)$$

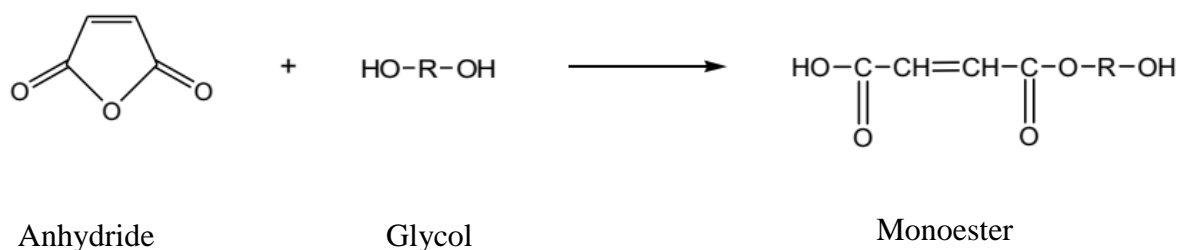
Le rapport molaire d'insaturations indique la densité de réticulation du réseau polyester. Le polyester est l'agent réticulant donc plus r_1 est faible plus la densité de réticulation est élevée [44].

Pratiquement la résine UP standard est composée de prépolymères obtenus par polycondensation d'anhydride phtalique, d'anhydride maléique et de propylène glycol, et qui sont dissous dans le styrène stabilisé par l'hydroquinone [43].

1.3.2.1 Synthèse des prépolymères polyester insaturé

Les prépolymères polyester insaturé sont obtenus par polycondensation en masse à température élevée de diacides ou d'anhydrides insaturés et saturés avec des diols. Cette réaction de polyestérification se fait en deux étapes :

- La synthèse du monoester qui se produit entre 60 et 130 °C, par addition de glycol sur l'anhydride :



- La polycondensation du monoester qui a lieu dans une température très élevée entre 160 et 220 °C :

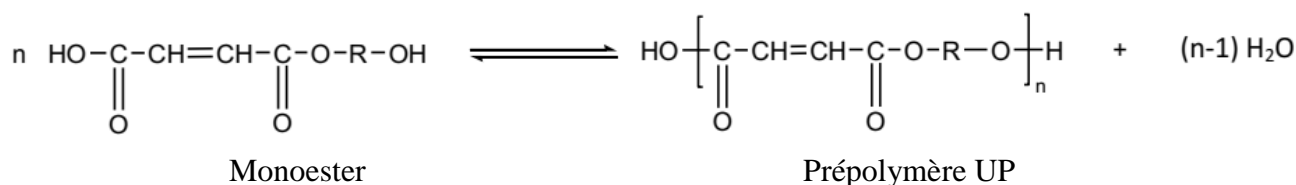


Figure 1.3 : Synthèse du prépolymère polyester insaturé à partir de l'anhydride maléique et du glycol [45]

1.3.2.2 Réactions secondaires

❖ Isomérisation

La réaction d'isomérisation a lieu au cours de la polyestérification [46]. Les groupes maléates (cis) s'isomérisent majoritairement en groupes fumarates (trans) [47]. Les conditions d'estérification, le temps et la température de réaction, l'acidité du système et la nature des réactifs et catalyseurs sont les principaux facteurs qui déterminent le degré d'isomérisation [46]. Le taux d'isomérisation dépend essentiellement de la structure du diol utilisé et de la température [48].

Cette réaction est très importante car elle conditionne la copolymérisation avec le monomère ; le groupe fumarate est beaucoup plus réactif que le maléate [43].

❖ Réaction d'Ordelt

La réaction d'Ordelt, réaction de saturation des doubles liaisons, est l'une des réactions secondaires les plus importantes dans la préparation de polyesters insaturés [46]. Cette réaction est provoquée par l'addition de groupes hydroxyles aux doubles liaisons. Il en résulte une formation de chaînes latérales et une déviation de la stœchiométrie réactionnelle. Elle a lieu au cours de l'isomérisation du maléate au fumarate [45].

Cette réaction permet de perturber la synthèse des prépolymères en modifiant la stœchiométrie initiale et en formant de molécules polyfonctionnelles de masse molaire élevée et qui peuvent provoquer une gélification prématurée dans les réacteurs [43].

❖ Transestérification

La réaction de transestérification se produit à la fin de polyestérification [43]. En effet, elle est une alcoololyse ou une acidolyse des chaînes de polyester par des groupes hydroxyle ou carboxyle de monomères encore présents dans le milieu réactionnel [45, 46].

❖ Déshydratation du glycol

La déshydratation du glycol permet d'éliminer une partie du glycol ce qui entraîne une modification de la stœchiométrie initiale et une formation de produits de type éther cyclique [43].

1.3.2.3 Copolymérisation polyester – styrène

Un amorceur radicalaire (peroxyde organique) est utilisé pour assurer la copolymérisation polyester – styrène. Cette dernière conduit à une réticulation tridimensionnelle qui s'accompagne d'une forte exothermie et d'un retrait important [43].

❖ Une polymérisation radicalaire

La réticulation d'une résine UP est une polymérisation en chaîne radicalaire entre les doubles liaisons du prépolymère polyester et celle du monomère vinylique. Elle consiste en une séquence de quatre étapes [43] :

Réaction d'inhibition

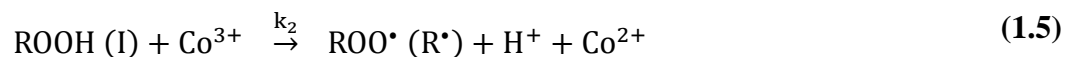
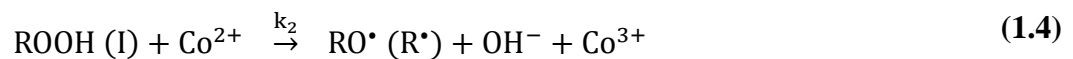
L'inhibiteur de la polymérisation joue un rôle essentiel car il permet d'assurer la conservation au stockage et de varier le temps de gel [43].

Les peroxydes organiques se décomposent thermiquement ou chimiquement pour donner une paire de radicaux libres, la décomposition chimique (redox) nécessite la présence d'un cocatalyseur métallique comme l'octoate de cobalt. Le mécanisme de décomposition des peroxydes est présenté ci-dessous [49, 50] :

- Décomposition thermique :



- Décomposition redox :



Où I présente les peroxydes, R[•] présente les radicaux libres primaires, k₁ et k₂ sont les constantes de vitesse des décompositions thermique et redox respectivement [50].

Soient Z l'inhibiteur, I l'initiateur (amorceur), R[•] un radical libre et RZ[•] le radical formé [43, 50] :



Réaction d'amorçage (Initiation)

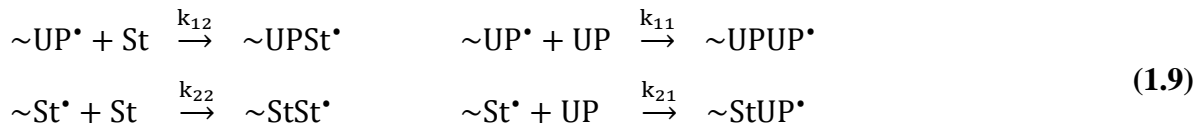
Elle commence par l'intermédiaire de radicaux libres (R[•]). Soient St et UP les insaturations respectivement du styrène et du polyester tandis que St[•] et UP[•] sont les radicaux libres correspondants [43].





Réaction de propagation

La propagation consiste en l'addition des doubles liaisons du prépolymère polyester ou celles du styrène sur la chaîne en croissance [43].



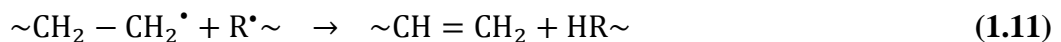
Réaction de terminaison

La réaction de terminaison se produit par réaction biomoléculaire entre les radicaux [49]. On distingue deux types de réaction de terminaison : le couplage et la dismutation.

- Couplage :



- Dismutation :



Le couplage conduit à une réticulation tandis que la dismutation conduit à l'apparition d'une insaturation [43].

❖ Mécanisme de formation du microgel

Dans la copolymérisation styrène/polyester insaturé, il y a trois réactions possibles, St-St, St-UP, UP-UP, qui peuvent être classées en quatre types :

- La réticulation intermoléculaire (réactions (a) et (b)) (**Figure 1.4**) qui conduit à la formation de réseau macroscopique ;
- La réticulation intramoléculaire (réactions (c) et (d)) (**Figure 1.4**) qui permet d'augmenter la densité de réticulation ainsi de réduire la taille de la bobine de polyester. Cependant, elle ne participe pas à la formation du réseau macroscopique ;

- La ramification de la molécule du polyester par le styrène (réaction (e)) (**Figure 1.4**) qui consomme des unités de réticulation et peut augmenter légèrement la taille de la bobine de polymère. Elle a peu d'effet sur la formation du réseau ;
- L'homopolymérisation du styrène libre (réaction (f)) (**Figure 1.4**) qui forme un segment de polymère soluble. Ce dernier ne participe pas au réseau de polymère [51].

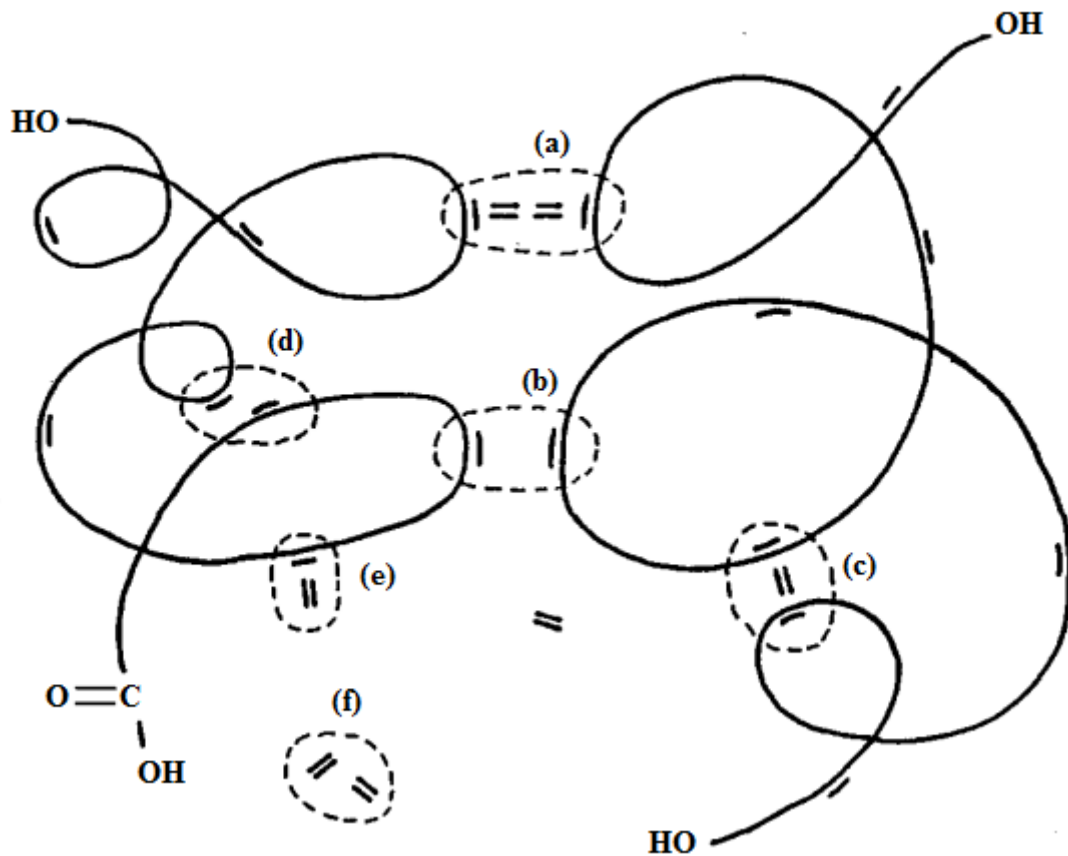


Figure 1.4 : Schéma des réactions possibles dans la copolymérisation styrène – polyester insaturé [51]

❖ Mécanisme de gélification

Les principaux produits de réaction qui se produisent à différents stades de la courbe de viscosité sont présentés à la **Figure 1.5**.

Les radicaux libres formés à partir de la décomposition des initiateurs sont consommés par les inhibiteurs pré-ajoutés. Aucune modification est apportée à la viscosité du système, elle reste presque constante [50].

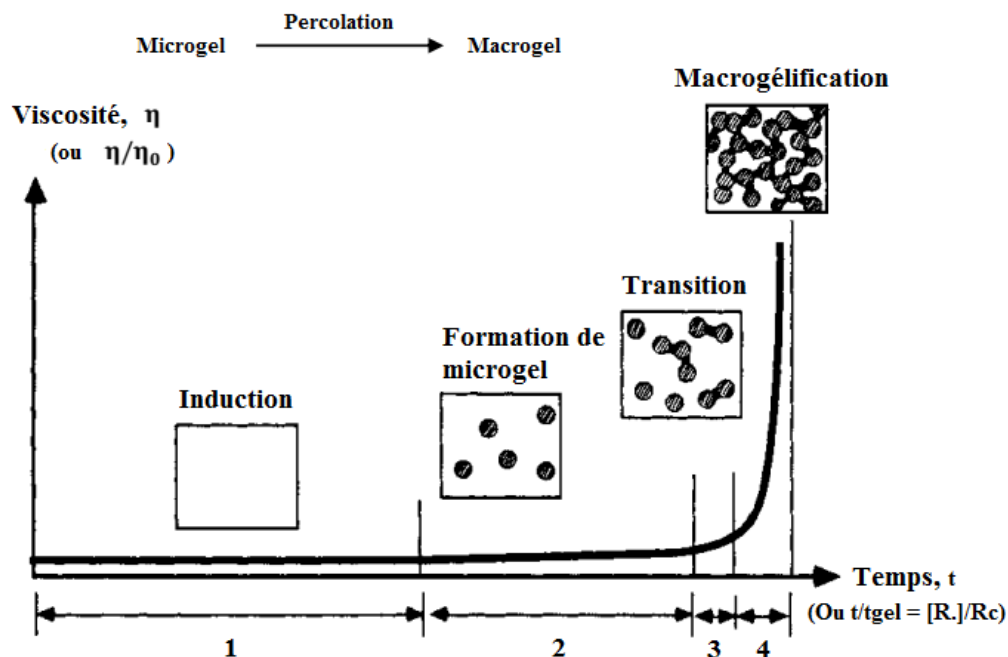


Figure 1.5 : Augmentation typique de la viscosité d'une copolymérisation de réticulation de polyester insaturé – styrène, corrélée avec un mécanisme de gélification de microgel [50, 52]

Formation de microgel

Dans cette étape, les amorceurs se décomposent continuellement et forment des radicaux libres. Ces derniers peuvent réagir avec les deux copolymères (styrène et prépolymère UP) en formant des chaînes primaires par des réactions inter et intramoléculaires. Les chaînes de polymère UP primaires peuvent être présentes sous la forme de bobine réticulées (microgels) à cause de la réaction intramoléculaire forte. La formation de microgels dépend de la formation des radicaux libres. En raison de la faible concentration de microgels, les réticulations entre ces derniers sont également négligées. De ce fait, la viscosité du système augmente légèrement dans cette étape [50].

Transition

Les doubles liaisons pendantes sur les molécules de polyester insaturé ayant réagi sont soit enfouies à l'intérieur de ces microgels primaires, soit situées près de la surface des microgels.

Les doubles liaisons pendantes à l'intérieur des particules s'engagent dans la réaction intraparticulaire, ce qui entraîne l'augmentation de la densité de réticulation des microgels tandis que ceux près de la surface des particules peuvent réagir avec les comonomères et les microgels environnants à travers les radicaux libres nouvellement formés, ce qui conduit à la croissance de particules de microgel et de réticulation parmi les microgels.

Mais en même temps, il y a toujours la formation de microgels dans le système. La viscosité augmente plus vite en comparant avec l'étape précédente en raison de l'existence d'une réticulation inter-microgel [50].

Macrogélification

La concentration de microgels augmente. Les radicaux libres nouvellement formés s'engagent dans la réticulation au lieu de former des microgels. Il en résulte finalement la formation d'une macrogélification dans le système [50].

1.4 Les fibres de luffa

1.4.1 Description

Luffa cylindrica généralement appelé courge éponge, loofa, éponge végétale, éponge de bain ou calebasse [53], est une plante herbacée annuelle de la famille des cucurbitacées [54].

Le nombre d'espèces dans le genre luffa varie de 5 à 7. Seulement 2 espèces *luffa cylindrica* et *luffa acutangula* sont domestiquées et 2 espèces sauvages sont *luffa graveolens* et *luffa echinata* [53].

Luffa est une espèce diploïde et une culture à pollinisation croisée [55]. C'est une plante qui produit des fruits contenant un système vasculaire fibreux [53]. Les fruits de *luffa cylindrica* sont de forme cylindrique légèrement angulaire, droite et coudée, de taille très variable [54].

Une éponge luffa mature produira au moins 30 graines. Certains vont produire beaucoup plus. Cette plante a des feuilles alternes et palmées comprenant un pétiole. La feuille a respectivement 13 et 30 cm de longueur et de largeur et a le lobe de l'extrémité aigüe [53].

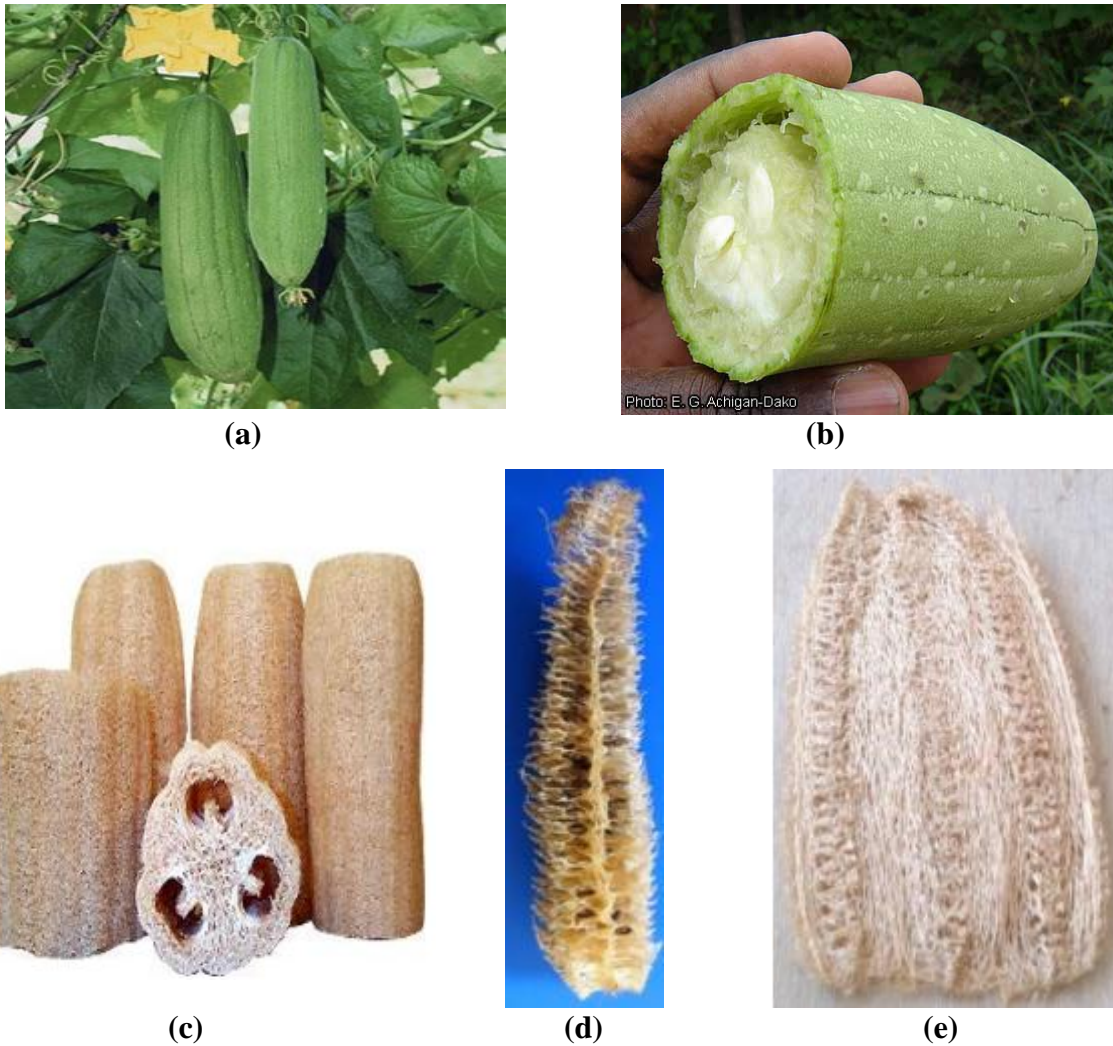


Figure 1.6 : (a) La plante luffa cylindrica avec fruits, (b) Le fruit présentant une couche externe épaisse, (c) Éponge de luffa, (d) Le noyau interne de la fibre, (e) Le noyau externe s'ouvre comme un tapis [56]

1.4.2 Composition chimique

L'éponge luffa est un matériau lignocellulosique composé principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine [53]. Les fibres sont composées de 60 % de cellulose, 30% d'hémicellulose et 10 % de lignine [57].

1.4.2.1 La cellulose

La cellulose est la molécule la plus répandue sur terre [15]. D'un point de vue chimique, la cellulose est un polymère naturel constitué d'unités répétitives D-anhydro-glucose ($C_6H_{11}O_5$) liées entre elles par des liaisons β -1,4-glyco-sidiques en position C_1 et C_4 [58]. Le motif de répétition est le cellobiose [15].

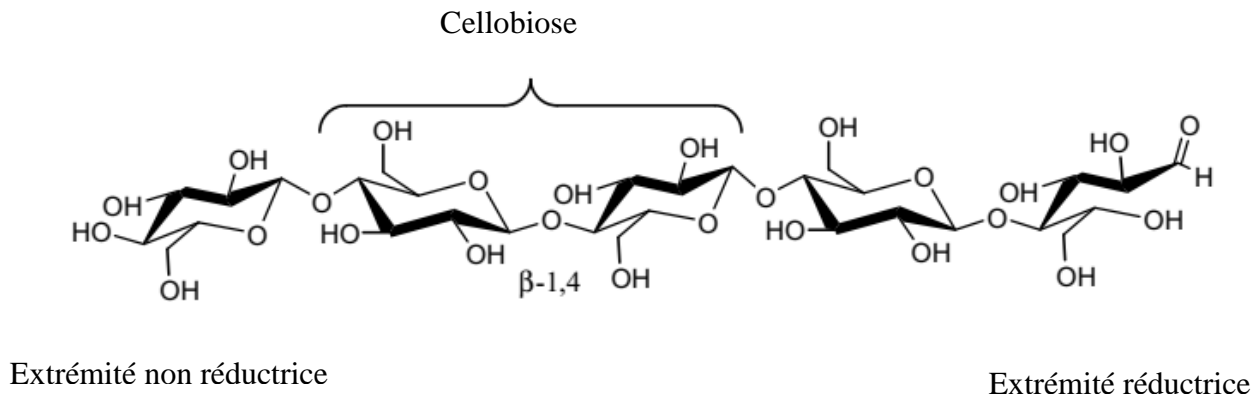


Figure 1.7 : Molécule de la cellulose (n répétitions du motif cellobiose) [15]

Les groupes hydroxyles (OH) sont susceptibles d'être impliqués dans la formation de liaisons intra et inter chaînes de cellulose et confèrent à celle-ci ses propriétés mécaniques (rigidité et résistance) [3].

Le degré de polymérisation est d'environ 10 000, et il varie selon l'espèce végétale [5]. La cellulose obtenue directement à partir des plantes est appelée cellulose naturelle et une fois dissoute dans différents solvants, elle est dite régénérée [3].

La cellulose solide possède une structure microcristalline avec des zones d'ordres élevés, c'est-à-dire des zones cristallines (ordonnées), et des zones d'ordre faible, c'est-à-dire des zones amorphes (désordonnées) [15, 58].

La nature cristalline de la cellulose naturelle est connue sous le nom de la cellulose I et celle régénérée, est la cellulose II [3]. La cellulose est résistante à l'alcali fort (17,5% en poids) mais elle est facilement hydrolysée par l'acide en sucres hydrosolubles. La cellulose est relativement résistante aux agents oxydants [58].

1.4.2.2 L' hémicellulose

Dans la plupart des fibres naturelles, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides. Elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale [15].

L'hémicellulose forme la matrice de support pour les microfibrilles de cellulose. Elle est très hydrophile, soluble en milieu alcalin, et facilement hydrolysable dans les acides [58]. Une des classes d'hémicelluloses les plus étudiées correspond aux xyloglucanes, Ils sont composés d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fucose [5].

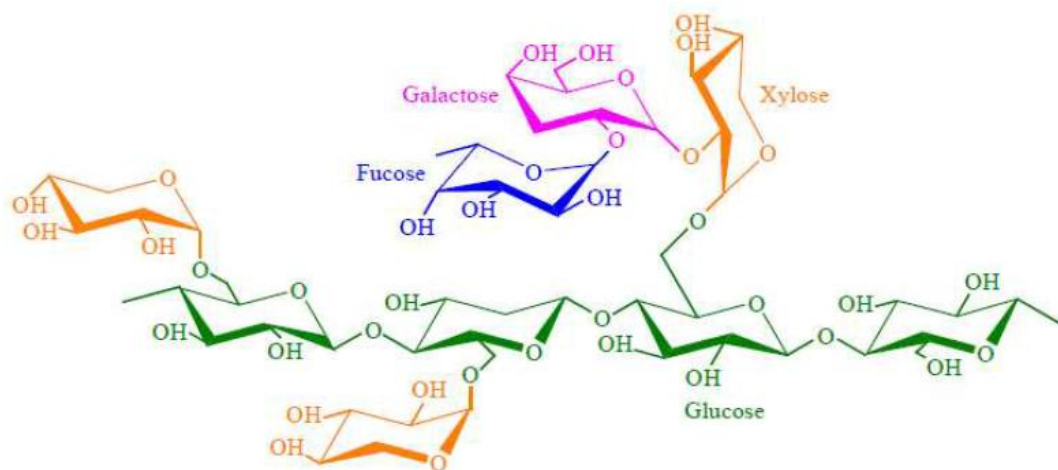


Figure 1.8 : Structure d'un type de xyloglucane [5]

1.4.2.3 La lignine

La lignine est un polymère d'hydrocarbure complexe avec des constituants aliphatiques et aromatiques [58] provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique), dont la structure dépend également de l'espèce végétale [15]. Elles sont totalement insolubles dans la plupart des solvants et ne peuvent pas être décomposées en unités monomères [58].

La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes. Elle agit également comme une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certains parasites [15].

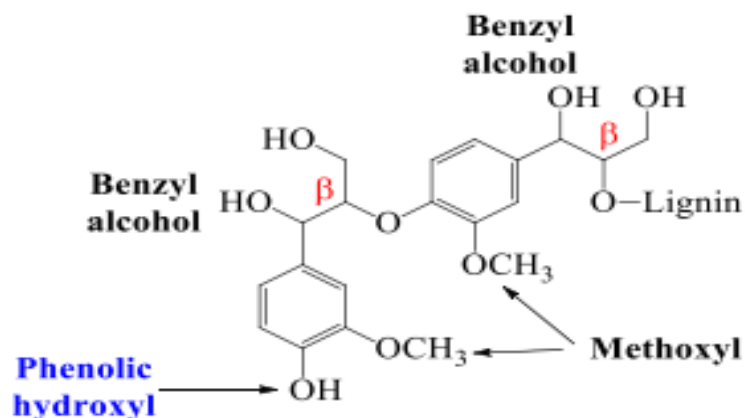


Figure 1.9 : Structure typique de la lignine [56]

1.4.3 Caractérisation morphologique de luffa cylindrica

1.4.3.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage avec un faible grossissement des différentes parties de la fibre de luffa cylindrica, montre une texture faite de cordes plus ou moins consolidées entre elles, certaines étant complètement libres [54].

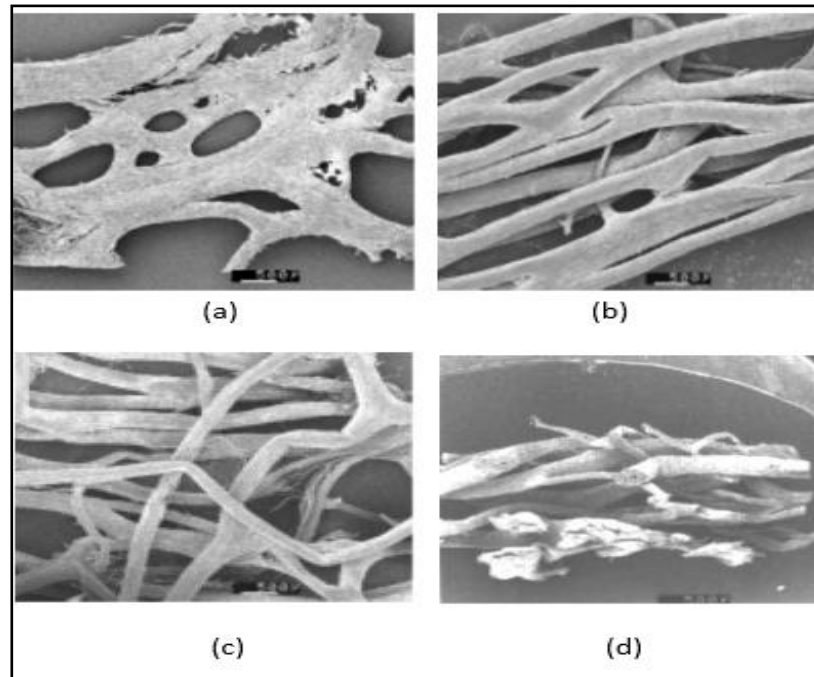


Figure 1.10 : Micrographie MEB des cordons luffa cylindrica à faible grossissement [54]

La section transversale des cordes (**Figure 1.11.a**) montre l'organisation fibreuse de la structure. Avec un grossissement plus important (**Figure 1.11.b**) on peut observer que les fibres sont creuses et ponctuées [54].

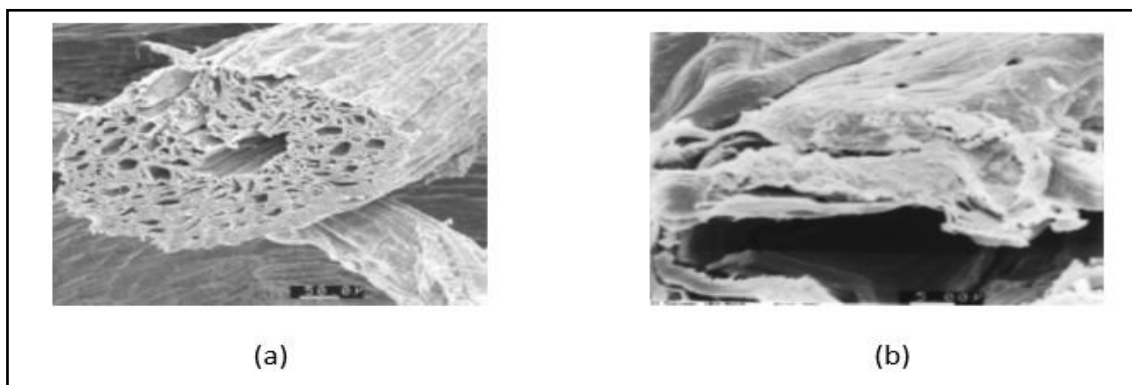


Figure 1.11 : Micrographie MEB des cordons luffa cylindrica à fort grossissement [54]

1.4.3.1. Analyse par microscopie optique (MO)

L'analyse par microscope optique (**Figure 1.12**) a permis de distinguer les aspects suivants :

- Les fibres ont une forme cylindrique avec une longueur moyenne de 0,9 mm.
- La section circulaire de la fibre a un diamètre moyen allant de 8 à 30 μm [59].

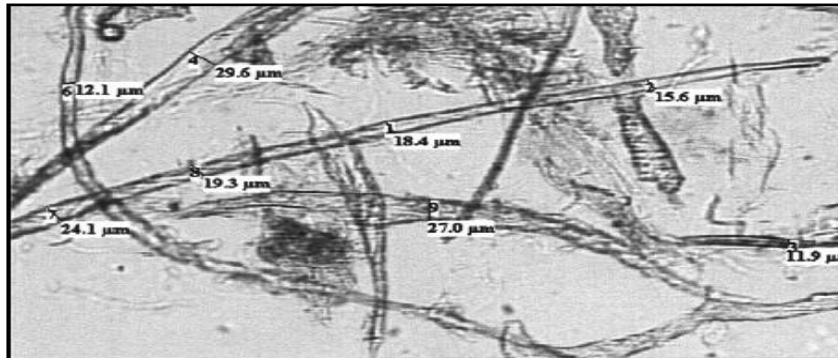


Figure 1.12 : Structure des cordons luffa [59]

1.4.4 Propriétés physicochimiques

1.4.4.1 Propriétés chimiques

- Action des acides :

Les acides chlorhydrique et phosphorique concentrés détruisent les cordons luffa à température ambiante. Mais l'acide nitrique moins concentré transforme la cellulose en nitrocellulose.

- Actions des oxydants :

Les oxydants (eau de Javel, peroxyde d'hydrogène, EDTA) à faible concentration détruisent les colorants présents dans les fibres de luffa [59].

1.4.4.2 Propriétés physiques

Le **Tableau 1.5** montre la caractérisation du luffa cylindrica :

Tableau 1.5 : Caractérisation du luffa cylindrica [59]

Teneur en eau h (%)	7,01
Densité réelle (d_r)	1,5
Densité apparente (d_{app})	0,75
Porosité interne (ϵ)	0,21
Porosité externe (ϵ_e)	0,77

1.4.5 Utilisation

L'éponge de luffa devient rapidement une culture indispensable en raison de ses très larges utilisations industrielles. Dans le contexte de la morphosynthèse, la capacité de réplique de l'éponge luffa ouvre la possibilité de l'utilisation de la biodiversité dans l'obtention de nouveaux matériaux [60].

Comme autres applications, nous pouvons dire que :

- La fibre de luffa a été suggérée comme matrice d'immobilisation pour les cellules végétales, algales, bactériennes et de levure [53].
- Le système vasculaire fibreux à l'intérieur du fruit après séparation de la peau, de la chair et des graines, peut être utilisé comme éponge de salle de bains, comme composant d'amortisseur, comme doublure insonorisée, comme éponge de nettoyage d'ustensiles, comme matériau d'emballage [53].
- L'utilisation de fibres naturelles de luffa cylindrica en tant qu'adsorbant a permis d'éliminer le colorant bleu de méthylène des solutions aqueuses à différentes températures et concentrations de colorants [53].
- L'huile de graines de luffa a été utilisée dans les crèmes solaires, les produits de bronzage sans soleil, les crèmes hydratantes pour le visage et les soins du corps. Sa forte toxicité pour les cellules cancéreuses de la peau est la raison pour laquelle elle est utilisée dans les produits de protection solaire [60].

- La recherche scientifique a montré la présence de certains composants chimiques et protéines dans *luffa cylindrica*, ce qui a permis leur utilisation comme agent chimique potentiellement efficace dans la prestation de soins de santé [61].

1.5 Rayonnement, interaction, matière

1.5.1 Définitions et classification

La lumière peut être défini comme un flux de particules hypothétiques, appelées photons, ayant une masse nulle et une énergie E qui dépend de la fréquence ν selon l'équation suivante [62].

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

E : l'énergie du photon (J) ;

h : est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) ;

ν : la fréquence (s^{-1}) ;

c : vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m. s^{-1}) ;

λ : la longueur d'onde (nm).

D'autre part, un rayonnement est défini comme un mode de propagation de l'énergie dans un espace, vide ou matériel. Les rayonnements peuvent être classifiés comme suit :

Premièrement selon la nature, cette classification est indépendante de la matière dans laquelle les rayonnements se propagent et cèdent de l'énergie, elle dépend seulement de la charge électrique des particules constituant le rayonnement.

- Les particules neutres (photons, neutrons) ;
- Les particules chargées (électrons, ions).

Deuxièmement selon l'effet des rayonnements sur le milieu, ils existent deux types de rayonnements ionisants et non ionisants.

- Un rayonnement ionisant : est un rayonnement qui contient une énergie suffisante pour arracher un électron aux atomes du milieu traversé ;
- Un rayonnement non ionisant : est un rayonnement qui possède une énergie insuffisante pour arracher un électron, inférieure au potentiel d'ionisation [63].

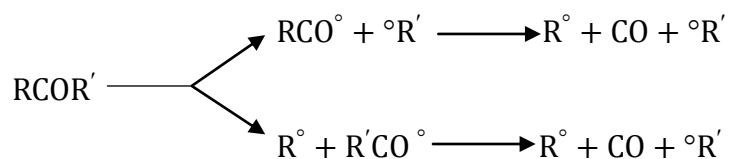
1.5.2 Réactions de Norrish

L'action combinée du dioxygène et de la lumière sur un polymère conduit à des ruptures de chaînes et crée des espèces instables (radicaux plus ou moins oxydés (R^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet), peroxydes, hydroperoxydes) qui réagissent entre elles pour former des composés inactifs, ce qui dégrade le polymère. Les polymères insaturés sont particulièrement sensibles à la photo-oxydation.

La réaction de Norrish est une réaction photochimique qui dans le cas de la résine polyester, les carbonyles excités par l'absorption des rayons ultra violets subissent une photolyse par des réactions de type Norrish I et Norrish II [64].

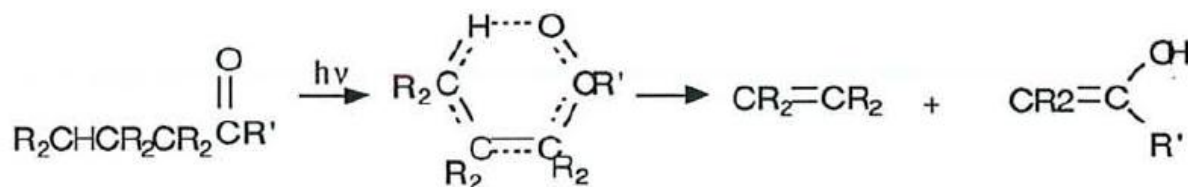
La réaction de Norrish de type I est un photoclivage de la liaison en position α du groupe carbonyle générant deux radicaux : acyle et alkyle. Le radical acyle peut subir ensuite une décarbonylation [65] selon :

Norrish I [64] :



La réaction de type II de Norrish est un processus intramoléculaire non radicalaire, dans lequel l'hydrogène est transféré de la position γ à l'oxygène du carbonyle. Cela se traduit par une décomposition en une molécule ayant un groupement terminal insaturé [65].

Norrish II [64] :



Chapitre 2 :

Matériels et méthodes

2 Matériels et méthodes

2.1 Produits et matériel utilisés

2.1.1 Fibre de luffa

Le renfort utilisé pour la fabrication de composite dans cette étude est les fibres de luffa. Ces dernières possèdent deux noyaux (noyau externe et noyau central).

Tout d'abord, les fibres de luffa ont été coupées, puis taillé de façon à ce que le noyau central soit séparé du noyau externe. Celui-ci a été aplati pour rendre la structure en forme de matelas (Figure 2.1), puis coupé sous forme rectangulaire de 250 mm x 100 mm (Figure 2.1).

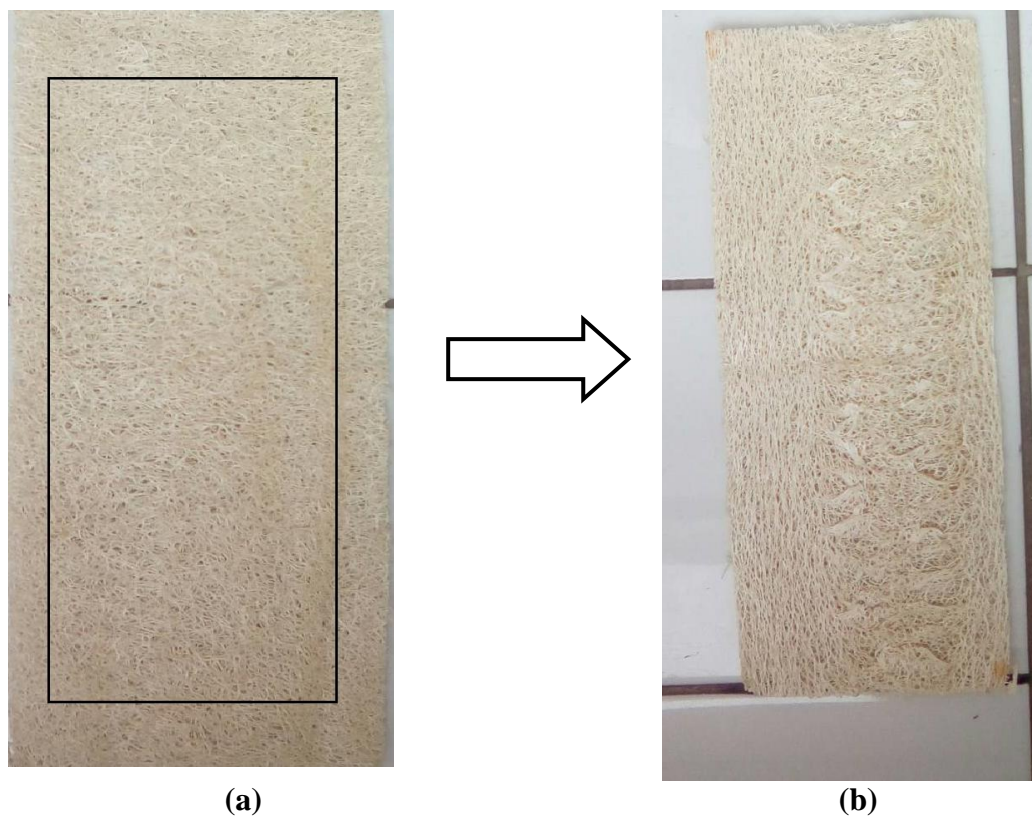


Figure 2.1 : (a) Noyau externe ouvert comme matelas, (b) Partie rectangulaire utilisée pour la fabrication des composites

2.1.2 Résine polyester insaturé

La résine utilisée dans notre composite est une résine polyester préaccélééré de marque ASTRADEL KESS. Elle est accompagnée avec un durcisseur et des fibres de verre (**Figure 2.2**) et distribuée par Concordal Spa.



Figure 2.2 : (a) Résine utilisée pour la fabrication des composites, (b) Durcisseur, (c) Fibre de verre

2.1.3 Produits chimiques utilisés

a. L'acide chlorhydrique :

- Formule chimique : HCl
- Pureté : 37%
- Densité : $1,186 \pm 0,03$

b. La soude :

- Formule chimique : NaOH
- Masse molaire : 40 g. mol^{-1}

2.2 Mise en œuvre des composites (moulage au contact)

2.2.1 Principe

Le principe de ce procédé (**Figure 2.3**) consiste à déposer le renfort manuellement dans un moule, puis l'imprégner dans la résine liquide (polyester insaturé). Avant moulage, le moule est revêtu d'un agent de démoulage, puis généralement d'une fine couche de résine de surface (gel-coat) pour la protection de la pièce. Un ébulage est nécessaire pour le dégagement des bulles d'air.

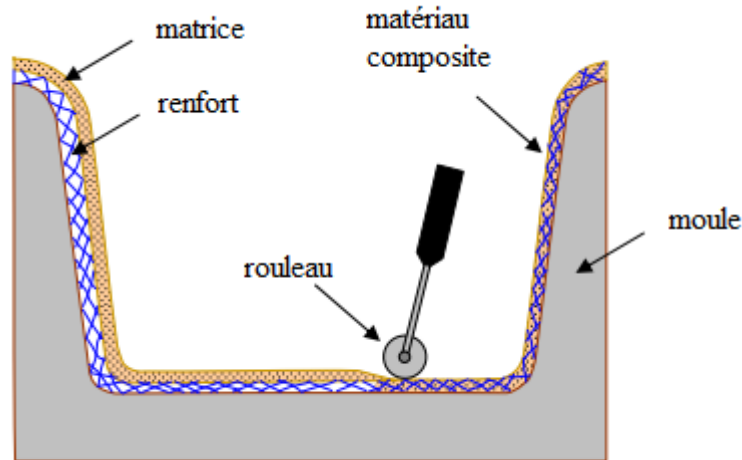


Figure 2.3 : Principe de moulage au contact [7]

2.2.2 Mode opératoire

Dans notre étude, les matériaux composites ont été réalisés à base de résine polyester insaturé et de fibres de luffa. Un moule en bois rectangulaire de 250 mm de longueur, 100 mm de largeur et 8 mm d'épaisseur a été utilisé pour la préparation des composites. Quatre composites ont été élaborés avec des pourcentages en poids de luffa différents et un composite avec des fibres de verre comme renfort. Le pourcentage en poids de fibre a été calculé à partir de la formule suivante :

$$\text{pourcentage en poids de fibre} = \frac{\text{masse de fibre}}{\text{masse de résine} + \text{masse de fibre}}$$

La technique de moulage au contact a été utilisée pour la préparation des composites. Le moule utilisé est montré dans la **Figure 2.4**.



Figure 2.4 : Le moule utilisé pour la préparation des composites

Afin de faciliter l'enlèvement du composite, un agent de démoulage a été enduit sur la surface du moule (**Figure 2.5**). Pour les différents composites, une quantité de résine (200 ml) a été mélangée avec le durcisseur (5,6 ml) dans un bécher à température ambiante. La moitié de ce mélange est versée dans le moule. Une couche de fibre est ensuite incorporée dans le liquide et enfin l'autre moitié du mélange est versée pour couvrir toute la masse de fibre dans le composite.



Figure 2.5 : Agent de démoulage

Le **Tableau 2.1** résume les différents pourcentages en poids de la fibre des composites élaborés.

Tableau 2.1 : Les différents pourcentages en poids de la fibre des composites élaborés

Type de la fibre	Masse de la résine (g)	Masse de la fibre (g)	Pourcentage en poids de la fibre
Luffa	217,78	3,62	1,63
	212,44	4,95	2,27
	204,08	8,68	4,07
	210,38	12,60	5,65
Verre	162,51	7,22	4,25

Le composite est laissé durcir à température ambiante, Après 24 heures il est retiré du moule. La **Figure 2.6** présente les composites obtenus.



(a)

(b)

Figure 2.6 : (a) Composite résine polyester insaturé/luffa, (b) Composite résine polyester insaturé/fibre de verre

Les composites obtenus sont coupés en deux parties, l'une pour l'essai de traction et l'autre pour les autres essais (dégradation en milieu aqueux et photodégradation).

2.3 Essais de dégradation

2.3.1 Essai de dégradation en différentes solutions

Les échantillons obtenus de dimension de 20 mm x 20 mm x 8 mm ont été pesés. Pour chaque pourcentage, 12 échantillons ont été immergés dans différentes solutions dans des béchers distincts (3 échantillons dans la solution acide, 3 dans l'eau de robinet et 3 dans la solution alcaline).

Après 6 jours, un échantillon de chaque solution est retiré, pesé et le pH de la solution a été mesuré. La même procédure a été effectuée après 12 et 18 jours.

Le pourcentage de gain de poids des échantillons a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Gain (\%)} = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100$$

Où m_0 et m_t désignent la masse initiale et la masse après immersion pendant la durée t .

2.3.2 Essai de photodégradation

Les échantillons de même dimension que précédemment ont été pesés avant l'exposition au soleil.

Pour chaque pourcentage, trois échantillons ont été exposés au soleil du 08 :00 h jusqu'à 18 :00 h.

Après 6 jours, un échantillon de chaque pourcentage a été pesé. La même procédure a été effectuée après 15 jours.

La pesée des deux essais, dégradation en différentes solution et photodégradation, a été effectuée à l'aide d'une balance KERN 440-33N avec une précision de 0,01 g.

2.4 Techniques de caractérisation

2.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour étudier la structure chimique de la fibre de luffa et de la résine polyester pure. Les analyses étaient effectués en utilisant un appareil de marque Spectrum One (**Figure 2.7**).



Figure 2.7 : Spectromètre FTIR (Spectrum One)

2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, elle renseigne sur la morphologie de surface des échantillons.

Les images MEB ont été obtenues avec un appareil de marque JEOL JSM-6360 au niveau de Laboratoire de Recherche des Sciences et Génie des Matériaux à USTHB.



Figure 2.8 : Microscope électronique à balayage (JEOL JSM-6360)

Avant l'analyse, une étape de métallisation au carbone est nécessaire pour augmenter la conductivité et permettre d'acquérir les images.



Figure 2.9 : La métallisation des échantillons au carbone

2.4.3 Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine de marque MTS Criterion TM et Model 45 (couplé à un ordinateur pour analyser les données) au niveau du laboratoire de CRTI (Centre de Recherche en Technologie Industriel).

Le principe de l'essai consiste à allonger une éprouvette de dimensions (250 mm x 20 mm x 8 mm) le long de son axe principal à une vitesse constante (2 mm/min) jusqu'à sa rupture.

Les tests en traction ont pour but de quantifier le module de Young, ainsi que la contrainte à la rupture.



Figure 2.10 : Appareil de traction (MTS Criterion TM Model 45)



Figure 2.11 : Les éprouvettes de l'essai de traction

Chapitre 3 :

Résultats et discussion

3 Résultats et discussion

3.1 La dégradation en différentes solution

Les résultats des composites de fibres de luffa immergés dans différentes solutions sont regroupés dans les tableaux 3.1 à 3.6.

3.1.1 Composite avec 1,63 % en poids de luffa

- **Acide fort (HCl) : pH=2,18**

Le **Tableau 3.1** donne l'évolution du poids de nos échantillons polyester insaturé/luffa immergés dans une solution acide.

Tableau 3.1 : Variation de la masse du composite

Temps (j)	m_0 (g)	m_t (g)	pH	Gain (%)
6	3,35	3,36	2,13	0,29
12	3,54	3,58	2,12	1,12
18	3,65	3,71	2,31	1,64

- **Eau de robinet : pH=7,92**

Le **Tableau 3.2** donne l'évolution du poids de nos échantillons polyester insaturé/luffa immergés dans l'eau de robinet.

Tableau 3.2 : Variation de la masse du composite

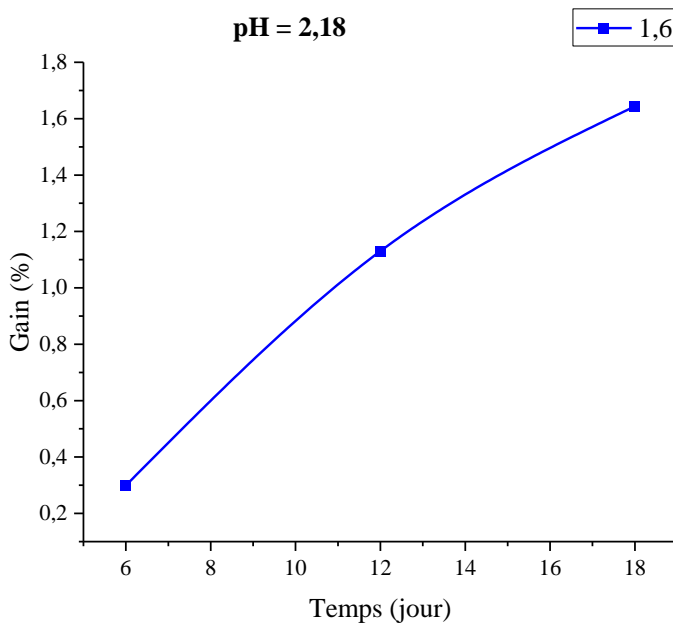
Temps (j)	m_0 (g)	m_t (g)	pH	Gain (%)
6	3,18	3,21	8,36	0,94
12	4,00	4,06	8,28	1,50
18	3,26	3,31	8,56	1,53

- Base forte (NaOH) : pH=12,67

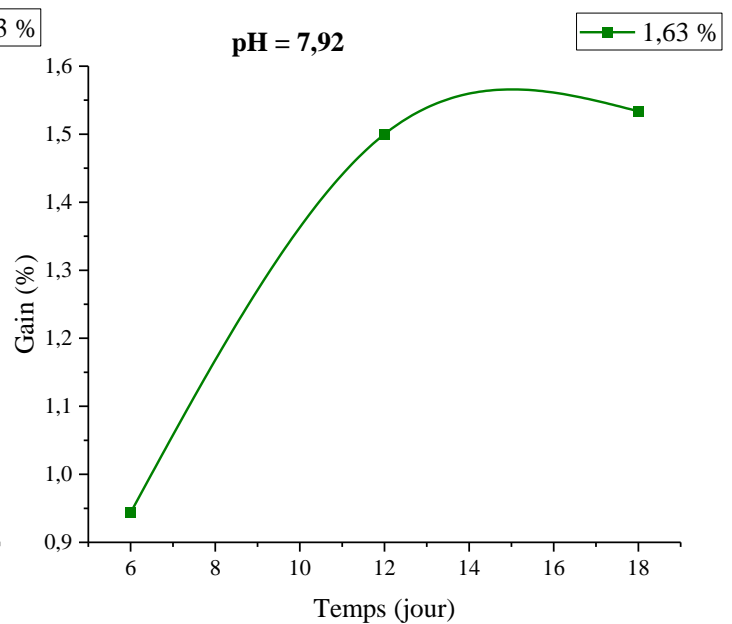
Le **Tableau 3.3** donne l'évolution du poids de nos échantillons polyester insaturé/luffa immergés dans une solution basique.

Tableau 3.3 : Variation de la masse du composite

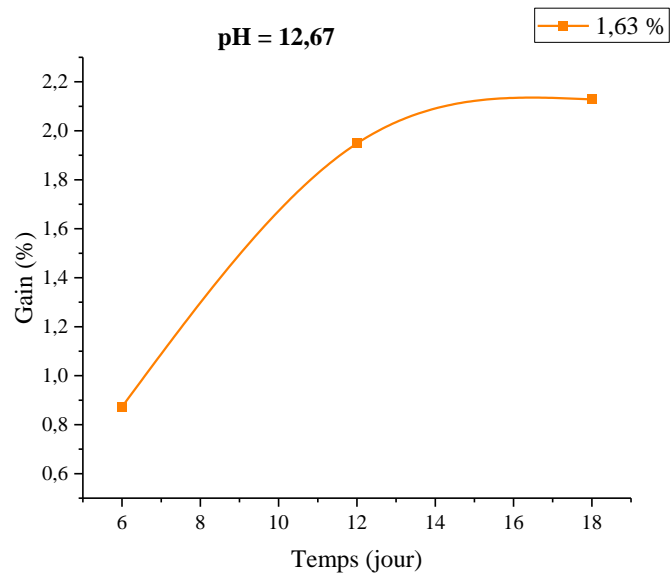
Temps (j)	m_0 (g)	m_t (g)	pH	Gain (%)
6	2,94	2,97	12,73	0,68
12	3,08	3,14	12,	1,94
18	2,82	2,88	12,70	2,12



(a)



(b)



(c)

Figure 3.1 : Variation de l'absorption du composite avec 1,63 % en poids de la fibre de luffa immergé dans (a) solution acide, (b) eau de robinet, (c) solution basique

3.1.2 Composite avec 2,27 %, 4,07 % et 5,65 % en poids de luffa :

- **Acide fort (HCl) : pH = 2,11**

Le **Tableau 3.4** donne l'évolution du poids de nos échantillons polyester/luffa immergés dans une solution acide.

Tableau 3.4 : Variation de la masse des composites

	Composite avec 2,27 % en poids de la fibre de luffa				Composite avec 4,07 % en poids de la fibre de luffa				Composite avec 5,65 % en poids de la fibre de luffa			
Temps (j)	m ₀ (g)	m _t (g)	pH	Gain (%)	m ₀ (g)	m _t (g)	pH	Gain (%)	m ₀ (g)	m _t (g)	pH	Gain (%)
6	3,31	3,33	2,21	0,604	3,07	3,11	2,21	1,302	4,68	4,73	2,16	1,06
12	3,02	3,05	2,12	0,993	3,17	3,25	2,13	2,523	3,93	4,00	2,12	1,78
18	2,83	2,86	2,07	1,060	3,54	3,61	2,08	1,977	3,65	3,71	2,02	1,64

- Eau de robinet : pH = 8,20

Le **Tableau 3.5** donne l'évolution du poids de nos échantillons polyester/luffa immergés dans l'eau de robinet

Tableau 3.5 : Variation de la masse des composites

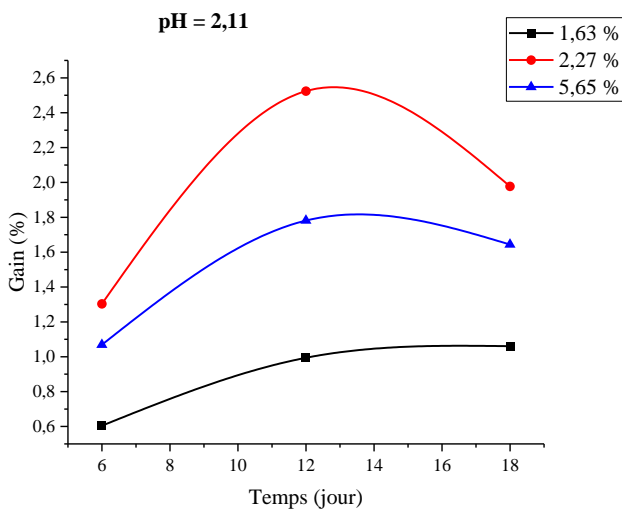
	Composite avec 2,27 % en poids de la fibre de luffa				Composite avec 4,07 % en poids de la fibre de luffa				Composite avec 5,65 % en poids de la fibre de luffa			
Temps (j)	m ₀ (g)	m _t (g)	pH	Gain (%)	m ₀ (g)	m _t (g)	pH	Gain (%)	m ₀ (g)	m _t (g)	pH	Gain (%)
6	3,27	3,29	8,44	0,611	3,37	3,40	8,23	0,890	3,46	3,50	8,52	1,15
12	3,25	3,29	8,59	1,230	4,59	4,69	8,52	2,178	4,13	4,22	8,59	2,17
18	2,69	2,71	8,61	0,743	2,97	3,03	8,59	2,020	3,57	3,64	8,62	1,96

- **Base forte (NaOH) : pH = 12,80**

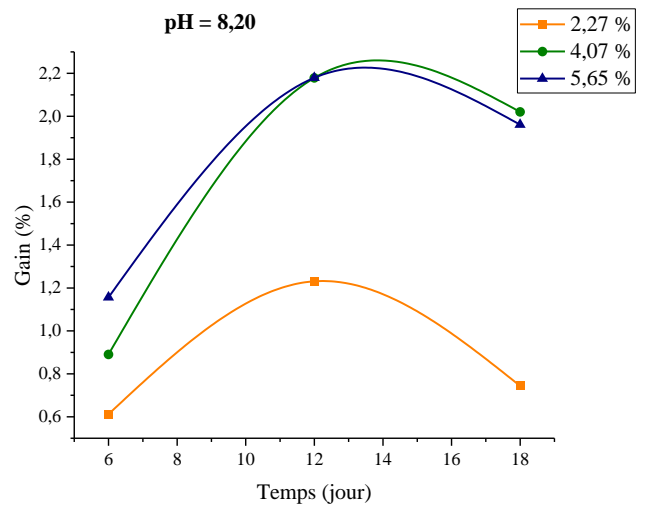
Le **Tableau 3.6** donne l'évolution du poids de nos échantillons polyester/luffa immergés dans une solution basique.

Tableau 3.6 : Variation de la masse des composites

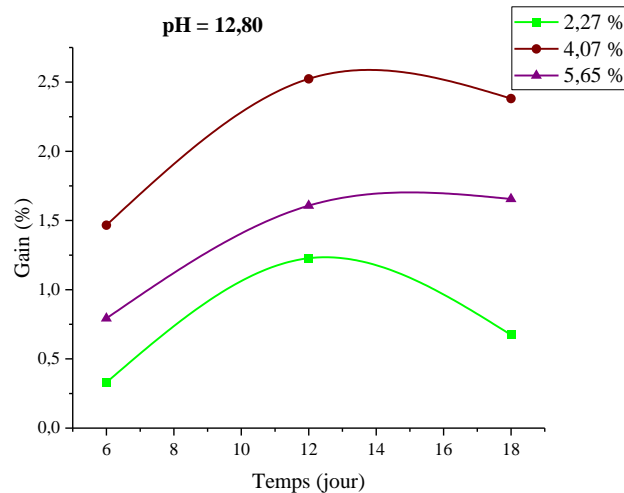
	Composite avec 2,27 % en poids de la fibre de luffa				Composite avec 4,07 % en poids de la fibre de luffa				Composite avec 5,65 % en poids de la fibre de luffa			
Temps (j)	m ₀ (g)	m _t (g)	pH	Gain (%)	m ₀ (g)	m _t (g)	pH	Gain (%)	m ₀ (g)	m _t (g)	pH	Gain (%)
6	3,04	3,05	12,68	0,328	3,41	3,46	12,64	1,466	5,05	5,09	12,51	0,79
12	3,26	3,30	12,65	1,226	3,17	3,25	12,54	2,523	5,60	5,69	12,23	1,60
18	2,97	2,99	12,39	0,673	2,94	3,01	11,79	2,380	4,23	4,30	12,10	1,65



(a)



(b)



(c)

Figure 3.2 : Variation de l'absorption des composites avec 2,27 %, 4,07 % et 5,65 % en poids de la fibre de luffa immergés dans (a) solution acide, (b) l'eau de robinet, (c) solution basique

- **Interprétation des résultats :**

Il est clairement observé que les composites ont absorbé l'eau très rapidement au début puis ils ont atteint un niveau maximal d'absorption et enfin il y a une diminution d'absorption.

Elle est causée par un processus osmotique provoqué par une réaction d'hydrolyse, ce qui engendre la scission de chaîne qui donne naissance à des fragments de bas poids moléculaire qui sont éliminés par l'eau qui par diffusion a pénétré à travers les craquelures.

On observe également que lorsque la teneur en fibres du composite augmente, l'absorption d'eau augmente. La fibre de luffa contient un groupement OH libre de cellulose qui forme une liaison hydrogène avec la molécule d'eau. Au fur et à mesure que la teneur en fibres du composite augmente, le groupe OH libre augmente d'où l'absorption d'eau augmente.

On observe aussi une diminution du pH de la solution acide due à la dissolution et l'entraînement de certains composés.

En milieu acide :

Les acides chlorhydrique et phosphorique concentrés détruisent les cordons luffa à température ambiante.

La présence d'un pourcentage élevé en fibres cause une augmentation de la viscosité de la résine, créant ainsi des bulles d'air ou des pores piégés au cours du mélange de fibres dans la matrice polymère, et par ailleurs, augmente la probabilité d'absorption d'eau.

D'autre part, la structure fibreuse complexe de la cellulose représente un système hiérarchique de différents niveaux d'échelle et une sensibilité marquée à l'humidité résiduelle dans l'échantillon. La cellulose est de nature très hydrophile.

En milieu basique :

Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés solubles dans l'eau. Les hémicelluloses peuvent être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines.

Problème de la mise en œuvre :

Il est connu que les quantités d'eau contenues dans les fibres de luffa vont agir comme agent de séparation fibre/matrice. Donc pour pouvoir comparer des échantillons qui ne sont jamais les mêmes on doit tenir compte des conditions d'élaboration ; Vous avez remarqué que la réaction est exothermique donc l'évaporation de l'eau va créer des vides dans le composite et conduit donc à la formation d'un réseau de défauts répartis aléatoirement qui vont agir sur les propriétés mécaniques.

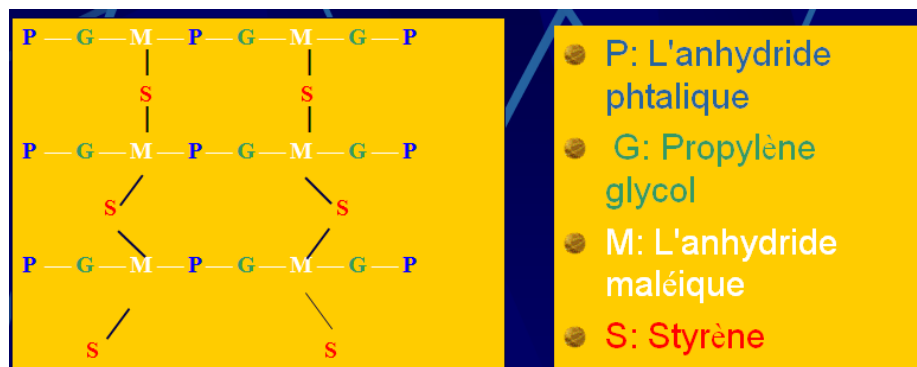


Figure 3.3 : Réseau tridimensionnel du polyester insaturé

3.2 La photodégradation

Les résultats des composites de fibres de luffa exposés au soleil sont présentés dans le **Tableau 3.7**.

Tableau 3.7 : Variation de la masse des composites polyester insaturé/luffa exposés au soleil

Temps (j)	Composite avec 1,63 % en poids de la fibre de luffa		Composite avec 2,27 % en poids de la fibre de luffa		Composite avec 4,07 % en poids de la fibre de luffa		Composite avec 5,65 % en poids de la fibre de luffa	
	m ₀ (g)	m _t (g)	m ₀ (g)	m _t (g)	m ₀ (g)	m _t (g)	m ₀ (g)	m _t (g)
6	3,51	3,51	3,19	3,19	3,25	3,25	4,35	4,35
15	2,80	2,80	2,51	2,50	3,34	3,33	4,16	4,15

- **Interprétation du résultat :**

Après exposition de nos échantillons au soleil, on observe également :

- Une perte de masse à partir du 15^{ème} jour. Cette perte est le résultat d'un ensemble complexe impliquant l'effet des UV. Elle est due aux réactions de scission des chaînes en surface ce qui occasionnera l'érosion des fragments à faible poids moléculaire.
- Notre échantillon comporte des groupements carbonyle et peroxyde dont les énergies de dissociation de liaisons est de l'ordre de 190 nm à 400 nm de longueur d'onde dans la région ultraviolette (UVC, UVB, UVA), ainsi la dissociation des liaisons qui est amorcée par l'absorption du rayonnement UV a pour résultat scission et/ou réticulation de chaînes.
- Un changement de l'état de la surface de l'échantillon en termes de couleur et de brillance.

La proportion du rayonnement solaire dans différentes régions du spectre est d'environ ultraviolet : 7 %, lumière visible : 43 % et infrarouge 49 %.

On peut évaluer l'énergie transmise par la relation suivante :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

h : Constante de Planck ($h = 6,62 * 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$) ;

ν : La fréquence (Hz) ;

c : Vitesse de la lumière ($c = 3 * 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

λ : Longueur d'onde (nm).

$$E = h \frac{c}{\lambda} = 6,62 * 10^{-34} * \frac{3 * 10^8}{300 * 10^{-9}} = 6,62 * 10^{-19} \text{J} = 6,62 * 10^{-22} \text{kJ}$$

$$E = 6,62 * 10^{-22} * 6,023 * 10^{23} = 398 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tableau 3.8 : Quelques valeurs des énergies de liaison

Liaison	C – C	C = C	O – O	O – H	C – O	–CH ₂ – O
E_1 (kJ. mol ⁻¹)	347	610	142	460	351	330

Chaque liaison est caractérisée par une énergie de dissociation qui dépend de la nature des atomes en présence et de leur environnement immédiat. La stabilité photochimique dépend de l'énergie des liaisons dans le matériau. Les interactions de Van Der Waals sont des forces d'attraction entre dipôles qui peuvent avoir différents origines. On rencontre ces interactions dans les polymères qui possèdent des groupements polaires tels les esters cellulosiques.

L'énergie de cohésion correspondante varie de 0,5 à 3 kJ. mol⁻¹. C'est le cas de notre polyester qui présente les forces de Keesom correspondent à l'attraction mutuelle de deux dipôles permanents (**Figure 3.4**).

Les liaisons hydrogène se différencient des interactions de Van Der Waals par leur intensité. Elles représentent une énergie qui peut varier de 5 à 40 kJ. mol⁻¹.

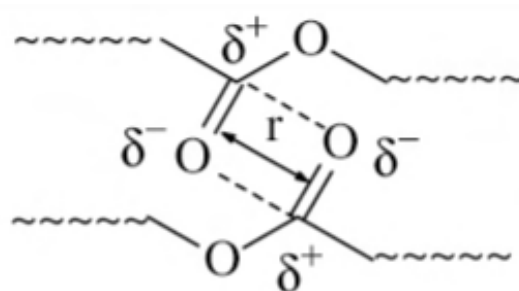


Figure 3.4 : Interaction de Van Der Waals dans un polyester

3.3 Spectroscopie à transformée de Fourier

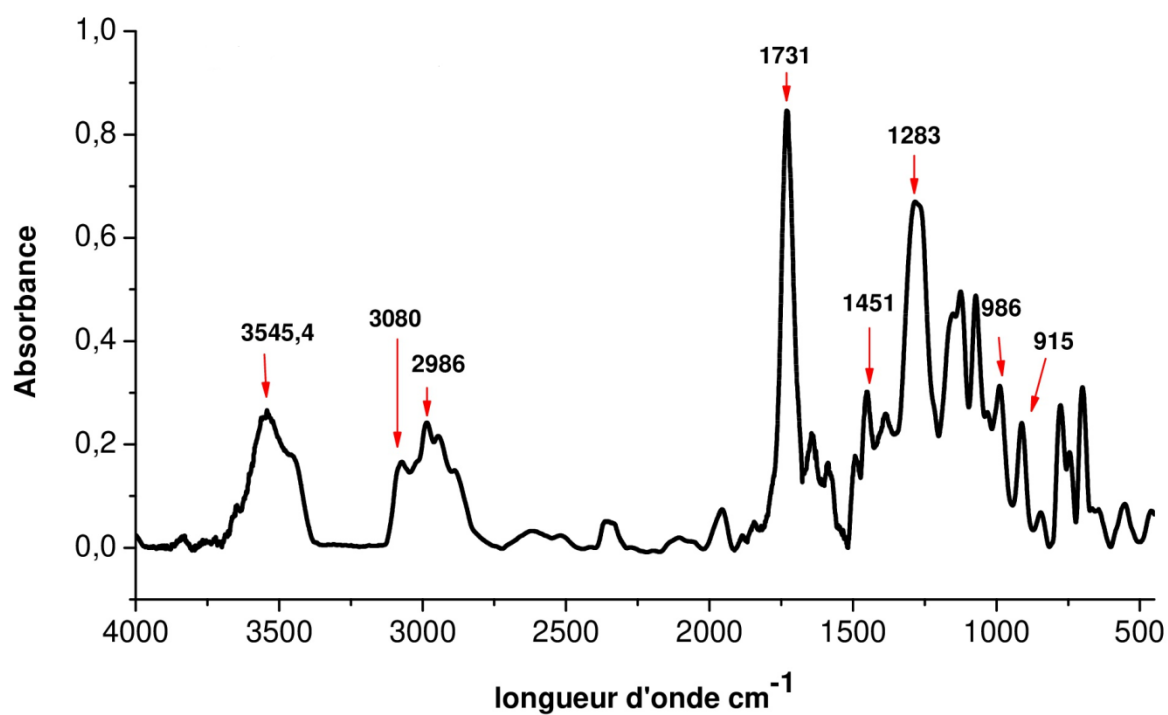


Figure 3.5: Spectre FTIR de la résine polyester insaturé

- **Interprétation :**

Le spectre montre la présence des groupements OH (une large bande de vibration à $3545,40\text{ cm}^{-1}$). Les vibrations d'élongation des CH aromatiques sont détectées entre 3080 cm^{-1} et 3030 cm^{-1} tandis que celles des CH aliphatiques sont observées à 2986 cm^{-1} .

La présence du groupement carbonyle C = O du polyester est observée à 1731 cm^{-1} alors que les bandes de vibrations du groupe C = C sont détectées entre 1650 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} .

Les bandes situées autour de 3600 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} correspondent à la fonction alcool.

La liaison C – O du polyester est détectée à 1283 cm^{-1} .

La **Figure 3.6** montre le spectre FTIR de la fibre de luffa et l'examen de ce spectre indique la présence de certains pics caractéristiques :

- 1595 cm^{-1} (bande hydroxyle libre).
- 1740 cm^{-1} (absorption d'acide carbonyle).
- $2750 - 2800\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 et CH typiques).
- $3200 - 3300\text{ cm}^{-1}$ (bande d'étirement O-H).
- 1100 cm^{-1} (absorption de C-O-C).
- $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$ (la région aromatique liée à la lignine).

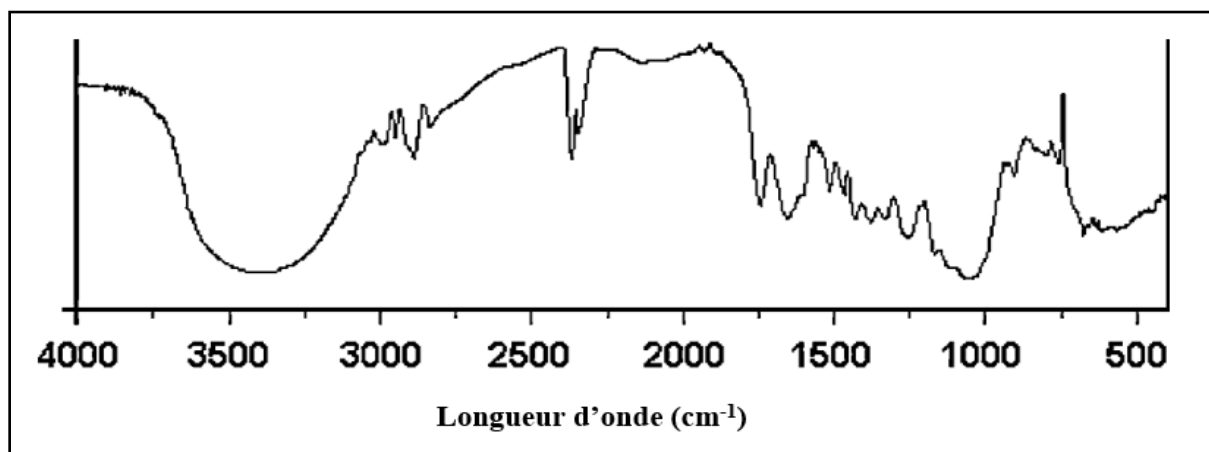


Figure 3.6 : Spectre FTIR de luffa cylindrica

3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB de la surface des échantillons contenant 1,63 % en poids de luffa sont présentées sur à des grossissements x150. Ces échantillons ont été déjà immergés dans des différentes solutions (acide, eau de robinet et base) et retirés après 18 jours.

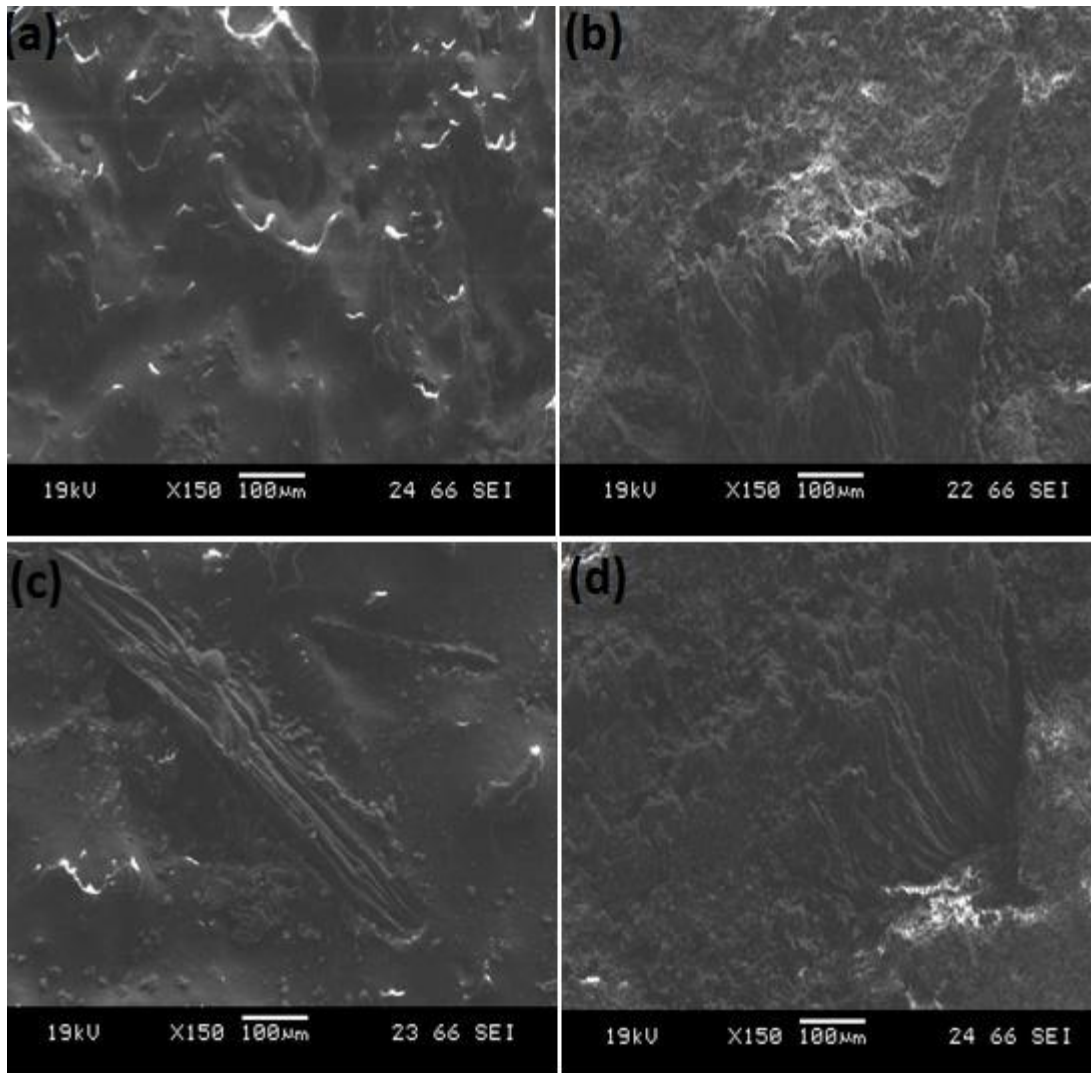


Figure 3.7 : Images MEB des composites à 1,63 % en poids de la fibre de luffa (a) : brute, et immergés dans (b) solution acide, (c) eau, (d) solution basique

D'après la **Figure 3.7** (a) on remarque que la surface de l'échantillon brut apparaît propre et lisse. Par contre pour les autres échantillons (**Figure 3.7** (b)-(d)) la surface est devenue rugueuse, des cavités sont formés et les fibres de luffa sont apparus clairement car les solutions ont détruit la surface et l'échantillon le plus endommagé est celui qui été immergé dans la solution acide (**Figure 3.7** (b)) et on remarque aussi l'existence des vides entre la fibre et la matrice.

3.5 Essai de traction

Les tests de traction ont pour but de quantifier la rigidité de notre matériau par évaluation du module de Young, ainsi que la contrainte à la rupture. Ces derniers sont évalués à partir des courbes contrainte-déformation, tel que :

- Le module de Young représente la pente de la courbe contrainte-déformation et il est calculé selon la loi de HOOKE comme suit :

$$\sigma = E * \varepsilon$$

Où :

σ : La contrainte en MPa ;

E : module d'Young en MPa ;

ε : la déformation en %.

- La contrainte à la rupture représente la valeur maximale de la contrainte.

Les résultats des essais de traction : les courbes contrainte-déformation, module de Young et les contraintes à la rupture sont présentés et résumés dans les figures 3.8 à 3.14.

❖ **Résine pure :**

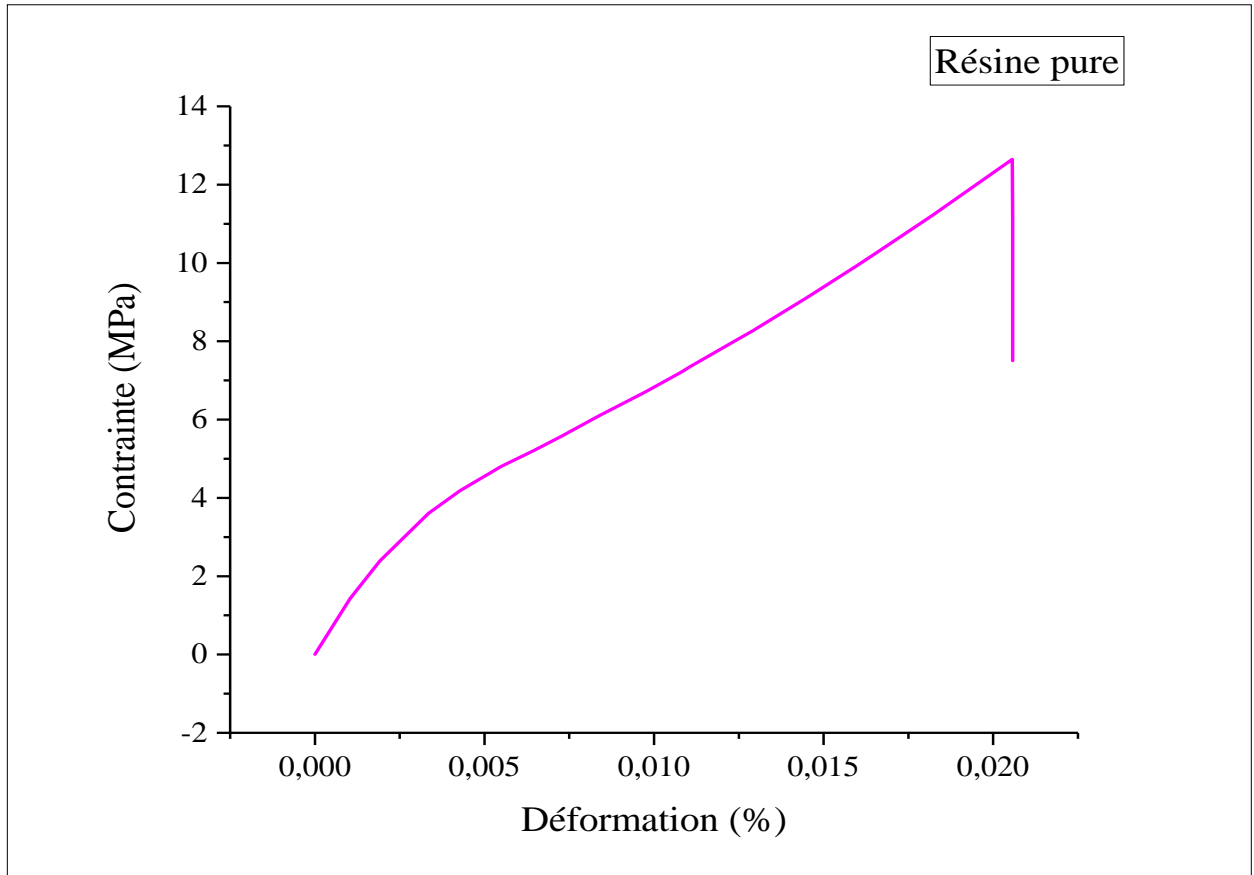


Figure 3.8 : Courbe contrainte-déformation (résine pure)

Détermination de la contrainte à la rupture et du module de Young :

D'après le graphe, la contrainte à la rupture = 12,64 MPa.

Et le module de Young = 1,32 GPa.

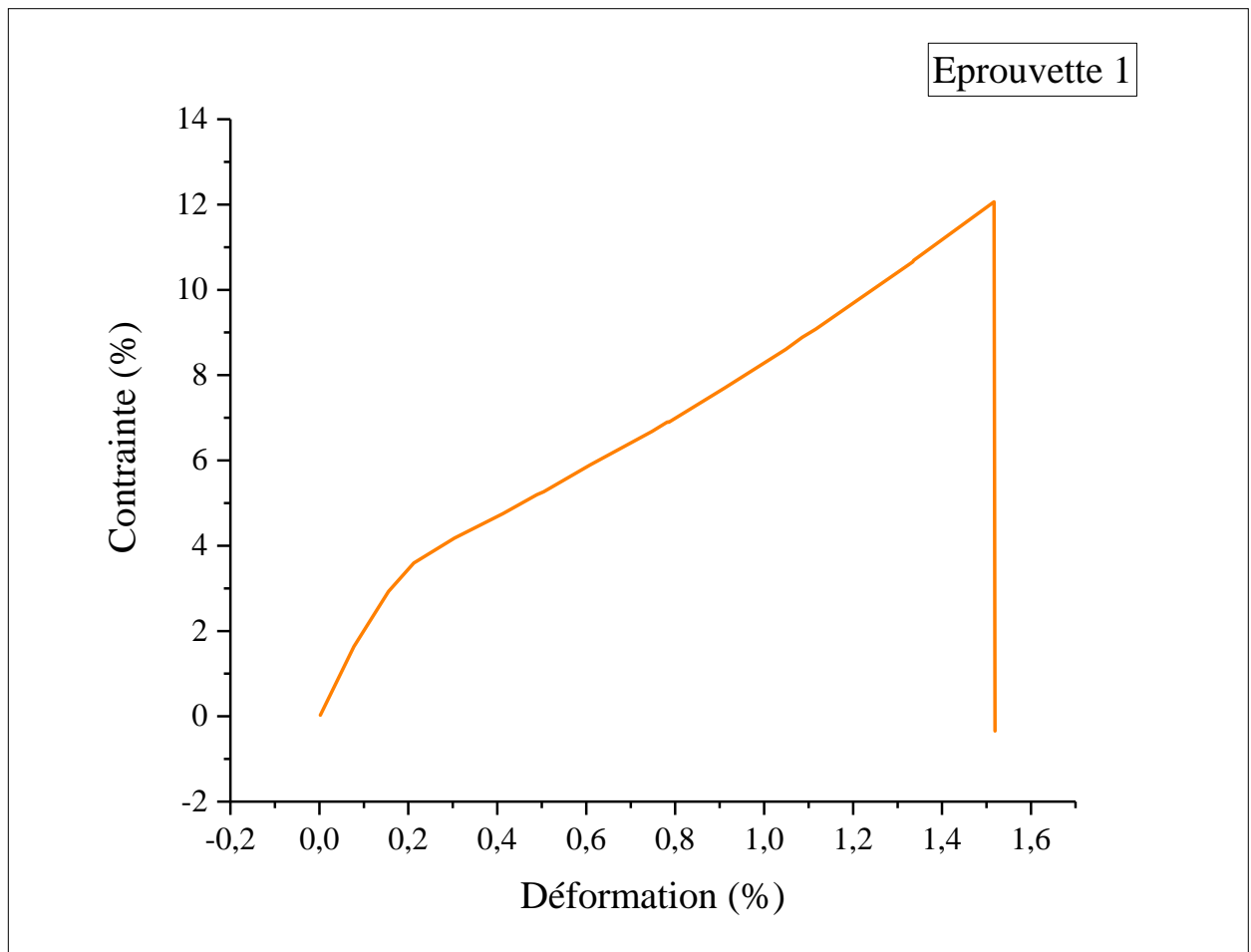
❖ Composite fibre de luffa/résine polyester insaturé :**Eprouvette 1 : 1,63 %**

Figure 3.9 : Courbe contrainte-déformation (échantillon de 1,63 % en poids de luffa)

Détermination de la contrainte à la rupture et du module de Young :

D'après le graphe, la contrainte à la rupture = 12,06 MPa.

Et le module de Young = 2,81 GPa.

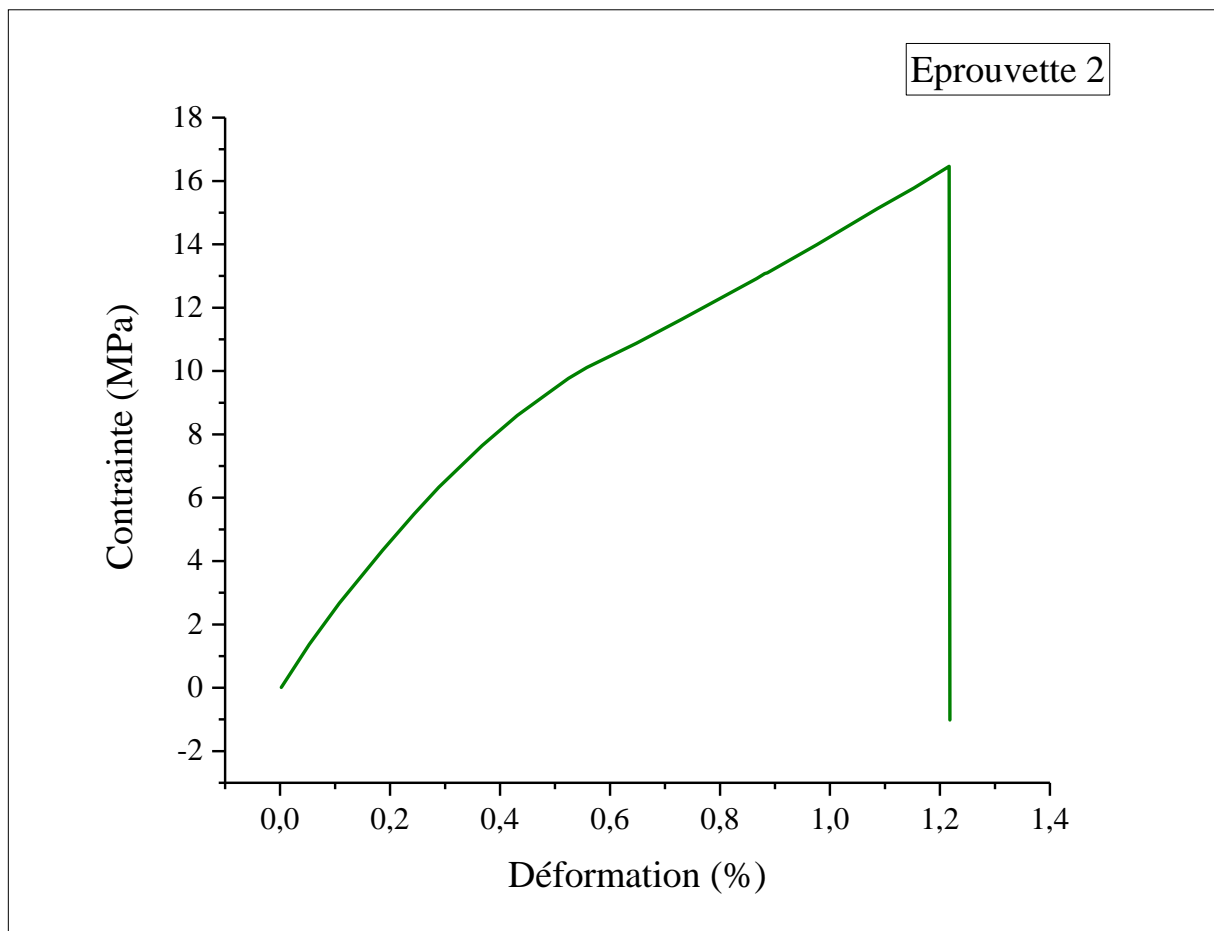
Eprouvette 2 : 2,27 %

Figure 3.10 : Courbe contrainte-déformation (échantillon de 2,27 % en poids de luffa)

Détermination de la contrainte à la rupture et du module de Young :

D'après le graphe, la contrainte à la rupture = 16,46 MPa.

Et le module de Young = 2,57 GPa.

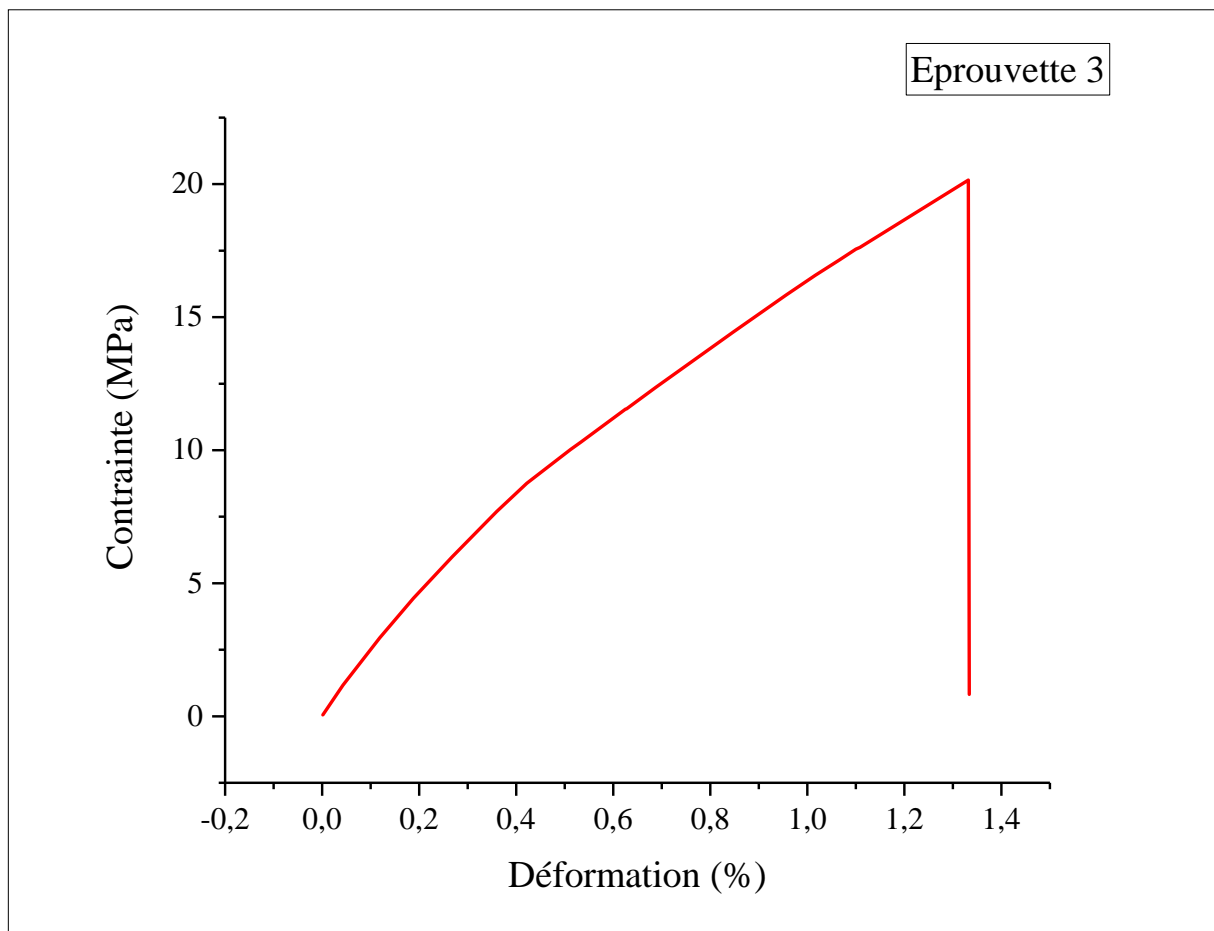
Eprouvette 3 : 4,07 %

Figure 3.11 : Courbe contrainte-déformation (échantillon de 4,07 % en poids de luffa)

Détermination de la contrainte à la rupture et du module de Young :

D'après le graphe, la contrainte à la rupture = 20,14 MPa.

Et le module de Young = 2,07 GPa.

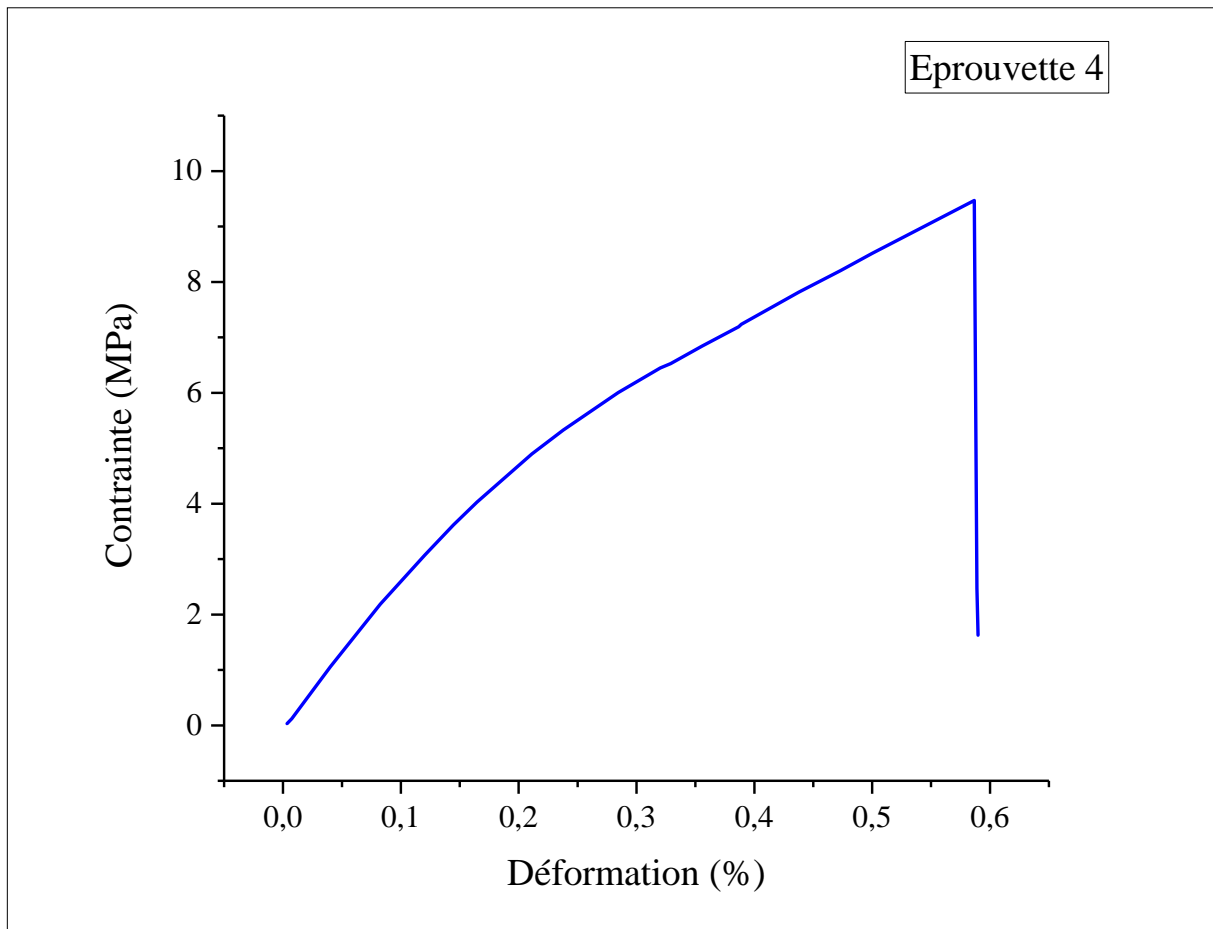
Eprouvette 4 : 5,65 %

Figure 3.12 : Courbe contrainte-déformation (échantillon de 5,65 % en poids de luffa)

Détermination de la contrainte à la rupture et du module d'Young :

D'après le graphe, la contrainte à la rupture = 9,46 MPa.

Et le module de Young = 2,44 GPa.

Nous avons donc étudié l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation. Pour les différents types de composites, cette évolution s'effectue selon les phases suivantes :

- Une première phase élastique linéaire caractérisée par un module de Young E ;
- Une deuxième phase où la courbe perd sa linéarité initiale traduisant ainsi le début de l'endommagement du composite ;
- La dernière phase est une rupture brutale de l'éprouvette.

La **Figure 3.13** rassemble les valeurs du module de Young des différents échantillons.

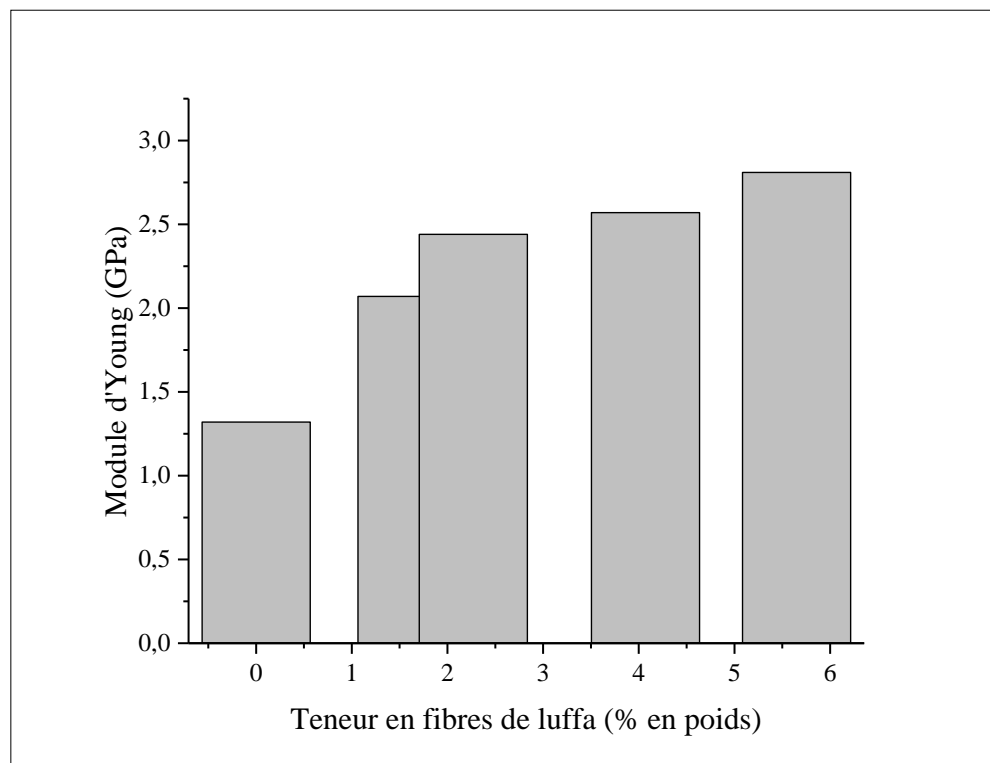


Figure 3.13 : Module de Young/ teneur en fibres de luffa

La **Figure 3.14** rassemble les valeurs de la contrainte à la rupture des différents échantillons.

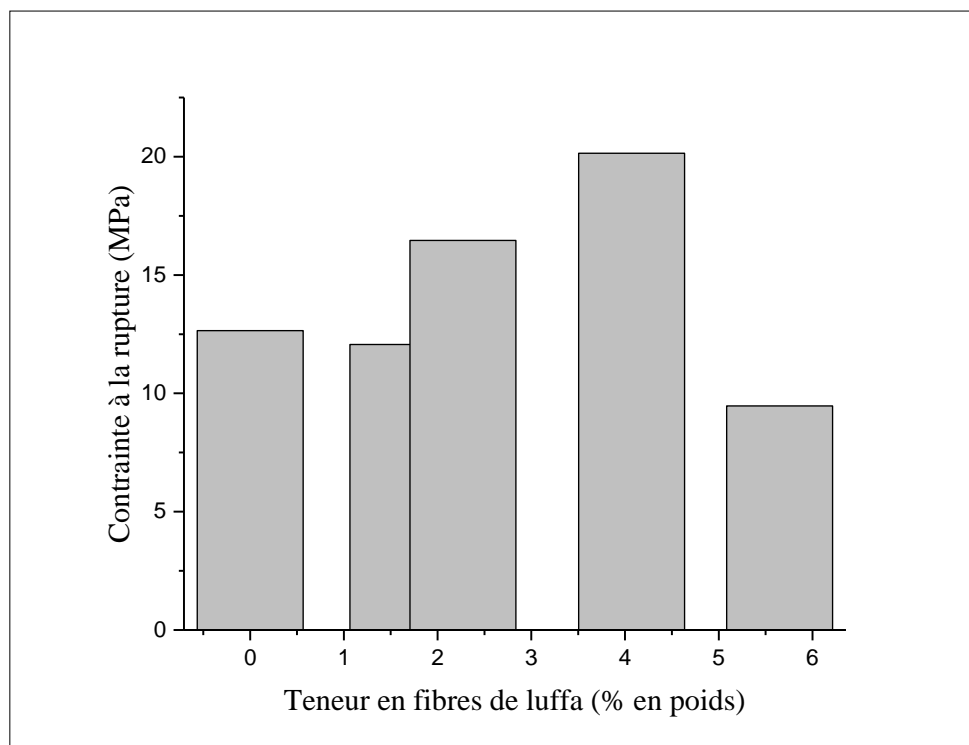


Figure 3.14 : Contrainte à la rupture/ teneur en fibres de luffa

D'après les résultats présentés en **Figure 3.13** on remarque bien que le module de Young des composites augmente au fur et à mesure que le pourcentage des fibres de luffa augmente. Ceci implique une augmentation de la rigidité du composite avec la teneur en fibre.

D'après le graphique de la **Figure 3.13** précédente on remarque que la contrainte à la rupture augmente avec l'augmentation de la teneur en fibre de luffa jusqu'à atteindre un certain pourcentage ensuite elle diminue. Ceci implique l'existence d'une teneur optimale de fibre correspondant à une contrainte à la rupture maximale.

L'addition de 4,07 % en poids de luffa présente une contrainte à la rupture maximale 20,15 MPa.

La contrainte à la rupture de la résine pure et d'échantillon de 1,63 % en poids de luffa est presque identique.

Par conséquent, la teneur en fibres de luffa influent sur les propriétés mécaniques, et la rigidité des matériaux augmente avec la diminution du volume libre au sein de composite.

❖ Composite fibre de verre/résine polyester insaturé :

La **Figure 3.15** représente la courbe contrainte-déformation d'un échantillon de composite renforcé par des fibres de verre 4,25 % en poids.

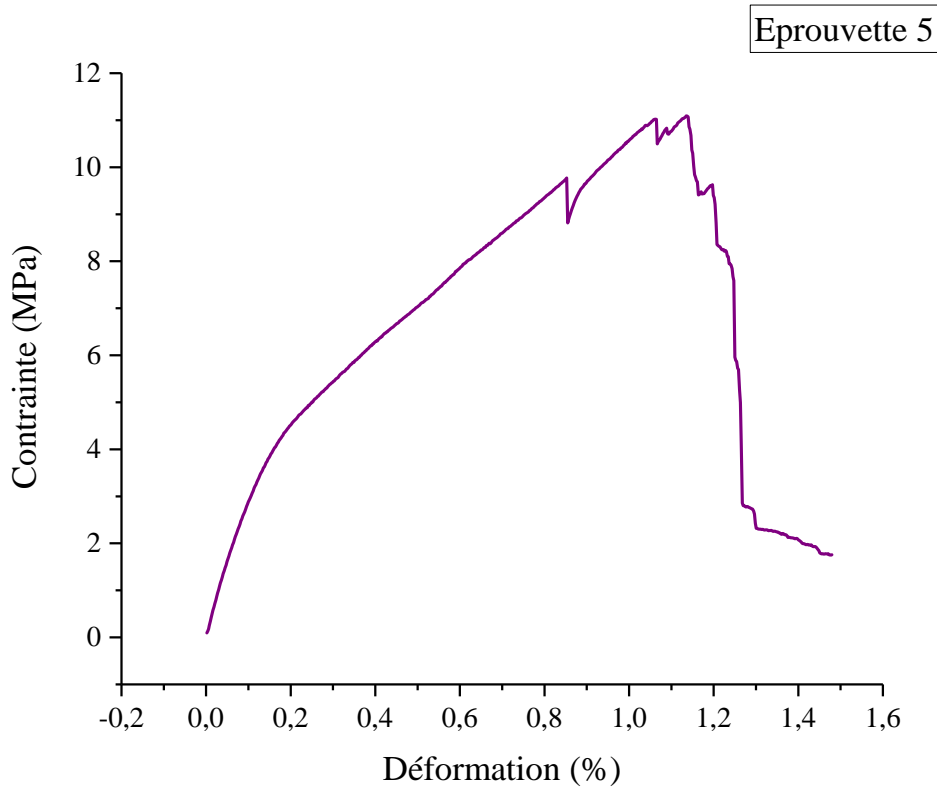


Figure 3.15 : Courbe contrainte-déformation (échantillon fibre de verre/polyester insaturé)

Détermination de la contrainte à la rupture et du module de Young :

D'après le graphe, la contrainte à la rupture = 11,09 MPa.

Et le module de Young = 3,18 GPa.

Le **Tableau 3.9** représente une comparaison entre les deux types de fibres (fibre de luffa 4,07 %, fibre de verre 4,25 %) utilisés comme renforcement pour la résine polyester insaturé.

Tableau 3.9 : Etude comparative des propriétés mécaniques

Echantillon	4.25 % en poids de fibre de verre	4.07 % en poids de fibre de luffa
Module de Young (GPa)	3,18	2.07
Contrainte à la rupture (MPa)	11,09	20,14

Tout d'abord on remarque que les valeurs sont bien différentes pour chacun d'eux parce que leur morphologie est différente. Et on observe aussi que le module de Young le plus élevé est obtenu avec les fibres de verre.

Ces résultats permettent de conclure que le module de Young diffère en fonction de type des fibres utilisées.

Conclusion et perspectives

Les résines thermodurcissables sont majoritairement utilisées dans la production des matériaux composites.

Dans ce travail le composite élaboré est à base de résine polyester et de fibre de luffa. L'utilisation de la résine polyester comme matrice est due à sa tenue mécanique et sa résistance à long terme. L'ajout de la fibre de luffa comme renfort entre dans le cadre du développement durable. C'est une fibre naturelle de structure poreuse possédant des propriétés mécaniques appréciables.

L'étude du comportement mécanique du composite est effectuée par des essais de traction sur différents composites ayant des teneurs en fibre croissantes. Les résultats ont montré que :

- Le module de Young des composites augmente au fur et à mesure que le pourcentage des fibres de luffa augmente.
- La contrainte à la rupture augmente avec l'augmentation de la teneur en fibre de luffa jusqu'à une valeur optimale puis diminue ;
- L'addition de 4,07 % en poids de luffa présente une contrainte à la rupture maximale 20,15 MPa.
- La contrainte à la rupture de la résine pure et d'échantillon de 1,63 % en poids de luffa est presque identique.

Par conséquent, la teneur en fibres de luffa influe sur les propriétés mécaniques, et la rigidité des matériaux augmente avec la diminution du volume libre au sein de composite.

Les essais de dégradation en milieu aqueux ont montré :

- Une absorption rapide au début menant à la saturation après quelques jours d'immersion. On a remarqué également que lorsque la teneur en fibres du composite augmente, l'absorption d'eau augmente.
- En milieu acide et basique en plus du phénomène d'absorption d'eau, il peut y avoir parallèlement un phénomène de dégradation de la matière du renfort et de la résine accompagné d'une perte de masse expliquant la chute du taux d'absorption du composite à 5,65 % de la fibre de luffa.

- La micrographie (MEB) a montré une surface de l'échantillon brute propre et lisse. Pour les échantillons ayant été immergés dans l'eau, milieu acide et basique une surface rugueuse, des cavités sont formés et les fibres de luffa sont apparus clairement. L'échantillon le plus endommagé est celui qui a été immergé dans la solution acide où nous avons remarqué l'existence des vides entre la fibre et la matrice.

La photodégradation par les rayons UV a montré :

- Une perte de masse de 0,01 g pour une durée d'exposition au soleil de 18 jours. Elle est due aux réactions de scission des chaînes en surface ce qui occasionnera l'érosion des fragments à faible poids moléculaire.
- Un changement de l'état de la surface de l'échantillon en termes de couleur et de brillance.

Cette étude nous a permis d'élaborer un composite de différentes teneurs en renfort, d'évaluer et de suivre l'évolution de la rigidité par les essais de traction.

Les essais de dégradation du composite résine polyester/luffa en milieux aqueux, acide et basique nous a permis de comprendre les phénomènes chimiques et physiques intervenant dans la dégradation, et de prévoir un traitement chimique des fibres pour améliorer leur adhérence à la matrice résineuse, augmenter la tenue mécanique et minimiser la dégradation.

Références bibliographiques

- [1] : Michaud F. (2003). Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : Aptitude au postformage (Thèse de Ph.D.), Université Laval/Université de Bordeaux 1, 256 p.
- [2] : Georget P.C. (2009). Résines époxydes renforcées avec des fibres naturelles (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 142 p.
- [3] : Bouzouita S. (2011). Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel (Thèse de doctorat), Ecole nationale d'ingénieur de Monastir/ Ecole centrale de Lyon, 192 p.
- [4] : Baley C. (2013). Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites, Techniques de l'Ingénieur.
- [5] : Do Thi V.V. (2011). Matériaux composites à fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, (Thèse de doctorat), Université de Grenoble, 190 p.
- [6] : Vézeau B. (2010). Caractérisation mécanique de composites LMDPE/bois en vue d'une application en rotomoulage (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 152 p.
- [7] : Berthelot J.M. (2005). Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures, 4e Ed, Lavoisier, Paris, 645 p.
- [8] : Bourai K. (2010). Etude du comportement thermique d'un composite bois-polymère pour une application en rotomoulage (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 128 p.
- [9] : Merad L. (2010). Etude par spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM (Thèse de doctorat), Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen/ Université Paul Verlaine de Metz, 136 p.
- [10] : Zapata-Massot C. (2004). Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux (Thèse de doctorat), Institut national polytechnique de Toulouse, 370 p.
- [11] : Berreur L., De Maillard B., Nösperger S. (2002). L'industrie française des matériaux composites : des enjeux prioritaires pour un développement durable, Etude stratégique réalisée par Nodal Consultants
- [12] : Dupeux M. (2004). Aide mémoire : Science des matériaux, 2e Ed, Dunod, Paris, 382 p.
- [13] : Gornet L. (2008). Généralités sur les matériaux composites, Centrales Nantes, 48 p.
- [14] : Klárová M. (2015). Composite materials study support coursebook/textbook, Technical university of Ostrava, 43 p.
- [15] : Ragoubi M. (2010). Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne (Thèse de doctorat), Ecole doctorale sciences et ingénierie des ressources procédés produits et environnement, Nancy, 200 p.
-

- [16] : Mahfoudh A. (2013). Etude de la production et de la caractérisation de composites bois-plastiques (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 125 p.
- [17] : Gehring F. (2013). Etude du comportement mécanique et de l'endommagement de composites thermoplastiques renforcés de fibres courtes de chanvre : Approche expérimentale et modélisation (Thèse de doctorat), Université de Lorraine, 155 p.
- [18] : Gay D. (2005). Matériaux composites, 5e Ed, Lavoisier, Paris, 670 p.
- [19] : Marzano M., Celle P. (2014). Les matériaux composites, ANFA, 92 p.
- [20] : Gendre L. (2011). Les grandes familles de matériaux composites, Université Paris Saclay, 8 p.
- [21] : Tephany C. (2014). Analyse de la formabilité de renforts composites à base de fibres naturelles (Thèse de doctorat), Ecole doctorale énergie, matériaux, sciences de la terre et de l'univers/Université d'Orléans, 207 p.
- [22] : Bensadoun F. (2011). Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie de transport (Mémoire M.Sc.), Ecole polytechnique de Montréal, 214 p.
- [23] : Bledzki A.K., Gassan J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress In Polymer Science*, 24, 221-274.
- [24] : Ntenga R. (2007). Modélisation multi-échelles et caractérisation de l'anisotropie élastique de fibres végétales pour le renforcement de matériaux composites (Thèse de doctorat). Université Blaise Pascal (UBP)- Clermont II/ Université de Yaoundé I (UYI), 185 p.
- [25] : El Omari H. (2016). Matériaux lignocellulosiques fonctionnels à partir de plantes vivaces marocaines et de pâtes commerciales (Thèse de doctorat). Université Cadi Ayyad, Semlalia, Marrakech/ Université du Québec à Trois-Rivières, 191 p.
- [26] : Mukhopadhyay S., Fangueiro R. (2009). Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites – A review, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 22, 135-162.
- [27] : Benhadi S. (2010). Greffage de cyclodextrines modifiées par traitement corona sur matériaux cellulosiques (Thèse de doctorat), Ecole doctorale sciences et ingénierie des ressources procédés produits et environnement, Nancy, 177 p.
- [28] : Létourneau M. (2015). Synthèse de nanoparticules magnétiques en milieu aqueux par plasma à pression atmosphérique : applications comme agent de contraste en imagerie par résonance magnétique (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 125 p.
- [29] : Sabharwal H.S., Denes F., Nielsen N., Young R.A. (1993). Free radical formation in jute from argon plasma treatment, *J. Agric. Food Chem.*, 41, 2202-2207.

-
- [30] : Takács E., Wojnárovits L., Foldvály Cs., Hargittai P., Borsa J., Sajo I. (2000). Effect of combined gamma-irradiation and alkali treatment on cotton-cellulose, *Radiation Physics and Chemistry*, 57, 399-403.
- [31] : Kato k., Vasilets V.N., Fursa M.N., Meguro M., Ikada Y., Nakamae K. (1999). Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 357-361.
- [32] : Lu J.Z., Wu Q., McNabb H.S. (2000). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments, *Wood and Fiber Science*, 32, 88-104.
- [33] : Bledzki A.K., Reihmane S., Gassan J. (1996). Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1329-1336.
- [34] : Hua L., Zadorecki P., Flodin P. (1987). Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (1)-chemical treatment and mechanical properties, *Polymer Composites*, 8, 199-202.
- [35] : Maldas D., Kokta B.V. (1991). Surface modification of wood fibers using maleic anhydride and isocyanate as coating components and their performance in polystyrene composites, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 5, 727-740.
- [36] : Zafeiropoulos N.E., Williams D.R., Baillie C.A., Matthews F.L. (2002). Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments, *Composites: Part A: applied science and manufacturing*, 33, 1083-1093.
- [37] : Li X., Tabil L.G., Panigrahi S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review, *Journal of Polymer and the Environment*, 15, 25-33.
- [38] : Boynard C.A., Monteiro S.N., D'Almeida J.R.M. (2003). Aspects of alkali treatment of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) fibers on the flexural properties of polyester matrix composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1927-1932.
- [39] : Paglicawan M.A., Susana Cabillon M., Cerbito R.P., Santos E.O. (2005). Loofah fiber as reinforcement material for composite, *Philippine Journal of Science*, 134, 113-120.
- [40] : Demir H, Atikler U., Balkose D., Tihminhoglu F. (2006). The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites, *Composites: Part A: applied science and manufacturing*, 37, 447-456.
- [41] : Bhagat V.K., Prasad A.K., Srivastava A.K.L. (2017). Physical and mechanical performance of luffa-coir fiber reinforced epoxy resin based hybrid composites, *International Journal of Civil Engineering and technology (IJCIET)*, 8, 772-731.
-

- [42] : Jino R., Pugazhenthir R., Ashok K.G., Ilango T., Kalyana Chakravarthy P.R. (2017). Enhancement of mechanical properties of luffa fiber/epoxy composite using B₄C, *Journal of Advanced Microscopy Research*, 12, 1-3.
- [43] : Adami J. (2004). Etudes rhéocinétique et diélectrique de systèmes réactifs à base de polyester insaturé (résines UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM (Thèse de doctorat), L'institut national des sciences appliquées de Lyon, p.
- [44] : Lamy Y. (2012). Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC (Thèse de doctorat), l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 333 p.
- [45] : Yang Y.S., Pascault J.P. (1997). Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. I. Chain branches and overall chain end numbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 133-145.
- [46] : Fradet A., Arlaud P. (1989). Unsaturated polyesters, *Comprehensive Polymer Science*, 5, 331-344.
- [47] : Jannel J-C. (2004). Polyesters insaturés (UP), *Techniques de l'Ingénieur*.
- [48] : Zaske O.C, Goodman S.H. (1998). Unsaturated polyester and vinyl ester resins. *Handbook of thermoset plastics*, 2nd Ed, Noyes publications, Westwood, New Jersey, U.S.A, 599 p.
- [49] : Flory P.J. (1953). *Principles of polymer chemistry*, Cornell University press, Ithaca, New York, 687 p.
- [50] : Yang Y.S., Suspene L. (1991). Curing of unsaturated polyester resins : viscosity studies and simulations in pre-gel state, *Polymer Engineering and Science*, 31, 321-332.
- [51] : Yang Y.S., Lee L.J. (1988). Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins, *Polymer*, 29, 1793-1800.
- [52] : Pascault J.P., Sauterneau H., Verdu J., Williams R.J.J. (2002). *Thermosetting polymers*, Marcel Dekker, New York, 478 p.
- [53] : Oboh I.O., Aluyor E.O. (2009). Luffa cylindrica-an emerging cash crop, *African Journal of Agriculture Research*, 4, 684-688.
- [54] : Laidani Y., Hanini S., Mortha G., Heninia G. (2012). Study of a Fibrous Annual Plant, Luffa Cylindrica for Paper Application Part I: Characterization of the vegetal, 31, 119-129.
- [55] : Joshi B.K., KC H.B., Tiwari R., Ghale M., Staphit B.R and Upadhyay M.P. (2004). Descriptors for Sponge Gourd [Luffa cylindrica (L.) Roem.], NARC, LIBIRD and IPGRI, 50 p.
- [56] : Mohanta N. (2016). Preparation and characterization of luffa cylindrica fiber reinforced polymer composite (Doctor of Philosophy), National Institute of Technology Rourkela, 265 p.
- [57] : Mazali I.O., Alves O.L. (2005). Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (Luffa Cylindrica), *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 77, 25-31.

- [58] : John M.J., Ananadjwala R.D. (2008). Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber- Reinforced Composites, *Polymer Composite*, 29, 187-207.
- [59] : Cherifi H., Hanini S., Bentahar F. (2009). Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent, *Desalination*, 244, 177-187.
- [60] : Mariod A.A., Mirghini M.E.S., Hussein I. (2017). Unconventional oil seeds and oil sources, Academic Press, 384 p.
- [61] : Azeez M.A., Bello O.S., Adedeji A.O. (2013). Traditional and medicinal uses of luffa cylindrica : A Review, *Journal of Medicinal Plants Studies*, 1, 102-111.
- [62] : Coelho C. (2009). Fluorescence et propriétés photochimiques des matières organiques naturelles (Thèse de doctorat), Université Blaise Pascal, 173 p.
- [63] : Corbin D. (2001). Etude de l'oxydation et de la tenue d'élastomères irradiés : conséquences sur l'intégrité des câbles électriques lors d'une situation accidentelle d'un réacteur à eau pressurisée (Thèse de doctorat), université de CAEN, 325 p.
- [64] : TRIBOULT M.C. (1993). Photostabilisation de la couleur du matériau bois (Thèse de doctorat), université de Nancy 1, 261 p.
- [65] : Malanowski P. (2009). Weathering of aromatic polyester coating (Thèse de doctorat), University of technology, Eindhoven, 145 p.