

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

ÉTUDE DES EFFETS DE LA VARIABILITÉ DE LA FIBRE ET DE LA MATRICE
SUR LES PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES BOIS POLYMÈRE

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
MOURAD SADDEM

AOÛT 2017



BIBLIOTHÈQUE

Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans Depositum, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous.

L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue obtained the permission of the author to use a copy of this document for non-profit purposes in order to put it in the open archives Depositum, which is free and accessible to all.

The author retains ownership of the copyright on this document. Neither the whole document, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVANT-PROPOS

Les travaux de cette thèse ont été réalisés dans le cadre des travaux de la chaire de recherche du Canada en Valorisation, Caractérisation et Transformation du bois au sein du laboratoire des biomatériaux de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue à La Sarre. Cette expérience aussi précieuse dans ma vie est le fruit de plusieurs années de travail et de dévouement.

Le mémoire est présenté sous forme d'articles. Les trois premiers chapitres présentent l'introduction, la revue de littérature et les matériels et méthodes de la thèse. Le chapitre 4 « Effets de la variabilité de la fibre et de la matrice sur les propriétés rhéologiques des composites bois polymère » a été accepté pour publication dans la revue scientifique « Polymer Composites » avec comme auteurs « Mourad Saddem, Ahmed Koubaa, Sébastien Migneault, Hassine Bouafif et Bernard Riedl ». Je suis le principal responsable de l'étude, de la collecte des données, de leur analyse et de la rédaction de l'article. Mon directeur et codirecteur ont contribué à la conception de l'étude et à l'analyse des résultats. Les autres auteurs ont contribué par des remarques critiques. Le chapitre 5 « Effets du traitement chimique de la fibre sur les propriétés des composites bois polymère » a été soumis pour publication dans la revue scientifique « Wood Chemistry and Technology » avec comme auteurs « Mourad Saddem, Ahmed Koubaa, Sébastien Migneault et Bernard Riedl ». Je suis le principal responsable de l'étude, de la collecte des données, de leur analyse et de la rédaction de l'article. Mon directeur et codirecteur ont contribué à la conception de l'étude, à l'analyse des résultats et à la révision critique du contenu de l'article. Mr. Migneault a contribué par des remarques critiques. Le chapitre 6 « Effets de la variation de la matrice thermoplastique sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites bois polymère » est à soumettre pour publication dans la revue scientifique « Polymer Composites » avec comme auteurs « Mourad Saddem, Ahmed Koubaa ». Je suis le principal responsable de l'étude, de la collecte des données, de leur analyse et de la rédaction de l'article. Mon directeur a contribué à la conception de l'étude et à l'analyse des résultats et à la révision critique du contenu de l'article. Le chapitre 7 « Effets de la variation des propriétés des fibres de bois sur les propriétés des composites bois

polymère » est en préparation avec comme auteurs « Mourad Saddem, Ahmed Koubaa ». Je suis le principal responsable de l'étude, de la collecte des données, de leur analyse et de la rédaction de l'article. Mon directeur a contribué à la conception de l'étude et à l'analyse des résultats et à la révision critique du contenu de l'article. Le dernier chapitre est consacré aux conclusions générales.

REMERCIEMENTS

En début, j'aimerais bien remercier mon directeur de recherches le professeur Ahmed Koubaa qui a accepté de superviser mes travaux de thèse de doctorat. En plus de l'encadrement scientifique et durant toute la période du doctorat il m'a prodigué un soutien moral et un support familial grâce auquel j'ai pu surmonter les moments difficiles du parcours académique du doctorat. C'est grâce à son encouragement et sa confiance constante que le présent travail a pu aboutir. Je suis sincèrement reconnaissant envers lui pour sa confiance et son support continu.

Mes remerciements vont également à mon co-directeur de recherches le professeur Bernard Riedl pour ses contributions précieuses, son support continu et son empathie inconditionnelle.

Je tiens à remercier le professeur François Godard qui m'a honoré d'accepter de présider le jury d'évaluation. Mes remerciements vont aussi à messieurs Halim Chtourou et Suzhou Yin pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs remarques et conseils très pertinents.

Je souhaite aussi remercier les membres de mon comité d'encadrement messieurs Martin Claude Yemele et Fouad Erchiqui pour leur contributions et suggestions. Aussi un grand remerciement destiné à madame Annie Desrochers responsable du programme du doctorat à l'UQAT pour ses contributions et suggestions très appréciables.

J'aimerais aussi remercier mon collègue Sébastien Migneault avec qui les discussions ont été toujours enrichissantes, pour son aide durant ce travail et pour sa présence amicale. Un remerciement spécial est adressé à madame Danièle Laporte pour ses encouragements et à sa sympathie très appréciables.

J'aimerais particulièrement remercier mon ami de longue date Hassine Bouafif pour sa disponibilité, son aide précieuse et son support continu.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse et la bonne ambiance de travail dans notre laboratoire, je remercie particulièrement Gilles, Besma, Azmul, Cyriac, Wissem, Marouen, Fahim, Ali, William, Wassim, Diego, Imen, Mokhtar, Ayoub, Sahbi, Kamel, Djamila, etc.

Je tiens à remercier particulièrement ma conjointe Sabrina qui est présente pour éclairer ma vie et qui sans son support moral et son soutien, ce travail n'aurait pu aboutir. Je tiens aussi à remercier mes frères Hammouda, Chokri et Hatem et mes sœurs Leila, Malika, Aziza, Sarra et Chekra qui n'ont cessé de m'encourager et de me soutenir.

J'ai toujours rêvé de dédier ce travail à la mémoire de mes parents Mokhtar et Khadouja qui ont constitué ma source d'inspiration et de persévérance et même s'ils ne sont pas présents j'ai le sentiment de leurs offrir un cadeau qui leur procurera une joie éternelle.

Je tiens à remercier aussi tous les enseignants et les professeurs qui m'ont formé depuis mes premières années d'étude en Tunisie et au Canada.

Il se trouve difficile d'exprimer toute sa reconnaissance envers toutes les personnes qui nous sont chères en quelques lignes. C'est pour ça que je profite finalement de remercier toute personne qui a contribué de proche ou de loin à la réalisation du présent travail.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	ii
LISTE DES FIGURES.....	xii
LISTE DES TABLEAUX.....	xivv
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xvii
RÉSUMÉ	xviii
ABSTRACT.....	xx
CHAPITRE 1	
PARTIE INTRODUCTIVE.....	1
1.1 Introduction générale et problématique de l'étude	1
1.2 Objectifs et hypothèses de l'étude	4
1.2.1 Objectifs spécifiques du projet.....	4
1.2.2 Les hypothèses du projet.....	4
1.3 Les aspects d'innovation du projet	5
CHAPITRE II	
REVUE DE LITTÉRATURE ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	6
2.1 Structure et composition chimique du bois	6
2.1.1 La cellulose	10
2.1.2 L'hémicellulose.....	11
2.1.3 La lignine	11
2.2 Les polymères thermoplastiques.....	12
2.2.1 Le polyéthylène haute densité (PEHD).....	13
2.2.2 Le polypropylène (PP)	13
2.2.3 Le polyéthylène maléaté (MAPE).....	13
2.2.4 Le chlorure de polyvinyle (PVC).....	13

2.2.5	Les polymères biodégradables et le recyclage du plastique.....	14
2.3	Fibres naturelles et méthodes de traitement et de défibrage du bois	15
2.3.1	Méthodes de traitement et de défibrage du bois.....	18
2.3.1.1	Le traitement thermique des fibres	18
2.3.1.2	Le traitement chimique des fibres.....	20
2.3.1.3	Fibres thermomécaniques TMP	23
2.3.1.4	Autres méthodes de traitement du bois et des CBP	25
2.4	Procédés de fabrication des CBP.....	26
2.4.1	L'extrusion	27
2.4.2	L'injection	28
2.4.3	Rhéologie des mélanges fibre matrice dans les CBP	28
2.5	Industrie des CBP aspects d'innovations et défis	29
2.5.1	Innovation en industrie du bois et CBP	30
2.5.1.1	Études de cas de produits innovants en industrie des CBP.....	33
2.5.2	Les analyses de cycle (ACV) de vie appliquées à l'industrie du bois et des CBP	36
2.5.3	Les effets environnementaux du recyclage des produits en bois et des résidus lignocellulosiques	38
2.6	Conclusions	41
CHAPITRE III		
MATÉRIEL ET MÉTHODES		
3.1	Matière lignocellulosique	43
3.2	Étude rhéologique par rhéomètre à torque.....	43
3.3	Densité par pycnomètre à déplacement de gaz.....	44
3.4	Modification chimique des fibres	45
3.5	Matière thermoplastique et additifs	45
3.6	Fabrication des CBP	46
3.7	Caractérisation mécanique.....	46
3.7.1	Flexion à trois points.....	47
3.7.2	Le test de traction.....	47

3.7.3	Test d'impact.....	48
3.8	Test d'absorption d'eau	49
3.9	Test d'angle de contact.....	49
3.10	Caractérisation thermique.....	50
3.10.1	La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	50
3.10.2	Analyse thermogravimétrique (TGA).....	51
3.11	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	52
3.12	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	52
3.13	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
CHAPITRE IV		
EFFETS DE LA VARIABILITÉ DE LA FIBRE ET DE LA MATRICE SUR LE PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES COMPOSITES BOIS POLYMÈRE		
4.1	Résumé.....	54
4.2	Abstract.....	56
4.3	Introduction.....	57
4.4	Experimental.....	60
4.5	Results and discussions	63
4.5.1	Effect of wood species and origin.....	63
4.5.2	Effect of fibre size.....	67
4.5.3	Effect of fibre load	70
4.5.4	Effect of polymer variation	72
4.6	Practical implications.....	76
4.7	Conclusions	77
CHAPITRE V		
EFFETS DU TRAITEMENT CHIMIQUE DE LA FIBRE SUR LES PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES BOIS POLYMÈRE		
5.1	Résumé	78
5.2	Abstract.....	79
5.3	Introduction.....	80
5.4	Experimental.....	84

5.5	Results and discussions	86
5.5.1	Mechanical properties	86
5.5.2	X-Ray Photoelectron spectrometry (XPS).....	89
5.5.3	Surface Chemistry by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	91
5.5.4	Thermal properties	96
5.5.5	Water uptake	99
5.5.6	Contact angle.....	101
5.5.7	WPC microstructure by Scanning electron microscopy (SEM)	104
5.6	Conclusions	107

CHAPITRE VI

	EFFETS DE LA VARIATION DE LA MATRICE THERMOPLASTIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-MÉCANIQUES ET THERMIQUES DES COMPOSITES BOIS-POLYMÈRE.....	108
--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

6.1	Résumé	108
6.2	Abstract.....	109
6.3	Introduction.....	110
6.4	Experimental.....	114
6.5	Results and discussions	115
6.5.1	Mechanical properties:.....	115
6.5.2	Water uptake	118
6.5.3	Contact angle.....	120
6.5.4	Thermal properties	121
6.5.5	Surface Chemistry by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	124
6.5.6	WPC microstructure by Scanning electron microscopy	127
6.6	Conclusions	129

CHAPITRE VII

	EFFETS DE LA VARIATION DES PROPRIÉTÉS DES FIBRES DE BOIS SUR LES PROPRIÉTÉS DES CBP	130
--	----------------------------------------------------------------------------------------------	-----

7.1	Résumé	130
-----	--------------	-----

7.2	Introduction.....	131
7.3	Matériel et méthodes.....	135
7.4	Résultats et discussions	137
7.4.1	Propriétés mécaniques	137
7.4.2	Absorption d'eau.....	146
7.4.3	Caractérisation thermique des matériaux par TGA et DSC.....	147
7.4.4	Analyse de la chimie de surface par FTIR.....	150
7.4.5	Analyse de la microstructure par microscopie électronique à balayage	152
7.5	Conclusions	153
	CONCLUSIONS GÉNÉRALES	155
	BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE.....	159

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
2.1	Les principales parties d'un arbre et coupe transversale du tronc (Cloutier, 2014)..... 6
2.2	Organisation ultra-structurale des microfibrilles de cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose dans la paroi cellulaire du bois. Source : traduit de (Joffre et al., 2014). 9
2.3	Représentation schématique des plus importantes molécules constituant la cellulose et de l'hémicellulose. 10
2.4	Réaction de transestérification par l'huile de soja pour augmenter l'hydrophobicité de la cellulose (Jang & Kim, 2016). 21
2.5	Fibres thermomécaniques extraites à une température de 150°C pour une durée de 2 min avec deux agrandissements respectifs de (x1000) et (x3000). Source : (Solala et al., 2014)..... 24
2.6	Dynamique de l'innovation dans le secteur de l'industrie forestière. Source : traduit de (Roos et al., 2014)..... 31
2.7	Limites du système des phases du cycle de vie de chaque produit (Feifel et al., 2015). 33
2.8	Structure des cellules de bois après l'introduction du polymère. Source (Råberg & Hafrén, 2008). 35
2.9	Analyse de cycle de vie des CBP. Source : traduit de (Venkatesh et al., 2013)..... 37
3.1	Machine Dataphysics de Folio Instruments utilisée pour la mesure de l'angle de contact. 50
4.1	Typical torque vs. time curve from the Haake Rheometer for wood and plastic mixture (Soucy, 2006). 58
4.2	Torque and temperature variations as a function of processing time for pure HDPE and HDPE filled with fibres from Jack pine, black spruce, eastern white cedar sapwood, and jack pine bark fibres at 35 %wt and 50 RPM. 64
4.3	Correlation between lignin proportion and the maximum torque of the different fiber origin. 65
4.4	Correlation between sawdust density and the maximum torque of the different fiber origin. 66
4.5	Torque variations as a function of processing time for pure HDPE and HDPE filled with eastern white cedar heartwood fibers at 25 % wt and three lengths (24, 42 et 65 mesh), 180°C and 50 RPM. 69
4.6	Torque variations as a function of time for pure HDPE and HDPE filled with Jack pine bark fibres (24 mesh) at 25 % wt, 35 % wt and 45 % wt at 50 RPM..... 71
4.7	Torque variations as a function of time for WPC filled with 30 % wood fibers and matrices HDPE, PP, PVC and blend of (80% HDPE + 20% PP) at 50 RPM.....

4.8	Internal rheometer temperature variations as a function of time for WPC filled with 30 % jack pine wood fibers (300-425 μm) and matrices HDPE, PP, PVC and blend of (80% HDPE + 20% PP) at 50 RPM.	75
5.1	FTIR spectra for 2 hours treated, 4hours treated , 6 hours treated jack pine fibers and untreated jack pine fibers.	93
5.2	FTIR spectra (500-1500 cm^{-1}) for HDPE, WPC untreated fibres, WPC 2-hr-treated fibre, WPC 4-hr-treated fibres and WPC, 6-hr-treated fibres.	94
5.3	FTIR spectra (2800-3000 cm^{-1}) for HDPE, WPC untreated fibres, WPC 2-hr-treated fibre, WPC 4-hr-treated fibres and WPC, 6-hr-treated fibres.	95
5.4	TGA Analysis of WPC made with untreated jack pine fibres (35%); WPC made with treated jack pine fibres (35%) for 2, 4, and 6 hours of treatment time; and pure HDPE samples.	97
5.5	Water uptake for water-soaked HDPE and WPC made with untreated fibres and with fibres chemically treated for 2, 4, and 6 hours.	100
5.6	Contact angle with distilled water for the different WPC formulations and pure HDPE.	101
5.7	Contact angle for the injection molded samples WPC made with of a) untreated jack pine fibres (35%); b) 2-hour-treated jack pine fibres (35%); c) 4-hour-treated jack pine fibres (35%); d) 6-hour-treated jack pine fibres (35 %); e) pure HDPE.	102
5.8	Relationship between contact angle and water uptake with water immersion time for WPC made with untreated and treated fibres.	103
5.9	Scanning electron micrographs (x100) magnification of WPC made with HDPE matrix and a) untreated jack pine fibre (35% wt); b) 2 hours treated jack pine fibres (35% wt); c) 4 hours treated jack pine fibres (35% wt); d) 6 hours treated jack pine fibres (35% wt).	105
5.10	Scanning electron micrographs (x300) magnification of WPC made with HDPE matrix and a) untreated jack pine fibre (35% wt); b) 2 hours treated jack pine fibres (35% wt); c) 4 hours treated jack pine fibres (35% wt); d) 6 hours treated jack pine fibres (35% wt).	106
6.1	Water uptake for water-soaked HDPE, PP and different WPC formulations.	119
6.2	Contact angle of pure HFPE, pure PP and the different WPC formulations.	120
6.3	Contact angle of WPC made with black spruce fibre (35% wt.) and a) HDPE ; b) PP; c) Polymer mix of 80% PP and 20% HDPE; d) Polymer mix of 20% PP and 80% HDPE; e) pure HDPE sample; f) pure PP sample.	121
6.4	TGA Analysis of pure HDPE, pure PP and WPC made with black spruce fibre and HDPE, PP, (80% HDPE + 20% PP) and (20% HDPE + 80% PP) matrices.	122
6.5	FTIR spectra range (500-1500 cm^{-1}) of raw wood; pure HDPE pure PP and different formulations of WPC.	125
6.6	FTIR spectra range (2400-3400 cm^{-1}) of raw wood; pure HDPE pure PP and WPC different formulations.	126
6.7	Scanning electron micrographs at (x100) magnification of WPC made with black spruce fibre (35% wt.) and a) HDPE; b) PP; c) polymer mix made with 80% PP and 20% HDPE; d) polymer mix made with 20% PP and 80% HDPE.	127

6.8	Scanning electron micrographs of WPC made with black spruce fibre (35% wt.) and a) HDPE at (x500) magnification; b) PP at (x500) magnification; c) polymer mix made with 80% PP 20% HDPE at (x600) magnification; d) polymer mix made with 20% PP 80% HDPE at (x250) magnification.	128
7.1	Énergie d'impact pour les différentes formulations de composites réalisées.	140
7.2	Test d'absorption d'eau pour les différentes variantes de composites fabriqués à base de fibres d'épinette noire obtenues par broyage mécanique et avec une longueur de 425-710µm.	147
7.3	Analyse TGA pour les CBP fabriqués à l'aide de fibres TMP et PEHD.	148
7.4	Spectres FTIR du bois, du PEHD, de CBP et de CBP + 3% MAPE.	151
7.5	Micrographies CBP TMP (x100) a), (x800) b), CBP fibres pin gris mécaniques (x300) c) et d) avec une matrice HDPE longueur des fibres 250-425µm et une proportion de 35% de fibres.	153

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
2.1	Composition chimique du bois (Rowell et al., 2005).....	8
4.1	Classification groups, fiber aspect ratio, wood density, sawdust density and lignin content for different fibers origin.	62
4.2	Fusion properties of neat HDPE and HDPE blend with wood fibres from different wood species, at different fibre lengths and loads.....	68
4.3	Fusion properties of HDPE, PP, PVC and (HDPE + PP) blend with 30% wt jack pine fibres at 42 mesh at 50 RPM.	73
5.1	Contact angle estimated in different studies.	82
5.2	Average and standard deviation (between parenthesis) of the tensile and bending properties of HDPE and WPC made from untreated fibres and treated fibres with acetic acid-hydrogen peroxide (2hours, 4 hours, 6 hours respectively).	88
5.3	Analysis of variance (F values) of the effect of treatment on the WPC properties.	88
5.4	Oxygen-to-carbon (O/C) ratio and high resolution C1s peak areas of untreated and treated wood fibers.	90
5.5	Oxygen-to-carbon (O/C) ratio and high-resolution C1s peak areas of HDPE and WPC.....	91
5.6	Thermal properties of pure HDPE and WPC made with treated and untreated fibers.	98
6.1	Some properties of HDPE and PP (Klyosov, 2007).....	114
6.2	Average and standard deviation (between parenthesis) of the tensile and bending properties of HDPE, PP and WPC made with different matrix formulations.	117
6.3	Analysis of variance (F values) polymer variability on the properties of WPC.....	117
6.4	Thermal properties of pure HDPE, pure PP and WPC made with black spruce fibre and HDPE, PP, (80% HDPE + 20% PP) and (20% HDPE + 80% PP) matrices.	123
7.1	Moyenne des résultats des propriétés en traction et en flexion (écartype entre parenthèses) pour les différentes formulations des CBP fabriqués avec des fibres de pin gris, d'épinette noire et épinette noire TMP.	141
7.1	(suite): Moyenne des résultats des propriétés en traction et en flexion (écartype entre parenthèses) pour les différentes formulations des CBP fabriqués avec des fibres de pin gris, d'épinette noire et épinette noire TMP.....	142
7.1	(suite) : Moyenne des résultats des propriétés en traction et en flexion (écartype entre parenthèses) pour les différentes formulations des CBP fabriqués avec des fibres de pin gris, d'épinette noire et épinette noire TMP.....	143
7.2	Analyse de la variance (valeurs de F, degré de liberté :3) des paramètres de propriétés mécaniques	146

7.3	Température de fusion (T_f), enthalpie de fusion (ΔH_f), Indice de cristallinité (X_c), Température de cristallisation (T_c) et enthalpie de cristallisation (ΔH_c) pour PEHD, CBP et CBP + 3% MAPE.....	149
-----	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACV :	analyse de cycle de vie
C :	carbone
CBP :	composites bois polymère
CO ₂ :	dioxyde de carbone
DSC :	calorimétrie différentielle à balayage
FTIR :	spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier
GES :	gaz à effet de serre
H :	hydrogène
H ₂ O :	molécule d'eau
PEHD :	polyéthylène haute densité
LOI :	indice limite d'oxygène
MAPE :	polyéthylène maléaté
MEB :	microscopie électronique à balayage
MFI :	l'indice de fluidité à l'état fondu
NaOH :	hydroxyde de sodium
O :	oxygène
PE :	polyéthylène
PP :	polypropylène
PVC :	chlorure de polyvinyle
TGA :	analyse thermogravimétrique
SiO ₂ :	dioxyde de silicium
XPS :	spectrométrie photoélectronique X
ZnO :	oxyde de zinc

RÉSUMÉ

Nous avons étudié les effets de la variabilité de la fibre de bois et de la matrice thermoplastique sur les propriétés des composites bois—polymère (CBP). Dans le but d’optimiser les conditions de fabrication des CBP par extrusion nous avons procédé à des essais préliminaires par rhéomètre à torque. Nous avons varié l’essence du bois et la nature des fibres (bois et écorce), la proportion et la longueur de fibres. Également la matrice thermoplastique a été variée. L’augmentation de la proportion du bois et de la longueur de la fibre de bois conduisent à l’augmentation du temps de résidence et de l’énergie de mélange et de stabilisation. Les résultats démontrent que la variabilité des propriétés des fibres a un effet significatif sur les propriétés rhéologiques qui se présentent comme paramètres prépondérants pour ajuster les conditions des procédés de fabrication tels que l’extrusion et l’injection. Les propriétés rhéologiques varient aussi en fonction de l’essence, la nature des fibres et la matrice thermoplastique.

Pour étudier la variabilité des propriétés de la fibre du bois sur les propriétés physico-mécaniques des CBP, nous avons appliqué un traitement acide avec différentes sévérités (2heures, 4 heures et 6 heures) aux fibres de pin gris (*Pinus banksiana*). Une variante où les fibres de bois n’ont pas été traitées chimiquement est utilisée comme témoin. Les composites ont été fabriqués selon un procédé en deux étapes soit l’extrusion des granules à une teneur de 35% de fibres et une matrice HDPE suivi par l’injection des éprouvettes d’essais. Les composites produits ont été caractérisés par des essais mécaniques de traction et de flexion, des analyses thermogravimétriques (TGA), des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), par des essais physiques incluant les essais d’absorption d’eau et d’angle de contact, des analyses de chimie de surface par spectroscopie infrarouge (FTIR) et de microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB). La modification chimique des fibres a amélioré le module d’élasticité en traction, l’allongement à la force maximale et le

module d'élasticité en flexion. Le module de rupture en flexion le plus élevé a été obtenu pour la formulation fabriquée avec des fibres traitées pendant 6 heures. L'amélioration des propriétés mécaniques est expliquée par une meilleure adhésion entre les fibres du bois et la matrice thermoplastique suite au traitement chimique. L'analyse FTIR démontre l'apparition de groupes acétyles (C = O) et la diminution des liaisons hydrogène entre la cellulose et l'hémicellulose. Au niveau des CBP fabriqués avec des fibres traitées chimiquement l'accentuation du pic à 1031 cm^{-1} relatif au groupe (C—O) confirme la meilleure interaction entre la fibre et la matrice. Le traitement acide des fibres de bois a conduit à la diminution de l'absorption d'eau et à l'augmentation de l'angle de contact dans les CBP. Ces résultats confirment une meilleure hydrophobicité des CBP avec des fibres traitées. La diminution de la polarité à la surface de la fibre du bois améliore leur compatibilité avec la matrice. Une meilleure mouillabilité des fibres par la matrice conduit à la diminution des microcavités internes des composites et à une surface plus uniforme qui conduisent à l'amélioration de leur stabilité dimensionnelle et de leur hydrophobicité. Ces résultats ont été confirmés par les observations MEB. L'analyse thermique par TGA et DSC n'a pas démontré de variations significatives des propriétés thermiques des CBP fabriqués avec des fibres traitées et non traitées.

Afin d'évaluer les effets de la variation de la matrice thermoplastique sur les propriétés des CBP nous avons utilisé des matrices PEHD, PP, (20% PP + 80 % HDPE) et (20% HDPE + 80% PP). Nous avons utilisé des fibres d'épinette noire (*Picea mariana* Mill.) avec une longueur de fibres de 75-250 μm et une proportion de 35%. Les CBP contenant 100% PP et 80% PP ont montré le module d'élasticité en traction, l'énergie en traction, le module d'élasticité en flexion et le module de rupture en flexion les plus élevés. Ce résultat confirme les meilleures propriétés mécaniques du PP par rapport au PEHD. La formulation contenant 20% de PP a montré l'élongation à la force maximale la plus élevée. Cette meilleure ductilité est expliquée par la meilleure adhésion du PEHD avec les fibres du bois grâce à la présence du groupe méthyle CH_3 spécifique au

PP. L'analyse FTIR révèle que la formulation contenant 20% PP montre le pic 1031,96 cm^{-1} spécifique au groupe (C –O) le plus accentué qui confirme la meilleure compatibilité entre les fibres de bois et le PEHD présent à 80%. Dans cette formulation le PP s'est comporté comme liant entre le HDPE et les fibres de bois, l'amélioration de l'adhésion a été confirmée par microscopie électronique à balayage. La formulation contenant 20% PP a montré une meilleure stabilité dimensionnelle que la formulation à 100% PEHD et a montré le meilleur résultat pour le test d'angle de contact ($77,94^\circ$) parmi les formulations de CBP. Ce résultat confirme une meilleure hydrophobicité et stabilité dimensionnelle pour cette formulation. Les propriétés thermiques ont été significativement affectées par la variation du polymère thermoplastique. Les résultats démontrent que les variantes de CBP contenant un mélange de polymères qu'on a simulé à du plastique recyclé assurent des propriétés physico-mécaniques relativement importantes pouvant répondre à plusieurs utilisations potentielles telles que l'emballage ou la décoration.

Nous avons estimé les effets du MAPE comme additif liant sur les propriétés des CBP. Les résultats du test d'impact démontrent un effet significatif du pourcentage de fibres. Pour toutes les formulations de CBP fabriquées, la plus faible proportion de bois a la plus grande énergie d'impact. Le test d'impact de l'échantillon fabriqué avec du PEHD pur a présenté l'énergie d'impact la plus élevée (2,75 kJ) avec une très faible déformation qui n'a pas conduit à la rupture de l'échantillon. Nous avons utilisé trois longueurs initiales de fibres (150 à 250 μm , 250 à 425 μm et 450 à 710 μm). La rigidité et la résistance à la force maximale augmentent avec l'augmentation de la taille des fibres. Pour toutes les formulations de CBP produites, les variantes contenant 3% de MAPE ont eu une plus faible absorption d'eau et une meilleure stabilité dimensionnelle ce qui s'explique par une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice.

Mots clés : fibre, bois, polymère, composites, rhéologie, propriétés physico-mécaniques.

ABSTRACT

We investigated the effects of wood fibre variability and polymer on wood polymer composites (WPC). To determine optimal extrusion parameters, we conducted preliminary rheological tests using torque rheometer. We varied fibre origin, load, length and polymer. Higher fibre length and proportion increased torque energy and stabilization time. Adding wood fibres to the HDPE increased processing time and torque energy. The fusion characteristics of WPC varied with species, fibre nature and polymer type.

To assess the effect of the acidic treatment of the wood fibre on the physical and mechanical properties of WPC we applied a chemical modification treatment for periods (2 hours, 4 hours and 6 hours) on jack pine fibres (*Pinus banksiana*). Untreated fibres were used as control. A two-step process was used for WPC manufacturing; pellet extrusion followed by test samples injection. Tensile and three bending tests were used for WPC mechanical properties characterisation. Thermal properties were assessed by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Physical properties including dimensional stability and contact angle were assessed. Surface chemistry and microstructure were studied by Infrared Spectroscopy (FTIR) and electron scanning microscopy (SEM). WPC made with treated fibre showed higher tensile strength and flexural properties compared to control fibers. Mechanical properties improvement is explained by better interface bonding between fiber and polymer. FTIR analysis reveals the appearance of acetyl groups (C = O) and the diminution of the hydrogen bonding between cellulose and hemicellulose. Absorbance peak observed at 1031 cm^{-1} typical for the (C – O) chemical bond was more accentuated for the composites made with acid treated fibres which is indicative of better interfacial bonding between the fibre and the matrix.

Acid treatment of the wood fibres affects the water uptake and the contact angle of the WPC. Lower water uptake and higher contact angle with water sessile drop was obtained for the treated fibres WPC. The increase in treatment severity leads to higher hydrophobicity of the WPC. Chemical modification decreases the hydrogen bonding in the internal microstructure of the lignocellulose fibres. The polarity of the hydroxyl groups in the surface of wood fibres is lowered which improves their compatibility with the polymer. The better wettability of the wood fibre by the polymeric molecules of the polymer leads to better dimensional stability of the WPC. Moreover, better surface uniformity and less microstructure cavities in the WPC increase their hydrophobicity. This result was confirmed by SEM analysis. The different period of treatment did not affect significantly the thermal properties of the WPC.

To study the effect of polymer variability on WPC properties, we used HDPE, PP and two combinations of both polymers (80 % PP + 20 % HDPE and 20 % PP + 80% HDPE) along with black spruce (*Picea mariana* Mill.) fibres for WPC manufacturing. Constant fiber length (75-250 μm) and proportion (35 wt%) were used. The WPC made with 100 % PP and 80 % PP presented significantly higher mechanical properties compared to the other formulations. This result is explained by the better mechanical properties of the PP compared to the HDPE. Composites containing 20% PP showed high elongation. This result is due to the improvement of the bonding in the interface between the HDPE and the wood fibres by PP methyl groups. FTIR analysis reveals that the formulation containing 20% PP show the highest peak at 1031.96 cm^{-1} which corresponds to the C – O bonding confirming the better compatibility between the wood fibre and the HDPE present at 80% in the polymer mix. The PP performs as a binding agent between the wood fibre and the HDPE, SEM micrographs confirms this conclusion. WPC thermal properties were highly affected by the polymer composition with a better stability for the formulation containing 20% PP. This formulation showed higher contact angle with water sessile drop among WPC formulations and lowest water uptake than the 100% HDPE WPC. This result confirms the better dimensional

stability of the WPC of the formulation containing 20% PP. Thermal properties were dependent on the polymer composition.

We studied the effects of MAPE on the properties of WPC. Formulations containing 3% MAPE showed lower water uptake and higher impact energy explained by better bonding interface between fibre and matrix. To assess the effects of fibre load on the WPC we used three different fibres proportions (25% wt, 35% wt et 45%wt). The impact energy decreased with the increase of the fibre load. The highest impact energy corresponds to the pure HDPE sample (2.75 kJ). For the WPC containing 25% of wood fibre higher proportion of HDPE explains the highest impact energy.

Keywords: wood fiber, polymer, composites, mechanical properties, rheology, physical properties.

CHAPITRE I

PARTIE INTRODUCTIVE

1.1 Introduction générale et problématique de l'étude

Le fait de combiner deux matériaux macroscopiques différents conduit à la formation de matériaux composites qui sont constitués d'une matrice qui vient comme support du renfort. Les composites répondent à plusieurs utilisations et sont utilisés depuis l'antiquité pour combiner les avantages de deux ou plusieurs matériaux. Les composites peuvent diminuer le coût total du produit et assurer des caractéristiques non obtenues par les matériaux naturels ou les matériaux synthétiques lorsqu'ils sont utilisés à part. Depuis plus d'un siècle, les plastiques produits à base d'hydrocarbures ont vu le jour et ont connu un développement important comme matériaux légers, faciles de transformation et abordables. Après quelques décennies les plastiques prennent plusieurs formes et répondent à plusieurs besoins. Avec la généralisation de la mécanisation et la mondialisation de l'économie, les pressions sur les ressources naturelles ont augmenté ce qui a fait que les produits à base d'énergie fossile non renouvelable connaissent des fluctuations de prix considérables, dont les polymères thermoplastiques. L'augmentation du prix du pétrole et l'importance des infrastructures de production font des matières plastiques vierges des produits assez onéreux. Le renfort des matériaux thermoplastiques avec des fibres naturelles se présente comme une bonne alternative pour diminuer les coûts de matière première, d'améliorer les performances et d'optimiser les aspects environnementaux du produit.

Les fibres lignocellulosiques sont des fibres naturelles d'origine végétale renouvelable répondant à des disponibilités importantes. Le bois est un matériau naturel d'origine végétale utilisé depuis l'antiquité pour divers usages dont les plus répandus sont le

chauffage et la construction. Durant les dernières décennies et avec l'avancée technologique, plusieurs nouveaux produits d'ingénierie en bois et dérivés de bois ont vu le jour pour répondre à des usages spécifiques. Les résidus de l'industrie de bois peuvent constituer une source intéressante et à bas prix pour produire les composites bois polymère (CBP). Ces derniers ont des avantages considérables de point de vue environnemental. Cependant; la conception et la production des matériaux CBP se trouvent confrontées à plusieurs défis dont notamment l'incompatibilité entre les deux matériaux et les effets des procédés de fabrication généralement à haute température sur les fibres de bois.

Plusieurs procédures sont utilisées pour améliorer les liaisons entre les fibres et la matrice dont les plus importants sont les modifications chimiques ou mécaniques des fibres, l'ajout des additifs liant et des nanoparticules ainsi que la modification de la matrice. Vu la complexité de la structure chimique du bois et les interactions multiples entre les composants des composites, la recherche scientifique s'est largement intéressée à étudier les différentes propriétés physico-mécaniques des CBP résultant de la variation de la nature et des propriétés des fibres et des matrices. Cependant, la production des CBP se trouve confrontée à plusieurs défis, dont les natures différentes de la matrice hydrophobe et des fibres de bois hydrophiles, ce qui génère une incompatibilité affaiblissant l'interface entre les deux matériaux dans les composites. Plusieurs paramètres rentrent en jeu au niveau microscopique selon les caractéristiques intrinsèques des fibres et des matrices. Plusieurs recherches scientifiques s'intéressent à étudier les effets des propriétés des fibres et des matrices et de leurs interactions sur les propriétés physico-mécaniques, thermiques et chimiques du produit fini.

Dans le cadre de ce travail, on se propose d'étudier les effets de la variation des propriétés des fibres de bois et de la matrice thermoplastique sur les différentes propriétés physico-mécaniques, thermiques et chimiques des CBP. La présente étude

est composée de huit chapitres. Le premier chapitre vient comme partie introductive du projet de doctorat. Le deuxième chapitre constituant la partie consacrée à l'étude bibliographique traitant des différentes thématiques de l'étude basée sur la littérature scientifique. Le troisième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisées pour l'élaboration des différentes parties expérimentales et d'analyses des différentes thématiques traitées dans le projet. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés des mélanges et de la rhéologie des CBP, il vient dans le cadre des travaux préliminaires du projet de doctorat et il a été accepté pour publication dans la revue scientifique *Polymer Composites* avec l'intitulé "Effect of Fibre and Polymer Variability on the Rheological Properties of Wood Polymer Composites". Le but de cet article est d'identifier et d'ajuster les conditions de réalisation des procédés de fabrication des CBP réalisés dans le cadre de ce travail est d'ajuster les propriétés des mélanges entre la fibre et la matrice. Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'effet du traitement chimique de la fibre sur les propriétés des CBP, il vient dans le cadre de l'article scientifique soumis à la revue scientifique : *Journal of Wood Chemistry and Technology*, avec l'intitulé "Effects of Wood Fibre Treatment on Mechanical, Physical and Thermal Properties of Wood Polymer Composites". Dans le cadre de ce chapitre, les fibres de bois ont subi des traitements chimiques à différentes sévérités afin d'étudier leurs effets sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des CBP produits. Le sixième chapitre traite des effets de variation de la nature de la matrice thermoplastiques sur les propriétés des CBP, il vient dans le cadre de l'article scientifique "Effects of Polymer Variability on the Mechanical, Physical and Thermal Properties of Wood Polymer Composites". Dans le cadre de cette partie, la nature de la matrice thermoplastique a été variée afin d'estimer les effets sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des CBP. Le septième chapitre traite des effets de la variation des propriétés des fibres de bois sur les propriétés des CBP. Le huitième chapitre constitue la conclusion générale du projet.

1.2 Objectifs et hypothèses de l'étude

L'objectif général du projet est d'étudier les propriétés des CBP en fonction des caractéristiques intrinsèques de la fibre de bois et des propriétés des matrices thermoplastiques.

1.2.1 Objectifs spécifiques du projet

Les objectifs spécifiques du projet sont :

- Évaluer l'impact de la variation des caractéristiques chimiques et morphologiques des fibres issues d'essences boréales (pin gris et épinette noire) sur les propriétés physico-mécaniques des CBP;
- Évaluer l'impact de la variation de la matrice thermoplastique sur le procédé de mise en forme et sur les propriétés physico-mécaniques des CBP;
- Étudier les interactions entre la fibre et la matrice à l'échelle moléculaire résultant de la variation des propriétés intrinsèques de la fibre et de la matrice.

1.2.2 Les hypothèses du projet

Les hypothèses du projet de recherche sont les suivantes :

- Les caractéristiques intrinsèques de la fibre du bois jouent un rôle primordial dans le procédé de mise en forme et dans le développement des propriétés des CBP;
- La variation des propriétés et de la nature de la matrice thermoplastique permet d'expliquer les processus d'interaction entre la fibre et la matrice et la mise en forme et le développement des propriétés des CBP;

- Il est possible de déterminer des conditions optimales pour la mise en forme des CBP en fonction des caractéristiques intrinsèques des fibres et de la matrice thermoplastique.

1.3 Les aspects d'innovation du projet

Le présent travail traite d'un large spectre de variabilité dans la composition des CBP contrairement à la majorité des travaux qui considèrent un seul paramètre de variabilité dans la composition. Dans ce travail nous avons procédé à la variation de la composition des matrices et des renforts avec l'étude des interactions des variations simultanées à l'aide des différentes méthodes de caractérisations des matériaux.

Dans la majorité des travaux de recherche scientifique, ce sont seulement les aspects fondamentaux et théoriques qui sont considérés; cependant les corrélations avec le milieu industriel et économique sont primordiales pour la réussite des projets de recherches. Les exigences environnementales constamment accentuées impliquent la nécessité de focaliser sur les aspects environnementaux de toutes les industries. L'utilisation de produits recyclés est une piste considérable pour améliorer les impacts environnementaux des CBP. Dans ce projet on a considéré des mélanges de polymères comme matrice sans avoir recours à un procédé de greffage. Les résultats démontrent que des proportions prédéfinies de polymères peut jouer le rôle d'additifs liants dans les CBP et donner des produits avec des propriétés considérables pouvant répondre à plusieurs utilisations. Une fois ajustée et optimisée cette piste de recherche prometteuse peut conduire à la production de CBP à faible coût ce qui peut assurer le développement de l'industrie des CBP.

CHAPITE II

REVUE DE LITTÉRATURE ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Structure et composition chimique du bois

Le bois est un polymère naturel composé de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Le bois peut être produit par une grande variété de plantes, cependant la grande majorité du bois exploité dans le monde provient des arbres localisés généralement dans les écosystèmes forestiers (Bowyer et al., 2005; Rowell et al., 2005).

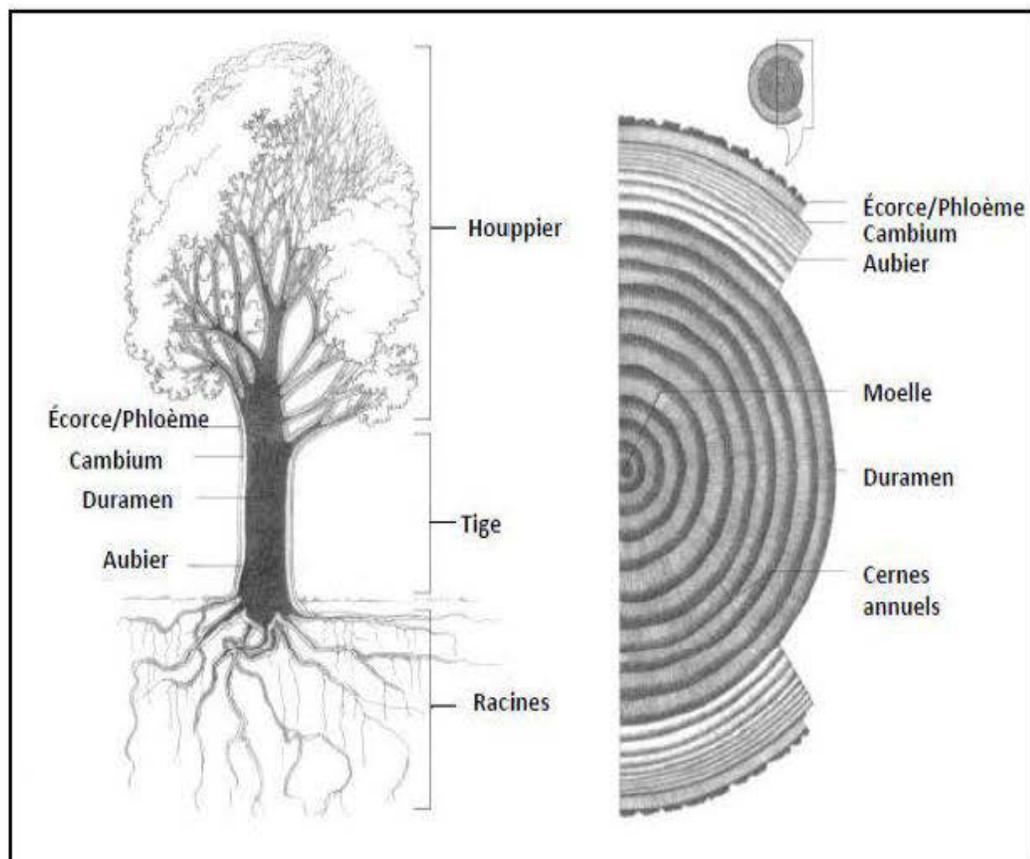


Figure 2.1: Les principales parties d'un arbre et coupe transversale du tronc (Cloutier, 2014).

Le bois possède une structure cellulaire orientée; ce qui fait que ses propriétés physiques et mécaniques sont différentes selon les directions longitudinales, transversales et radiales. La structure du bois est basée sur sa structure cellulaire qui assure parallèlement son support ainsi que les fonctions physiologiques de la plante (Gibson & Ashby, 2014). L'hétérogénéité de la structure du bois est due aux singularités de croissance de ses différents tissus (Bowyer et al., 2005). La formation du bois se fait dans le cambium (Figure 2.1) localisé près de l'écorce qui est un tissu végétal composé de cellules méristématiques à croissance rapide. Les différents tissus du bois sont constitués de cellules issues de la division du cambium qui acquièrent leurs caractéristiques à la phase de différenciation des cellules du cambium (Lenz et al., 2014). Les cellules du bois se différencient et se disposent selon le plan ligneux pour assurer les fonctions de conduction et de soutien. Le bois est un matériau hygroscopique, ce qui lui permet d'assurer l'équilibre avec la température, la pression et l'humidité environnantes (Bowyer et al., 2005; Koubaa, 2005). Le bois est un matériau anisotrope, fibreux et poreux, la porosité du bois est un avantage structurel qui lui assure sa faible densité et sa bonne réponse à l'usinage (Kyziol, 2016).

De point de vue chimique, le bois est une substance organique complexe composée majoritairement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Les proportions des différents composants chimiques du bois sont présentées dans le Tableau 2.1. Le carbone élément principal du bois a un effet considérable sur sa structure en formant les longues chaînes carbonées de cellulose (Koubaa, 2005; Rowell et al., 2005).

À l'échelle macroscopique, une coupe transversale du bois (Figure 2.1) montre les cernes annuels qui s'expliquent par une croissance différente de ce tissu végétal durant les différentes saisons de l'année. À l'échelle microscopique, le bois présente une structure cellulaire où les microfibrilles de cellulose jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de soutien et de transfert hydrique au sein de l'arbre. Le lumen est un

canal ouvert longeant l'intérieur de la paroi cellulaire (Rohit & Dixit, 2016). Les caractéristiques du bois sont dues majoritairement à la paroi secondaire des cellules de bois qui constitue 80% de l'épaisseur de la paroi cellulaire (Figure 2.2). Les microfibrilles de la couche S2 de la paroi secondaire sont parallèles et présentent un angle avec la paroi cellulaire (Jin et al., 2015).

Tableau 2.1 : Composition chimique du bois (Rowell et al., 2005)

Éléments	Proportion (%)
Carbone	49
Hydrogène	6
Oxygène	44
Azote	Traces
Cendres (Ca, K, Mg)	0,1 - 0,2

Les caractéristiques édaphiques et climatiques ont un effet considérable sur les caractéristiques du bois. Les plantes sont capables d'actionner mécaniquement leurs organes par différents mécanismes. Le bois de compression est une réponse de la plante à une croissance différente de la verticale. Le bois de compression contient plus de lignine et moins de cellulose dans la paroi secondaire (Joffre et al., 2014). Les propriétés hygroélastiques du bois de compression sont différentes de celles du bois.

Le bois est un matériau naturel avec une structure hiérarchisée qui lui confère une excellente résistance et robustesse qui s'adapte à de multiples conditions (Meza et al., 2015). Zhang et al. (2015) ont simulé le bois à matériau de construction où la cellulose joue le rôle des barres de fer et l'hémicellulose et la lignine jouent le rôle du ciment. La structure du bois lui confère une rigidité et une résistance considérable qui permet

de jouer un rôle prépondérant assurant à l'arbre de supporter sa masse considérable qui peut dépasser les 2000 tonnes pour le Séquoia géant (*Sequoiadendron giganteum*) et qui peut atteindre 115 m de hauteur pour le *Sequoia sempervirens*. La structure unique du bois permet à plusieurs espèces végétales de supporter des conditions climatiques extrêmes (Jin et al., 2015).

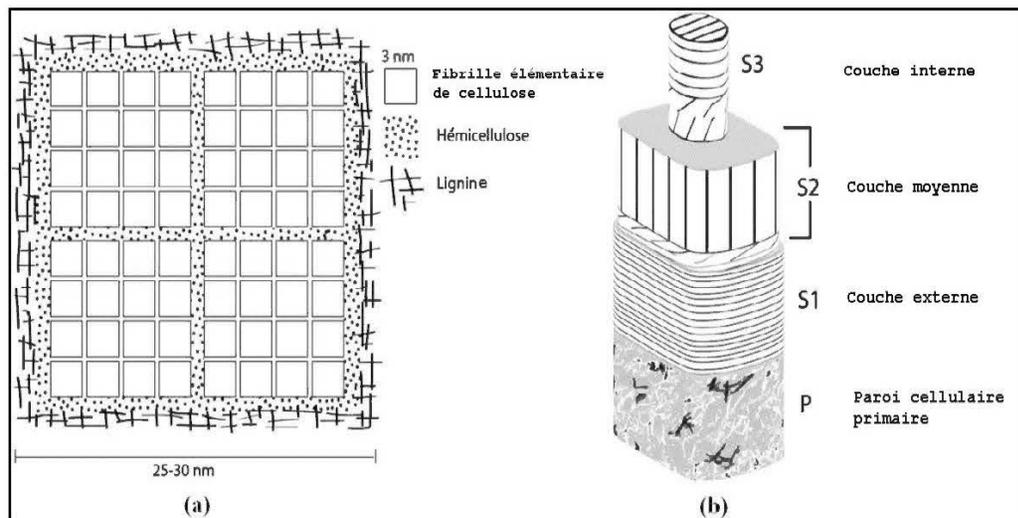


Figure 2.2: Organisation ultra-structurale des microfibrilles de cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose dans la paroi cellulaire du bois. Source : traduit de (Joffre et al., 2014).

Le bois a été utilisé depuis l'antiquité par les différentes civilisations pour différents usages qui vont du chauffage à la construction et continue à inspirer les matériaux d'ingénierie modernes grâce à sa structure exceptionnelle et à sa polyvalence. La structure interne de l'arbre possède des capacités d'adaptation multiples qui assurent le maintien des mécanismes physiologiques de l'arbre même dans des conditions naturelles difficiles (Salmén, 2015; Shmulsky & Jones, 2011; Zhang et al., 2015). Le bois est toujours assimilé à un composite naturel où l'hémicellulose et la lignine jouent

le rôle de matrice et la cellulose joue le rôle de renfort (Jin et al., 2015; Zhang et al., 2015).

La cellulose et l'hémicellulose sont couvertes par des groupes hydroxyles où l'oxygène fait des liaisons avec l'hydrogène libre des fibres adjacentes. Les liaisons hydrogène constituent un facteur important dans la structure des liaisons entre la cellulose et l'hémicellulose (Zhang et al., 2015).

2.1.1 La cellulose

La cellulose, constituant majeur du bois est une macromolécule avec une formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$ avec (n) compris entre 200 et 14000. La biomasse naturelle végétale est constituée majoritairement à base de polysaccharides. La cellulose constituante majeure de la biomasse (40-60%) est un polysaccharide formé à base de glucose (Figure 2.3) qui est un sucre à 6 carbones (hexose) (Narasimhan et al., 2016). La structure cristalline de la cellulose la rend résistante à l'hydrolyse.

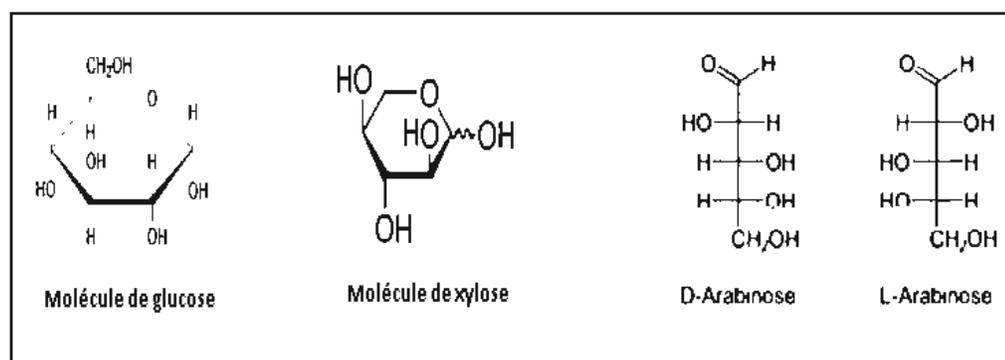


Figure 2.3: Représentation schématique des plus importantes molécules constituant la cellulose et de l'hémicellulose.

La paroi cellulaire possède une bonne résistance à la pression tubulaire. Les carbohydrates sont hygroscopiques mais la variation de leur taux d'humidité n'impacte

pas la structure du bois, les liaisons cristallines de la cellulose ne sont pas affectées par l'hygroscopie. Le bois est un matériau anisotrope; sa structure est largement influencée par les agencements cristallins hydrophobes de la cellulose (Salmén, 2015).

2.1.2 L'hémicellulose

L'hémicellulose est un polysaccharide complexe constituant important de la biomasse (20-40%), l'hémicellulose est constituée à base de pentoses (arabinose, xylose) et d'hexoses (Figure 2.3). Les hémicelluloses assurent le rôle de matrice dans le bois avec la lignine en se déposant autour des microfibrilles de cellulose. L'hémicellulose est le composant le plus instable et le plus hydrophile du bois. Selon l'essence et l'emplacement dans l'arbre, l'hémicellulose constitue de 20 à 35 % de la masse du bois (Hosseinaei et al., 2012). Le bois a une structure poreuse continue qui assure la circulation des fluides. Les groupes hydroxyles(-OH -) libres présents dans l'hémicellulose lui permettent de faire des liaisons avec les molécules H₂O (Taghiyari et al., 2015).

2.1.3 La lignine

La lignine est un polymère complexe qui assure le rôle de liant dans la structure de la biomasse constitue entre 10 et 24% de la biomasse (Narasimhan et al., 2016) et attribue la rigidité aux parois cellulaires. Dans le milieu industriel, la lignine a plusieurs utilisations; elle peut constituer une source importante pour la production de fibre de carbone à faible coût (Salmén, 2015). La lignine est un hétéropolymère ramifié présentant un caractère hydrophobe qui contribue à la résistance mécanique de la paroi des cellules végétales. La lignine se présente sous différents aspects physico-chimiques; elle peut être utilisée comme liant, comme matrice ou comme agent de nucléation (Ou et al., 2014b). L'hydrophobicité de la lignine contribue à la stabilité de la structure du bois et à sa résistance à l'eau. La paroi secondaire des cellules de bois

est un composite naturel à structure complexe; la lignine et l'hémicellulose jouent un rôle important dans les propriétés transversales des fibres de bois (Salmén, 2015).

2.2 Les polymères thermoplastiques

Les polymères sont obtenus par polymérisation de résines à base d'hydrocarbures. Les monomères les plus communes sont l'éthylène, le propylène et le benzène. Le degré de polymérisation définit les propriétés du polymère. Les polymères doivent répondre à plusieurs critères de rigidité et de densité. Les propriétés des polymères dépendent de leur structure d'architecture moléculaire (Horváth et al., 2016). Les polymères sont soit amorphes soit semi-cristallins. Selon leur comportement par rapport à la température les polymères sont soit thermoplastiques soit thermodurcissables.

Le plastique, terme apparu depuis le début du 20^e siècle est une appellation générique des matériaux synthétiques constitués de chaînes polymériques. Les plastiques sont des produits largement utilisés qui selon leurs propriétés répondent à différents usages. Les polyéthylènes sont largement utilisés dans l'industrie automobile et l'emballage. Les matériaux thermoplastiques changent de propriétés physiques avec le changement de la température, ils deviennent fluides avec l'augmentation de la température ce qui leur confère une bonne formabilité, le processus de thermoformage est réversible ce qui donne un aspect recyclable aux plastiques (Leão et al., 2015).

Les résines thermoplastiques présentent des avantages considérables par rapport aux résines thermodurcissables de point de vue de la résistance à l'impact et d'absorption d'énergie (Tan & Falzon, 2016). Les polymères les plus utilisés dans la fabrication des CBP sont le polyéthylène haute densité (PEHD) et le polypropylène (PP) (Lv et al., 2016), le chlorure de polyvinyle (PVC) est aussi utilisé mais à beaucoup plus faible proportion.

2.2.1 Le polyéthylène haute densité (PEHD)

Le PEHD est obtenu par polymérisation de l'éthylène qui est un monomère qui a une formule chimique ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Le PEHD est un polymère thermoplastique semi-cristallin de couleur blanchâtre présentant une bonne résistance chimique. Le PEHD est un polymère semi-opaque de densité aux alentours de 0,95.

2.2.2 Le polypropylène (PP)

Le PP est obtenu par polymérisation du propylène qui est un monomère avec une formule chimique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$). Le PP est moins dense que le PEHD donc plus léger et il présente une meilleure résistance à la flexion et à la compression; cependant en industrie des CBP il est moins utilisé que le PEHD puisqu'il est moins adapté au processus d'extrusion en raison de sa température de fusion plus élevée (Klyosov, 2007).

2.2.3 Le polyéthylène maléaté (MAPE)

Le MAPE est utilisé généralement comme additif liant dans les CBP, il est composé en plus du PEHD par l'anhydride maléique qui dispose de groupes multifonctionnels qui interagissent avec les groupes polaires de la lignine et de la cellulose pour former des liaisons covalentes et hydrogène (Klyosov, 2007). La densité du MAPE est proche de celle du PEHD à savoir 0,95.

2.2.4 Le chlorure de polyvinyle (PVC)

De formule chimique ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), le PVC un polymère thermoplastique amorphe ou semi-cristallin. La densité du PVC est de 1,32 à 1,44 nettement supérieure à celle du HDPE et du PP. Selon sa méthode de fabrication le PVC a plusieurs utilisations dont la plus connue reste les tuyaux de canalisation. Le PVC souple peut être utilisé pour les revêtements de sol (Klyosov, 2007).

2.2.5 Les polymères biodégradables et le recyclage du plastique

Les préoccupations environnementales ont conduit à favoriser les produits biodégradables afin de diminuer les déchets à base de matériaux non renouvelables. Les plastiques représentent 60 à 80 % des déchets marins. Les plastiques ne sont pas biodégradables et prennent de longues périodes pour se fragmenter en microplastiques qui ont une taille inférieure à 5 mm et dont la présence dans les milieux aquatiques naturels peut inhiber la croissance des micro-organismes naturellement présents (Lagarde et al., 2016). Les polymères thermoplastiques sont hautement résistants à la dégradation mécanique et microbienne, ce qui implique que leur enfouissement dans les décharges à la fin de leur cycle de vie est une alternative relativement plus polluante (Morreale et al., 2015).

Les polymères biodégradables tels que les polylactides présentent une alternative moins polluante dans l'industrie des CBP. L'utilisation d'additifs peut remédier à la faible adhésion entre la fibre et la matrice (Avolio et al., 2015). Plusieurs nouvelles procédures utilisent des polymères biodégradables qui peuvent être extraits d'amidon et de cellulose ou à base de protéines. Ils peuvent être aussi des extraits enzymatiques de sucres tel que le biopolyéthylène extrait à partir d'éthanol (Roos et al., 2014). Oromiehie et al. (2013) ont étudié les propriétés de composites à base de LDPE et d'amidon dans le but de produire des films biodégradables. L'augmentation de la proportion de l'amidon améliore la biodégradabilité des composites, mais diminue les propriétés mécaniques. Les composites produits présentaient des propriétés acceptables jusqu'à une proportion de 60% d'amidon dans les composites.

Les polycarbonates sont des thermoplastiques présentant plusieurs utilisations, dont les disques compacts, les vitres, les bouteilles d'eau et en ophtalmologie. Des polycarbonates recyclés à partir de disque compact ont été utilisés avec des fibres de bouleau et des résidus de fibres de soie pour la fabrication de composites (Faezipour et

al., 2016). Les résultats montrent que les propriétés mécaniques ont été améliorées avec l'addition des fibres de bois et des déchets de fibre de soie.

Plusieurs procédés sont utilisés à la fin du cycle de vie des plastiques. Le recyclage se trouve être la meilleure alternative environnementale. Les différents plastiques tels que le PEHD et le PP ne sont pas miscibles et lorsqu'ils sont utilisés combinés dans les matrices des composites ils constituent deux phases différentes ce qui génère de faibles propriétés mécaniques. Kazemi et al. (2013) ont démontré que l'utilisation d'un additif, le copolymère éthylène-octane donne des résultats intéressants au niveau des propriétés mécaniques des CBP produits à base de mélanges de plastiques post-consommation. Plusieurs études ont démontré que l'utilisation des polymères recyclés assure des propriétés physico-mécaniques intéressantes. Zivkovic et al. (2016) ont montré que le PEHD vierge et recyclé donnent des propriétés physico-mécaniques similaires lorsqu'ils sont incorporés dans les CBP.

En industrie automobile des impératifs environnementaux favorisent l'utilisation des thermoplastiques plus légers et moins coûteux (Zierdt et al., 2016). Boria et al. (2016) ont étudié la faisabilité de composites à base de matrice et de renforts thermoplastiques, les résultats montrent des résultats avantageux de point de vue résistance à l'impact et de stabilité dimensionnelle. Ermeydan et al. (2014) ont investigué les possibilités de greffage de polymères synthétiques biodégradables le (polycaprolactone) dans la paroi cellulaire du bois. Les résultats conduisent à une amélioration de la stabilité dimensionnelle et de l'hydrophobicité sans altération des propriétés mécaniques du bois.

2.3 Fibres naturelles et méthodes de traitement et de défibrage du bois

Les fibres sont classées en deux grandes catégories, qui sont les fibres naturelles et les fibres synthétiques. Les fibres synthétiques peuvent être d'origine organique ou

inorganique. Les fibres synthétiques inorganiques les plus connues sont les fibres de carbone et les fibres de verre. Les fibres naturelles ont été utilisées depuis l'antiquité dans des composites à base de paille et d'argile pour la construction en Égypte ancienne depuis 3000 ans (Rohit & Dixit, 2016). La pression grandissante sur la biomasse naturelle pour les besoins de consommation et de l'utilisation énergétique a conduit à la nécessité de l'utilisation de ressources non conventionnelles telles que les sous-produits et les résidus des transformations (Narasimhan et al., 2016).

Les matériaux naturels présentent différentes formes et structures, la structure en fibres étant l'une des structures les plus utilisées par l'humanité depuis l'antiquité et dont l'un des exemples les plus connus est le textile. Les fibres naturelles peuvent avoir différentes origines animales ou végétales. Les fibres naturelles d'origine végétale sont majoritairement composées de microfibrilles rigides de cellulose cristalline renforcées par la lignine et l'hémicellulose amorphe (Rohit & Dixit, 2016).

Parmi les fibres végétales les plus abondantes et majoritairement exploitées dans l'industrie textile, on cite les fibres de coton et de chanvre. Les fibres naturelles généralement de faible valeur économique se présentant comme résidus de transformation peuvent être utilisées comme renfort dans les composites à haute valeur ajoutée pour la construction ou l'industrie automobile (Olayanmi et al., 2016; Rohit & Dixit, 2016).

Les fibres naturelles sont utilisées en substitut des fibres synthétiques pour la fabrication des composites fibre polymère. Les fibres naturelles sont généralement traitées selon différents procédés pour améliorer leur adhésion avec la matrice thermoplastique et ainsi conduire à des composites plus rentables avec un meilleur impact environnemental (Sathishkumar et al., 2014). Les fibres de bois font partie des fibres naturelles et sont composées de cellulose, hémicellulose et de lignine d'où leur appellation de fibres lignocellulosiques.

Dans une synthèse comparant les composites à base de PP et de fibres naturelles par rapport aux composites à base de PP et de fibres synthétiques tels que les fibres de verre et les fibres de carbone Sobczak et al. (2012) montrent que les composites fabriqués avec les fibres synthétiques montrent de meilleures propriétés mécaniques allant de deux à quatre fois. Cependant, les fibres naturelles se distinguent avec leurs faibles densités, leurs avantages environnementaux et leur faible coût.

L'incorporation de fibres naturelles dans les matrices thermoplastiques apporte des avantages environnementaux, physico-mécaniques et économiques par rapport à chacun des matériaux utilisés à part. Cependant, l'incompatibilité entre les deux matériaux conduisant à un affaiblissement de l'adhésion ce qui constitue une limite pour les propriétés des CBP (Garcia-Garcia et al., 2016). Plusieurs auteurs ont utilisé les fibres naturelles de différentes sources pour la fabrication de composites à base de matrice plastique. Salasinska and Ryszkowska (2015) ont utilisé des fibres naturelles à base des coquilles de pistache et des écales de tournesol pour la fabrication de composites en utilisant le PEHD comme matrice. L'étude montre des propriétés physico-mécaniques comparables au CBP. La composition et la taille des fibres naturelles utilisées ont eu des effets significatifs sur les propriétés des composites produits. Garcia-Garcia et al. (2016) ont étudié les propriétés des composites à base de coquilles d'arachide, du PEHD et des additifs maléates. Les résultats démontrent l'obtention de propriétés physico-mécaniques acceptables qui se rajoutent à l'avantage environnemental.

Leão et al. (2015) ont étudié la faisabilité de composites à base de fibres de canne à sucre et de PP. Une caractérisation des propriétés physico-mécaniques des composites produits a été menée. L'introduction des fibres de canne à sucre a amélioré la résistance à la traction, cependant les composites produits étaient plus fragiles que le PP pur. Etaati et al. (2015) ont utilisé des fibres de chanvre naturelles et traitées pour la

fabrication de composites. Le traitement des fibres de chanvre a conduit à l'amélioration des propriétés des composites.

2.3.1 Méthodes de traitement et de défibrage du bois

La structure agencée du bois qui lui confère ses propriétés mécaniques considérables constitue une difficulté lors du défibrage et de l'extraction des constituants du bois (Salmén, 2015). Dépendamment du produit final, plusieurs méthodes de fragmentation et de défibrage de bois sont utilisées. Les panneaux de particules nécessitent généralement un procédé mécanique pour obtenir des copeaux ou des lamelles. Les panneaux de particules fabriqués à base de particules de bois, de liants et d'autres additifs sont classés selon leur densité spécifique (Cloutier, 2014). Plusieurs méthodes de traitement de bois ont été utilisées afin d'améliorer ses propriétés et améliorer les processus de transformation (Arwinfar et al., 2016).

2.3.1.1 Le traitement thermique des fibres

Le traitement thermique est l'une des méthodes les plus utilisées pour modifier le comportement du bois en service. Plusieurs auteurs ont étudié les effets du traitement thermique des fibres de bois sur les propriétés et la stabilité thermique des composites. Hosseinaei et al. (2012) ont utilisé différentes températures de traitement de bois par eau chaude comprimée à des températures allant de 140°C à 170°C pendant 60 minutes pour l'extraction de l'hémicellulose. La perte de masse était respectivement de 8,2 %, 17,7 % et 24,6 %, pour les températures de 140 °C, 155 °C et 170 °C. L'absorption d'eau et la stabilité dimensionnelle des CBP produits ont été significativement corrélées avec la température du traitement. L'absorption d'eau des composites a diminué avec l'augmentation de la température du traitement, ce qui s'explique par une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice. Candelier et al. (2016) ont utilisé la

méthode de torréfaction, qui consiste au traitement thermique du bois entre 180°C et 250°C dans une atmosphère faible en oxygène pour éviter la combustion du bois. Relativement aux autres procédés de traitement chimique, cette méthode est moins polluante. Un autre avantage environnemental venant du fait qu'à la fin du cycle de vie, le produit est complètement recyclable et biodégradable. Arwinfar et al. (2016) ont montré que le traitement thermique du bois conduit à l'amélioration du module de flexion des CBP. Cependant, la variation des durées et des températures de traitement n'a pas donné de variations significatives. Des résultats optimums ont été trouvés pour un traitement thermique à 150°C et une durée de traitement de 30 minutes.

Comparativement au bois naturel et tous les autres matériaux, les CBP se dégradent sous l'action du feu. Dong et al. (2013) ont étudié l'effet de l'utilisation de retardant de flammes sur les propriétés des CBP. Les résultats ont montré une meilleure stabilité thermique et une meilleure résistance au feu. Dans l'étude de Cheng et al. (2016), les observations par analyse FTIR ont montré que le traitement thermique a conduit à une modification de la structure chimique des hémicelluloses, la cellulose et la lignine du bois du sapin de Chine. Ces modifications consistent en une diminution des groupes carbonyles dans les molécules d'acide glucuroniques et la perte des groupes (C = C) et (C = O) dans la structure aromatique. Butylina et al. (2013) ont étudié l'effet du traitement thermique et de la pigmentation extérieure sur les propriétés thermiques et le retrait longitudinal des CBP. Les fibres non traitées par la chaleur et les composites non pigmentés ont présenté le minimum d'accumulation de chaleur. Les composites fabriqués avec des pigments gris présentaient le plus d'accumulation de chaleur, les couleurs à haute réflectance se trouvent mieux adaptées pour éviter la dégradation des composites par la chaleur et à l'exposition directe aux rayons de soleil. Les fibres traitées et non traitées par la chaleur présentent un plus faible stockage de la chaleur que les CBP. Ce résultat a été expliqué par la faible conductivité thermique de la chaleur par le bois. Le taux d'humidité avait un effet significatif sur le retrait

longitudinal plus que le traitement des fibres. Selon leur condition d'utilisation, les CBP peuvent subir des sollicitations à long terme qui sont accentuées avec l'augmentation de la température telle que le fluage. Hung et al. (2016a) ont démontré que les liaisons de l'interface entre les fibres et la matrice améliorent le comportement des CBP face au fluage (Hung et al., 2016a).

2.3.1.2 Le traitement chimique des fibres

Le traitement acide des fibres consiste en l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose de la structure des microfibrilles du bois. Le traitement de la fibre de bois peut venir compenser l'utilisation de bois naturel à faibles propriétés mécaniques. Les essences de bois à croissance rapide dont les coûts de production sont moindres que le bois structurel peuvent être mieux adaptées à un défibrage (Mattos et al., 2015). Une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice est observée pour les composites fabriqués avec les fibres de bois traitées chimiquement (Ghasemi & Farsi, 2010).

Dans les CBP chaque composante joue un rôle spécifique. Le traitement chimique conduit généralement à l'élimination de l'hémicellulose et de la lignine. Les composites produits présentent une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice ce qui est expliqué par le fait que leur compatibilité augmente. Cependant, l'élimination de la lignine joue dans certains cas un facteur affaiblissant de la structure des composites. La composition chimique complexe de la lignine subit des modifications au cours de la transformation suite à l'augmentation de la température et peut agir ainsi comme liant dans les composites. Certains auteurs ont utilisé la lignine comme additif liant pour la fabrication des CBP pour améliorer leurs propriétés physico-mécaniques.

L'acétylation des fibres de bois améliore les propriétés mécaniques et de résistance à l'eau des CBP (Hung et al., 2016b). Les groupes hydroxyles sont les plus réactifs dans les parois cellulaires. L'acétylation avec l'anhydride acétique conduit au remplacement

de groupes hydroxyles par des groupes acétyle ce qui diminue la polarité du matériel lignocellulosique par la diminution de son caractère hydrophile. L'acétylation peut améliorer la stabilité thermique des composites bois-polystyrène (Lisperguer et al., 2007). Kord et Hartabar (2016) ont étudié les effets de la mercerisation, de l'acétylation et de la benzoilation sur les propriétés des composites hybrides bois/PP/nanoclay. Les résultats ont montré une amélioration du module d'élasticité et de la résistance des composites hybrides bois/PP/nanoclay avec de meilleurs résultats pour l'acétylation des fibres. L'étude a aussi démontré une diminution de l'absorption d'eau et une amélioration de la stabilité dimensionnelle pour les composites fabriqués avec des fibres traitées par rapport aux composites témoin.

Jang et Kim (2016) ont utilisé un procédé de transestérification par l'huile de soja pour améliorer l'hydrophobicité de la cellulose en vue de produire des CBP avec une meilleure interface d'adhésion entre les fibres de cellulose et la matrice thermoplastique (Jang & Kim, 2016). La représentation schématique de la réaction de transestérification est montrée dans la Figure 2.4.

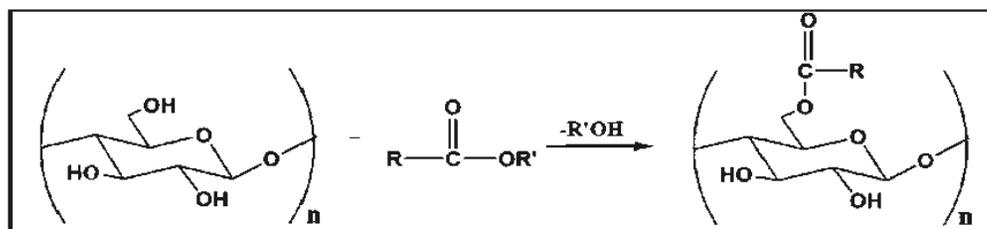


Figure 2.4: Réaction de transestérification par l'huile de soja pour augmenter l'hydrophobicité de la cellulose (Jang & Kim, 2016).

Le traitement de la cellulose par l'huile de soja conduit à l'apparition d'un pic d'absorbance détecté par FTIR à 1745 cm^{-1} qui n'existait pas pour la cellulose pure et qui est dû à l'apparition de groupes esters à la surface de la cellulose. L'intensité du pic augmente avec l'augmentation de la concentration de l'huile de soja dans la réaction

de transestérification. L'augmentation de la concentration d'huile de soja dans la réaction de transestérification par la variation du processus a augmenté la quantité d'huile de soja réagissant avec la cellulose de 8 à 52%. Les résultats de l'étude montrent une amélioration des propriétés mécaniques la résistance à l'impact a augmenté de 46,3%, la résistance à la traction a augmenté de 47,5% et l'élongation à la force maximale a augmenté de 27,3%. En ce qui a trait à l'absorption d'eau une diminution significative de 67% a été constatée.

Dans le but de diminuer la durée de traitement chimique des fibres afin de diminuer les coûts de production, Ormondroyd et al. (2016) ont procédé à la variation de la pression au cours du traitement chimique des fibres. Suite à l'augmentation de la pression du processus de défibrage du bois (10 bar), la lignine ayant tendance à migrer à la surface des fibres ce qui conduit à l'augmentation de l'énergie de surface. Les fibres ayant subi le processus de défibrage à haute pression présentant une meilleure hydrophobicité ce qui améliore l'adhésion entre les constituants des composites. L'augmentation de l'hydrophobicité des fibres implique de meilleures propriétés physico-mécaniques et une meilleure résistance du produit fini. Dans l'étude de Olakanmi et al. (2016) l'analyse FTIR montre que le traitement alcalin avec la soude caustique (NaOH) conduit à l'élimination de l'hémicellulose et de la lignine des fibres. Le traitement alcalin a amélioré l'adhésion entre la fibre et la matrice ce qui s'est traduit par un meilleur profil de densité. Le traitement alcalin améliore les propriétés thermiques et la résistance à la dégradation thermique des composites par rapport aux composites fabriqués avec des fibres non traitées.

Shulga et al. (2016) ont étudié le potentiel d'utilisation d'acide dilué à faible température avant le broyage des fibres. L'étude montre que le traitement peut diminuer le temps de broyage au tiers avec une augmentation de la proportion des particules fines, mais sans éliminer la lignine et l'hémicellulose. Les CBP produits avec

les fibres traitées ont montré de meilleures propriétés mécaniques en traction et en flexion. Pouzet et al. (2015) ont utilisé un procédé de fluoruration dynamique et fluoruration statique pour augmenter l'hydrophobicité du bois afin d'améliorer l'adhésion entre la fibre et la matrice. Les composites produits à base de fibres traitées présentent une meilleure hydrophobicité et de meilleures propriétés mécaniques.

Kittikorn et al. (2012) ont étudié l'effet de traitement des fibres de résidus d'extraction d'huile de palme sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites à base de PP et de fibre traitées et non traités. Les résultats montrent que le procédé de propionylation ainsi que l'utilisation du PP malaté améliorent significativement les propriétés mécaniques de composites. L'étude de Mattos et al. (2015) montre que les composites fabriqués à base de fibres traitées chimiquement donnent des propriétés mécaniques supérieures aux composites fabriqués avec des fibres non traitées. L'utilisation d'essence à croissance rapide peut compenser les frais relatifs au traitement de polymérisation in situ que subissent les fibres pour améliorer l'adhésion entre la fibre et la matrice.

Ou et al. (2014b) rapportent que l'élimination de l'hémicellulose de la structure du bois a diminué l'absorption d'eau et a amélioré la stabilité dimensionnelle des CBP même en l'absence d'agent de couplage. L'élimination de la lignine a donné les meilleures propriétés du module d'élasticité en traction. Cependant, l'absorption d'eau et la stabilité thermique ont diminué. L'élimination de la lignine et de l'hémicellulose simultanément a conduit à de meilleurs résultats de résistance à l'impact et à la traction.

2.3.1.3 Fibres thermomécaniques TMP

Les fibres thermomécaniques sont utilisées pour l'industrie de papier et pour la fabrication des panneaux MDF. Durant le processus de défibrage thermomécanique, la lamelle moyenne contenant la plus grande concentration de lignine est ramollie (Schirp

& Stender, 2010). Les fibres thermomécaniques sont utilisées généralement pour la production des papiers journaux. Les fibres mécaniques ont l'avantage d'avoir un rendement plus élevé vu qu'il n'y a pas d'extractibles éliminés. La présence de l'hémicellulose et de la lignine apporte une faible hydrophobicité à ces fibres ce qui diminue le potentiel de production de CBP. Les fibres TMP ont l'aspect d'amas cotonneux puisque le bois subit parallèlement une dégradation mécanique et une dégradation due à l'augmentation de la température qui est généralement de 180°C durant le processus.

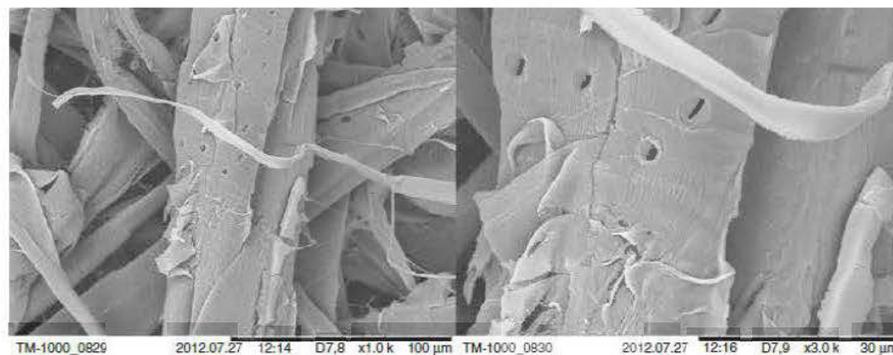


Figure 2.5: Fibres thermomécaniques extraites à une température de 150°C pour une durée de 2 min avec deux agrandissements respectifs de (x1000) et (x3000). Source : (Solala et al., 2014).

La haute température de traitement occasionne une rupture entre les couches S1 et S2 des parois des fibres de l'épinette de Norvège (*Picea abies*). Dans l'étude de Solala et al. (2014) il a été démontré que l'utilisation de températures de 130°C et de 150°C conduit à moins de dégradation des fibres assurant ainsi leur meilleure répartition dans le composite, ces avantages se rajoutent aux avantages énergétiques grâce à la plus faible température utilisée et au plus court séjour dans les broyeurs. La Figure 2.5 représente une micrographie MEB pour des fibres TMP. L'utilisation des fibres TMP donne des résultats comparables aux fibres de bois et avec addition du MAPE dans les

composites. L'utilisation des fibres TMP peut donc diminuer les coûts du MAPE en assurant la même hydrophobicité pour les CBP. Cependant, la résistance à la flexion n'a pas été améliorée suite à l'utilisation des fibres TMP comparativement aux fibres de bois obtenus par broyage mécanique (Schirp et al., 2014).

2.3.1.4 Autres méthodes de traitement du bois et des CBP

Plusieurs autres méthodes de traitement et de modification de la fibre sont utilisées afin d'améliorer les propriétés des CBP. Kallakas et al. (2016) ont procédé au traitement combiné thermique et chimique des fibres de bois afin de vérifier leurs impacts sur les propriétés des CBP. L'étude montre que les deux méthodes de traitement chimique et thermique des fibres de bois améliorent les propriétés mécaniques des CBP. Altun et al. (2016) ont étudié l'effet de traitement ignifuge conjoint de la fibre et de la matrice sur les propriétés thermiques des composites. Les résultats démontrent une amélioration significative de l'indice limite d'oxygène (LOI) et de la stabilité thermique.

Le traitement aux micro-ondes est une technique qui permet de modifier la structure physico-chimique du bois. He et al. (2017) ont montré que le traitement des fibres d'eucalyptus a permis de rompre les groupes méthyle/méthylène dans les molécules de cellulose qui se trouvent dégradées et d'éliminer l'hémicellulose et la lignine du bois. Palm et al. (2016) ont étudié l'effet de radiations par faisceau d'électrons sur les propriétés des CBP, le polyéthylène a subi une réticulation qui conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques. Le traitement et la modification des fibres conduisent à l'amélioration de l'adhésion entre la fibre et la matrice. Les propriétés thermiques des composites ne subissent pas de modifications significatives suite au traitement des fibres. L'étude de Borah and Kim (2016) a démontré que l'addition de nanoparticules telles que l'oxyde de silicium (SiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) conduit à l'amélioration

des propriétés mécaniques et thermiques des composites. Andrzejewski et al. 2016 (Andrzejewski et al., 2016) ont utilisé le procédé de thermoconsolidation pour produire des composites hybrides à base de cellulose de fibre de bois et une matrice PP, l'étude montre que la température basse de thermoconsolidation limite l'adhésion entre la fibre et la matrice.

L'holocellulose constitue l'ensemble de la cellulose et de l'hémicellulose des fibres végétales. Les matériaux lignocellulosiques contiennent jusqu'à 70 % d'holocellulose sur une base anhydre (Przybysz Buzala et al., 2016). Ayrlimis et al. (2015) a étudié les effets de l'utilisation du bois infecté par les caries sur les propriétés des CBP. L'étude montre que la proportion d'holocellulose pour le bois carié est inférieure à celle du bois sain. Les propriétés mécaniques des CBP fabriqués avec du bois carié étaient significativement plus faibles que les composites fabriqués par les fibres extraites de bois sain. Les CBP avec bois dégradé à 40% et 50% ont montré une meilleure stabilité thermique. Les auteurs estiment qu'une utilisation combinée de bois sain et de bois carié à 30% peut conduire à des CBP avec des propriétés mécaniques acceptables et avec une bonne stabilité thermique. La meilleure stabilité thermique des composites produits par du bois carié peut être expliquée par la faible présence d'holocellulose dans ces composites qui sont moins stables thermiquement que la lignine (Ayrlimis et al., 2015).

2.4 Procédés de fabrication des CBP

En industrie des CBP plusieurs procédés de fabrication sont utilisés. Les procédés plasturgistes d'extrusion et d'injection sont généralement les plus utilisés. Pour assurer l'uniformité du mélange dans les composites le bois doit être fractionné en fines particules ou en fibres (Li et al., 2016; Michalska-Pozoga & Rydzkowski, 2016). La nature thermoplastique des polymères à base de polyoléfines qui consiste en

l'augmentation de leur fluidité avec l'augmentation de la température est bien adaptée avec les procédés de mise en forme. La thermo-formabilité du mélange fibre polymère permet d'obtenir des produits de formes complexes difficiles à obtenir avec le bois naturel (Seki et al., 2016). De nouveaux procédés peuvent combiner les deux procédés d'extrusion et d'injection en ligne ce qui peut optimiser le processus de production des CBP (Moritzer et al., 2014).

2.4.1 L'extrusion

L'extrusion est un procédé industriel largement utilisé, notamment en industrie agroalimentaire et en plasturgie. Le procédé d'extrusion consiste en l'introduction du mélange dans une filière mono-vis ou bi-vis à haute température. La vitesse de rotation des vis impacte le temps de séjour du mélange dans la filière. La fluidité du mélange est accentuée par l'augmentation de la température. Le procédé d'extrusion est continu, à la sortie la filière donne la forme voulu au composite. L'étape de refroidissement pour le procédé d'extrusion se fait dans l'air libre à température ambiante.

L'addition des fibres de bois dans le polymère conduit à la diminution de la ductilité des composites. Les fibres de bois subissent une dégradation durant le processus d'extrusion qui est effectué à haute température (Soccalingame et al., 2015). L'augmentation de la température et de la pression à l'intérieur de la filière d'extrusion conduisent à l'accroissement de la dégradation des fibres de bois. La porosité des CBP obtenus est diminuée ce qui conduit à l'amélioration de leurs propriétés mécaniques. L'indice de fluidité à l'état fondu (Melt flow index MFI) du polymère joue un rôle important durant le processus d'extrusion. Les polymères avec un indice MFI faible ont une plus grande viscosité qui peut impacter négativement le processus d'extrusion (Sarabi et al., 2014).

Durant le processus d'extrusion la faible densité des fibres de bois comparativement à celle du polymère thermoplastique impacte la phase d'introduction du mélange dans la filière d'extrusion surtout pour les composites contenant une proportion élevée de fibres de bois. Une alimentation homogène et continue peut améliorer le processus d'extrusion (Mihai et al., 2015).

2.4.2 L'injection

Le moulage par injection est un procédé métallurgiste largement utilisé notamment en industrie automobile et en aéronautique. La première phase du procédé identique à celle de l'extrusion consiste à mélanger les matières premières du composite à haute température. La deuxième phase consiste à l'injection du mélange chauffé et homogénéisé dans un moule à trois dimensions selon la forme du produit (Yadav & Yusoh, 2016).

Les procédés plasturgistes peuvent impacter les propriétés physico-mécaniques des CBP. Akesson et al. (2016) ont démontré que plusieurs procédés d'injection successifs accompagnés de vieillissement accéléré des CBP conduisent à l'augmentation de l'élongation à la force maximale en traction expliquée par la diminution de la taille des fibres de bois. L'énergie de traction a diminué de 6% après sept cycles de recyclage par injection. Soccalingame et al. (2015) ont démontré que les propriétés mécaniques sont restées stables jusqu'à cinq cycles de recyclage de composites à base de fibres d'épinette et de PP.

2.4.3 Rhéologie des mélanges fibre matrice dans les CBP

La rhéologie permet l'étude des propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux à partir de la structure moléculaire tels que les polymères en suspension ou les suspensions solides. Les différentes phases d'un composite peuvent subir des

cisaillements en phase de fabrication ou d'utilisation. Les propriétés viscoélastiques des polymères ont un effet considérable sur les propriétés du produit fini dans le cas des CBP. La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont considérées comme des polymères naturels de la paroi cellulaire. L'amélioration de la flexibilité de la paroi cellulaire améliore la viscosité des mélanges ce qui contribue à l'optimisation du processus d'extrusion (Ou et al., 2014).

Englund et Chen (2014) ont montré que la proportion du bois a un effet significatif sur le comportement viscoélastique des CBP. L'utilisation d'un catalyseur acide conduit à l'accélération de la réaction de durcissement du mélange polymère fibre. Cette tendance a été plus accentuée pour les formulations contenant une proportion de fibres plus grande, ce qui s'explique par la nature acide des fibres de bois. La variation de la taille et de la structure de la fibre de bois a un effet significatif sur les propriétés rhéologiques des CBP. Les fibres de plus petite taille ont une meilleure répartition dans la matrice thermoplastique (Gallagher et McDonald, 2013).

2.5 Industrie des CBP aspects d'innovations et défis

Le bois est un matériau naturel renouvelable utilisé par les hommes depuis l'antiquité pour divers usages dont les plus connus sont le chauffage, la construction et la cuisson. À travers les siècles les utilisations se sont diversifiées et les quantités prélevées ont augmenté. Cette tendance a été accentuée depuis le début du 20^e siècle avec l'augmentation de la population mondiale et le développement de la mécanisation et l'industrialisation. Cette surexploitation a conduit à la déforestation totale de certains pays suite à des prélèvements qui dépassent la régénération naturelle avec des stratégies inadéquates dont l'un des exemples les plus connus est le cas de Haïti. Le bois ayant majoritairement origine les écosystèmes forestiers doit être utilisé de façon durable avec des stratégies adéquates favorisant l'innovation industrielle pour optimiser la

valeur de cette ressource naturelle. Dans les forêts aménagées, les techniques d'aménagement influencent considérablement la qualité du bois. L'utilisation optimale de la ressource ligneuse peut améliorer la relance de l'industrie de bois (Lenz et al., 2014).

2.5.1 Innovation en industrie du bois et CBP

L'innovation est généralement corrélée à l'apport de nouvelles valeurs ajoutées pour le consommateur à travers de nouveaux produits ou des changements importants aux produits, aux procédés de fabrication ou les méthodes de commercialisation. L'innovation dans l'industrie est impactée par plusieurs facteurs externes et internes à chaque secteur industriel et elle est largement impactée par la satisfaction du consommateur (Madrigal-Sánchez & Quesada-Pineda, 2012).

Le caractère innovant de l'industrie du bois viendrait de la capacité des entreprises de mettre en œuvre et optimiser de nouveaux produits, d'apporter des innovations dans les processus de production et de moderniser ses politiques entrepreneuriales et de marketing (Gilani et al., 2016). Comme dans tous les secteurs industriels, l'industrie du bois a évolué grâce aux avancées technologiques. À titre d'exemple durant le 20^e siècle le taux d'extraction de planches à partir des billes de bois de sciage est passé de 25 % à 50 %. Cependant plusieurs barrières administratives, économiques et scientifiques limitent les innovations dans le secteur de l'industrie du bois.

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux aspects d'innovation dans le secteur d'industrie de bois. Dans une étude visant à investiguer les processus d'innovation en vue de diminution du temps jusqu'à la commercialisation. Roos et al. (2014) démontrent que l'introduction de produits innovants dans l'industrie de bois reste difficile. La recherche scientifique est généralement cantonnée aux aspects techniques et ne tient

pas compte des aspects de diffusion et de commercialisation qui sont cruciaux dans les marchés économiques (Figure 2.6).

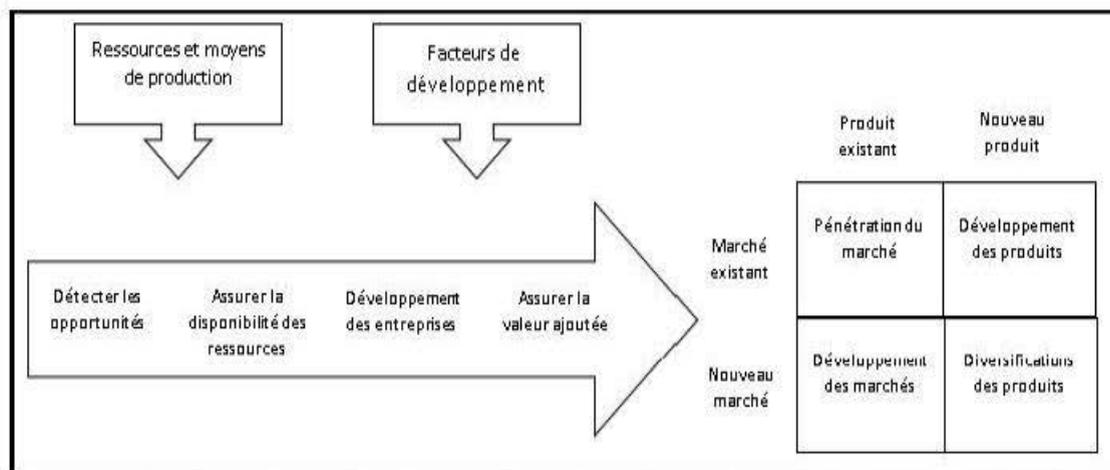


Figure 2.6: Dynamique de l'innovation dans le secteur de l'industrie forestière. Source : traduit de (Roos et al., 2014).

Gilani et al. (2016) ont étudié l'industrie du bois en Colombie-Britannique, ils ont conclu que l'innovation dans ce secteur était faible et focalisée sur les processus de commercialisation. L'étude montrant que l'innovation dans les processus de production et la tendance à investir de nouveaux marchés en créant de nouveaux besoins serait intéressante pour maintenir la compétitivité et la rentabilité du secteur. La production de produits à haute valeur ajoutée peut assurer la compétitivité et la rentabilité de l'industrie de bois.

Le développement du secteur de l'industrie durable devrait s'établir sur une industrie durable qui consiste en l'utilisation des intrants à faible impact environnemental avec la diminution de l'utilisation d'énergies et ressources non renouvelables et la minimisation des déchets et de résidus et la favorisation des intrants non toxiques par rapport aux produits toxiques (Venkatesh et al., 2013). La promotion de l'industrie du bois nécessite l'augmentation de l'introduction des produits de bois dans les secteurs à

long cycle de vie tels que le secteur de bâtiments. Le bois est généralement considéré comme la source renouvelable dans le secteur de bâtiments. Feifel et al. (2015) ont réalisé une étude afin d'estimer l'impact environnemental des CBP en revêtements de terrasses comparativement au bois naturel utilisé pour le même usage (Figure 2.7). L'étude montre que les CBP présentent une variante compétitivement comparable au bois naturel de point de vue impact environnemental. Un grand potentiel est à considérer dans le cas de recyclage du matériau. Une durée de vie moyenne de 1,8 an comparativement au bois vient renforcer les avantages environnementaux des CBP. Plusieurs perspectives ressortent de cette étude qui confirme que l'amélioration des procédures de fabrication et de recyclage du produit ainsi qu'une meilleure résistance qui améliore sa durée de vie sont des aspects très importants pour améliorer l'impact environnemental le rendant ainsi plus compétitif.

Durant les deux dernières décennies, l'industrie de bois a connu des changements majeurs avec une baisse des activités de l'industrie de pâte et papier due aux avancées technologiques et à la mondialisation qui a largement impacté les marchés internationaux et les tendances de consommation (Hussain et al., 2016; Roos et al., 2014). Les entreprises sont appelées à répondre aux demandes d'un marché dynamique de point de vue quantité, qualité et nature de produits, l'offre et la demande restent souvent corrélées à plusieurs niveaux, l'augmentation de la production dans des domaines compétitifs est confrontée à la fluctuation des intrants et des coûts de production parallèlement reliés aux dynamismes des marchés internationaux (Hussain et al., 2016).

La mondialisation des marchés économiques impose à tous les pays à adapter leurs économies pour suivre les fluctuations et de répondre à l'offre et la demande dynamiques. Dans le cas de l'industrie de bois de la Grèce et de Chypre, la crise économique a eu des impacts négatifs sur 70 % des industries de bois et la récession a

eu un effet contagieux sur les deux pays. Les entreprises ayant réussi à assurer l'innovation et la réalisation de commercialisation répondant au marché changeant ont réussi à assurer leur développement (Papadopoulos et al., 2014).

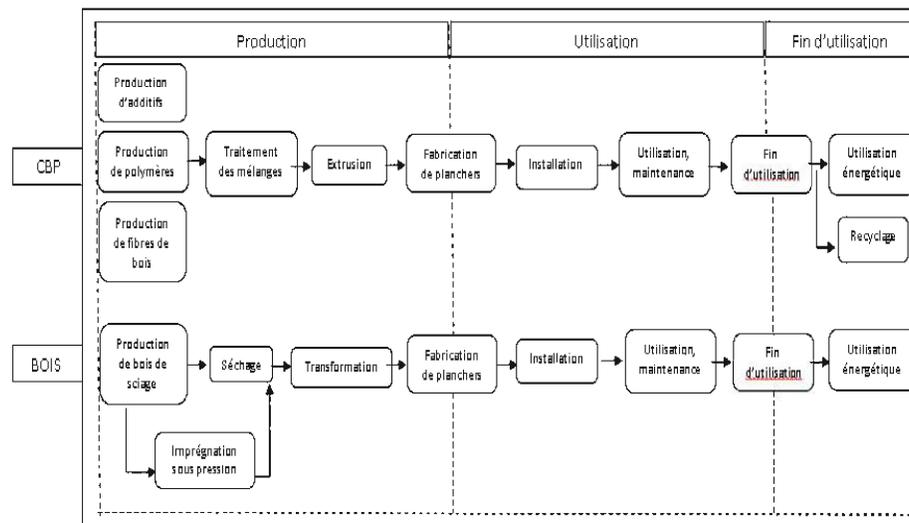


Figure 2.7: Limites du système des phases du cycle de vie de chaque produit (Feifel et al., 2015).

2.5.1.1 Études de cas de produits innovants en industrie des CBP

Plusieurs études se sont intéressées à expérimenter de nouvelles méthodologies et procédures pour optimiser les processus de production des CBP. Les nouvelles technologies s'intéressent à la conception de CBP en conservant la structure naturelle du bois avec l'introduction de matrices à l'échelle moléculaire. Dans cette optique, des études récentes font des investigations à propos de la faisabilité et de la rentabilité de nouveaux produits à base de bois. Dans ce contexte on cite l'exemple de production du bois transparent qui consiste à l'introduction de polymère dans la structure interne du bois en remplacement de la lignine et de l'hémicellulose. La cellulose qui persiste présente naturellement un aspect transparent. Le produit obtenu répond aux mêmes

critères du bois de point de vue anisotropie et présente des avantages considérables de point de vue résistance à l'eau et propriétés mécaniques. Dans une étude consacrée à l'étude de la faisabilité de l'obtention du bois transparent, Zhu et al. (2016) ont obtenu des résultats probants de point de vue propriétés mécaniques. Selon cette étude la procédure pour l'obtention de bois transparent se fait en deux étapes, la première étape consiste en l'extraction de la lignine et la deuxième étape consiste en l'inclusion de polymère transparent ce qui conduit à l'obtention de la même structure initiale du morceau de bois avec un aspect transparent. La deuxième étape nécessite trois cycles de vide-dévide pour assurer l'inoculation du polymère. Pareillement au bois naturel qui présente un aspect anisotrope, le composite bois transparent obtenu présente le même aspect anisotrope confirmé par des propriétés optiques différentes dans les directions radiales et longitudinales.

Dias et al. (2012) ont étudié les propriétés de bois transparent et semi-transparent obtenu par introduction de polymère acrylique dans la structure interne du bois. Les résultats ont montré des propriétés de stabilité thermique améliorées. Le produit peut constituer un potentiel important pour la décoration (Dias et al., 2012).

Råberg et Hafrén (2008) ont utilisé une méthode de fabrication de composites consistant à l'utilisation de la structure naturelle de bois sans broyage ni dégradation et qui est traité par du plastique dissous dans des réactifs qui sont finalement éliminés par séchage afin d'étudier l'effet de cette méthode sur la biodégradabilité des composites tout en conservant la structure originale du bois. Durant le traitement par le plastique, le polymère remplit les cavités du bois, dont le lumen (Figure 2.8). La méthodologie a montré une meilleure résistance à la biodégradation tout en préservant l'apparence naturelle du bois.

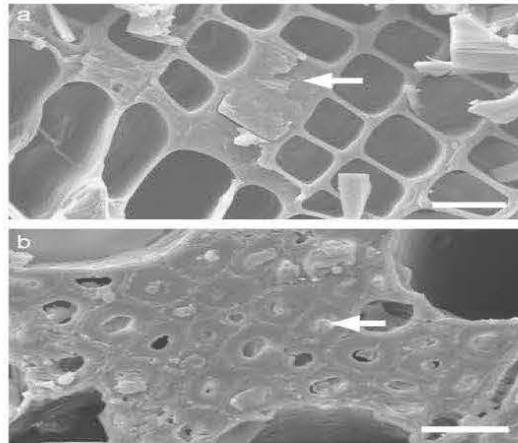


Figure 2.8: Structure des cellules de bois après l'introduction du polymère. Source (Råberg & Hafrén, 2008).

Vu l'aspect isolant des fibres de bois les CBP sont utilisés en isolation sonore lequel se rajoute à une faible densité ce qui leur confère des avantages considérables dans l'industrie automobile. La technique de roto-moulage est utilisée en industrie automobile avec différents types de plastique et de fibres naturelles. Hanana et Rodrigue (2015) ont étudié les propriétés de de composites roto-moulés à base de polyéthylène basse densité (LDPE) et de fibres de bois. L'étude montre des propriétés mécaniques répondant aux critères de l'industrie automobile avec un bon fini esthétique.

La technique de co-extrusion consiste à combiner deux ou plusieurs extrudeuses combinées à une seule filière pour produire des composites multicouches. La technique de co-extrusion peut répondre à des besoins spécifiques au niveau du produit tel qu'avoir une couche étanche pour améliorer la résistance à l'eau ou bien incorporer des couches ignifuges pour retarder l'effet du feu (Kim, 2014).

Moritzer and Martin (2016) ont étudié la faisabilité de production de composites en sandwich, où la composante CBP se trouve à l'intérieur enrobée par une coque

purement thermoplastique. Le but de cette méthodologie est de diminuer l'effet de dégradation des fibres naturelles qui se trouvent en contact direct avec l'humidité dans le cas d'utilisations extérieures. Les résultats démontrent une bonne faisabilité technique, les propriétés du produit fini dépendent largement de la viscosité du polymère utilisé pour la couche extérieure, la méthodologie a montré ses limites à partir de 60% wt dans la composante interne.

De nouvelles technologies de transformation et de finition de CBP sont en cours d'expérimentation. Durant l'usinage conventionnel par machinerie mécanique conventionnelle, la chaleur engendre le ramollissement du polymère qui colle aux compartiments mécaniques. la méthode de jet d'eau abrasif se présente comme alternative plus efficace et générant moins de résidus qui sont plus fins que les résidus de l'usinage mécanique (Hutyrová et al., 2016). Aradoaei et al. (2013) ont étudié les possibilités de substitution des composantes en plastique par de CBP à 20% de fibres de bois dans les infrastructures et les machines électriques. Les résultats démontrent des propriétés acceptables pour des utilisations spécifiques dans le secteur électrique.

2.5.2 Les analyses de cycle (ACV) de vie appliquées à l'industrie du bois et des CBP

La fabrication des produits industriels est généralement accompagnée par des émissions de gaz à effet de serre (GES). Durant les dernières décennies et avec le développement de l'industrialisation, les émissions de carbone sous forme de dioxyde de carbone (CO₂) d'origine anthropique ont largement augmenté atteignant des valeurs de 38 milliards de tonnes par année. Dans certains pays des infrastructures de production de CO₂ produisent environ 125 millions de tonnes par année pour différents usages tels que la production du méthanol et comme solvant inerte. L'importance des émissions générées pour la fabrication d'un produit dépend des procédés utilisés et de la source d'énergie (Nürnberg et al., 2014).

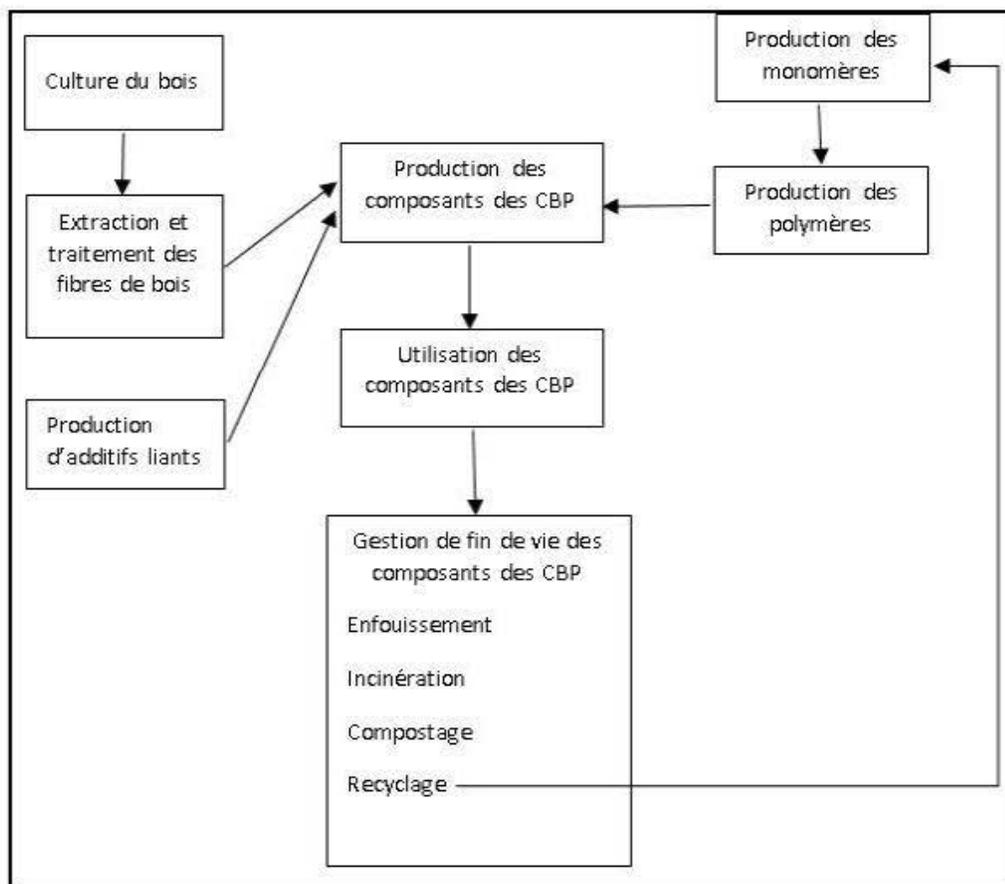


Figure 2.9: Analyse de cycle de vie des CBP. Source : traduit de (Venkatesh et al., 2013).

Le bois utilisé dans de multiples usages est considéré comme produit renouvelable et écologique vu ses coûts d'extraction et de transformation. L'impact environnemental d'un produit correspond à toutes les émissions occasionnées au cours de l'exploitation de la matière première et de la transformation. Dans le cas des produits en bois, les estimations sont plus compliquées puisque le bois est considéré comme un stock de carbone. En début du cycle de vie le produit en bois n'a pas un bilan de carbone neutre, mais un bilan négatif correspondant à son contenu en carbone. Dans le secteur d'industrie du bois, la biomasse végétale est fréquemment utilisée comme source

d'énergie pour valoriser les résidus de la transformation ce qui est considéré comme puits de carbone grâce à la substitution aux énergies fossiles.

L'industrie du bois constitue un secteur industriel important pour plusieurs économies dans les pays industrialisés. À titre d'exemple, l'industrie des produits forestiers et connexes représente 10 % de l'industrie totale dans l'Union européenne (Mirabella et al., 2014). Pour estimer les impacts environnementaux lorsqu'on considère un produit en bois ou un des secteurs de l'industrie du bois, c'est généralement les ACV qui sont utilisées. Chaque étude a des frontières spécifiques qui nécessitent la considération d'un certain nombre de paramètres. Les ACV nécessitent la disponibilité de statistiques précises et bien détaillées pour chaque produit à part. Plusieurs analyses de cycle de vie montrent que les produits à base de bois ont un faible impact environnemental que les produits assurant la même fonction et fabriqués à base d'autres matériaux (Deckmyn et al., 2004; Eriksson et al., 2007; Profft et al., 2009; Werner et al., 2010). La Figure (2.9) représente un modèle type utilisé dans les ACV appliqué pour les CBP.

Nürnberg et al. (2014) ont étudié la faisabilité de fixer le CO₂ avec du PP avec des méthodologies de greffage chimique à base de zinc en vue de production de CBP. Les résultats montrent une bonne stabilité dimensionnelle et les CBP sont transformables à partir de 150°C. L'utilisation du peuplier une essence à croissance rapide vient renforcer le potentiel de fixation de carbone des composites produits.

2.5.3 Les effets environnementaux du recyclage des produits en bois et des résidus lignocellulosiques

L'augmentation de la population mondiale et le développement du niveau de vie conduisent à l'augmentation des besoins de consommation mondiale. Cette tendance implique directement une multiplication accentuée des déchets et des résidus. De nos jours les villes produisent 1,3 milliard de tonnes de déchets municipaux par année; ce

chiffre va augmenter à 2,9 milliards de tonnes de déchets en 2020 ce qui rend le recours au recyclage des différents produits une obligation (Keskisaari & Kärki, 2016). Le recyclage peut diminuer la pression sur la ressource naturelle du bois qui est largement utilisée. Le recyclage de la fibre du bois peut contribuer à l'augmentation de la séquestration forestière du carbone par la diminution des prélèvements de la biomasse.

La production des CBP notamment en industrie automobile connaît une croissance considérable en Chine où la technologie est largement utilisée et en train de prendre du terrain en substitut à d'autres matériaux grâce à ses avantages environnementaux et ses caractéristiques d'isolation thermique et sonore et de faible densité (Hongcheng & Layun, 2012). Gozdecki et al. (2014) ont étudié les propriétés de CBP où la fibre est obtenue du recyclage de panneaux de particules à trois couches. Les résultats montrent que les fibres recyclées qui avaient des dimensions entre 0,5 et 3 mm peuvent assurer des propriétés comparables à des fibres de bois vierge.

L'incinération est l'une des méthodologies d'élimination des déchets les plus utilisées. La pyrolyse, définie comme la décomposition chimique par la chaleur, se présente comme une bonne alternative pouvant éviter les inconvénients de l'incinération qui dégage généralement des émanations toxiques tels que les dioxines et les furanes (Grieco & Baldi, 2012).

La biodégradation est définie comme une décomposition sous l'effet de micro-organismes ou d'enzymes. La dégradation du bois est la résultante des activités enzymatiques des micro-organismes qui se traduit généralement par un changement de couleur plus foncé et une détérioration des propriétés du bois. L'hémicellulose se trouve dégradée en premier par les micro-organismes suivi d'une dégradation de la cellulose. Cependant, la lignine représente une barrière naturelle qui protège la structure du bois contre la dégradation enzymatique; l'élimination de la lignine rend les fibres et par suite les composites plus aptes à l'absorption de l'eau ce qui peut

accélérer la dégradation par les micro-organismes (Ayrilmis et al., 2015). Les liaisons carbone-carbone (C-C) des polyoléfines rendent leur dégradation difficile. Les propriétés des CBP ne dépendent pas seulement des propriétés de chacun des constituants, mais aussi de l'interface entre la fibre et la matrice (Vasile et al., 2015).

Contrairement aux matériaux inorganiques, tel que le carbonate de calcium l'un des plus utilisés dans la fabrication des composites, le bois apporte une plus faible densité ce qui apporte des avantages environnementaux au niveau de la transformation et du transport du produit fini (Vasile et al., 2015). La production des CBP ne génère pas de résidus ou de déchets au cours du processus d'extrusion. Tous les matériaux utilisés sont mélangés et se retrouvent dans le produit final. Les CBP sont recyclables et peuvent l'être à plusieurs reprises; ils peuvent répondre au principe de cycle de vie de l'extraction au recyclage (cradle-to-cradle). Dans les décharges en plus du bois qui est un matériau organique biodégradable la composante thermoplastique est considérée comme un déchet stable sans émissions toxiques. En plus de leur aspect esthétique, les CBP présentent des propriétés physico-mécaniques intéressantes qui se rajoutent à leurs avantages environnementaux (Venkatesh et al., 2013). Une grande proportion des résidus de la transformation du bois est utilisée à des fins énergétiques où les entreprises compétitives utilisent cette ressource à faible coût pour la cogénération énergétique. Les résidus de bois peuvent aussi être valorisés dans des produits à haute valeur ajoutée et à potentiel considérable pour diminuer les émissions des gaz à effet de serre tels que les CBP (Shulga et al., 2016). Les emballages TETRAPAK sont utilisés pour l'emballage des produits à forte possibilité de dégradation tels que le lait ou le lait de soja. Ces emballages sont constitués de plusieurs couches dont 75% de carton, 20% de LDPE et 5% d'aluminium, ce qui rend le produit difficile à recycler. Xu et al. (2016) ont vérifié le potentiel d'utiliser les déchets TETRAPAK avec du PEHD pour produire des composites à effet intumescent avec des additifs de retardant de feu. L'étude montre que les composites produits présentent une bonne stabilité thermique pour des retardants

de feu jusqu'à 30% de proportion du composite. Ayant comme source majoritairement la fibre de bois et nécessitant des quantités d'eau et d'énergie importantes au moment de la transformation, l'industrie des pâtes et papiers est considérée comme source importante de pollution atmosphérique (Subak & Craighill, 1999). Loureiro et al. (2016) ont utilisé les résidus de pâte à papier avec des polymères biodégradables pour la production de composites de substitution pour les portes et l'industrie automobile. Les propriétés mécaniques et thermiques des composites produits avec 20% de fibres sont comparables aux composites produits avec des polymères à base de matrice thermoplastique à base d'hydrocarbures. En considérant les avantages environnementaux grâce à un meilleur recyclage et une meilleure biodégradabilité, ces produits peuvent représenter une alternative viable pour substituer les composites utilisés en industrie automobile qui doit répondre à de nouveaux impératifs réglementaires pour son impact environnemental.

2.6 Conclusions

Dans les CBP la combinaison de deux ou plusieurs matériaux macroscopiques de natures différents conduit à des interactions variées qui affectent largement les propriétés du produit obtenu. Les procédés de fabrication des CBP sont des procédés plasturgistes effectués à haute température qui doit dépasser les températures de fusion des polymères thermoplastiques. Les matériaux utilisés ont des propriétés spécifiques différentes ce qui peut les rendre incompatibles. En recherche scientifique les études réalisées ont des objectifs variés. Plusieurs auteurs se sont intéressés à varier la nature du renfort dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des composites. Cette hypothèse a été rarement atteinte vu la large variabilité des propriétés intrinsèques de chaque matériau. Les contraintes rencontrées viennent généralement de la densité variable des matériaux ce qui affecte leur formabilité. D'autres auteurs se sont intéressés à la valorisation des résidus et des déchets dans une optique de diminuer les

coûts de production. Ces études sont généralement confrontées à la faible disponibilité des matériaux, ce qui rend ces alternatives non viables à une échelle industrielle. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la modification des matériaux avant de les incorporer dans les composites. Dans le cas du matériau bois ces modifications sont chimiques ou thermique qui ont pour but d'améliorer la compatibilité avec le polymère. Le bois ayant une composition chimique complexe répond différemment aux modifications chimiques. Dans le cas de la fibre ligno-cellulosique le traitement chimique a pour but d'éliminer l'hémicellulose et la lignine. Cependant, selon la sévérité et la nature du traitement on peut assister à la non dégradation ou à une dégradation partielle de l'hémicellulose et de la lignine. La présence de la lignine au cours du procédé de fabrication des CBP peut contribuer à accentuer les interactions chimiques dans le matériau. L'élimination de l'hémicellulose composant amorphe hydrophile du bois se traduit par l'élimination des groupes hydroxyles de la structure de la fibre de bois ce qui peut diminuer l'adhésion des molécules d'eau aux fibres de bois. Le recours à des additifs liants est fréquent en industrie CBP dans une optique d'améliorer l'interface fibre-matrice. Une grande majorité d'auteurs ont tenu compte de cet aspect dans leurs études. L'utilisation spécifique de chaque produit conditionne les paramètres lors de sa conception. Dans le cas des CBP l'utilisation principale est en construction extérieures et en industrie automobile. Ces utilisations nécessitent des propriétés physico-mécaniques adéquates et une hydrophobicité élevée. Les méthodes de caractérisation des CBP sont très variées et les mesures nécessitent des dispositifs expérimentaux bien établis. Les analyses doivent être précises pour détecter les effets de chaque paramètre à part.

CHAPITRE III

MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Matière lignocellulosique

Les fibres de bois utilisées sont des fibres de pin gris (*Pinus banksiana* Lamb.) et d'épinette noire (*Picea mariana* Mill.); ces deux essences sont parmi les plus importantes dans les forêts boréales canadiennes et sont fortement primées pour divers produits de transformations primaire et secondaire du bois. Les morceaux de bois ont été déchiquetés, broyés et tamisés pour obtenir des fibres de différentes longueurs de (150 à 250 μm , 250 à 425 μm et 450 à 710 μm). Les fibres du bois ont été échantillonnées en quantités suffisantes pour satisfaire le besoin du laboratoire et la fabrication des profilés des CBP. Les fibres obtenues sont par la suite séchées jusqu'à une teneur en humidité finale de 4 % puis gardées dans des sacs opaques afin de limiter une éventuelle altération par la lumière. L'ensemble du matériel lignocellulosique ainsi obtenu a été entreposé dans des conditions thermiques et hygrométriques contrôlées. Des fibres d'épinette noire obtenues par un procédé de défibrage thermomécanique (TMP) ont été utilisées pour la fabrication de CBP, ce matériel nous a été fourni par FPInnovations.

3.2 Étude rhéologique par rhéomètre à torque

Afin d'estimer les effets de la variabilité de la proportion, de la taille et de la nature de la fibre de bois sur les propriétés rhéologiques des CBP, nous avons utilisé cinq types de fibres : Cèdre blanc de l'est (*Thuja occidentalis* L.) avec deux variantes du bois d'aubier et du bois de duramen, du bois de pin gris (*Pinus banksiana* Lamb.) avec deux variantes des fibres de bois et des fibres d'écorce et des fibres de bois d'épinette noire

(*Picea mariana* Mill.). Trois classes de longueurs de fibres ont été utilisées (0,23 mm, 0,35 mm, 0,72 mm). Les granules de CBP ont été extrudés avec une extrudeuse bi-vis avec trois différentes proportions de fibres de bois 25%, 35% et 45% sur une base anhydre. Les CBP ont été mélangées pendant 7 minutes à une température de 180°C dans un rhéomètre à torque Haake PolyLab OS: Rheomex CTW 100 OS (Thermo Electron GmbH, Karlsruhe, Germany). L'énergie de mélange et le temps de stabilisation ont été mesurés durant les différentes phases du test. Pour chaque formulation de CBP mesurée, nous avons utilisé 200 grammes de pastilles de composites extrudées. Les mesures ont été réalisées avec une température de 180°C (356,8 °F) et une vitesse de 50 rotations par minute. Le compartiment de mélange a été rempli à un volume constant de 65% de sa capacité.

3.3 Densité par pycnomètre à déplacement de gaz

Après avoir subi un broyage mécanique la densité des fibres de bois obtenue est différente de celle du bois solide. La densité des fibres utilisées par rhéomètre à torque a été mesurée par Pycnomètre à déplacement de gaz (Micrometrics Accupyc1330 Helium Pycnometer). La méthode calcule le rapport de la masse du matériau par rapport au volume total y compris les pores fermés. Cette méthode utilise la technique de déplacement de gaz pour calculer la densité des matériaux. L'hélium qui est un gaz inerte est utilisé comme milieu de déplacement. L'échantillon à mesurer est introduit dans un compartiment de volume connu, l'hélium est introduit dans un autre compartiment de référence. Les molécules d'hélium remplissent les pores de l'échantillon, seule la phase solide de l'échantillon déplace le gaz. Les pressions observées lors du remplissage de la chambre d'échantillonnage et de décharge permettent le calcul du volume en phase solide de l'échantillon. La densité est alors calculée en rapport du volume par la masse de l'échantillon. Pour chaque échantillon

mesuré deux grammes de fibres de bois ont été utilisés. Trois répétitions de mesures ont été réalisées pour chaque type de fibres.

3.4 Modification chimique des fibres

Cette partie du projet consiste à appliquer un traitement chimique pour modifier la chimie de surface des fibres du bois. Nous avons utilisé le procédé de macération qui agit par dissolution des matières pectiques au niveau de la lamelle moyenne sans dégrader la structure cellulosique du bois. Le réactif utilisé pour le traitement chimique des fibres de bois est une solution composée de 50% d'acide acétique glacial et 50% de peroxyde d'hydrogène. Les fibres de bois utilisés sont des fibres de pin gris qui ont été déchiquetées, broyées et tamisées pour obtenir des fibres avec une longueur initiale de 60 à 40 mesh (250 à 425 μ m).

Les fibres de bois ont été séchées pendant 24 heures dans l'étuve à 105°C puis placées dans des contenants et couvertes par la solution acide. Les contenants en verre sont placés dans un bain-marie chauffé à 90°C. Trois différents temps de séjour des fibres de bois de pin gris sont utilisés (2heures, 4 heures et 6 heures). Une variante où les fibres de bois n'ont pas été traitées chimiquement est utilisée comme témoin. Les fibres récupérées après le procédé de traitement chimique subissent plusieurs cycles de lavage à l'eau distillée puis sont séchées à l'air libre. Pour chaque durée de séjour dans la solution chimique, nous avons obtenu 200 grammes de fibres de bois de pin gris.

3.5 Matière thermoplastique et additifs

Dans le cadre de ce projet, le polyéthylène à haute densité (PEHD) et le polypropylène ont été utilisés comme matrices. Le PEHD est un polymère thermoplastique semi-cristallin de densité égale à 0,95. Il est de couleur blanchâtre, semi-opaque offrant une bonne résistance chimique. Le polypropylène est un polymère thermoplastique de

densité de 0,92 présentant de bonnes propriétés mécaniques. Le polyéthylène maléaté MAPE a été utilisé comme agent de couplage avec une proportion constante de 3% dans les formulations où il a été introduit.

3.6 Fabrication des CBP

Les fibres de bois obtenues ont servi pour la fabrication de granules de composites bois-polymère par un procédé d'extrusion en utilisant une extrudeuse bi-vis. La température d'extrusion était de 165°C avec une vitesse de 50 rotations par minute. La proportion de fibres de bois dans les composites fabriqués est de 35% sur une base massique totale des composites.

Les granules extrudés ont été utilisés pour la fabrication des composites par un procédé d'injection qui consiste en l'introduction des pastilles de composites dans un cylindre à température contrôlée; le mélange chauffé passe sous haute pression dans le moule pour donner la forme de l'échantillon en refroidissant. La température du cylindre était de 175°C et la température du moule était de 80°C. La pression d'injection utilisée pour la fabrication des échantillons était de 1200 bars. Pour chaque type de composite fabriqué, 10 répétitions ont été réalisées pour des éprouvettes de flexion et de traction.

3.7 Caractérisation mécanique

Les tests de caractérisation mécanique statique ont été menés sur la machine universelle de test Zwick Roell Z020 pilotée par le logiciel TestXpert qui permet le calcul direct de module d'élasticité. Les propriétés mécaniques des composites ont été mesurées selon les spécifications des normes en vigueur notamment la norme ASTM D790 pour le test de flexion et ASTM D638 pour le test de traction.

3.7.1 Flexion à trois points

La valeur maximale de la contrainte sur les faces extérieures d'une éprouvette à section rectangulaire est donnée en valeur absolue par l'équation 1 (Baïlon & Dorlot, 2000).

$$\sigma_{max} = \frac{3}{2} \left(\frac{FL}{bh^2} \right) \quad (\text{Éq. 3.1})$$

Avec, F = charge appliquée au centre.

L = distance entre les appuis.

b = largeur de l'éprouvette.

h = hauteur de l'éprouvette.

Le module d'élasticité en flexion est calculé par l'équation suivante :

$$E_{flex} = \frac{L^3 F}{4bh^3 d} \quad (\text{Éq. 3.2})$$

Avec, F = charge appliquée au centre.

L = distance entre les appuis.

b = largeur de l'éprouvette.

h = hauteur de l'éprouvette.

d = déformation de l'éprouvette.

3.7.2 Le test de traction

Lors du test de traction, l'éprouvette subit une contrainte qui est représentée par le rapport de la force appliquée par unité de surface. La contrainte σ est exprimée en Pascal (Pa) où (N/m²).

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{Éq. 3.3})$$

Avec, F = force appliquée en Newton (N)

S = surface en m^2 .

Le module d'élasticité en traction est calculé par l'équation suivante :

$$E = \frac{\sigma(\varepsilon)}{\varepsilon} = \frac{F/A}{\Delta L/L_0} = \frac{FL_0}{A\Delta L} \quad (\text{Éq. 3.4})$$

Avec, E = module d'élasticité en traction

F = la force exercée sur un objet sous tension;

A = zone transversale réelle à travers laquelle la force est appliquée;

L_0 = est la longueur d'origine de de l'éprouvette

L_i = Longueur de l'éprouvette suite à l'application d'une force F_i

ΔL = Changement de longueur de l'éprouvette ($\Delta L = L_i - L_0$);

La déformation mesurée au cours du test de traction consiste à évaluer la différence de la forme de l'échantillon avant et après l'essai (Baïlon & Dorlot, 2000).

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (\text{Éq. 3.5})$$

Avec, ε = déformation nominale.

l = longueur de l'éprouvette après déformation.

l_0 = longueur initiale entre les repères.

3.7.3 Test d'impact

Cette méthode d'essai porte sur la détermination de la résistance à la rupture d'échantillons de composites bois-plastique en subissant un choc par mouvement d'oscillation appliqué par une pendule normalisée. Le résultat de ce test est rapporté

sous forme d'énergie absorbée par unité de largeur des échantillons. Pour chacune des formulations cinq répétitions ont été utilisées selon la norme ASTM D4812; la caractérisation a été effectuée à l'aide du dispositif d'impact IZOD de Zwick Rowell pilotée par le logiciel TestXpert.

3.8 Test d'absorption d'eau

Nous avons procédé à la mesure de l'évolution de l'absorption d'eau en mesurant l'évolution de la masse des échantillons de composites en fonction du temps d'immersion dans l'eau. Les changements de la masse des CBP ont été mesurés chaque semaine avec une balance de précision, et, pour chacune de formulations trois échantillons ont été utilisés. Les tests ont été réalisés selon la norme ASTM D570.

3.9 Test d'angle de contact

Pour l'estimation de l'angle de contact nous avons utilisé la méthode de la goutte sessile qui consiste à la disposition d'une gouttelette d'eau distillée sur la surface de l'échantillon. Nous avons utilisé la machine Dataphysics Instruments OCA 15EC, le logiciel utilisé est SCA (version 4.4.1) de Dataphysics Instruments. La gouttelette est illuminée avec une lumière diffuse et de l'autre côté le contour de la gouttelette est observé. L'angle de contact est formé par l'intersection des trois phases liquide, gazeuse et solide. La Figure (3.1) représente l'appareillage utilisé pour l'estimation de l'Angle de contact de CBP produits.

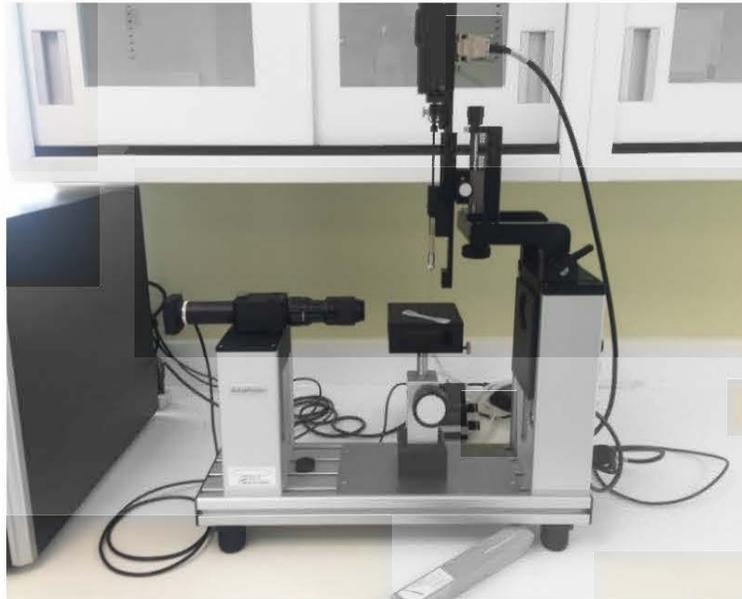


Figure 3.1: Machine Dataphysics de Folio Instruments utilisée pour la mesure de l'angle de contact.

3.10 Caractérisation thermique

3.10.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode de mesure des différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle nous permet de déterminer: les transitions de phase, la température de transition vitreuse (T_g); les températures de fusion et de cristallisation et les enthalpies de réaction. Les essais ont été réalisés à l'aide du calorimètre à balayage différentiel Q20 de TA Instruments. Les échantillons mesurés ont subi un cycle de chauffage de température ambiante jusqu'à 200°C avec une vitesse de chauffage de 10°C par minute dans un milieu d'azote, la température a été maintenue pour 10 minutes. En deuxième phase, un cycle de refroidissement a été réalisé pour faire descendre la température de 200°C jusqu'à la

température ambiante avec une vitesse de 5°C par minute. Les analyses ont été réalisées avec le logiciel Universal Analysis 2000 de TA Instruments.

L'indice de cristallinité X_c de la composante PEHD a été calculé en utilisant les enthalpies obtenues en intégrant les pics de fusion dans les composites à partir des analyses DSC. Le calcul a été ajusté en tenant compte de la proportion du bois dans les composites qui ne subissent pas un processus de fusion comparée au polymère. La valeur considérée pour l'enthalpie de 100 % de PEHD est 293 J/g (Awal et al., 2009). Les valeurs de l'indice de cristallinité dans les CBP ont été obtenues selon la formule présentée dans l'équation 3.6.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\% \text{ crist}}} \times \frac{100}{w} \quad (\text{Éq. 3.6})$$

Avec, ΔH_f = enthalpie de fusion calculée dans le composite.

$\Delta H_{100\% \text{ crist}}$ = enthalpie de fusion du PEHD pur.

w = proportion de bois dans le composite.

3.10.2 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle assure une bonne précision pour les mesures de poids, de la température et de la variation de température. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée selon la vitesse de chauffage de 10°C par minute avec un flux d'hélium de 20 mL par minute. Le chauffage a été réalisé de la température ambiante jusqu'à 900°C. L'analyse TGA a été réalisée avec l'appareil Netzsch STA 449 FS Jupiter. Les analyses ont été réalisées avec le logiciel Netzsch Measurement Version 6.1.0.

3.11 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'intérêt de cette technique est de fournir des informations sur la chimie de surface des échantillons du bois et de CBP. Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé le spectrophotomètre infrarouge IR Tracer-100 de Shimadzu pour l'analyse de la transmittance des différents composites produits dans le cadre de ce projet. La résolution utilisée est 1cm^{-1} est le spectre de fréquence étudié est $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Le logiciel LabSolutions IR de Shimadzu a été utilisé pour ajuster et réaliser les manipulations. Les mesures réalisées ont été programmées à 50 numérisations (scan).

3.12 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X (XPS), implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X. L'analyse permet de caractériser la chimie de surface des matériaux jusqu'à une profondeur de 5 nanomètres. L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Les mesures ont été réalisées par le spectrophotomètre à rayon X (XPS, Kratos Axis Ultra, UK). La profondeur de mesure est de 5 nanomètres. Pour chaque échantillon deux spectres d'analyse ont été enregistrés. Le premier spectre est un spectre de référence pour estimer la composition (0 - 1150eV). Le deuxième spectre est un spectre à haute résolution utilisé pour obtenir des informations sur les liaisons chimiques. Le logiciel CasaXPS (N. Fairley, CasaXPS version 2.3.15) est utilisé pour modéliser en bloc les séries vibrationnelles de l'échantillon. L'analyse à haute résolution des liaisons chimiques du carbone a été réalisée par convolution itérative. La méthode utilise une procédure non linéaire de moindres carrés basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt. L'analyse est basée sur le premier nombre (0,36eV) qui est la séparation entre les niveaux vibrationnels. Les autres nombres sont les intensités relatives des pertes vibrationnelles par rapport

au pic principal (niveau vibrationnel 0). On optimise l'ajustement en variant très légèrement le paramètre de séparation autour de (0,35-0,4eV), ainsi que la somme Gauss-Lorentz (SGL); les pics de la série vibrationnelle ont tous la même largeur.

3.13 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette méthodologie permet de visualiser les microstructures à très grands agrandissements, elle vient généralement supporter les autres méthodologies de caractérisation pour confirmer et renforcer les analyses et interprétations. Les observations ont été réalisées sur les surfaces fracturées des échantillons de traction mécanique qui ont été préparées et couvertes de film en or. Les micrographies ont été générées à une distance de 5 mm et une fréquence de 20 KeV. Les micrographies réalisées dans ce projet ont été réalisées en utilisant le microscope électronique à balayage Hitachi S3500 (Tokyo-Japan). Les micrographies ont été prises selon plusieurs tailles d'agrandissement allant de (x100) à (x600) pour mettre en évidence les structures et les interactions entrant en jeu pour chaque partie du présent travail.

CHAPITRE IV

EFFETS DE LA VARIABILITÉ DE LA FIBRE ET DE LA MATRICE SUR LE PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES COMPOSITES BOIS POLYMÈRE¹

4.1 Résumé

L'objectif de l'étude est d'estimer les effets de la variabilité de la proportion, de la taille et de la nature de la fibre de bois sur les propriétés rhéologiques des CBP. Nous avons utilisé cinq types de fibres : Cèdre blanc de l'est (*Thuja occidentalis* L.) avec deux variantes du bois d'aubier et du bois de duramen, du bois de pin gris (*Pinus banksiana* Lamb.) avec deux variantes des fibres de bois et des fibres d'écorce et des fibres de bois d'épinette noire (*Picea mariana* Mill.). Trois classes de longueurs de fibres ont été utilisées (0,23 mm, 0,35 mm, 0,72 mm). Les granules de CBP ont été extrudées avec une extrudeuse bi-vis avec trois différentes proportions de fibres de bois 25%, 35% et 45% sur une base anhydre. Les CBP ont été mélangées dans un rhéomètre à torque pendant 7 minutes à une température de 180°C. Nous avons aussi procédé à la variation du polymère en utilisant du PEHD, PP, PVC et un mélange de (80% HDPE +20% PP). Pour cette partie nous avons maintenu une proportion fixe de fibres de bois de 30% et une longueur moyenne constante des fibres (0,35 mm). La température a été variée pour atteindre les températures de fusion relatives à chaque polymère. L'énergie de mélange et le temps de stabilisation ont été mesurés. L'augmentation de la proportion du bois augmente le temps et l'énergie de mélange. Pour les mêmes proportions et longueurs de fibres de bois, les propriétés rhéologiques ont montré une variation significative avec la variation de l'essence de la fibre. L'augmentation de la longueur de la fibre de bois a conduit à l'augmentation de l'énergie de mélange et du

¹ Article accepté pour publication dans Polymer Composites (Manuscript ID PC-17-0467);

Auteurs : Mourad Saddem, Ahmed Koubaa, Sébastien Migneault, Hassine Bouafif et Bernard Riedl

temps de stabilisation. Les résultats démontrent que la variabilité des propriétés des fibres a un effet significatif sur les propriétés rhéologiques qui se présentent comme paramètres prépondérants pour ajuster les conditions des procédés de fabrication tels que l'extrusion et l'injection. Les propriétés rhéologiques des CBP sont significativement impactées par la nature du polymère utilisé. Le PVC a l'énergie de stabilisation et le temps de stabilisation les plus élevés. La formulation contenant un mélange de polymère PEHD + PP présente l'énergie la plus élevée. Ce résultat est expliqué par l'incompatibilité des chaînes polymériques des deux plastiques.

EFFECT OF FIBER AND POLYMER VARIABILITY ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WOOD POLYMER COMPOSITES DURING PROCESSING

4.2 Abstract

We investigated the effects of fiber variability, size and content on the fusion characteristics of wood particle-reinforced HDPE. Five types of wood sawdust were used: eastern white cedar, with sapwood and heartwood treated separately; jack pine divided into wood and bark; and black spruce. Three different fiber length classes were also used. Composite pellets containing wood particles at 25%, 35%, and 45% by weight with HDPE were made using a co-rotating twin-screw extruder. The pellets were melted mixed during 7 minutes in a torque rheometer at 180°C. We also investigated the polymer variation. We used HDPE, PP, PVC and a blend of (80% HDPE+ 20% PP). Wood fiber proportion and length were kept constant. We varied the mixing temperature to reach the melting temperature range of each polymer. Mixing and melting times, maximum torque and stabilized torque were obtained. Adding wood fibers to the HDPE increased processing time and torque energy. At constant fiber length and proportion, torque properties varied with fiber origin. Higher fiber length and proportion increased torque energy and time of stabilization. Thus, using wood fibers with different properties will lead to significant variations in processing, such as in extrusion or injection. The fusion characteristics of WPC vary among polymers. The PVC showed the highest steady state torque. The formulation containing a polymer blend of HDPE and PP showed the highest torque energy. This higher torque energy is explained by the interaction of the incompatible polymeric chains of the two thermoplastic polymers.

4.3 Introduction

Significant progress was achieved during the last years in wood polymer composites (WPC) in both research and product development. In addition to the environmental advantages, the use of wood fiber in WPC manufacturing has several advantages including low cost, renewability, biodegradability, low specific gravity, abundance and high specific strength and stiffness (Englund & Chen, 2014; Pollanen et al., 2013). Incorporating new additives and coupling agents such as maleated polyethylene (MAPE) in the wood thermoplastic matrix led to better adhesion between the polar hydrophilic wood fiber and the non-polar hydrophobic thermoplastic components and consequently, improved the mechanical properties of the WPC (Oksman & Lindberg, 1998; Soucy, 2006). However, the use of wood fibers in thermoplastic composites still presents several challenges in processing and properties development. This is due in part to the rheological condition during the processing (Son et al., 2003) and the great variability of fiber properties (Geng & Laborie, 2010; Xie et al., 2010). Pre processing of fiber is also a very important factor impacting wood plastic composites industry such as drying, hammer milling and sieving of fiber (Burgstaller, 2014). Duretek et al. (2015) showed that an increase in moisture content leads to wall slippage effect, which affects in a significant manner the rheology of wood plastic composites.

WPC's are usually processed by extrusion, injection molding, thermoforming and compression molding. Twin-screw extrusion is actually the most important process for WPC manufacturing because of its many advantages including, one-step process, high production rate, and versatility. However, several problems are encountered with the extrusion process (Englund & Chen, 2014). These include the poor dispersion of the wood fibers in the thermoplastic matrix, the poor surface quality of the composite and the high energy requested to process high fiber loads. Thus, understanding the impact

of the different parameters in the extrusion process will improve both WPC processing and quality (Bouafif et al., 2009a; Huang et al., 2015).

The torque rheometer is the best tool to simulate the extrusion process. Torque rheometers are now testing all thermoplastics including nanocomposites and wood filled composites (Sherman, 2004). The torque rheometer provides an accurate interpretation of the extrusion process of the WPC. The method reflects the resistance of the materials to shear deformation during the metallurgist processes such as extrusion (Englund & Villechevolle, 2011).

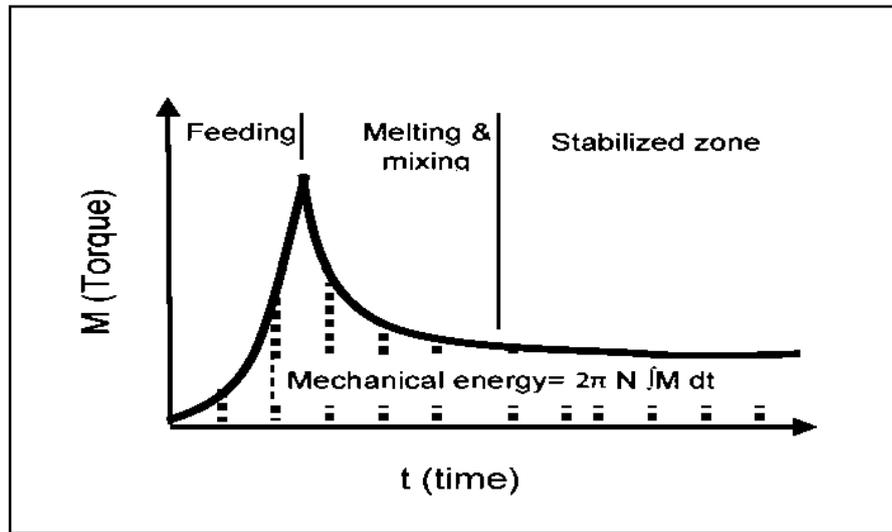


Figure 4.1: Typical torque vs. time curve from the Haake Rheometer for wood and plastic mixture (Soucy, 2006).

Physically the stabilization time indicates that all the fiber content is incorporated in the polymer matrix (Madera-Santana et al., 2010). By measuring the torque at the mixer shaft, the torque rheometer characterizes the rheological changes of the wood–plastic blend during each melting and mixing step. Figure 4.1 illustrates the typical behavior of WPC blend from a torque rheometer. From this illustration, maximum and stabilized torque, melting and mixing times until stabilization and mechanical energy can be computed. The blend’s resistance to mixing is proportional to its viscosity (Bogoeva-

Gaceva et al., 2007). Above melting temperature of a polymer, the torque value is proportional the viscosity. The initial high torque value (maximum torque) is due to high viscosity of the polymer. The torque decreases as the polymer melts until it reaches a constant value at which point mixing can be considered complete (Bogoeva-Gaceva et al., 2007). Torque rheometer could replace extruders to produce cellulose fiber- plastic composites for a specific application such as biodegradable composites or highly fiber filled composites (Ren et al., 2015; Simão et al., 2016).

Few studies investigated the fusion characteristics of wood polymer mixtures. Matuana and Kim (2007) investigated the fusion characteristics of wood flour-polyvinyl chloride blends using a torque rheometer at 180°C and a rotor speed of 50 rotations per minute (RPM). Finer particles processed more easily than coarse ones, and blend viscosity increased with the increasing wood load. Fusion characteristics vary also with wood species. Similarly, Li and Wolcott (2004) reported that blend viscosity increased with increasing fiber load. Ou et al. (2014c) showed that fiber treatment affected the melt torque of wood plastic composites at low processing speeds. Adhikary et al. (2011) showed that melt pressure and torque increased when the lubricant content decreased in the wood plastic composites formulations.

The mixing method affects significantly the melt torque. Teuber et al. (2016a) showed that separate feeding led to less degradation of wood fibers. The same study showed that longer residence time during the processing led to more degradation of wood fibers. The increase of wood content restrains the polymer flow and increases the particle –particle interaction.

Yacykewych (2000) showed that the processing torque, stock temperature, and energy increase as the amount of wood flour increases in HDPE compounds. Furthermore, smaller wood particles were easier to process than larger particles (mesh size 40). Larger particles increased both the dynamic torque and the energy when incorporated

into the HDPE matrix. Zhang et al. (2007) also reported a steady increase in the state torque and viscosity with increasing fiber load.

The fiber intrinsic properties vary with wood species and the nature of wood. These variations are associated with changes in fiber morphology, chemical composition, strength, and crystallinity. In order to better understand the impact of these properties on the WPC processing and properties development, we initiated this research to evaluate the fusion properties of three different fibers in high-density polyethylene (HDPE). Specifically, this paper focuses on the variation of the fusion properties of HDPE filled with wood as a function of the species, length, and content.

4.4 Experimental

Five types of wood particles were used in this study: eastern white cedar (*Thuja occidentalis* L.), with (1) sapwood sawdust and (2) heartwood sawdust treated separately; Jack pine (*Pinus banksiana* Lamb.) particles divided into (3) wood sawdust and (4) bark shavings; and (5) black spruce (*Picea mariana* Mill.) sawdust. Eastern white cedar heartwood and sapwood particles were separated from wood discs extracted at different tree heights. The sapwood corresponds to the external light colored part of the disc while the heartwood corresponds to the internal dark colored part of the disc. Jack pine and black spruce wood particles consist of wood chips sampled in a Canadian sawmill. Heartwood and sapwood were not separated and the obtained sawdust was exempt from bark. The jack pine bark shavings were also sampled in the same Canadian sawmill. Processed bark samples did not contain wood particles. Wood chips and bark shaving were hammer milled. The obtained particles were then screened and classified into 3 mesh particle groups (Table 4.1).

Data on the properties of the wood and bark samples are shown in Table 4.1. The density of the wood and the bark before fragmentation are taken from previous studies

on the same material. The density of the classified sawdust used for composites manufacturing was measured using a Helium Pycnometer, from Micrometrics, AccuPyc 1330. Two grams samples were tested, in three replicates for each material.

A HDPE polymer (Goodfellow Corp. USA) served as the matrix. This is a semi-crystalline material (typically 70-80%) with 0.95 density, 9.0 g/10 min melt index, and 135°C melting point. Wood particles were compounded into pellets at 25%, 35%, and 45% by weight of HDPE using a Coperion Werner & Pfleiderer ZSK-25 WLE co-rotating twin-screw extruder (Stuttgart, Germany). Coupling agent was fixed at 2 wt% for all experimental design blocks. The screw speed was 240 rpm and melt pressure at the die varied from 15 to 25 bars, depending on wood content. Residence time was 240 seconds and the material feed rate was 15 kg/h. Extrudates were air-cooled and pelletized into a nominal pellet size of 5 mm.

The fusion properties of the pellets of wood-HDPE particles (25%, 35%, and 45% of wood particles by weight) were measured using a Haake PolyLab OS: Rheomex CTW 100 OS (Thermo Electron GmbH, Karlsruhe, Germany). The torque rheometer re-mixed the HDPE and the fibers while measuring the torque required at each step of blending. All tests were conducted on pellet samples of 200 g at 180°C (356.8 °F) and 50 RPM. The total mixing chamber volume is 120 cm³. The volume of the mixing chamber was kept constant at 65% of its capacity. The mixers have a helical shape and a volume of 25.5 cm³ for each mixer. The speed ratio between the meshes of the mixers of the Haake torque rheometer is 3:2. This parameter represents the transmission ratio between the two meshes. The right mesh has a rotation speed superior to the left one. The speed ratio is adjusted automatically to maintain a homogenous mixing behavior (Cheng et al., 2001; Freire et al., 2009).

Table 4.1 : Classification groups, fiber aspect ratio, wood density, sawdust density and lignin content for different fibers origin.

Particles description	Fiber Class Interval (Mesh)	Fiber Class Length (μm)	Fiber aspect ratio (L/d)	Wood density (kg/m^3)	Sawdust density (kg/m^3)	Lignin content (%)
Eastern white cedar Heartwood sawdust	24]20,28]]850, 600]	4.3	310-320 [1,2,3]	1479 \pm 1.4	30.6 [4]
	42]35,48]]425, 300]				
	65]48,100]]300, 150]				
Eastern white cedar sapwood sawdust	42]35,48]]425, 300]	4.3	320 [1,3]	1471 \pm 1.0	30.2 [4]
Black spruce sawdust			4.8	460 [3]	1523 \pm 3.2	25.3-28.2 [3]
Jack pine sawdust			5.2	430 [3]	1480 \pm 1.3	27.4-28.6[3]
Jack pine bark			7.7	410 [2]	1412 \pm 1.3	43.7 [5]

[1] (Bouslimi et al., 2013) [2] (Miles & Smith, 2009) [3] (Zhang & Koubaa, 2008) [4] (Bouslimi et al., 2014) [5] (Rowell et al., 2005)

To assess the effects of the variability of the polymer on the fusion properties of WPC, we used HDPE (DOW DMDA-8907 NT7, DOW Chemical), PP (PP 4150H, Pinnacle polymers, USA), PVC (POLYONE -GEON VINYL DRY BLEND E7364) and a polymer mix of 80% HDPE + 20% PP. Processing temperatures were varied to reach the melting temperature range of each polymer. HDPE, PP, HDPE-PP mixture (80%HDPE +20%PP) and PVC wood composites were processed at 165°C, 175°C, 185°C and 195°C, respectively. In these experiments, we maintained the wood fiber proportion constant at 30% by dry mass and length at 35 to 50 mesh range.

4.5 Results and discussions

4.5.1 Effect of wood species and origin

Figure 4.2 shows the patterns of torque-time variations with wood species. The results indicate that the fusion properties of the WPC blend vary significantly among wood species. The jack pine fibers were the easiest to process as indicated by its lower mixing time and stabilized energy (Table 4.2). The variation of the fusion properties with wood species or fiber nature indicates that in an industrial context, the processing setting should be adjusted according to the fiber origin. The principal components of the secondary cell wall which are cellulose, hemicellulose and lignin present important impact on melt viscosity, which could affect the extrusion process. The jack pine bark gives the highest torque and mixing time (Table 4.2). This result could be explained by the different chemical composition of the jack pine bark compared to the wood fiber. The bark contains a higher amount of lignin and hot water extractives compared to wood fiber. For example, the lignin content of Jack pine bark is reported to be around 43,7% compared to a value of about 28% for the wood species used in this study (Table 4.1). Higher lignin content in jack pine bark fibers leads to higher torque (Figure 4.3), a bad fibers dispersion in the composite and reduces its mechanical properties. Bouafif et al. (Bouafif et al., 2009a; Yemele et al., 2010) reported that these same jack pine

bark composites showed the lowest mechanical properties compared to wood fiber composites. Similarly, Yemele et al. (Bouafif et al., 2009a; Yemele et al., 2010) reported that extruded bark composites have poorer mechanical properties than wood composites.

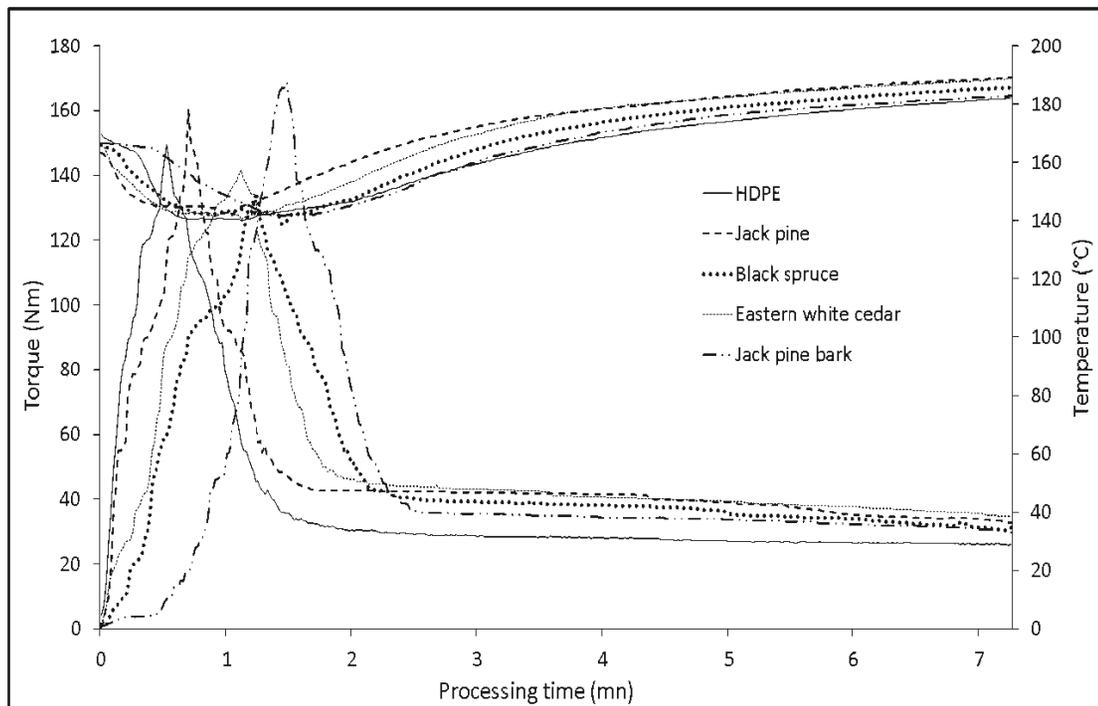


Figure 4.2: Torque and temperature variations as a function of processing time for pure HDPE and HDPE filled with fibres from Jack pine, black spruce, eastern white cedar sapwood, and jack pine bark fibres at 35 %wt and 50 RPM.

Other than the chemical composition, the volume fraction of wood fibers has a significant impact on the viscosity of wood/polymer mixture. The volume fraction depends on the density of the wood fiber. Lower fiber density will have higher fraction volume and lead to an increased mixture viscosity and torque. The density of the fiber samples did not show a large variation (Table 4.1). Nevertheless, a negative tendency is observed between fiber density and maximum torque (Figure 4.4).

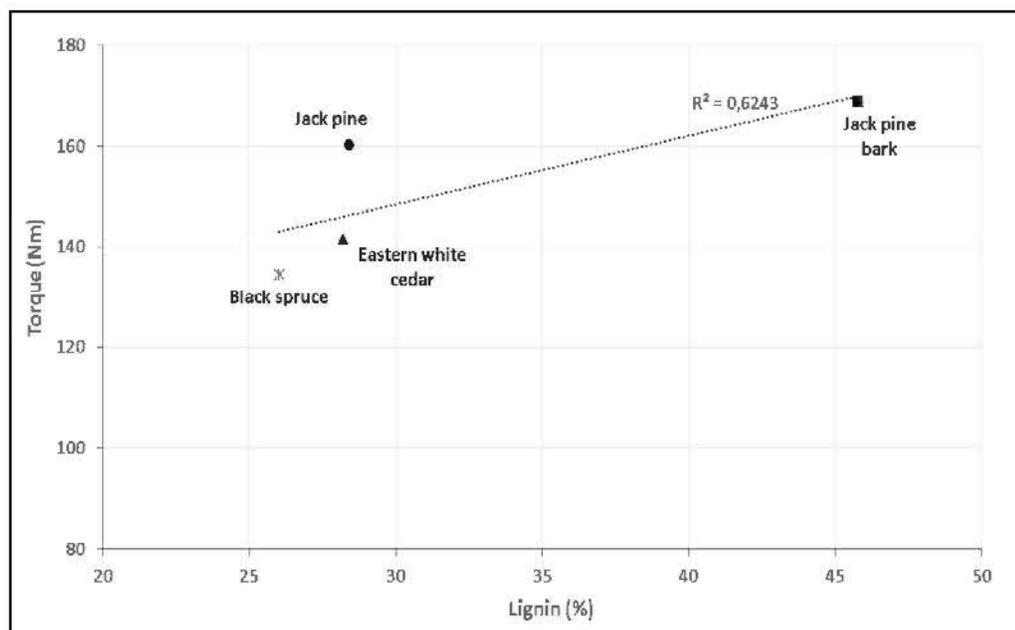


Figure 4.3: Correlation between lignin proportion and the maximum torque of the different fiber origin.

For the studied formulations (i.e. Figures 4.2), after reaching maximum torque, a temperature increase is observed. Species and origin affected the wettability of the wood fiber and its incorporation in the polymer. The melting temperature for the jack pine bark was offset compared to the other formulations (Fig. 4.2). The incorporation of jack pine bark in the polymer needed more time and energy than jack pine wood fibers. This result confirms that the use of different fibers needs process parameters adjustments for optimum extrusion operations. WPC processing with acceptable properties must consider the fiber origin. For bark fibers, the temperature must be higher to accelerate the melting process.

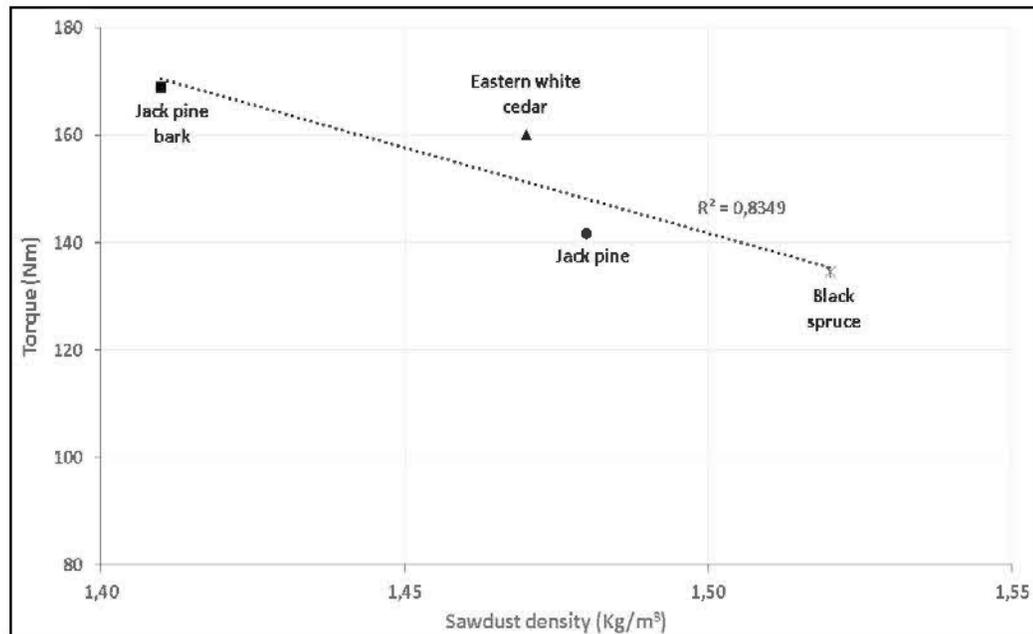


Figure 4.4: Correlation between sawdust density and the maximum torque of the different fiber origin.

The energy at maximum torque and the stabilization energy varies with wood species. The eastern white cedar showed the highest energy at maximum torque (22.47 kJ) and the highest stabilization energy (50.2 kJ). On the other hand, the jack pine fibers showed the lowest energy at maximum torque (13.54 kJ) and the lowest stabilization energy (38.96 kJ). This result implies that jack pine fibers are easier to process in an extrusion process. This result is interesting considering the abundance of jack pine in the Canadian forests that is widely used in the wood industry. The large quantities of by-products and residues from this species' processing would be a valued raw material for the WPC industry.

The Torque energy is correlated to the mixing speed used during the process. High speed mixing shortcut the residence time of the composites in the mixing chamber. The repartition of the fibers and their wettability by the polymer molecules could be

hindered which could lead to weakening the mechanical properties of the WPC (Oliveira et al., 2016). In our study, we used a constant mixing speed 50 RPM which is well adapted to the WPC processing (Matuana & Kim, 2007; Ou et al., 2014a). The mechanical energy is a good parameter to identify optimum extrusion parameters. Low energy means a good repartition of the fibers in the polymer matrix and lower processing time. At constant mixing speed and fiber load, the mechanical energy is a good indicator of the mix rheological properties. The rheology of the WPC is also dependant on the wood density. In this study, we used sawdust and bark shavings which were hammer milled. We considered a same density of the different fibers used. More investigations are needed to assess the effects of wood density on the rheology of WPC.

4.5.2 Effect of fibre size

Figure 4.5 shows the patterns of torque-time variations with fiber length at constant load. Large aspect fiber ratio hinders the melt flow of the matrix and affects negatively the fiber orientation. For the low aspect ratio fibers, the flow of the composite is improved due to a better orientation of the fibers in the polymer matrix (Zhang et al., 2011). Results from Table 4.2 show that using different fiber lengths have an important effect on torque properties. Short fibers were the easiest to mix with HDPE because they showed the shorted mixing and stabilization time and the lowest stabilized torque and mechanical energies. Thus, fiber length and aspect ratio have an important impact on the processing parameters of wood fibers and polymer blends. These results are in agreement with previous studies (Gallagher & McDonald, 2013; Klyosov, 2007; Li & Wolcott, 2004; Teuber et al., 2016a). Ou et al. (2014c) showed that wood particles with high aspect ratio presents higher torque and melt viscosity.

Table 4.2 : Fusion properties of neat HDPE and HDPE blend with wood fibres from different wood species, at different fibre lengths and loads.

Species HDPE	Fibre content (%)	Fibre Size (Mesh)	Maximum Torque (Nm)	Mixing Time (min)	Stabilization Time (min)	Energy at Max. Torque (kJ)	Stabilization Energy (kJ)
HDPE			149.5	0.84	1.67	19.16	38.89
	Wood species / Fibre nature						
Jack pine	35	35-48	160.2	0.88	1.95	13.54	38.96
Black spruce			134.7	1.41	2.30	20.61	47.11
Eastern white cedar			141.6	1.23	2.66	22.47	50.2
Jack pine bark			168.8	1.61	2.65	18.37	42.8
	Fibre length						
Eastern white cedar	25	20-28	192.7	1.32	2.65	18.48	53.97
		35-48	163.1	1.03	1.96	22.46	46.53
		48-100	180.9	0.95	1.95	23.37	45.55
	Fibre content						
Jack pine bark	25	20-28	154.6	1.56	2.34	24.57	44.65
	35		167.9	1.66	2.64	18.53	41.90
	45		162.9	2.21	3.31	25.82	51.44

The highest torque was obtained with the highest fiber length (24 mesh) (Table 4.2, Fig. 4.5). This result is explained by the lower uniformity of dispersion of the high length fibers compared to short fibers (65 mesh). In the internal mixing chamber of the torque rheometer, the inter-fiber interactions are accentuated with the increase of the fibers aspect ratio. The non-uniform repartition of the wood fibers hinders the fluidity of the extrusion process.

The equilibrium torque was similar for the pure HDPE and the 65 mesh fibers WPC formulation. This result confirms the better repartition of the short fibers in the polymer matrix and their better wettability. The extrusion process is well adapted to produce WPC from low L/D fibers ratio. However, high L/D fiber ratio decreases the fluidity of the polymer matrix.

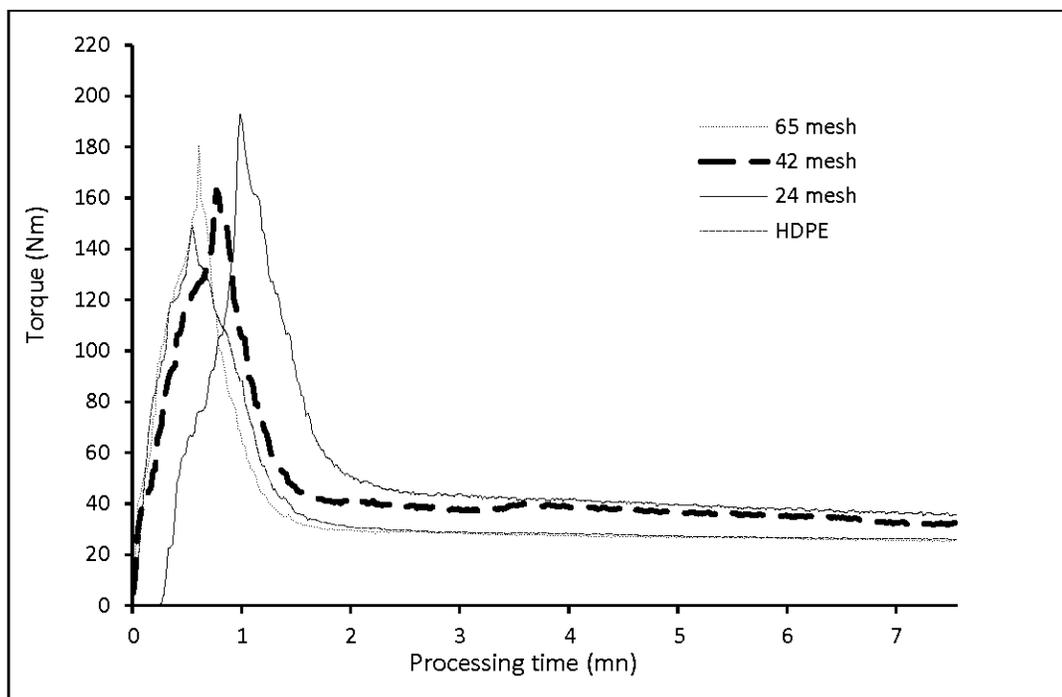


Figure 4.5: Torque variations as a function of processing time for pure HDPE and HDPE filled with eastern white cedar heartwood fibers at 25 % wt and three lengths (24, 42 et 65 mesh), 180°C and 50 RPM.

4.5.3 Effect of fibre load

Figure 4.6 shows the patterns of torque-time variations with fiber load at constant fiber length. Torque properties of the wood-plastic blends varied with fiber load (Table 4.2). The maximum torque increases with increasing fiber load. Gallagher and McDonald (2013) showed that maximum torque tended to increase as wood flower content increased. In good agreement with previous findings (Luo et al., 2013; Riyajan & Intharit, 2011; Sherman, 2004; Son et al., 2003; Soucy, 2006), increasing the fiber proportions led to increases in the blend mixing time, stabilization time, stabilized torque and mechanical energy. The increase of the fiber load increases the interaction of fiber-fiber and decreases the wettability of the wood filler fibers by the polymer matrix (Teuber et al., 2016a).

As shown in Figure 4.6, the WPC with 45% proportion of bark fiber showed significantly longer mixing time. The incorporation of the higher fiber proportion needs more time to be achieved. Unstable oscillations are observed at the beginning of the melting process. This aspect is explained by the incorporation phase of the wood fiber in the polymer. During the first mixing period, the wettability of the wood fibers is not homogenous. This instability period was more accentuated for the formulation containing 45% wt of fiber. This result is explained by the higher interaction between the polymer molecules and the higher proportion of the fiber present in the WPC. The repartition and the incorporation of the fibers in matrix present less homogeneity. The internal rheometer bearing temperature for all the formulations corresponds to maximum torque peak. For the formulation containing 45 % the decrease of temperature was more accentuated. This result confirms the higher interaction between the fiber and the matrix in the mixing chamber of the torque rheometer. High proportions of wood hinder the melting process and generate aggregation of fibers. The latter affect negatively the mechanical properties of the WPC. Simão et al. (Simão et

al., 2016) showed that it is possible to succeed highly filled WPC using torque rheometer. However, the high fiber filler proportion could generate non-uniform repartition in the polymer matrix. This aspect could affect negatively the mechanical properties of the WPC.

The steady state torque energy increases with the increase of the fiber load (Zhang et al., 2007). Physically the stabilization time indicates that all the fiber content is incorporated in the polymer matrix and that the polymer is completely melted (Englund & Villechevolle, 2011; Madera-Santana et al., 2010). The increase in fiber proportion leads to the formation of agglomerations of wood fiber which increase the torque energy. The fiber agglomerations hinder the melt flow of the polymer matrix (Chun et al., 2016; Teuber et al., 2016a). The increase of the fiber proportion in the WPC leads to the increase of the viscosity of the polymer during the process.

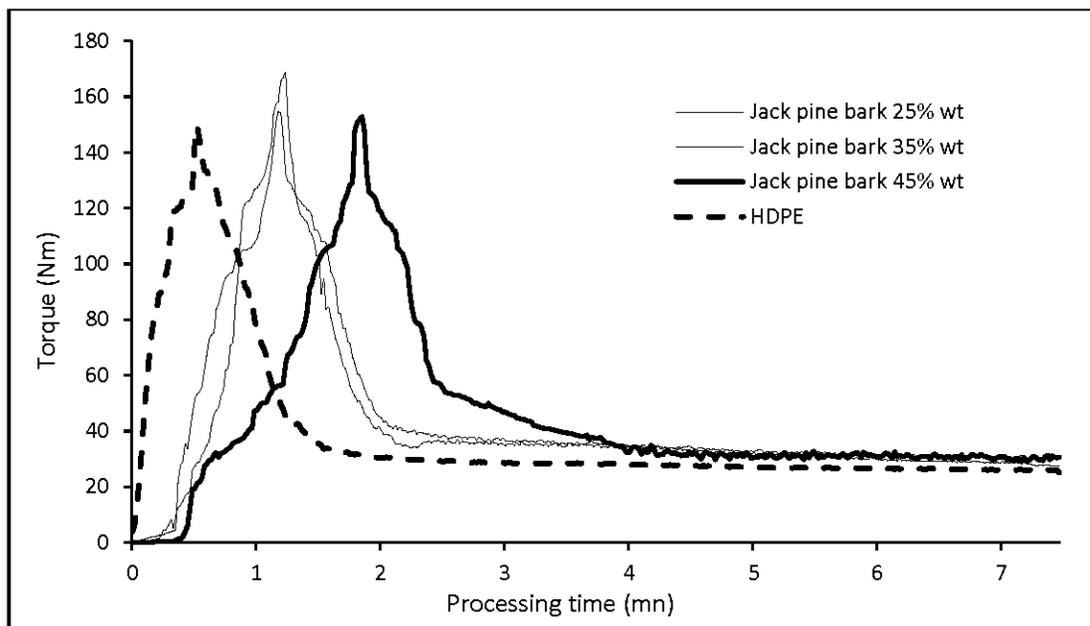


Figure 4.6: Torque variations as a function of time for pure HDPE and HDPE filled with Jack pine bark fibres (24 mesh) at 25 % wt, 35 % wt and 45 % wt at 50 RPM.

4.5.4 Effect of polymer variation

We used different polymer matrix formulations to assess the effects of polymer variability on the rheological properties of the WPC. Figure 4.5 illustrates the patterns of torque-time variations of WPC made with different polymers and jack pine fiber at a constant content (30% wt), and constant fiber length (300 -425 μm). Due to different thermal properties of HDPE, PP and PVC polymers, we varied the mixing temperature to reach the melting temperature range of each polymer. Table 4.3 shows the results of torque energy, mixing and stabilization times. The formulation with a matrix containing a polymer blend of 80% HDPE and 20% PP showed the highest torque energy and stabilization time. The higher torque energy could be explained by the interaction of the incompatible polymeric chains of the two polymers (Tatiya et al., 2016). The introduction of two different polymers simultaneously without a primary grafting step increases the torque energy. The non-miscible polymeric chains of the two polymers increase slippage during composite mixing.

The PVC composite showed the highest mixing time and steady state energy. PVC is processed at higher temperatures than that of PP and HDPE because PVC melting temperature is around 195°C. Wood is a natural composite made from lignin and hemicelluloses as matrix and the cellulose as a filler. The temperature of lignin degradation begins at 110°C. The degradation temperatures of the hemicelluloses and the cellulose are 195°C and 255°C, respectively (Mazzanti & Mollica, 2015). Thus, processing PVC at 195 °C degrades lignin and the hemicelluloses.

Table 4.3 : Fusion properties of HDPE, PP, PVC and (HDPE + PP) blend with 30% wt jack pine fibres at 42 mesh at 50 RPM.

Polymer matrix	Fibre Size (Mesh)	Fibre content (%)	Mixing Temperature (°C)	Maximum Torque (Nm)	Mixing Time (min)	Stabilization Time (min)	Energy at Max. Torque (kJ)	Stabilization Energy (kJ)
HDPE	35-50	30	165	136.23 (19.64)	1.48 (0.22)	2.61 (0.29)	23.17 (0.72)	42.87 (3.71)
PP	35-50	30	175	132.70 (22.82)	1.39 (0.25)	2.91 (0.15)	37.43 (4.90)	52.93 (4.54)
80% HDPE + 20% PP	35-50	30	185	148.07 (26.74)	1.03 (0.24)	3.03 (0.39)	28.57 (7.18)	45.77 (3.10)
PVC	35-50	30	195	90.80 (5.07)	4.59 (1.16)	7.41 (1.46)	22.83 (2.30)	41.40 (2.10)

In WPC industry polymer choice is a crucial to obtain optimal product properties (Klyosov, 2007; Passador et al., 2016). Thermoplastic polymers present different fusion and melting characteristics. The HDPE having the lowest melting temperature beginning around 130°C is the most used polymer for WPC industry. Low processing temperatures avoid the wood fiber degradation. The internal frictions inside the mixing chamber of the different components of the WPC increase generally the temperature. The degradation of wood fibers during the extrusion process, which is an exothermic reaction, contributes to the increase of the temperature of the internal mixing chamber as it is shown in Figure 4.8.

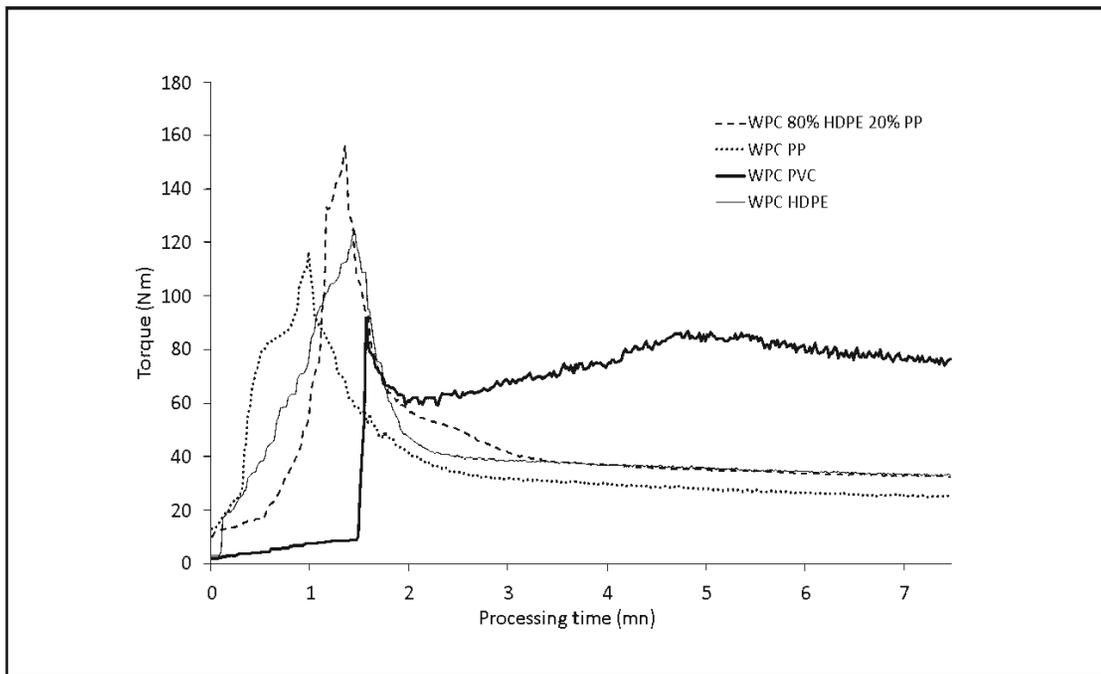


Figure 4.7: Torque variations as a function of time for WPC filled with 30 % wood fibers and matrices HDPE, PP, PVC and blend of (80% HDPE + 20% PP) at 50 RPM.

The fusion characteristics of WPC are related to the polymer properties. As shown in Figure 4.7, the PVC showed the highest torque energy. The WPC made with HDPE

and with 80% HDPE showed similar torque energies. Increasing mixing temperature leads to a decrease in polymer viscosity (Abraham & George, 2009). The torque energy is highly affected by process temperature. The fusion behavior is highly correlated to the polymer nature and process temperature. The melting temperature range of PP is higher than of HDPE (Mazzanti & Mollica, 2015). Thus, PP composites need more melt energy and time for stabilization than HDPE composites (Englund & Villechevolle, 2011).

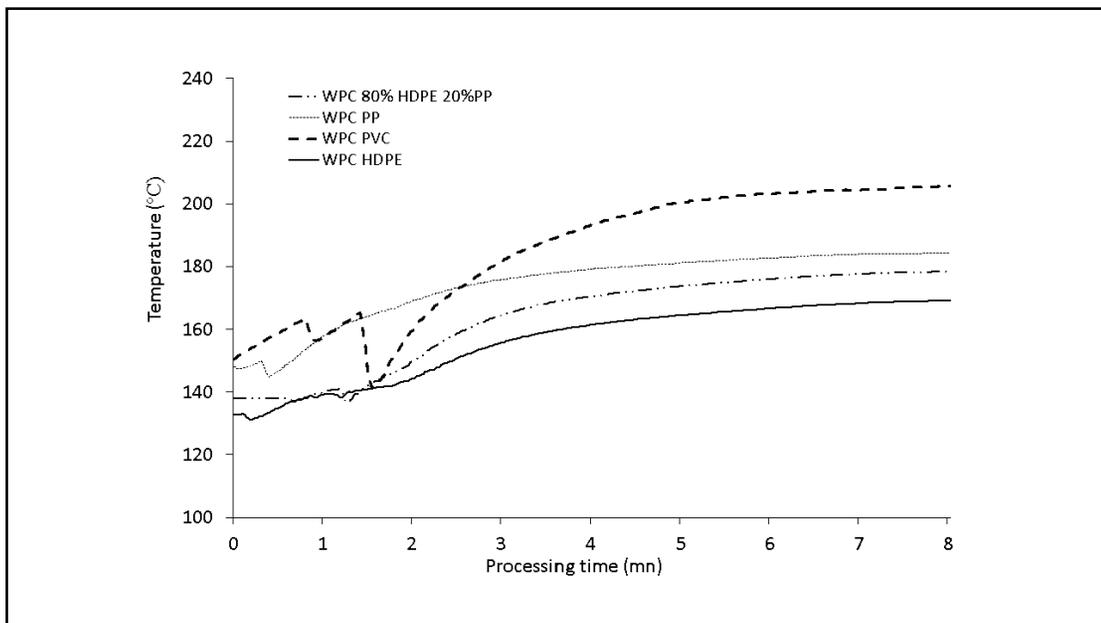


Figure 4.8: Internal rheometer temperature variations as a function of time for WPC filled with 30 % jack pine wood fibers (300-425 μm) and matrices HDPE, PP, PVC and blend of (80% HDPE + 20% PP) at 50 RPM.

WPC made with PP showed the highest energy at maximum torque 37.43 kJ and the highest stabilization energy at 52.93 kJ (Figure 4.7). The higher resistance to shear of PP compared to the other two polymers explains this result. The melting behavior and the viscosity of the WPC are highly correlated to the polymer nature and properties. The thermal degradation of the wood fibers limits the polymer choice. To ensure lower

degradation of the wood fibers, lower process temperatures should be used. This crucial parameter makes the HDPE, which has the lowest melting temperature (130°C), the most used polymer in the WPC. According to the obtained results, using different polymer blends to produce WPC is possible. The incompatibility of the polymeric chains of the different polymers could hinder the extrusion process. The use of different polymers could weaken the WPC mechanical properties. However, the use of specific proportions of each polymer and adjustment of process parameters could result in WPC with acceptable properties.

4.6 Practical implications

The main differences between neat HDPE and WPC are the higher mixing and stabilization times. At relatively low fiber proportions, the energy required to mix the fibers with the polymer fell in the same range as that required to mix neat HDPE (Table 4.2). However, higher fiber proportion increases the torque and consequently the mixing energy. Nevertheless, the WPC could be processed using extruders designed for thermoplastic polymers (Scott et al., 1997; Sherman, 2004) with a slight loss of productivity due to the longer mixing time and higher energy consumption. In addition, shorter fibers are easier to mix with HDPE indicating that fiber morphology affects the extrusion process. Thus, process settings should be adjusted according to fiber morphology. For processing purposes, fines and short fibers are preferable. However, there is an equilibrium to reach between productivity and final product quality. The WPC made from the same pellets showed that longer fibers led to better mechanical properties (Bouafif et al., 2009a; Migneault et al., 2008).

Wood fibers from different species affect the viscosity differently (Gallagher & McDonald, 2013; Klyosov, 2007; Li & Wolcott, 2004). Chemical compositions of bark, sapwood, and heartwood are different (Yemele et al., 2010). The bark contains

more lignin (Table 4.1) and extractives, which affect the chemical reactions during processing. Wood fiber cost is generally lower than virgin polymer. Increasing the fiber proportion could contribute to lower the total WPC cost. However, increasing fiber proportion leads to hinder the production process (Hong et al., 2014). Thus, cost reduction might not be the main advantage of WPC compared to neat polymer. The main advantage is environmental.

4.7 Conclusions

Results from this study indicated that the addition of the wood filler in thermoplastic polymers leads to higher mixing and stabilization time compared to neat polymers. Using different wood and bark fibers led to important variations in the torque rheological properties. Wood fibers are easier to process than bark fibers. This result was explained by the variations in the chemical composition and density of the studied fibers. Also, short fibers with low aspect ratio are easier to process in WPC manufacturing compared to long and high aspect ratio fibers.

Polymer variation also affects WPC processing. Polymers with high fusion temperatures (PVC and PP) are more difficult to process than those having low fusion temperature (HDPE). The formulation containing a polymer blend showed the highest torque energy. The incompatibility of the two polymers is among the plausible explanations.

CHAPITRE V

EFFETS DU TRAITEMENT CHIMIQUE DE LA FIBRE SUR LES PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES BOIS POLYMÈRE²

5.1 Résumé

L'objectif de l'étude est d'estimer l'impact de la modification chimique de la surface de la fibre de bois sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des CBP. Des fibres de pin gris (*Pinus banksiana* Lamb.) avec une longueur de 250 à 425µm ont été placées dans un bain-marie chauffé à 90°C. Le réactif utilisé est composé d'une solution de 50% acide acétique glacial (Lab-Grade, Anachemia Canada Co.) et 50% peroxyde d'hydrogène (Solution 30% DC Grade, Anachemia Canada Co.) avec trois temps de séjour des fibres sont utilisés (2heures, 4 heures et 6 heures). Une variante où les fibres de bois n'ont pas été traitées chimiquement est utilisée comme témoin. Les fibres obtenues ont servi pour la fabrication de granules de CBP par extrusion. Les éprouvettes d'essais de traction et de flexion ont été fabriqués par un procédé d'injection. Les échantillons de CBP ont été caractérisés en utilisant des tests mécaniques, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectroscopie des photoélectrons (XPS), l'analyse thermogravimétrique (TGA), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), le test d'absorption d'eau, l'analyse de l'angle de contact et par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les composites issus des fibres traitées chimiquement présentent un module d'élasticité significativement supérieur à ceux issus des fibres non traitées. Par contre, la ductilité des composites issus de fibres traitées est faible. L'analyse FTIR démontre une augmentation des groupements acétyles avec

l'augmentation du temps de traitement des fibres. L'analyse XPS montre que le rapport O/C à la surface des fibres augmente avec l'augmentation de la période du traitement. Ce résultat est expliqué par l'élimination progressive de la lignine et de l'hémicellulose. L'angle de contact a augmenté avec l'augmentation de la période de traitement des fibres dans les CBP testés indiquant une amélioration de l'hydrophobicité des composites confirmé par le test d'absorption d'eau. La MEB a montré une meilleure interface d'adhésion entre la fibre et la matrice pour les CBP fabriqués avec des fibres traitées chimiquement.

EFFECTS OF WOOD FIBRE CHEMICAL TREATMENT ON WOOD POLYMER COMPOSITES PROPERTIES

5.2 Abstract

The effects of chemical pretreatments of jack pine (*Pinus banksiana* Lamb.) fibers on the physical, mechanical, and thermal properties of wood–plastic composites were investigated. Chemical modification was performed using a 50/50 solution of glacial acetic acid and hydrogen peroxide in a heated water bath at 90 °C. To vary treatment severity, three different treatment times were used: 2, 4, and 6 hours. Untreated fibers were used as a control. Wood–polymer composites (WPC) were manufactured in a two-step process: pellet extrusion followed by test sample injection. Pure polymer (HDPE) samples were manufactured for comparison. Tensile and three-point bending tests were performed to characterize mechanical properties of WPC and HDPE. Thermal properties were assessed by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Physical properties, including water uptake and contact angle, were measured. Surface chemistry and microstructure were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray photoelectron spectrometry (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). WPC showed higher strength properties when

made with treated fibers compared to untreated fibers. FTIR showed that the acetyl group content generated by the chemical modification increased with increasing chemical treatment time. XPS analysis on fibre surface shows that The O/C ratio increase with the increase of the acidic treatment. This result is explained by extractives and the lignin removal Treatment time had no significant effect on WPC thermal properties. The contact angle also increased with increasing treatment time, and tended to reach the values for pure HDPE samples, indicating improved composite hydrophobicity. Morphological analysis of WPC showed that chemical treatment improved the bonding in the fiber–polymer interface.

5.3 Introduction

Wood–polymer composites (WPC) are renewable materials (Migneault et al., 2014; Pollanen et al.; Sliwa et al., 2012; Wei et al., 2013). Current economic and energy conditions call for products that are highly competitive throughout the life cycle, and the WPC industry requires constant improvements to remain competitive (Fan et al., 2013; Li et al., 2012). Processing phase costs account for a large proportion of total WPC production costs (Ashori, 2008).

WPC are used mainly for outdoor building applications such as cladding, decking (Hämäläinen & Kärki, 2014; Stark & Matuana, 2007), fences, railings, and floors (Cavdar et al., 2014; Klyosov, 2007), all of which entail moist conditions. In addition to improved mechanical properties, enhanced or optimized fiber hydrophobicity appears to be a good parameter to ensure WPC performance and durability. The polymer is the hydrophobic constituent of WPC, and wood fiber is the hydrophilic constituent. Increasing the adhesion between the two interfaces (the wood–polymer interface) should increase product uniformity and improve its durability (Beg & Pickering, 2006; Fabbri et al., 2004; Fabiyi et al., 2009). Chemical modification of the

wood fiber could improve its hydrophobicity and the fiber–polymer interface in WPC (Cavdar et al., 2014).

Chemical treatment of fibers before WPC manufacturing improves their physical and mechanical properties (Rahman et al., 2015). Thus, fiber treatment decreases the hydrophilicity of natural fibers, which is mainly due to the hemicelluloses (Rahman et al., 2015). Fiber treatment involves a compromise between cost and improved physical and mechanical properties.

Many studies have shown that chemical modification of wood improves the physical and mechanical properties of WPC. Cavdar et al. (2014) used maleic, propionic, and succinic anhydrides to chemically modify aspen flour. The results showed significantly increased tensile and flexural moduli of the WPC samples along with slightly improved thermal properties. Oporto et al. (2007) showed that fiber treatment increased bonding in WPC. Reich et al. (2008) showed that WPC stiffness was sensitive to fiber chemical treatment. Gwon et al. (2010) used NaOH and various coupling agents for wood fiber chemical modification. Physical properties were improved for treated compared to untreated fiber–PP composites, as explained by the stronger adhesion between wood fiber and PP. Cheng et al. (2016) demonstrated improved shear strength and interface adhesion between poplar fiber and glass fiber after chemical treatment. Chauhan et al. (2013) showed that a mix (50/50) of wood fiber and pine needles treated with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) produced composites with improved mechanical properties. Yue et al. (2012) used treated wood flour derived from hardwood poplar (100 mesh) to produce PVC–wood flour composites that showed a positive influence on WPC tensile and impact strengths. Sombatsompop et al. (2005) also demonstrated that fiber chemical treatment improved WPC properties.

Xie et al. (2010) used glutaraldehyde and 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea for wood treatment. Water uptake decreased by 39% for composites made with treated

compared to untreated fibers, for significantly improved fiber hydrophobicity. Cantero et al. (2003) showed that treating natural flax fibers increased the contact angle with water and reduced the surface energy of the polar components. Wei et al. (2013) used esterification as a chemical treatment for hybrid poplar wood and produced WPC with a higher water contact angle and better physical properties compared with WPC made with untreated fibers.

Table 5.1 : Contact angle estimated in different studies.

References	Material	Contact angle (degrees)
(Yue et al., 2012)	Wood	37.4
	Lignin with low molecular weight	73.2
	PVC	88.5
(Tajvidi & Takemura, 2011)	Wood flour high density PE composite	66.6
	rice hulls high density PE composite	77.5
	bagasse fibre high density PE composites	46.8
(Malakani et al., 2015)	Untreated fibre 50 (wt%) Sawdust fir flour PP composite	88.2
	Acetylated fibre 50 (wt%) Sawdust fir flour PP composite	109.5
(Wei et al., 2013)	Control fibre	51.7 ± 2.0
	Acetylated fibre	57.1 ± 2.8
	Propionated fibre	85.9 ± 4.4
	Benzoated fibre	92.0 ± 4.9
	HDPE	81.6 ± 4.0

The major component of wood is cellulose. Wood is also constituted of hemicellulose and lignin, which contain hydroxyl groups that interact with water molecules through hydrogen bonding (Ayrilmis et al., 2011). The contact angle is used to assess the hydrophobicity of a product. Polymer generally has a high contact angle (Malakani et al., 2015; Sohn & Cha, 2015) which indicates high hydrophobicity. The contact angle is generally used to assess WPC hydrophobicity. Malakani et al. (Malakani et al., 2015) used acetylation and MAPP to improve the polymer–matrix interface in a composite and found that acetylation increased the contact angle with water. Sohn and Cha (2015) used the contact angle to assess the properties improvement for composites made with polypropylene and wood byproducts of roadside tree pruning. The results showed that pretreatment significantly increased the contact angle, thereby improving the wood hydrophobicity. Polymers show high contact angle values, evidencing good hydrophobicity (Malakani et al., 2015; Tajvidi & Takemura, 2011; Wei et al., 2013; Yue et al., 2012). Table 5.1 presents the contact angles of wood, polymers and WPC made with treated natural fibers. Natural fibers such as wood are hydrophilic, with contact angles ranging from 37 to 52 degrees due to the presence of hydroxyls components, which interact with water. As hydrophobic materials, the polymers show contact angles exceeding 75 degrees.

The aim of this study was to investigate the effects of a chemical fiber treatment on the mechanical, physical, and thermal properties of WPC. Specific objectives were to assess to assess the effects of the chemical treatment: 1) on the fibre surface chemistry; 2) on the polymer-fiber interface, 3) on the physical, mechanical properties, and thermal properties of WPC.

5.4 Experimental

Jack pine (*Pinus banksiana* Lamb.) fibers were hammer milled with a Wiley Laboratory Mill mounted with a 2 mm opening sieve. Fibers were sieved with a Rota Laboratory Sieve Shaker to obtain fibers with size range of 40 to 60 mesh (250–425 μm) and oven-dried for 24 hours at 105 °C and then placed in small glass containers. Wood fibers were chemically treated using a maceration process that dissolves the pectic bonds in the middle lamella of wood without degrading the cellulosic structure of the wood. Fibers were covered with an acid solution composed of 50% glacial acetic acid (Lab-Grade, Anachemia Canada Co.) and 50% hydrogen peroxide (Solution 30% DC Grade, Anachemia Canada Co.) in a heated water bath at 90 °C and gently stirred. The containers were placed in a heated water bath at 90 °C for three different treatment periods: 2, 4, and 6 hours. For each treatment time, 200 grams of fibers were prepared. The treated fibers were then washed several times with distilled water and air-dried.

Pure hydrogen peroxide is a colorless liquid that rapidly decomposes into water and oxygen. It is a strong cleanser and bleaching agent. Glacial acetic (pure at 99.5%) is a weak organic carboxylic acid that is miscible in water at all proportions. During the chemical modification process, the two reactants attack lignin and hemicelluloses, and this modification is accompanied by fiber discoloration.

The polymer used is high-density polyethylene (HDPE) (DOW DMDA-8907 NT7, DOW Chemical). WPC pellets made with HDPE combined with treated and untreated fibers were processed using a counter-rotating, intermeshing, conical twin-screw extruder (Thermo Scientific HAAKE PolyLab OS Rheodrive 7 with Rheomex OS extruding module). The screw speed was 50 rpm and the barrel and die temperature was 165 °C. The proportion of wood fibers in the composites was 35% (on dry weight basis). The composites were cooled in a water bath and cut into 3 mm length pellets.

Samples made with HDPE alone (pure HDPE) were also manufactured for comparison purposes. Test samples (WPC samples with treated and untreated fibers and HDPE samples) for bending and tensile tests were produced by injection molding using a Minijet Haake injection machine. Mold temperature was set at 80 °C, and barrel and nozzle temperature were set at 175 °C. Three-point bending properties were measured according to ASTM D 790 standard. Test samples were 1 mm in thickness, 10 mm in width, and x 60 mm in length. Test speed was 1.4 mm/min. Tensile properties were measured according to ASTM D 638 on dog-bone-shaped samples of 2 mm thickness, 4 mm width, 12,5 mm width in shoulder area and 75 mm length at a speed of 5 mm/min. FTIR spectroscopy was conducted using a Shimadzu IRTracer-100 in a scanning range from 400 to 4000 cm^{-1} and at 1 cm^{-1} frequency. Shimadzu LabSolutions IR Software was used for scanning, and the average of 50 scans was used for each measurement. X-Ray Photoelectron spectrometry was conducted on the surface of the wood fibers and the WPC samples using an X-Ray Photoelectron spectrometer (XPS, Kratos Axis Ultra, UK). The samples have a dimension of 400 x 800 microns and measurement depth was 5 micrometers. To identify the chemical bonds analysis were conducted on high-resolution spectra (1486,6 eV; 20 eV pass energy; 0.025 eV step size). CasaXPS software (N. Fairley, CasaXPS version 2.3.15) was used to perform peak synthesis. The Gauss-Lorentz was used to generate peak intensities at a given bending energy. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were conducted on the WPC samples using an NETZSCH thermal analyzer at a heating rate of 10 °C/min under helium with a 25 mL/min flow rate from room temperature to 900 °C. Water uptake in water-soaked samples was assessed according to ASTM 1037, with measurements repeated three times on specimens for bending tests. An OCA 15EC contact angle measurement package (DataPhysics) was used to assess the contact angle at the WPC surface. A 5 μl drop of distilled water was placed on the surface of the injection-molded specimen and the contact angle was determined using SCA software (Version 4.4.1, DataPhysics). The sessile drop method was used to assess the

contact angle. Five locations on each specimen were measured. The contour of the drop is illuminated with a diffuse light source. The contact angle is calculated as the angle formed by the distilled water drop at the three-phase boundary where the liquid, gas and solid intersect. During the test, the drop was prevented from falling to the surface so as to prevent the production of kinetic energy, which can influence the drop formation and shape. The plate was therefore elevated to intercept the drop directly from the syringe. Scanning electron microscopy (SEM) was performed on fractured surfaces of tensile WPC specimens. All specimens were prepared and gold-plated prior to SEM. Micrographs were generated at 20 KeV at 5 mm working distance using a Hitachi S3500 electron microscope (Tokyo, Japan). To avoid multi-interaction effects and to better assess the effect of chemical treatment, we did not use coupling agents.

5.5 Results and discussions

5.5.1 Mechanical properties

The results of the mechanical tests for all formulations are presented in Table 5.2. Results of the analysis of variance are shown in Table 5.3. Chemical treatments have highly significant impact on the tensile modulus of elasticity (Table 5.2). Composites made with treated jack pine fibers presented higher tensile modulus of elasticity compared to composites made with non-treated fibers and pure HDPE samples. This result could be explained by the increased WPC crystallinity and fiber flexibility due to the partial or total removal of the amorphous fiber components (lignin and hemicelluloses) and to the surface fiber modification. The improved elasticity can also be explained by the better wettability of the treated wood fibers by the polymer. The highest tensile modulus of elasticity were obtained for composites made with fibers treated for 6 hours. These results are in good agreement with previous findings (Cavdar et al., 2014; Fabiyi et al., 2009; Oporto et al., 2007; Reich et al., 2008; Yue et al., 2012).

The tensile modulus of elasticity increased by 64% for WPC made with fibers treated for 6 hours compared to WPC made with untreated fibers. However, only slight differences were found between the modulus tensile modulus of WPC made with treated fibers at different treatment times (Table 5.2). This result suggests that severe chemical treatments are not essential to improve the tensile modulus of elasticity and that slight or moderate treatments are sufficient.

The chemical treatment did not show any significant impact on tensile strength. The latter varied from 19.9 to 20.4 MPa only. WPC made with untreated fibers showed only 5% improvement in tensile strength over pure HDPE samples. This can be explained by the weak chemical bonding between the wood fiber and polymer, the chemical modification did not improve the interface bonding. This result was expected because we did not use any coupling agent such as MAPE. Many authors have demonstrated lower tensile strength for WPC made without coupling agents (Alavi et al., 2016; Migneault et al., 2015; Tufan et al., 2016a). Therefore, the improved tensile modulus of elasticity was not due to stronger interface adhesion, but instead to greater fiber flexibility. In fact, chemical fiber treatment improves fiber flexibility (Hubbe et al., 2015; Setswalo et al., 2017). For example, chemical pulp fibers are much more flexible than mechanical pulp fibers (Migneault et al., 2014).

Tensile elongation is indicative of fiber flexibility: flexible fibers show higher maximum elongation than rigid fibers. The results in Table 5.2 support this argument: the lowest elongation at break was observed for WPC made with untreated fibers, and WPC made with chemically modified fibers produced WPC with slightly higher elongation at break. The improved ductility can be explained by the greater fiber flexibility due to the chemical treatment, and not to stronger interface bonding.

Table 5.2 : Average and standard deviation (between parenthesis) of the tensile and bending properties of HDPE and WPC made from untreated fibres and treated fibres with acetic acid-hydrogen peroxide (2hours, 4 hours, 6 hours respectively).

sample	Tensile properties			Bending properties	
	Tensile modulus (GPa)	Strength (MPa)	Elongation at maximum yield (%)	Flexural modulus (MPa)	Strength (MPa)
Pure HDPE	1.02 (0.12)	20.41 (0.88)	6.39 (0.42)	402.54 (25.07)	17.21 (0.62)
Untreated fibre WPC	1.07 (0.07)	19.90 (0.68)	3.06 (0.21)	537.13 (23.90)	23.32 (0.65)
2hr treated fibre WPC	1.69 (0.20)	20.06 (0.67)	3.69 (0.34)	603.91 (38.92)	23.58 (0.71)
4hr treated fibre WPC	1.54 (0.21)	20.26 (0.83)	3.93 (0.41)	572.97 (56.17)	23.27 (0.82)
6hr treated treated WPC	1.76 (0.17)	20.40 (0.98)	3.52 (0.31)	719.87 (69.35)	25.30 (1.27)

Table 5.3 : Analysis of variance (F values) of the effect of treatment on the WPC properties.

	Tensile modulus	Tensile strength	Elongation at maximum yield	Flexural modulus	Flexural strength	Contact angle	Water absorption
Wood fiber treatment	31.57**	1.39 ^{NS}	6.19*	30.01**	13.88*	3.78**	27.97**

** Significant at 1% probability level, * Significant at 5% probability level, ^{NS} not significant at 5% probability level.

All WPC formulations had a lower elongation at break compared to pure HDPE, which is known for its high ductility. These results are in good agreement with previous findings (Kajaks et al., 2016; Krause et al., 2017; Pérez et al., 2012b). The addition of wood fibers to the polymer increases the rigidity of the composites (Table 5.2). All WPC made with chemically treated fibers showed higher elongation at break than WPC made with untreated fibers. This result can be explained by the impact of the treatment on fiber flexibility.

The appWPC made with chemically treated fibers showed higher flexural modulus of elasticity than WPC made with untreated fibers, indicating greater stiffness of composites made with treated fibers. Chemical treatment improved the flexural strength from 17.21 MPa for untreated fibers to a maximum value of 23.58 MPa for fibers treated for 4 hours. However, no significant variation is observed among composites made from the treated fibers. A closer examination of the data reveals that, contrary to the modulus of elasticity, the chemical treatment did not substantially improve the flexural strength. Again, this result suggests that the chemical treatment improves fiber flexibility, but has only a marginal impact on the interface adhesion.

5.5.2 X-Ray Photoelectron spectrometry (XPS)

The table 5.4 presents the results of the XPS analysis of the surface of untreated and treated wood fibers. In lignocellulosic materials, the oxygen-to-carbon ratio (O/C) is indicative of the lignin and cellulose content on the surface. The O/C ratio on fiber surface varied between untreated fibers and treated fibers at different periods because their chemical composition was affected. The lowest O/C ratio was obtained for the untreated jack pine fibers at 0.27 (Table 5.4). The 4 hours treated fibers has the highest O/C ratio at 0.37 (Table 5.4). The O/C ratio increase was due to the acidic treatment of the wood fibers, which removes the extractives and the lignin. The high-resolution (C1s) spectra was fitted into four peaks at 285.00 eV (± 0.01), 286.63 eV (± 0.02),

288.09 eV (± 0.02) and 289.22 eV (± 0.05) which were attributed to C1, C2, C3 and C4, respectively. The deconvolution of the signal (C1s) into four components is made according to the degree of oxidation. C1 refers to carbon bound with hydrogen or carbon (C—H, C = C), C1 are correlated to lignin and extractives. C2 refers to carbon with one bonded oxygen (C—O, C—O—C), C2 are attributed to carbohydrates. C3 refers to carbon with two bonds to oxygen (C = O, O—C—O), C3 refers to carbohydrates. C4 refers to carbon with three bonds to oxygen (O—C=O), C4 are correlated to lignin and extractives (Bouafif et al., 2008; Lang et al., 2015; Migneault et al., 2015). The highest C2 and C3 for the 4 hours treated is explained by the residual lignin and extractives compared to the 6 hours treated fibers. More oxidized carbons are present in the wood fiber surface.

Table 5.4 : Oxygen-to-carbon (O/C) ratio and high resolution C1s peak areas of untreated and treated wood fibers.

	0H	2H	4H	6H
O/C	0.27	0.28	0.37	0.36
C1 (%)	59.1	57.6	46.4	46.5
C2 (%)	32.9	33.2	41.3	39.2
C3 (%)	4.0	3.0	7.3	7.0
C4 (%)	4.0	6.2	5.0	7.4

The XPS analysis was also conducted on the HDPE and WPC surface. The table 5.5 represents the XPS analysis of the surface of HDPE and WPC. The results shows a predominant presence of the polymer in the surface of composites as expected. The highest O/C ratio was obtained for the WPC made with 4 hours treated jack pine fibers at 0.10 (Table5.5). This result confirms the presence of much higher amount of oxidized carbon on the surface of the 4 hours treated wood fibers, which allows better

bonding with the polymer molecules. In good agreement with previous findings (Bouafif et al., 2008; Lang et al., 2015), this result confirms the good mechanical properties for the 4 hours treated WPC obtained in this study.

Table 5. 5 : Oxygen-to-carbon (O/C) ratio and high-resolution C1s peak areas of HDPE and WPC

	WPC 0H	WPC 2H	WPC 4H	WPC 6H	HDPE
O/C	0.03	0.08	0.10	0.04	0.02
C1 (%)	96.6	90.7	46.4	46.5	98.9
C2 (%)	2.0	7.1	41.3	39.2	0.2
C3 (%)	0.5	1.5	7.3	7.0	0.9
C4 (%)	0.6	0.7	5.0	7.4	-

5.5.3 Surface Chemistry by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR was used to characterize the surface chemistry of untreated wood fibers, 2 hours, 4 hours and 6 hours treated fibers. Figure 5.1 show the spectra of treated and untreated wood fibers. The spectra of treated fibers showed a decrease in the intensity of the 3340 cm^{-1} peak attributed to the hydroxyl groups of hemicellulose (Kord et al., 2016). The shift of the peak decrease was more accentuated for 2 hours treated fibers compared to the untreated fibers. This result could be explained by lower hydroxyl groups migration to the surface of the wood fibers due to the weak severity of the two hours compared to the 4 hours and 6 hours severity treatment. The intensity of the C – O at 1031 cm^{-1} group is also the lowest for the 2 hours treated fibers. This observation is explained by the appearance of higher amount of acetyl groups for the 4 hours and 6 hours treatments due to the higher severity of the acidic treatment.

We also used FTIR to characterize the surface chemistry of WPC made with treated and untreated fibers and pure polymer (HDPE) samples to detect the variability

generated by the combination of wood fibers and the polymer. Figure 5.2 show the spectra of raw wood, pure HDPE, and WPC made with treated and untreated fibers. The 1238 cm^{-1} peak for the raw wood is related to the syringyl groups of the lignin. The 731 cm^{-1} peaks observed for the WPC and HDPE are related to the CH_2 groups specific to the HDPE polymer (Deka & Maji, 2011; Fei et al., 2014; Gunning et al., 2012). The methylene group peak observed around 1471 cm^{-1} observed for the WPC and HDPE is specific to the HDPE polymer (Zhao et al., 2016).

The chemical treatment of the wood fibers removes the hemicellulose and lignin, which improves the compatibility between the wood and polymer surfaces. Figure 5.2 show the absorbance spectra of the HDPE, WPC formulations made with untreated fibers and with treated fibers for different treatment times. The absorbance peak observed at 1031 cm^{-1} , which is typical for the carbon–oxygen (C–O) bonding between cellulose and hemicellulose, is more accentuated for the composites made with treated fibers.

The fiber treatment reduces hydrogen bonding between the cellulose and hemicellulose and produces acetyl groups (C = O) (Olananmi et al., 2016). This result is in good agreement with previous findings that fiber chemical treatment improves the fiber flexibility and fiber repartition in the polymer (Farsi, 2012; Ghasemi & Farsi, 2010; Kord & Haratbar, 2016; Mattos et al., 2015; Olananmi et al., 2016). The HDPE and WPC formulations are characterized by peaks from 2850 cm^{-1} to 2920 cm^{-1} specific to carbon–hydrogen bonding (-C—H-). Figure 5.3 shows higher carbon–hydrogen bonding for HDPE and WPC made with 4 hours and 6 hours treated fibers compared to raw WPC made with untreated and 2 hours treated fibers. This peak shift explains higher carbon-hydrogen bonding and could explain the better mechanical and water absorption properties.

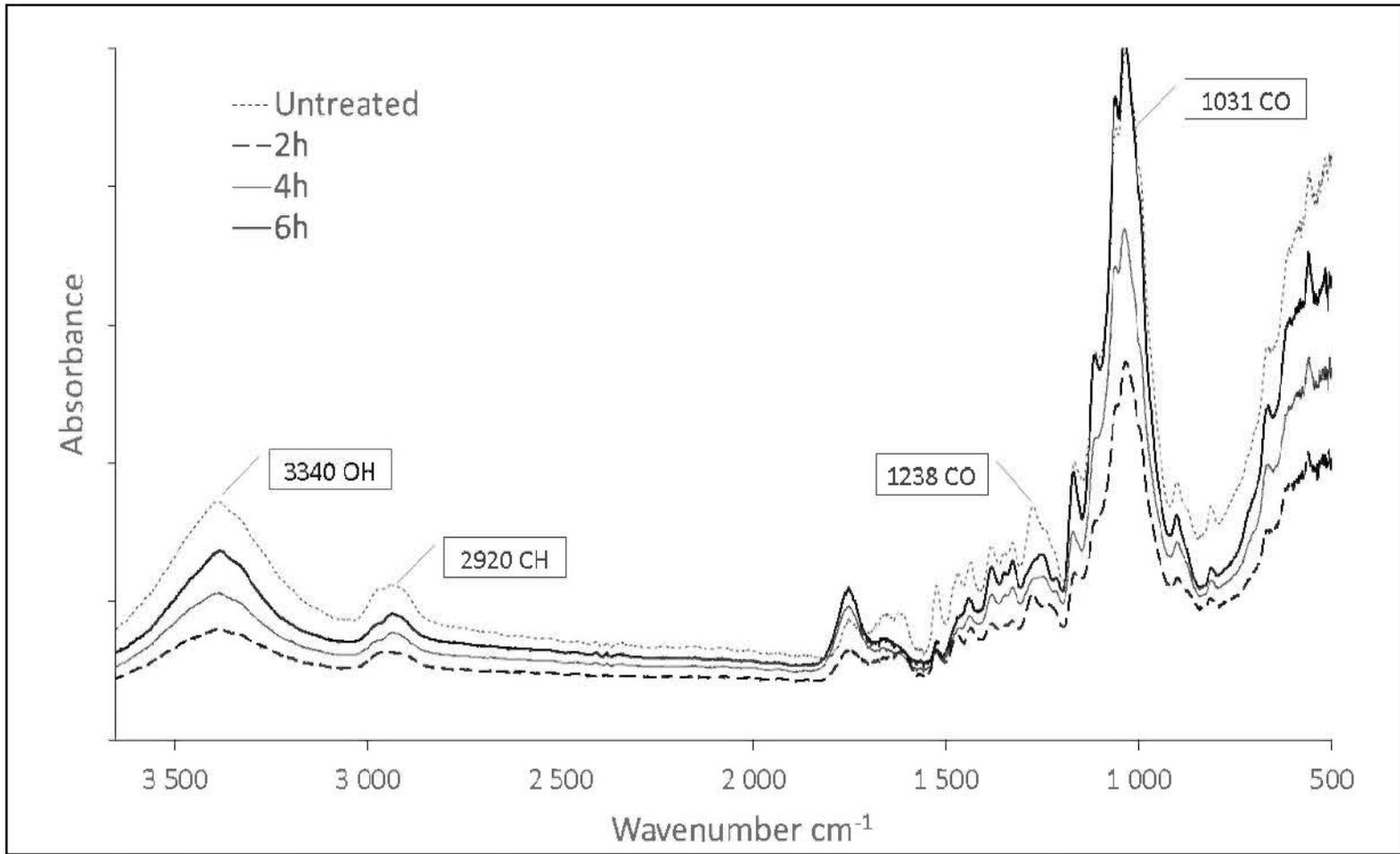


Figure 5.1: FTIR spectra for 2 hours treated, 4hours treated , 6 hours treated jack pine fibers and untreated jack pine fibers.

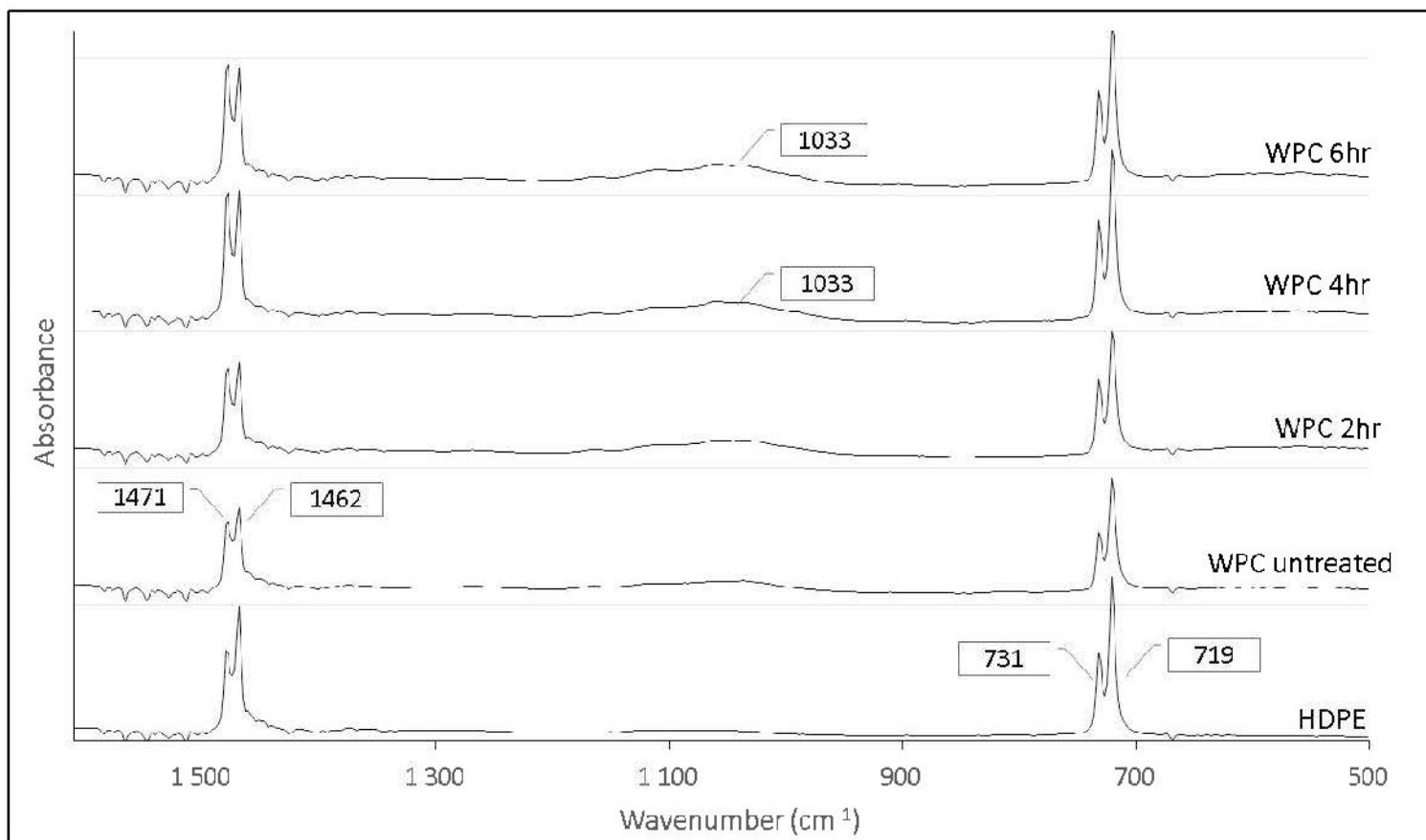


Figure 5.2: FTIR spectra (500-1500 cm⁻¹) for HDPE, WPC untreated fibres, WPC 2-hr-treated fibre, WPC 4-hr-treated fibres and WPC, 6-hr-treated fibres.

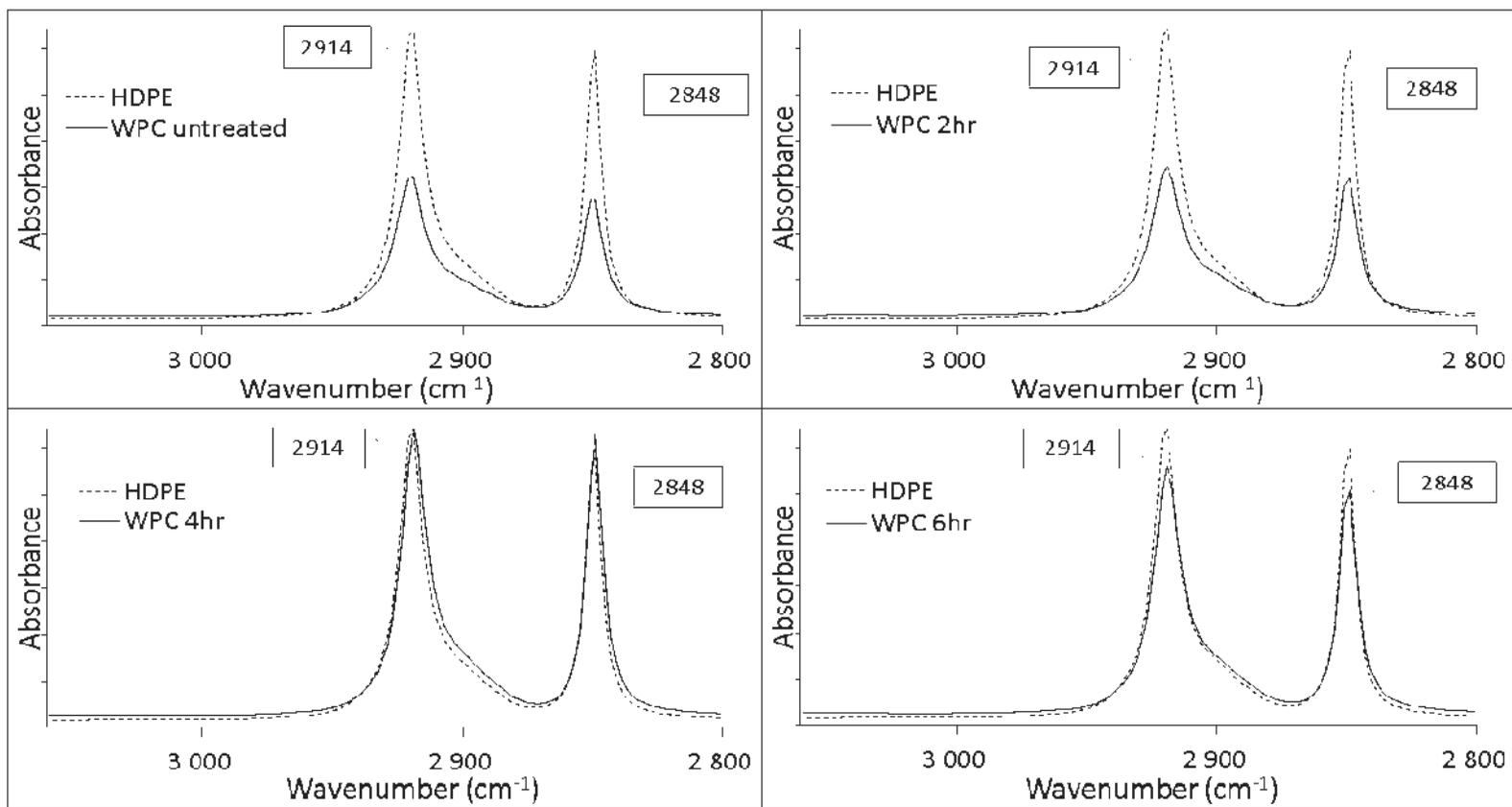


Figure 5.3: FTIR spectra (2800-3000 cm⁻¹) for HDPE, WPC untreated fibres, WPC 2-hr-treated fibre, WPC 4-hr-treated fibres and WPC, 6-hr-treated fibres.

5.5.4 Thermal properties

The TGA curves for the tested WPC formulations and HDPE samples are shown in Figure 5.4. For all WPC formulations, mass loss begins at 220 °C, corresponding to the degradation of hemicelluloses and lignin present in the wood (Kittikorn et al., 2012). The second mass loss begins at 380 °C, corresponding to the beginning of cellulose degradation. The curve for pure HDPE shows a single mass loss beginning at 500 °C. The first degradation of WPC made with untreated fibers begins at a lower temperature compared to WPC made with treated fibers, which can be explained by the degradation of lignin and hemicellulose in the wood fibers. Most of the lignin and hemicelluloses were removed from the treated fibers. However, the treated fibers still show degradation, starting at around 220 to 250 °C, which can be explained by the degradation of the residual lignin and hemicelluloses in the treated fibers.

The DSC results for the tested formulations and HDPE samples are shown in Table 5.6. The melting temperature (T_f), the enthalpy of fusion (ΔH_f), the crystallinity index (X_c), crystallization temperature (T_c) and the enthalpy of crystallization (ΔH_c) of pure HDPE and WPC made with treated and untreated fibers were computed.

Whereas the HDPE shows a T_f at 135.6 °C, all WPC formulations made with treated fibers show a T_f at around 133 °C. The lowest T_f 130.8 °C is observed for the untreated fibers WPC. Melting behavior involves an endothermic reaction whereby the heat is absorbed by the material (Awal et al., 2009; Kittikorn et al., 2012). Pure HDPE is more thermally stable than WPC. The lower melting temperature for WPC is therefore due to the wood fraction, which, being more sensitive to the heating process, degrades at lower temperatures. The degradation of WPC is observed at a lower temperature compared to pure polymers (Min et al., 2013). The T_c of the WPC is higher than the T_c of the pure HDPE polymer. This result is explained by the insertion of wood fibers in the molecules of the polymer during the heating process. The melting behavior and the

crystallization of the polymers are hindered due to the introduction of the wood fibers in the composites (Fei et al., 2014).

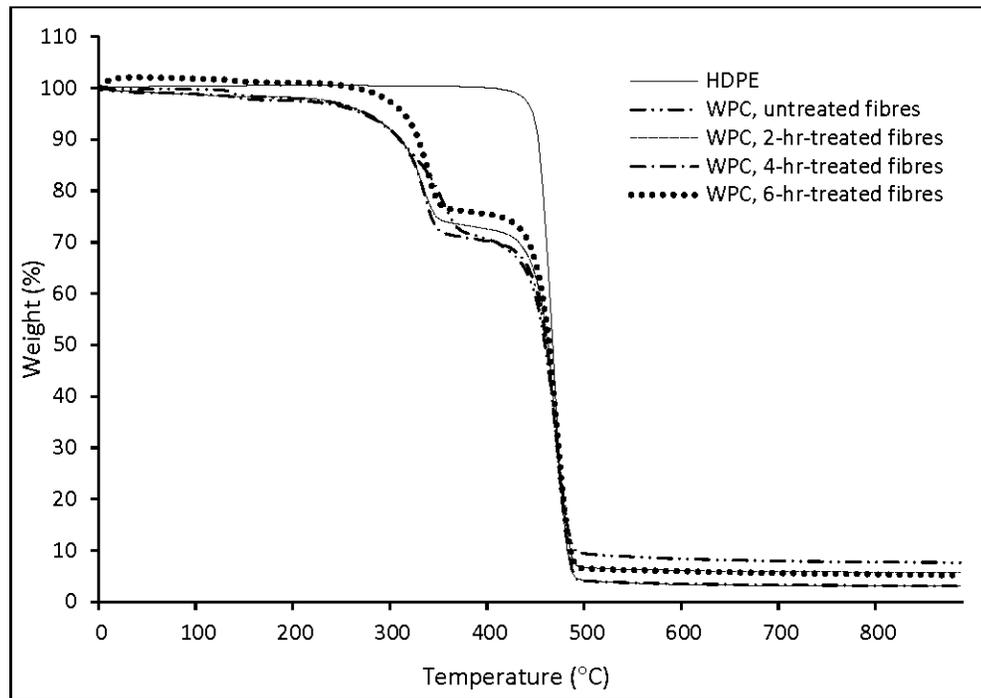


Figure 5.4: TGA Analysis of WPC made with untreated jack pine fibres (35%); WPC made with treated jack pine fibres (35%) for 2, 4, and 6 hours of treatment time; and pure HDPE samples.

The lowest X_c (54.4 %) is observed for the pure HDPE compared to the WPC formulations. This result is expected since the wood fibers contain an important proportion of cellulose, a crystalline polymer, and thus their introduction in the composite will improve its crystallinity. The ΔH_f and ΔH_c decrease for all the WPC formulations compared to pure HDPE. Little variation is observed for the results of ΔH_f , ΔH_c and X_c among WPC due to the fact that the proportions of HDPE and fibers were maintained constant. Nevertheless, we observed a slight increase in the X_c of the

WPC made with treated fibers compared to the WPC made with untreated fibers. This slight improvement of the thermal stability is explained by the removal of the amorphous hemicellulose from the wood fiber and the stronger hydroxyl bonding between the fibers and the polymer. The thermal properties and thermal stability show no significant variation among the treated samples (Figure 3, Table 3). Because cellulose, the largest component of wood, is not degraded by the chemical treatment, all the WPC formulations show similar heat degradation behavior.

Table 5.6 : Thermal properties of pure HDPE and WPC made with treated and untreated fibers.

Samples	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
HDPE	135.6	157.8	54.4	114.3	159.5
WPC, untreated	130.8	75.8	74.5	116.4	87.8
WPC, 2-hr-treated fibres	132.3	77.1	75.9	115.6	91.9
WPC, 4-hr-treated fibres	133.7	80.9	79.6	114.9	99.7
WPC, 6-hr-treated fibres	133.4	78.9	77.8	115.3	96.6

These results are in good agreement with previous findings. Kaczmar et al. (2011) showed that WPC made with untreated fibers degrade earlier than WPC made with treated fibers. Wood chemical components have different degradation temperatures. The degradation zone for hemicelluloses ranges from 225 to 325 °C, whereas the degradation zones for cellulose and lignin range from 325 to 375 °C and from 255 to 500 °C, respectively (Hämäläinen & Kärki, 2014). Using high temperatures in WPC manufacturing degrades the wood fibers and results in composites with poor mechanical properties (Awal et al., 2009).

5.5.5 Water uptake

Figure 5.5 shows the water uptake for all formulations after 21 days. Pure HDPE samples present a constant weight throughout the water-soaking test, with 0% water uptake after 21 days of water immersion. This result was expected and is explained by the hydrophobicity of the plastics due to their weak surface energy and the absence of free hydroxyl or hydrogen bonding in their chemical formulation.

WPC are commonly used for outdoor applications. The polymer is highly hydrophobic, which enables exposure to humidity without accelerated degradation. The wood fiber in WPC is not completely encapsulated by the polymer molecules. The permanent contact between the hydrophilic wood fibers and moisture can generate fungal attacks, leading to degradation of the WPC structure (Wei et al., 2013). High moisture content in the WPC weakens its mechanical properties. The polarity of the hydroxyl groups at the surface of wood fibers hinders its compatibility with the polymer. In the presence of water, the hydroxyl groups in the hemicellulose, (lignin and cellulose) are broken, leading to the formation of new hydrogen bonds with the water molecules. To improve the bonding interfaces between wood and polymer, the hydrogen bonding between the lignocellulose fibers must be weakened. Chemical modification is used to weaken the hydrogen bonding in the internal microstructure of the lignocellulosic fibers. This chemical modification enhances the adhesion between the fibers and the polymer, which improves the fiber dispersion in the matrix (Malakani et al., 2015).

The WPC made with untreated fibers show the highest water uptake. This can be explained by the amorphous hemicellulose component of the wood fiber, which was not chemically modified. WPC made with 6-hour-treated fibers shows the lowest water uptake. In this formulation, all the hemicellulose and lignin of the wood fibers were removed, which had a positive effect on the bonding interface between the cellulose and HDPE, resulting in fewer porous regions in the internal structure of the WPC.

The removal of hemicellulose and lignin due to chemical fiber treatment improves the wettability of the wood fiber due to the polymeric molecules of the thermoplastic. The stronger bonding between the WPC components improves the dimensional stability of the WPC. A uniform surface combined with fewer microstructure cavities in the WPC increases the hydrophobicity (Hong et al., 2014; Teuber et al., 2016a).

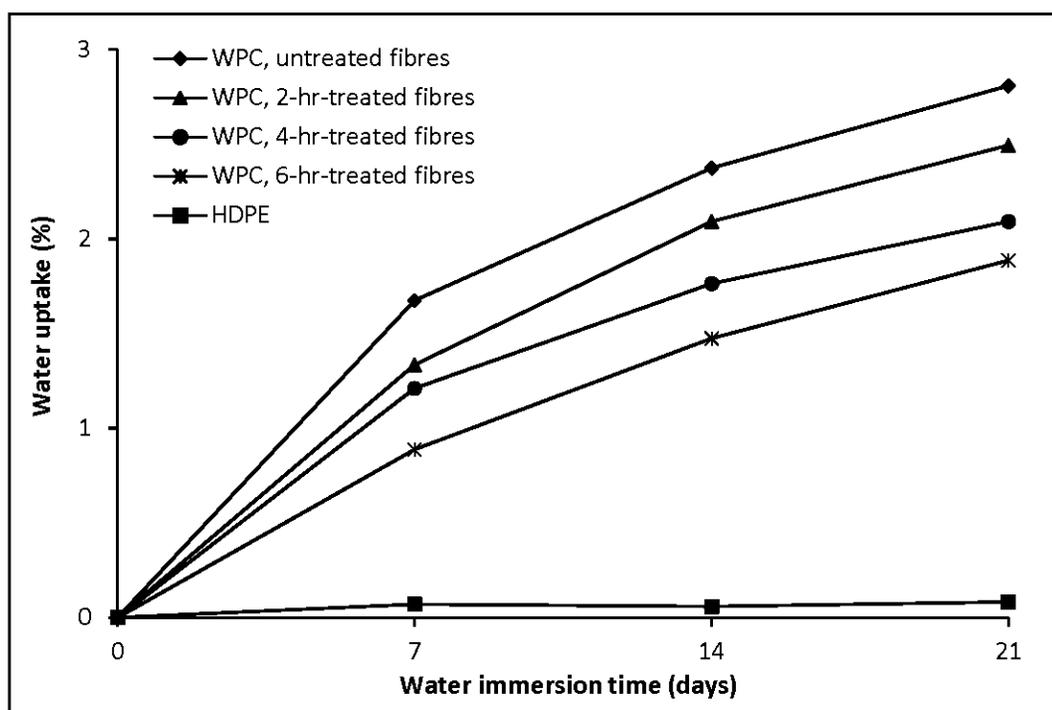


Figure 5.5: Water uptake for water-soaked HDPE and WPC made with untreated fibres and with fibres chemically treated for 2, 4, and 6 hours.

The viscosity of the composite blend during the extrusion process is highly correlated to the viscosity of the components used. The chemical modification of the wood fibers also provides greater compatibility between the polymer and the wood fibers, thereby decreasing the viscosity of the blend. This improved mixing behavior explains the greater dimensional stability of the WPC and the lower sensitivity to water exposure.

5.5.6 Contact angle

The results of the contact angle test are presented in Figures 5.6 and 5.7. We can see that the contact angle increases steadily with increasing fiber treatment time for all WPC formulations. The use of an acidic solution to chemically modify the wood fiber results in the replacement of the hydroxyl groups by hydrophobic acetyl groups. The increased hydrophobicity of the wood fibers improves their dispersion in the polymer matrix.

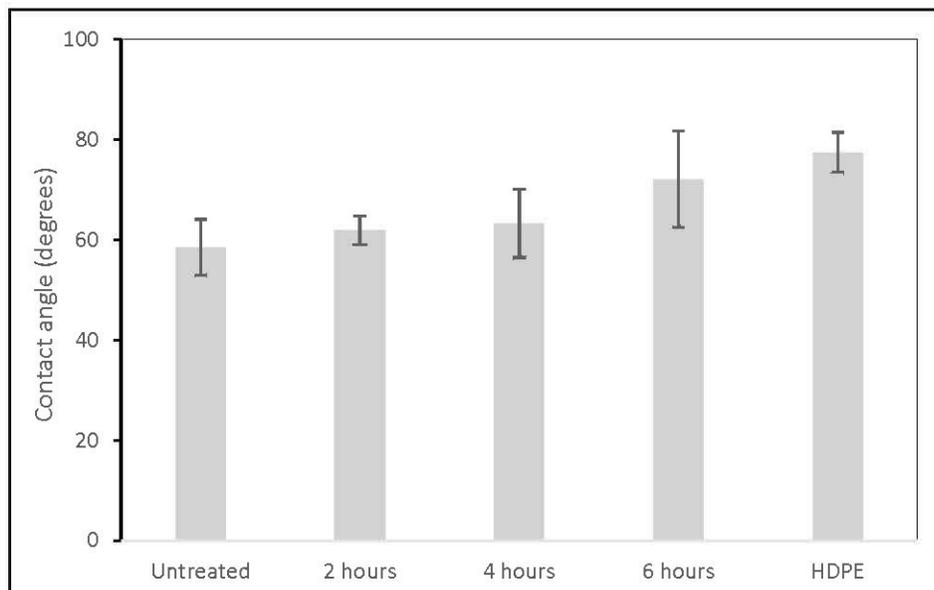


Figure 5. 6: Contact angle with distilled water for the different WPC formulations and pure HDPE.

This improved compatibility between the fiber and the polymer matrix lowers the water uptake and improves the dimensional stability. WPC made with 6-hour-treated fibers showed the highest hydrophobicity of the WPC formulations. The increased severity of the acidic treatment significantly decreases the hydroxyl groups in the wood fibers. For this formulation, the lower bonding with water molecules due to the decrease in

polar hydroxyl groups explains the stronger interface bonding between the fiber and the matrix. At the microstructure scale, this higher stability is due to the decrease in microstructure cavities and voids in the WPC (Tajvidi & Takemura, 2011).

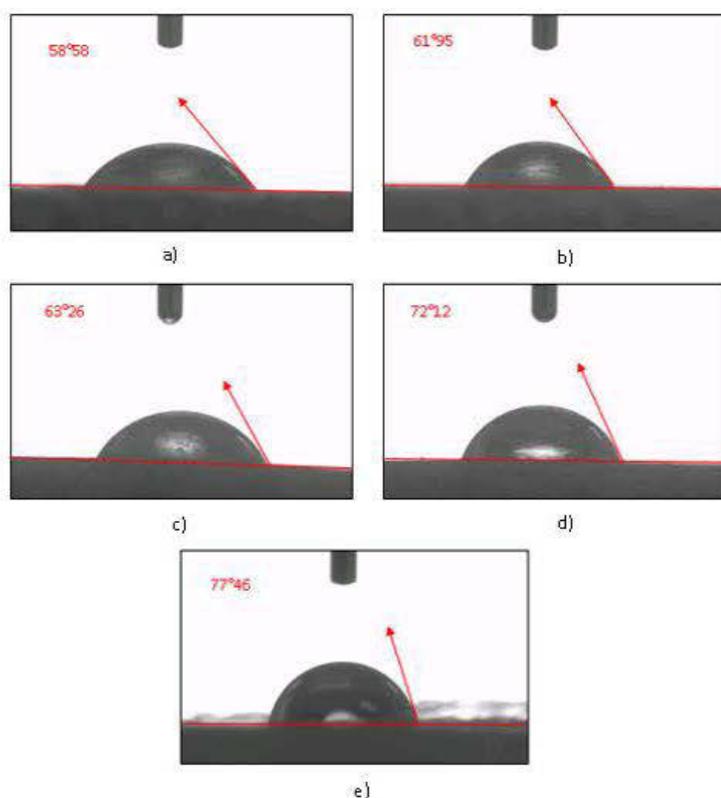


Figure 5.7: Contact angle for the injection molded samples WPC made with of a) untreated jack pine fibres (35%); b) 2-hour-treated jack pine fibres (35%); c) 4-hour-treated jack pine fibres (35%); d) 6-hour-treated jack pine fibres (35 %); e) pure HDPE.

The highest contact angle is observed for the pure HDPE sample. Thermoplastics such as HDPE are manufactured by a catalytic process. HDPE is composed of carbon and hydrogen, with strong intermolecular forces between the polymer chains (Balasubramanian et al., 2010). The higher contact angle indicates greater

hydrophobicity for WPC made with treated fibers. The improved dimensional stability and microstructure uniformity provide higher hydrophobicity (Teuber et al., 2016a). The higher contact angle is explained by the stronger bonding interface between the fiber and the polymer. The chemical modification of the wood fibers enhances their wettability by the polymer molecules. WPC made with chemically treated fibers have fewer microstructure cavities and more uniform surfaces.

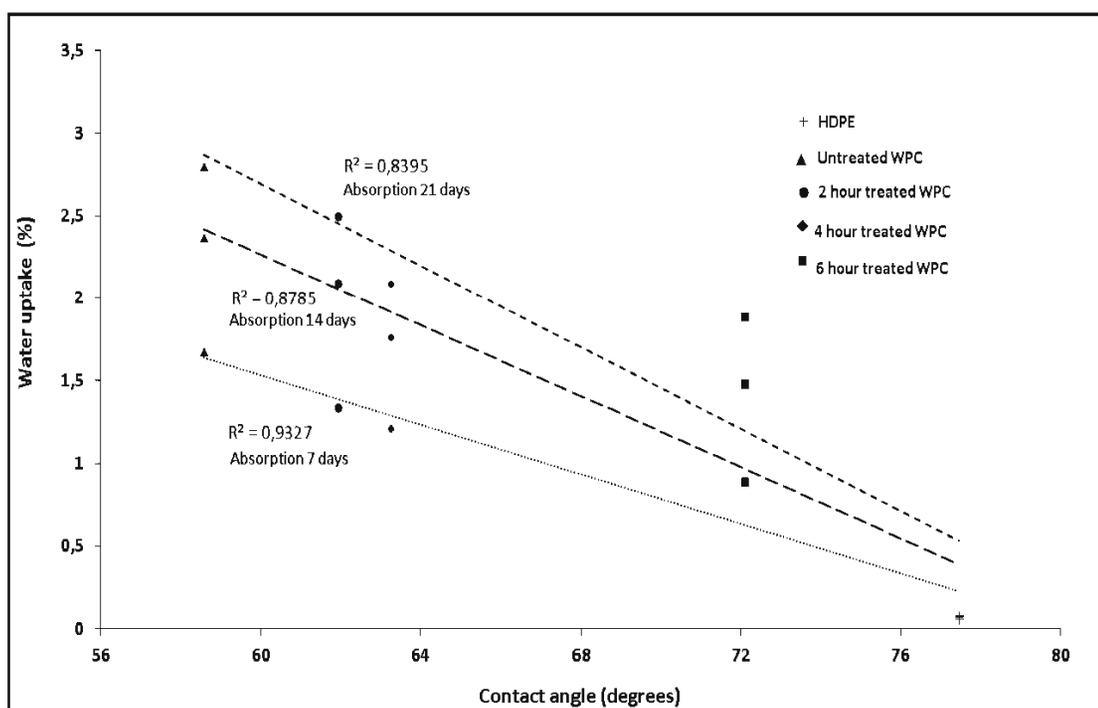


Figure 5.8: Relationship between contact angle and water uptake with water immersion time for WPC made with untreated and treated fibres.

The higher contact angle for the treated-fiber compared to untreated-fiber WPC is in agreement with previous findings (Malakani et al., 2015; Tajvidi & Takemura, 2011; Wei et al., 2013; Yue et al., 2012). Due to the stronger fiber–polymer bonding, the hydrophobicity of the treated-fiber composites increases. Chemically treating the fibers acts to remove the amorphous hemicellulose, which is the most hydrophilic component

of the wood fibers. This chemical modification strengthens the hydroxyl bonding between the fiber and the matrix. Figure 5.8 shows the correlations between the contact angle and the water uptake for the different WPC immersion times, showing a close relationship for all immersion times.

For example, the average water uptake (%) after 7 days shows a close relationship ($R^2 = 0.93$) with the contact angle for all WPC formulations. The variation in water uptake could be explained by the variation in the contact angle between the untreated-fiber and treated-fiber WPC formulations. Lower water uptake is obtained for formulations with higher contact angles. For example, the WPC made with 6-hour-treated fibers shows the highest contact angle of the WPC formulations, at 72.1 degrees, and presents the lowest water uptake.

5.5.7 WPC microstructure by Scanning electron microscopy (SEM)

SEM images are presented in Figures 5.9 and 5.10 at (x100) and (x300) enlargement, respectively. These observations were used to characterize the polymer–fiber interface and the fiber dispersion within the polymer.

Wood fibers are more degraded in the composites made with treated fibers. Treated fibers, are more homogeneously dispersed in the polymer matrix. The elimination of lignin and hemicellulose improved the wettability of the wood fibers by the polymer. The improved flexibility of the wood fibers impacted the fracture zone of the tensile specimen shown in Figures 5.9 and 5.10. For the untreated-fiber WPC, the fracture zone is more accentuated, and the detachment zones of the wood fibers are more visible.

The removal of the hemicellulose and lignin might affect the aspect ratio and the colouration of the wood fibers. Further studies are needed to analyze the wood fiber

repartition and orientation in the polymer matrix in order to assess the effects of the acidic treatment on these parameters.

Micrographs of the WPC made with 6-hour-treated fibers show fewer cavities and more homogeneous interfaces in WPC, confirmed by stronger fiber–matrix adhesion. This observation supports the better mechanical properties of WPC made with treated fibers.

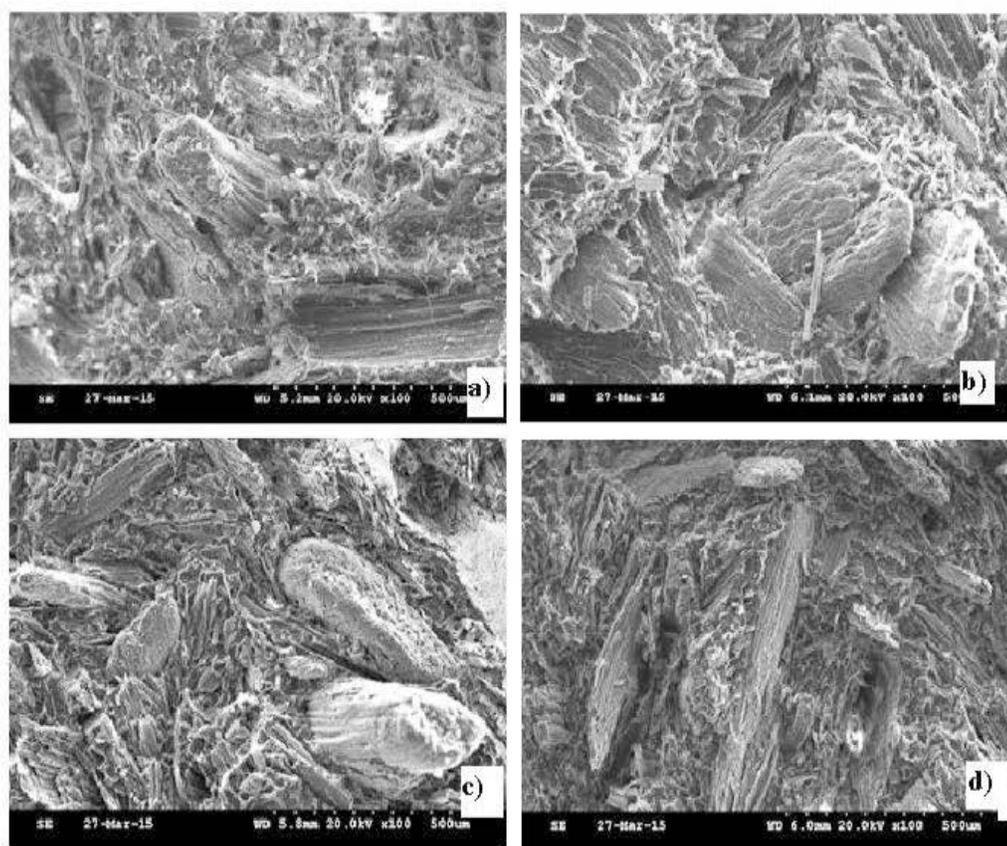


Figure 5.9: Scanning electron micrographs (x100) magnification of WPC made with HDPE matrix and a) untreated jack pine fibre (35% wt); b) 2 hours treated jack pine fibres (35% wt); c) 4 hours treated jack pine fibres (35% wt); d) 6 hours treated jack pine fibres (35% wt).

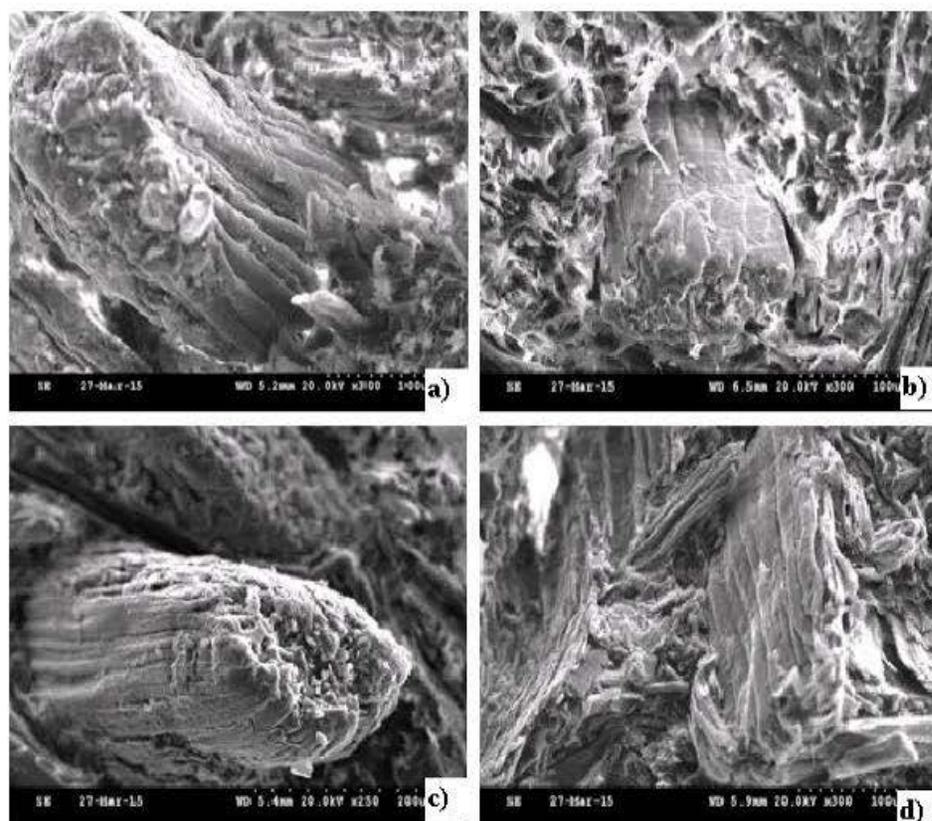


Figure 5.10: Scanning electron micrographs (x300) magnification of WPC made with HDPE matrix and a) untreated jack pine fibre (35% wt); b) 2 hours treated jack pine fibres (35% wt); c) 4 hours treated jack pine fibres (35% wt); d) 6 hours treated jack pine fibres (35% wt).

The natural microstructure cavities of wood are barely impregnated by the polymer. Chemical modification enhances the wettability of the wood fibers by the polymer (Hong et al., 2014). The impact of the acidic treatment is clearly apparent on the selected sites at x300 magnification. The removal of the hemicellulose and lignin resulted in a structural modification of the wood fibers.

5.6 Conclusions

Wood treatment with acetic acid and hydrogen peroxide modified the chemical structure of the wood fibers and dissolved the lignin and hemicellulose. XPS analysis on fibre surface shows that The O/C ratio increase with the increase of the acidic treatment period. This result is explained by the progressive hemicellulose, extractives and the lignin removal. On the surface of composites XPS analysis showed a predominant presence of the polymer. The 4 hours treated wood fibers showed the highest amount of oxidized carbon on the surface which allows better bonding with the polymer molecules. FTIR spectra showed that the carbon–oxygen bonding between cellulose and hemicellulose is more accentuated for the composites made with treated fibers. The higher severity of the acidic treatment for the 4 hours and 6 hours leads to the appearance of higher amount of acetyl groups. The chemical modification improved the fiber flexibility and the adhesion between fibers and HDPE, thereby improving the WPC physical and mechanical properties. Although the chemical treatment slightly improved the thermal stability of the WPC, it had no significant effect on their degradation behavior. This is explained by the fact that the cellulose, which is the largest constituent of the wood, was only moderately affected by the chemical modification, and therefore presented similar thermal degradation behavior based on the TGA analysis. The contact angle for the WPC increased with increasing fiber treatment time. The WPC made with 6-hour-treated fibers presented a contact angle approaching that for pure HDPE samples. This is explained by the impact of the treatment on the wood hydrophobicity. SEM showed that the chemical treatments improved the bonding between the treated fibers and the polymer, which explains the improved the mechanical properties of the WPC especially the moduli of elasticity in bending and in tension.

CHAPITRE VI

EFFETS DE LA VARIATION DE LA MATRICE THERMOPLASTIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-MÉCANIQUES ET THERMIQUES DES COMPOSITES BOIS-POLYMÈRE³

6.1 Résumé

L'objectif de l'étude est d'étudier les effets de la variation de la matrice thermoplastique sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites bois-polymère (CBP). Quatre formulations de matrice sont utilisées : polyéthylène haute-densité (HDPE), polypropylène (PP), (20% PP + 80 % HDPE) et (20% HDPE + 80% PP). Les deux variantes de mélanges de polymères sont utilisées pour simuler du plastique recyclé. Des fibres d'épinette noire (*Picea mariana* Mill.) avec une longueur de 75—250 µm sont utilisés à 35% en poids sur une base anhydre. Les granules de CBP sont produits par extrusion. Les échantillons de traction et de flexion ont été fabriqués par un procédé d'injection. Les CBP ont été caractérisés par des essais mécaniques, spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse thermogravimétrique (TGA), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), d'absorption d'eau, d'analyse de l'angle de contact et de microscopie électronique à balayage (MEB). Les CBP contenant 100% et 80% PP ont montré les meilleures propriétés mécaniques. Les CBP avec 20% de PP montrent des propriétés mécaniques et une stabilité dimensionnelle supérieure comparativement aux composites fabriqués avec une matrice HDPE. Ce résultat obtenu sans greffage chimique des deux polymères est expliqué par les meilleures propriétés mécanique du PP par rapport au HDPE. Les propriétés thermiques sont hautement dépendants de la nature et à la composition de la matrice. La formulation contenant 80% HDPE a montré une bonne stabilité thermique.

³ Article à soumettre dans POLYMER COMPOSITES. Auteurs : Mourad Saddem, Ahmed Koubaa

EFFECTS OF POLYMER VARIABILITY ON THE MECHANICAL, PHYSICAL AND THERMAL PROPERTIES OF WOOD POLYMER COMPOSITES

6.2 Abstract

We investigated the effects of polymer blend variation on the physical, mechanical and thermal properties of wood plastic composites (WPC). We used high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) and a combination of 80 % PP 20 % HDPE and 20 % 80% HDPE as polymer blends for the different WPC formulations to simulate recycled plastics. We used black spruce (*Picea mariana* Mill.) hammer milled fibres 200-60 mesh (75-250 μ m) at 35 wt% as a filler for all the formulations. A two-step process was used for WPC manufacturing; pellet extrusion followed by test samples injection. Tensile and three bending tests were used for WPC mechanical properties characterisation. Thermal properties were assessed by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Physical properties including dimensional stability and contact angle were assessed. Surface chemistry and microstructure were studied by Infrared Spectroscopy (FTIR) and electron scanning microscopy (SEM), respectively. WPC made with 100 % PP and 80 % PP showed the highest mechanical properties and were the most thermally stable. The addition of 20% PP in the WPC give better mechanical properties and dimensional stability comparing to the WPC made with HDPE matrix. This result obtained without grafting of the two polymer blends is explained by the better mechanical properties of PP comparing to HDPE. Thermal properties were highly affected by the polymer composition in the WPC with a better stability for the formulation containing 80% HDPE.

6.3 Introduction

Wood polymer composites (WPC) use in construction and transport is in constant evolution due to many economic and environmental advantages such as the availability of wood fibre at low cost, formability, durability and renewability (Ashori, 2008; Migneault et al., 2014). The increase of environmental awareness increased the demand for environmentally friendly products (Low et al., 2009). WPC could present a good alternative to full plastic products in terms of lower environmental impact (Teuber et al., 2016b). Lately, many studies tried to improve WPC properties and competitiveness by introducing new additives and new processes (Pérez et al., 2012a; Poletto et al., 2012; Rodríguez-Llamazares et al., 2011). However, the polymers price is very volatile and depends on petroleum price, which can affect the competitiveness of such products. Thus, the economic aspect is also very important to ensure the sustainability of WPC production. Using recycled materials appears to be a good way to lower the raw material prices and consequently the total production costs. Recycled thermoplastic polymer is commonly used as a matrix to produce WPC (Vantsi & Karki, 2015). Moreover, environmental advantages using recycled polymer could be a good way to decrease the production costs of wood plastic composites.

In landfills, plastics are not biodegradable. The 2015 global production of plastics was 322 millions tonnes. This important production leads to a large plastic waste stream making its recycling a great challenge (Gao et al., 2012; Gu et al., 2017). Recycling plastics in relatively long lifecycle products such as WPC could decrease the carbon footprint of the non-renewable polyolefin and avoid their burial in the landfills (Valente et al., 2011). Waste prevention comes to be a good way to avoid recycling energy uses and facilities expenses. In some cases, waste prevention could be less favourable by diminishing the downstream material recycling and avoiding the low-impact of secondary production (Cleary, 2014). In recycling centers, sorting wastes is the most

expensive part of the recycling process. Recycled plastics are always a mix of different kinds of polymers such as polyethylene terephthalate (PET), low-density polyethylene (LDPE), HDPE and PP. These polyolefin have different chemical compositions making them incompatible during processing which could affect significantly the properties of the products made from these recycled plastics.

Many authors (Ashori & Sheshmani, 2010; Grison et al., 2016; Low et al., 2009; Nerenz et al., 2012; Tajvidi & Takemura, 2011; Xiaolin et al., 2013) studied the effects of recycling on the properties of WPC, both components of these composites could be from recycled materials. Low et al. (2009) used epoxy to produce recycled cellulose fibre epoxy composites. Results showed an improvement in mechanical properties. Ashori and Sheshmani (2010) showed that the use of recycled newspapers in recycled PP composites showed the maximum water absorption compared to non-recycled components formulation. Tajvidi and Takemura (2011) showed that the use of recycled fibres increases the composites hydrophobicity due to better fibre-polymer adhesion between. Nerenz et al. (2012) showed that the addition of sunflower hull diminished the tensile strength of composites compared to neat PP. Xiaolin et al. (2013) studied the feasibility of composites made with recycled newspapers and magazines and recycled PP. The study showed that the recycled fibres could be a viable source for producing WPC. Grison et al. (2016) used recycled wood and solid and molten states of high-density polyethylene and showed improvement of the WPC interfaces.

Several matrixes were used with wood or natural fibres to produce WPC. Shao et al. (2000) used cement as matrix constituted with Portland cement, silica fume, methylcellulose and water to produce wood fibre cement by extrusion. The increase of the fibre content increases the moisture absorption and the toughness of the material. Bootklad et al. (2016) used wheat gluten based bioplastics as a matrix with rubber wood sawdust to produce biodegradable flower pots that can replace commercial pots.

Results showed a decrease of water sensitivity with the addition of the rubber wood sawdust and a maximum of 5.42 MPa tensile strength with a content of 10 % of rubber wood sawdust. Petroleum based polymer such as PE, PET and PP are the largest matrices used in WPC production. Petroleum based polymers are also a large-scale products used for many applications such as packaging and constitute the main component of waste landfills.

Many other authors focused on the polyolefin recycled matrix components to evaluate their impact on WPC. Chtourou et al. (1992) showed that a municipal waste plastics composed of 95% PE and 5% PP could be considered as an average tensile property of virgin polyolefin matrix to produce WPC. Li et al. (2002) used PET and PE to produce microfiber-reinforced composites. The study showed that the mechanical properties of the PET composites were greatly improved compared to the common PET/PE blend at the same composition. Cui et al. (2008) used recycled HDPE to produce WPC. They showed good compatibility of the treated wood post consumer fibre with recycled HDPE and additives giving good mechanical properties. Beg and Pickering (2008a) studied the effect of eight times reprocessing on wood PP composites, the study showed a decrease in mechanical properties with the increase of the number of reprocessing, the thermal stability increased with repeated process. In a another study Beg and Pickering (2008b) found that the equilibrium of moisture content of WPC decreases after eight times reprocessing. Ares et al. (2010) showed that with more than 10% wood flour content, the reprocessed PP composites showed mechanical and rheological properties similar to those of virgin polymer composites. González-Sánchez et al. (2011) showed that the fibre dispersion is not dependent of the type of the polyolefin and reprocessed PP showed more loss of pseudo-plasticity than the reprocessed HDPE. Bhaskar et al. (2012) used recycled PP to produce WPC and compared the mechanical properties with virgin PP WPC. The study showed that using recycled PP can produce stable WPC. Yang et al. (2012) reported that recycled PP WPC with less than 50% of

fiber load has good properties. Kim et al. (2013) showed that the combination of shell core with recycled polyolefin could lead to cost-effective advantageous WPC. Catto et al. (2014) showed that recycled polyolefin is a viable alternative due to comparable physical and mechanical properties to virgin polyolefin. Arango et al. (2014) showed that adding virgin PP to recycled HDPE improves WPC properties. The study showed that 19% of virgin PP gives the best properties and PP copolymer acts as a reinforcing agent. De Oliveira Santos et al. (2014) showed that the use of recycled PET at a temperature below the melting temperature could improve the composites processing and mechanical properties. Sommerhuber et al. (2015) reported that virgin and recycled polymer gives similar mechanical properties and water uptake. Vantsi and Karki (2015) suggested that the reuse of PP was advantageous in a way to decrease global warming and use of non-renewable fossil hydrocarbons. Those advantages were weakened by the emissions of reprocessed products. Rangavar et al. (2016) focused on recycled PP wood particle panels. The study showed similar or even better properties of the recycled polymer formulations in addition to economic advantages. All the cited studies showed that recycled polymer exhibited high potential to replace virgin polymers for producing fibre-filled thermoplastic composites (Bajwa et al., 2014).

HDPE and PP are the most used polymers for WPC production, they are also widely used in many products and represent a large proportion of wastes in landfills. HDPE and PP are polyolefin constituted with long chains of monomers, ethylene and propylene, respectively. Table 6.1 represents some properties of the two polymers.

In this study we assessed the effect of the variation of PP and PEHD proportions on WPC properties. We used two different combinations of these two polymers (20 % HDPE + 80% PP and 80 % HDPE + 20% PP) to simulate recycled plastics. We did not any grafting agent in all formulations to better assess their interaction without chemical grafting and the effects of their simultaneous presence on the WPC properties.

Table 6.1 : Some properties of HDPE and PP (Klyosov, 2007).

	Density (g/cm ³)	Melting point (°C)	Melt flow index (g/10 min)	glass transition (°C)
HDPE	0.941-0.965	126-130	0.2-30	(-80)
PP	0.90-0.92	160-166	2-5	(-20)-(-18)

6.4 Experimental

Black spruce fibres were hammer milled with a Wiley Laboratory Mill mounted with a 2 mm opening sieve. Fibres were classified with Ro-tap Laboratory Sieve Shaker to obtain fibres with size in the class of 200-60 mesh (75-250 μ m) and oven-dried to obtain 3% moisture content. Polymers used in this study are High-density polyethylene (HDPE) (DOW DMDA-8907 NT7, Dow Chemical) and Polypropylene (PP 4150H, Pinnacle polymers, USA). Composite pellets were processed by a counter-rotating, intermeshing, conical twin-screw extruder (Thermo Scientific HAAKE PolyLab OS Rheodrive 7 with Rheomex OS extruding module). The screw speed was 50 rpm and the barrel and die temperature was 165°C. The wood fibres proportion in the composites was maintained constant at 35 wt %. Composites were cooled in a water bath and cut up in pellets with 3 mm size. Injection molding with Minijet Haake injection machine produced test samples for bending and tensile tests. Mold temperature was set at 80°C, barrel and nozzle temperature was set at 175°C.

Three-point bending properties were measured according to ASTM D 790 standard. Test samples were 1 mm in thickness, 10 mm in width and x 60 mm in length. Test speed was 1.4 mm/min. Tensile properties were measured according to ASTM D 638 on dog borne shaped samples of 2 mm thickness, 4 mm width and 75 mm length at a speed of 5 mm/min. FTIR spectroscopy was conducted with Shimadzu IRTracer-100.

The analyzed spectrum was 400-4000 cm^{-1} , the resolution was 1 cm^{-1} . We used the software LabSolutions IR de Shimadzu with 50 scans for each measurement. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) of the WPC samples were conducted in NETZCH leading thermal analyzer using a heating rate of 10°C/min under helium with 25 mL/min flow rate from room temperature to 900°C. Scanning electron microscopy was conducted on fractured surfaces of tensile specimens of WPC. Micrographs were generated at 20 KeV at 5 mm working distance with Hitachi S3500 (Tokyo-Japan) electron microscope all the specimens were prepared and gold coated before observations. A Dataphysics Instruments OCA 15EC was used to assess the contact angle of the WPC surfaces. A 5 μl of distilled water was placed on the surface of the injection molded specimen and the contact angle was determined using SCA Dataphysics instruments software (Version 4.4.1). Water uptake of water-soaked samples was assessed according to ASTM 1037, measurements were repeated three times on bending type specimens. The sessile drop method was used to assess the contact angle. Five locations for each specimen were measured. The contour of the drop is illuminated with a diffuse light source. The contact angle calculated is the angle formed by the distilled water drop at the three phases boundary made by the liquid, gas and solid intersection. During the test we avoided the drop falling down to the surface to avoid kinetic energy which could influence the formation and the shape of the sessile drop. The plate was elevated to intercept the drop directly from the syringe.

6.5 Results and discussions

6.5.1 Mechanical properties

Tensile and bending properties for all the studied composites are presented in Table 6.2 Formulation with 100% PP showed the highest tensile modulus of elasticity due to

better mechanical properties of the PP compared to the HDPE. Also, the highest tensile strength is found for 100% PP formulations. As expected, the addition of wood to the neat polymers and the mix of polymers increased the modulus of elasticity and the tensile strength. However, the elongation at maximum strength decreased (Table 6.2).

Pure HDPE samples showed the lowest tensile strength (Table 6.2). The highest elongation at maximum yield (4.19%) was observed for the 20% PP and 80% HDPE WPC. The 20% HDPE and 80% PP WPC showed significantly lower elongation at maximum yield (3.60%). This low elongation is explained by the incompatibility of the non-miscible polymeric chains of the two polymers. This heterogeneity of composition leads to the increase of microstructure cavities and voids which negatively affects the WPC strength. The lowest elongation at maximum yield (3.18%) was observed for the formulation made with HDPE. The pure PP showed the highest deformation at maximum yield compared to that of pure HDPE. This explains why PP WPCs showed higher deformation at maximum yield than HDPE WPC.

Pure HDPE samples had the lowest flexural modulus of elasticity and the PP WPC had the highest flexural modulus of elasticity. Adding wood fibers to HDPE, PP or polymer mixes improved the flexural modulus of elasticity. Increasing the proportion of PP in the polymer also led to the higher flexural modulus of elasticity. The highest flexural strength is obtained for the 100% PP material (Table 6.2) due to the high PP flexural properties compared to HDPE.

Table 6.2 : Average and standard deviation (between parenthesis) of the tensile and bending properties of HDPE, PP and WPC made with different matrix formulations.

Sample	Tensile properties			Bending properties	
	Tensile modulus (GPa)	Strength (MPa)	Elongation at max. yield (%)	Flexural modulus (MPa)	Strength (MPa)
WPC 100% HDPE matrix	1.11 (0.05)	24.66 (0.44)	3.18 (0.07)	720.95 (59.71)	26.05 (1.13)
WPC (80% HDPE + 20% PP) matrix	1.58 (0.09)	23.56 (0.19)	4.19 (0.37)	858.83 (54.77)	28.78 (0.54)
WPC (20% HDPE + 80% PP) matrix	1.77 (0.12)	28.28 (0.98)	3.60 (0.46)	1401.63 (26.35)	38.67 (0.97)
WPC 100% PP matrix	1.85 (0.21)	30.21 (0.83)	3.86 (0.14)	1521.69 (52.19)	42.28 (0.42)
Pure HDPE	1.02 (0.12)	20.41 (0.88)	6.39 (0.42)	402.54 (25.07)	17.21 (0.62)
Pure PP	1.27 (0.16)	31.38 (1.65)	7.79 (0.94)	1120.62 (44.21)	40.10 (1.50)

Table 6.3 : Analysis of variance (F values) polymer variability on the properties of WPC.

	Tensile modulus	Tensile strength	Elongation at maximum yield	Flexural modulus	Flexural strength	Contact angle
WPC matrix variation	94.35**	40.27*	36.27**	431.01**	543.29**	4.26**

** Significant at 1% probability level, * Significant at 5% probability level, ^{NS} not significant at 5% probability level.

Adding wood fiber did not improve the flexural strength of PP composites but highly improved the strength of HDPE composites. This result is surprising since we did not use any coupling agent and could be attributed to the highest intrinsic strength of wood fibers compared to HDPE. Increasing the proportion of PP in polymer mix highly improved the WPC flexural strength. This important improvement is attributed to the higher strength of PP compared to HDPE. On the other hand, increasing the proportion of HDPE in the polymer mix decreases the flexural strength of the composites. This result is attributed to the difference between mechanical properties of both polymers. PP has better mechanical properties than HDPE. Results showed that including 20% in the polymer mix greatly improves the WPC mechanical properties. In industry, adding 20% PP in a HDPE could be easily achieved through proper recycling practices and could highly decrease the production costs.

Table 6.3 presents the result of the analysis of variance of the polymer variability on the mechanical properties of the WPC. The variation of the polymer matrix affected significantly all the mechanical properties of the WPC. The variability is mostly attributed to the difference between the properties of the PP and HDPE.

6.5.2 Water uptake

Water absorption increases with the increase of the duration of immersion and remain constant when the saturation point is reached (Kord, 2012). Figure 6.1 shows the water absorption for all the formulations after 45 days immersion in distilled water. Pure polymer samples presented a constant weight during the period of the water-immersion. This result is explained by the hydrophobicity of the plastics due to their weak surface energy and the absence of free hydroxyl or hydrogen bonding in their monomers.

Figure 6.1 shows that HDPE and PP did not absorb water (0% water absorption after 45 days of water immersion). Composites made from black spruce fibres present a higher water uptake and presented the same evolution in time for mass increase. WPC composites made with 100% PP matrix and with matrix containing 80% of PP presented lower water uptake percentage than WPC made with 100% matrix and 80%HDPE, this proves a better hydrophobicity for PP WPC. The high hydrophobicity of the polyolefin polymer such as HDPE and PP causes poor adhesion between the fibre and the matrix (Borysiak, 2012). In this study, the WPC formulations presented the same water uptake tendency due to the constant proportion of wood 35 wt% for all the formulations.

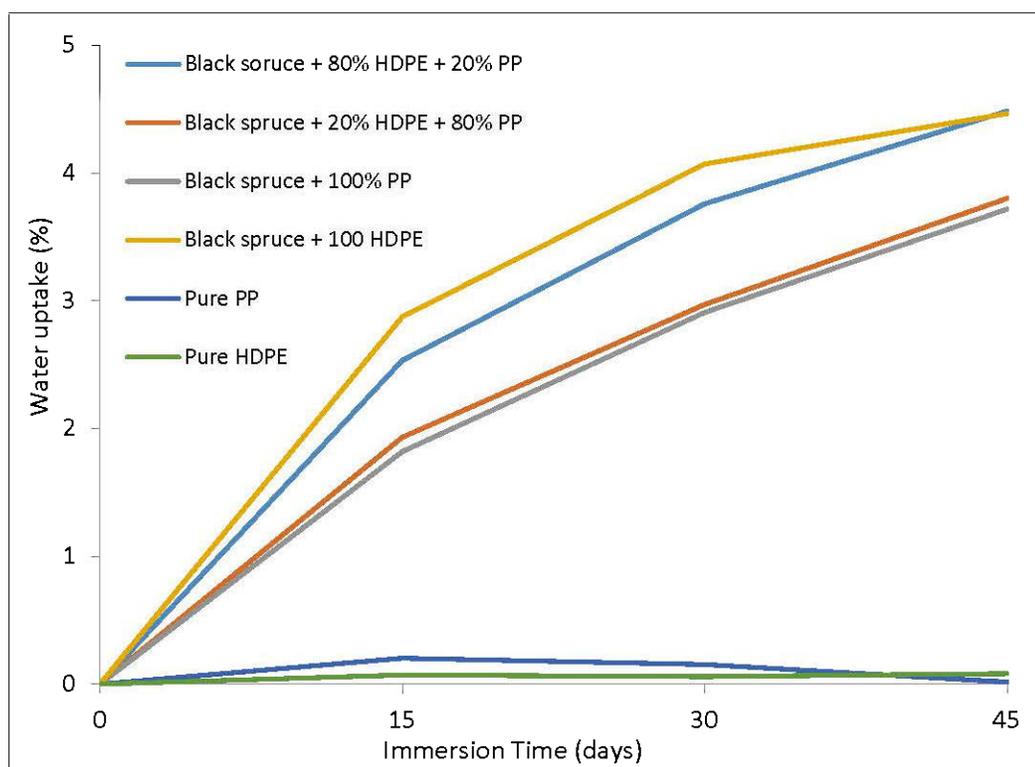


Figure 6.1: Water uptake for water-soaked HDPE, PP and different WPC formulations.

6.5.3 Contact angle

Figures 6.2 and 6.3 illustrates the results of contact angle measurement. Pure polymer samples showed the highest contact angles due to their hydrophobicity. WPC with 35 wt% black spruce fibre and a polymer mix of 20% HDPE and 80 % PP led to the lowest contact angle. The relatively high contact angles for WPCs made with 20% PP + 80% HDPE could be explained by the better polymer dispersion in the composite which results in improved properties (Zimmermann & Zattera, 2013).

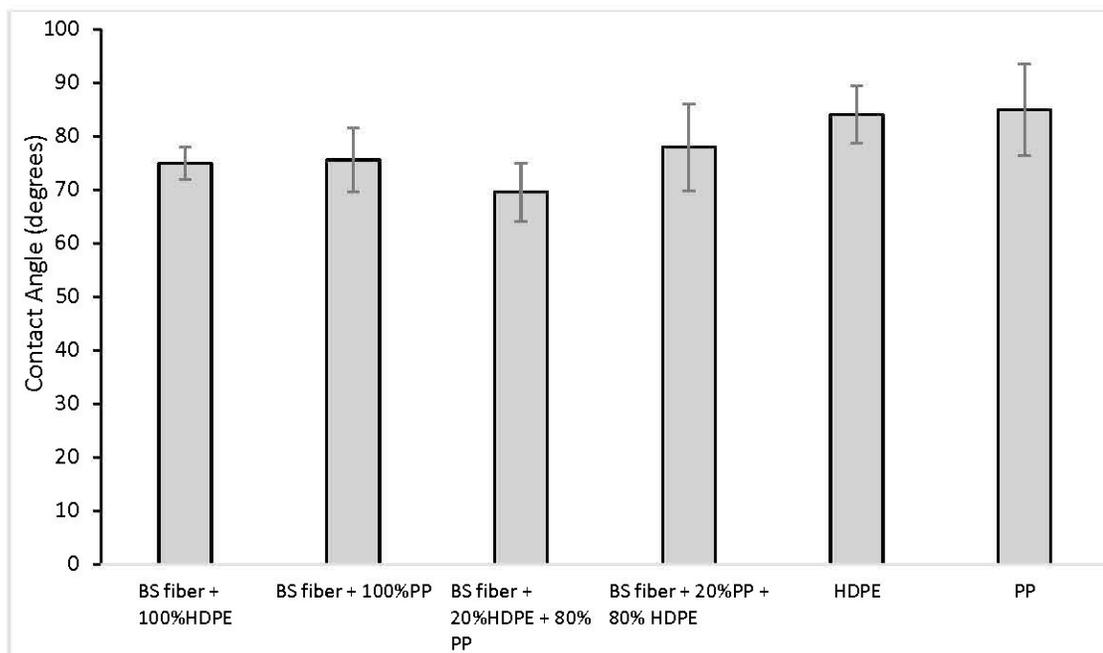


Figure 6.2: Contact angle of pure HFPE, pure PP and the different WPC formulations.

The contact angle assesses the hydrophobicity of materials. When the material has a weak surface energy the water molecules are more impacted by their internal attractions. For the materials such as polyolefin polymers the water drop has a minimum contact surface with the material. This aspect lead to high contact angles. In this study, all the WPC showed lower contact angles than pure polymers. The contact

angle varied only slightly among the WPC formulations, this result is explained by the presence of the same proportion of wood fibres with same properties.

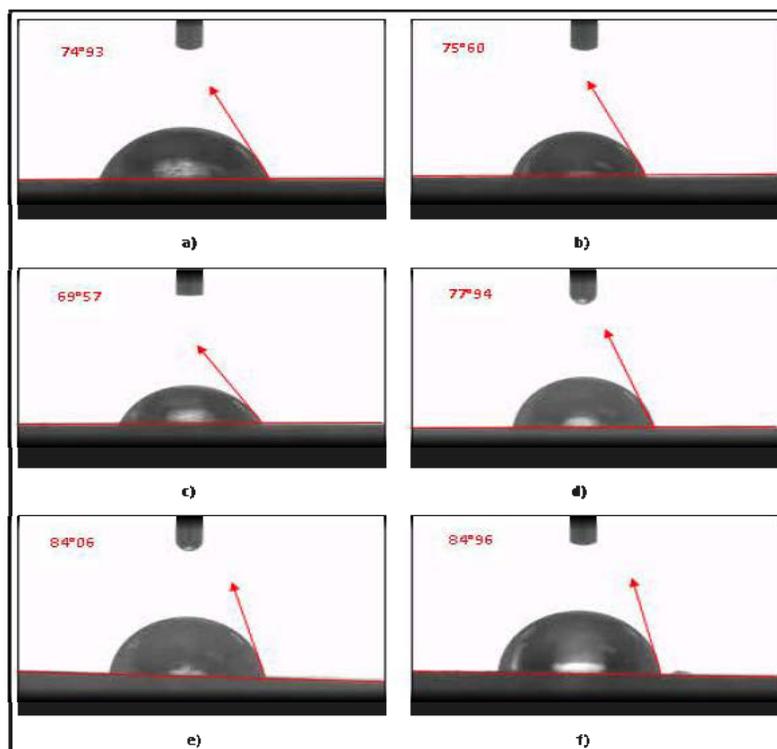


Figure 6.3: Contact angle of WPC made with black spruce fibre (35% wt.) and a) HDPE ; b) PP; c) Polymer mix of 80% PP and 20% HDPE; d) Polymer mix of 20% PP and 80% HDPE; e) pure HDPE sample; f) pure PP sample.

6.5.4 Thermal properties

Figure 6.4 represents the TGA curves of all studied formulations. The maximum degradation of PP occurred at 490°C while the maximum degradation of the WPC made with 100% PP occurred at 520°C. The same tendency occurs for the WPC made with HDPE. These results indicates that the presence of the wood fibres improves the thermal stability of PP and HDPE. For all studied formulations, total degradation

occurs at around 600°C. The lowest degradation is obtained for composites made with a polymer mix of 20% PP and 80% HDPE. This composite was the most thermally stable among the different composites. Similar findings were reported by Ismail and Shafiq (2016). From TGA curves (Figure 6.4), the neat HDPE and PP curves showed a one-stage degradation. However, all WPCs, degrade in two stages. The first stage corresponds to the wood fibre component which begins to degrade at 220°C. The second stage corresponds to the degradation of the polymer.

The DSC results for the tested formulations and HDPE samples are shown in Table 6.4. The melting temperature (T_f), the enthalpy of fusion (ΔH_f), the crystallinity index (X_c), the crystallization temperature (T_c) and the enthalpy of crystallization (ΔH_c) of pure HDPE and WPC made with treated and untreated fibers are calculated.

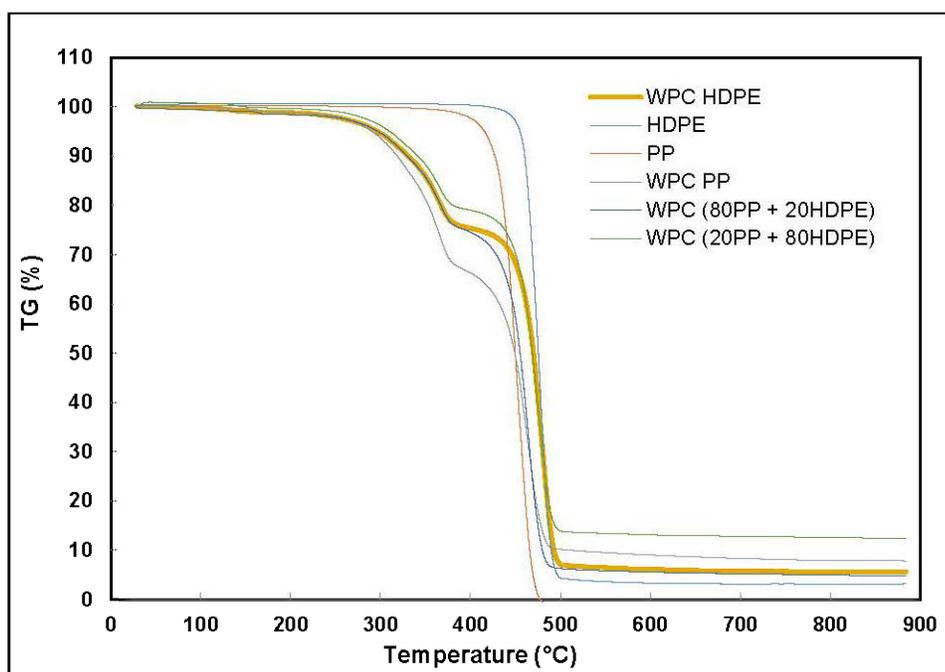


Figure 6.4: TGA Analysis of pure HDPE, pure PP and WPC made with black spruce fibre and HDPE, PP, (80% HDPE + 20% PP) and (20% HDPE + 80% PP) matrices.

The DSC results of the WPC made with 100% HDPE showed the melting temperature at 130.8°C and the melting peak of pure HDPE is 136.4°C. The DSC curve of the WPC made with 100% PP showed the melting temperature at 165.2°C and the melting peak of pure PP processed sample is 167.7°C (Table 6.4).

Table 6.4: Thermal properties of pure HDPE, pure PP and WPC made with black spruce fibre and HDPE, PP, (80% HDPE + 20% PP) and (20% HDPE + 80% PP) matrices.

Samples	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
HDPE	136.4	157.8	54.4	114.2	159.5
PP	167.7	118.2	56.1	110.1	123.1
WPC HDPE	130.8	75.8	74.5	116.4	87.8
WPC PP	165.2	46.9	64.1	115.68	59.5
WPC (80% HDPE + 20% PP)	132.3	73.8	72.7	115.43	81.1
WPC (20% HDPE + 80% PP)	165.7	51.3	69.7	115.60	62.8

The composites made with polymers mix showed two different fusion peaks. However, the largest melting peak is associated to the polymer present with a proportion of 80%. The WPC made with 80% HDPE + 20% PP shows a melting temperature at 132.3°C. The formulation made with 20% HDPE + 80% PP shows a melting temperature at 165.7°C. The highest X_c (74.5%) is observed for the HDPE WPC, this result is explained by the better thermal stability of the HDPE compared to PP. The WPC made with 20% of HDPE showed lower X_c (69.7%) than the WPC made with 20% PP (72.7%), this result implicates a better formability of the WPC containing 20% PP. Choosing optimum process conditions could improve the properties and the total costs

of producing WPC. The lowest crystallization temperature 110.1°C is obtained for the pure PP (Table 6.4). The crystallization temperature of all the WPC is higher than the pure polymers crystallization temperature. The degradation of the wood fibres occurring during the heating process lead the increase of the crystallization temperature.

6.5.5 Surface Chemistry by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Figure 6.5 shows the FTIR absorbance spectra range (500-1500 cm^{-1}) of wood, HDPE, PP and all WPC formulations. The FTIR spectrum of PP shows typical peak at 1375 cm^{-1} associated to the methyl group CH_3 . The raw wood spectrum shows the 1238 cm^{-1} peak characteristic of the wood is associated to the syringyl group of the lignin. The absorbance peak observed at 1031 cm^{-1} , which is typical of the carbon-oxygen (C-O) bonding between cellulose and hemicellulose. The methylene group peak observed around 1471 cm^{-1} observed for the HDPE is specific to the HDPE polymer. The WPC made with 20% PP had the highest peak at 1031 cm^{-1} which corresponds to the C - O bonding. This result could be explained by better dispersion of the wood fibres in the polymer matrix blend. The C - O bonding is explained by the vibration in the cyclic ring C - O - C of the carbohydrates (Kahawita & Samarasekara, 2016).

WPC made with PP and 80% PP shows the same intensity of the 1370 cm^{-1} peak. The intensity of the 1370 cm^{-1} peak is associated to the HDPE polymer present in the WPC. These results are in good agreement with previous findings (Barton-Pudlik & Czaja, 2016; Fakhrol & Islam, 2013).

Figure 6.6 shows the FTIR absorbance spectra range (2400-3400 cm^{-1}) of the raw wood, pure HDPE, pure PP and all the WPC formulations. The peak observed around 2848 cm^{-1} and 2916 cm^{-1} . Corresponds to C—H bond.

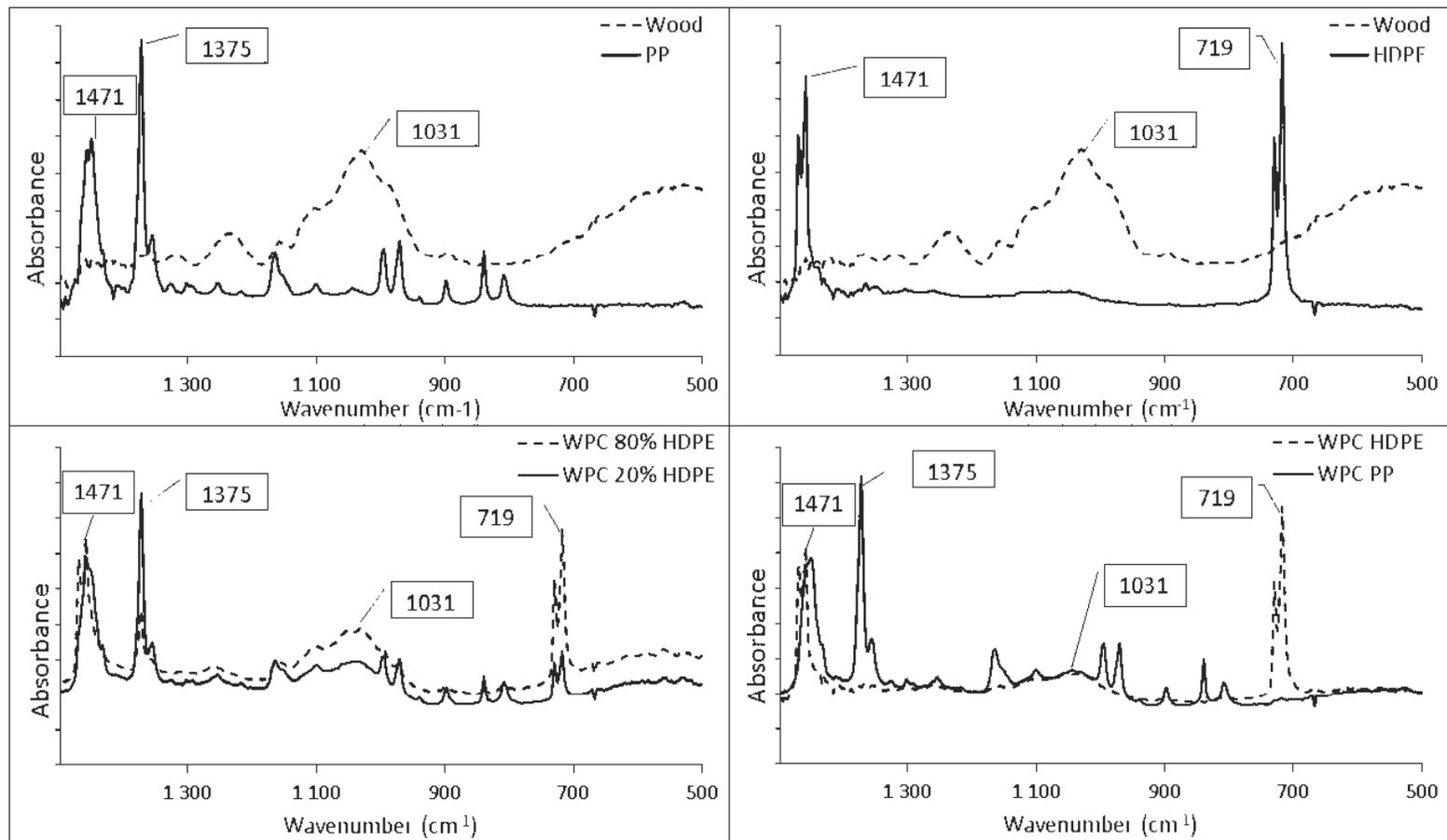


Figure 6.5: FTIR spectra range (500-1500 cm⁻¹) of raw wood; pure HDPE pure PP and different formulations of WPC.

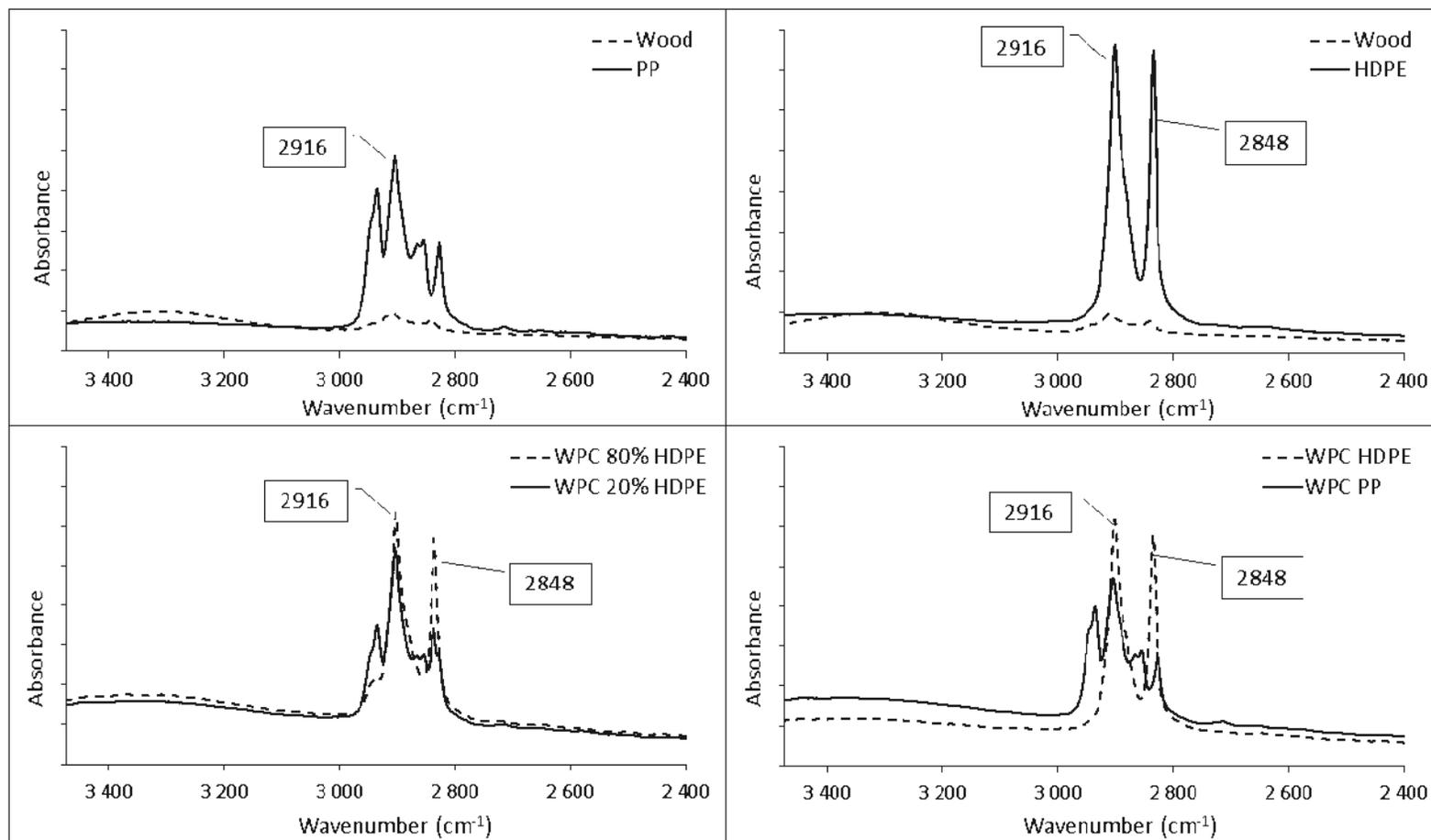


Figure 6.6: FTIR spectra range (2400-3400 cm^{-1}) of raw wood; pure HDPE pure PP and WPC different formulations.

All WPC formulations showed absorbance peaks from 2850 cm^{-1} to 2920 cm^{-1} specific to carbon–hydrogen bonding (-C—H-). The formulations containing 100% HDPE and 80% HDPE showed higher carbon–hydrogen bonding. In the WPC internal structure higher proportion of C—H bonding could impact positively the mechanical properties.

6.5.6 WPC microstructure by Scanning electron microscopy

SEM observations for selected WPC samples are shown in Figures 6.7 and 6.8 at two magnifications. WPCs made from polymer mixes showed less uniform interfaces between fibre and the matrix than the WPC made with one polymer. The non-compatibility between the two polymers is a plausible explanation.

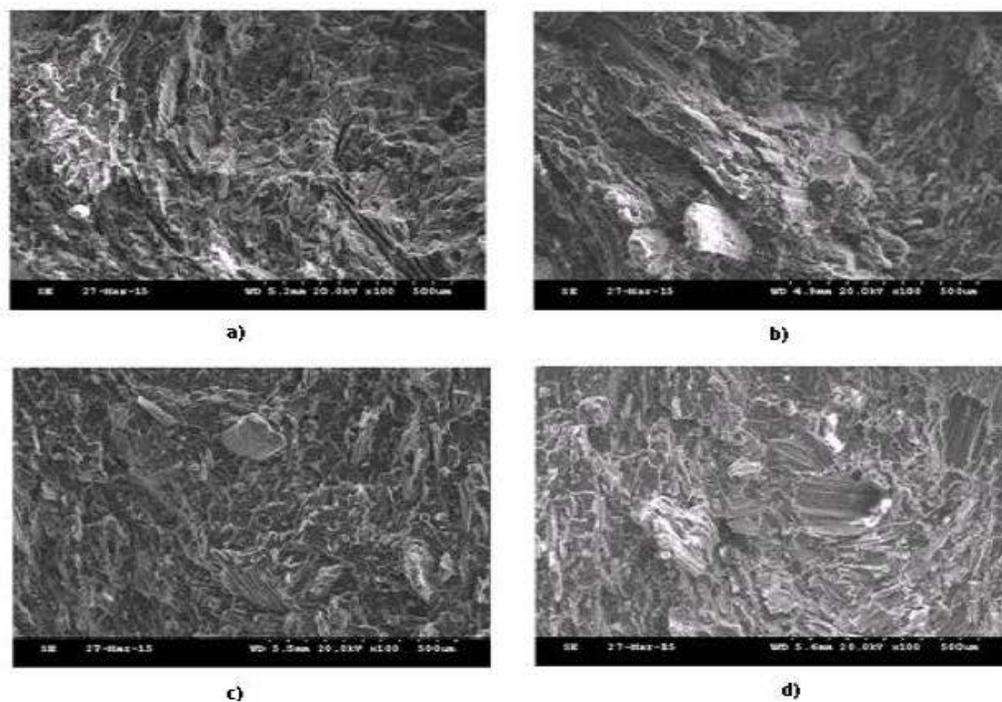


Figure 6.7: Scanning electron micrographs at (x100) magnification of WPC made with black spruce fibre (35% wt.) and a) HDPE; b) PP; c) polymer mix made with 80% PP and 20% HDPE; d) polymer mix made with 20% PP and 80% HDPE.

WPC made with 20% PP + 80% HDPE showed a better interface between polymer and fibres. This observation supports the better mechanical properties obtained by this WPC compared to the other WPCs could be explained by a better dispersion and orientation in the polymer blend at these specific proportions of the two polymers. Further investigations are required to assess the microstructural implications of the polymer mix proportions. The formulation containing 20% HDPE showed the three phases of the composite, which are fibres, HDPE and PP. HDPE remained concentrated in clusters without melting in the composites such it was the case for the composite containing 20% PP.

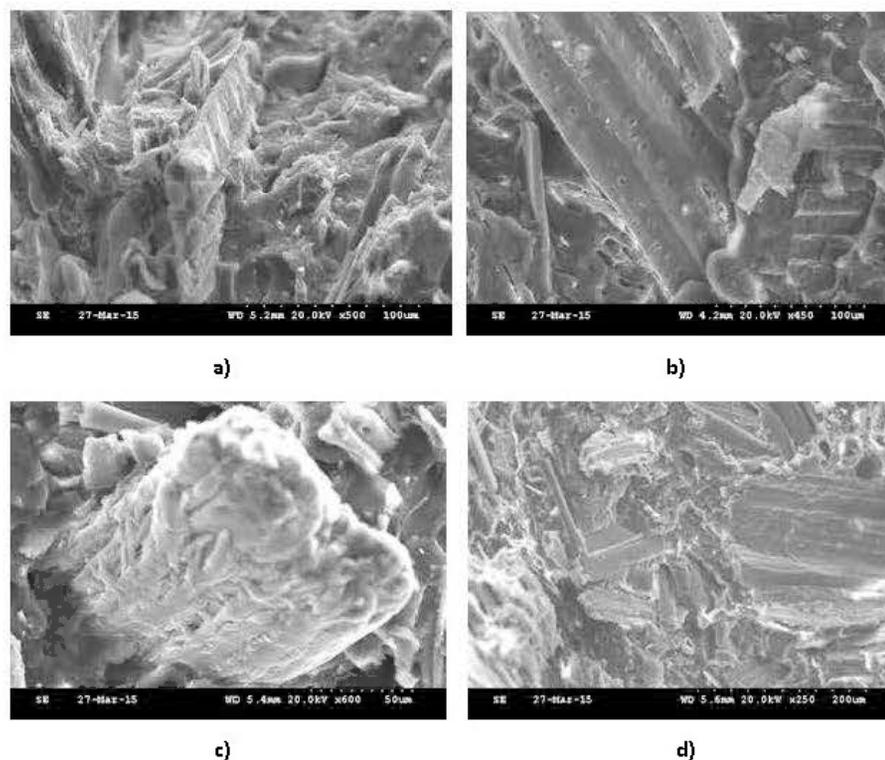


Figure 6.8: Scanning electron micrographs of WPC made with black spruce fibre (35% wt.) and a) HDPE at (x500) magnification; b) PP at (x500) magnification; c) polymer mix made with 80% PP 20% HDPE at (x600) magnification; d) polymer mix made with 20% PP 80% HDPE at (x250) magnification.

6.6 Conclusions

The WPC formulations made with PP exhibited higher mechanical properties while those made with HDPE exhibited lower mechanical properties. For the WPC made with polymer mix, those made with 80% HDPE and 20% PP showed higher mechanical, thermal and physical properties than those made with 20% HDPE and 80% PP.

The polymer mix simulates recycled plastic. Composites made with this mix present lower mechanical properties and dimensional stability than the composites made with one polymer. The thermal properties were affected by the polymer mix composition. However, properties of composites from these mixes are suitable for several end-uses such as packaging and decorative products. They are sustainable and have the economic advantage of being made from recycled polymers that are less expensive than virgin polymers.

CHAPITRE VII

EFFETS DE LA VARIATION DES PROPRIÉTÉS DES FIBRES DE BOIS SUR LES PROPRIÉTÉS DES CBP⁴

7.1 Résumé

L'objectif de l'étude est d'estimer les effets de la variation de la proportion, de la taille et de la nature de la fibre de bois sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des CBP. Les fibres obtenues par broyage mécanique de pin gris (*Pinus banksiana* Lamb.) et d'épinette noire (*Picea mariana* Mill.) ont été utilisées selon trois classes de longueurs initiales (150 à 250 μm , 250 à 425 μm et 450 à 710 μm). Des fibres d'épinette noire (*Picea mariana* Mill.) obtenues par un procédé de défibrage thermomécanique (TMP) ont aussi été utilisées avec trois longueurs initiales (75 à 150 μm , 150 à 250 μm et 250 à 425 μm). La matrice utilisée est le PEHD, pour chaque formulation deux variantes avec et sans agent de couplage ont été fabriquées. Les composites à fibre TMP ont été fabriqués sans agent de couplage. Trois proportions de fibres de bois 25%, 35% et 45% de la masse totale des CBP. Les granules de CBP ont été extrudés avec une extrudeuse bi-vis. Les éprouvettes d'essai ont été fabriqués par un procédé d'injection. Les échantillons de CBP ont été caractérisés par test de traction, par test de flexion, par test d'impact, par test d'absorption d'eau, par DSC et par FTIR. L'augmentation de la proportion de bois conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques. Les composites avec fibres TMP ont conduit à l'obtention de CBP avec des propriétés mécaniques comparables aux CBP avec agent de couplage. Les composites fabriqués avec les fibres courtes (150-250 μm) présentent l'énergie d'impact la plus élevée. Ce résultat est expliqué par une meilleure répartition des fibres courtes dans la matrice. L'addition de l'agent de couplage conduit à l'augmentation de

⁴ Article en préparation. Auteurs : Mourad Saddem, Ahmed Koubaa.

l'énergie d'impact dans toutes les formulations étudiées. L'augmentation de la proportion de fibre conduit à l'augmentation de l'absorption d'eau. Les formulations de CBP contenant 3% d'agent de couplage ont eu une plus faible absorption d'eau, ce qui s'explique par une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice et une meilleure stabilité dimensionnelle. La variation de la température du processus d'extrusion a un impact significatif sur les propriétés des composites. La structure du bois est influencée par l'augmentation de la température. La composition chimique détectée par FTIR est quasi identique vu les compositions chimiques généralement similaires des différentes essences de bois.

7.2 Introduction

Les CBP sont des produits largement utilisés pour les traverses de chemin de fer, les patios, les planchers et les clôtures (Cavdar et al., 2014; Hämäläinen & Kärki, 2014; Klyosov, 2007). Ces utilisations spécifiques nécessitent des propriétés mécaniques adéquates et une bonne stabilité dimensionnelle. La propriété hydrophile du bois et sa non compatibilité avec le polymère thermoplastique constituent une limitation pour le développement des propriétés des CBP. En industrie, on utilise généralement des agents de couplage pour améliorer les propriétés des CBP. Plusieurs auteurs se sont intéressés à étudier les effets des agents de couplage sur les propriétés des CBP. Xu et al. (2014) ont étudié l'effet de réactif compatibilisant sur les propriétés de composites à base de polypropylène (PP)/lignine bois. L'introduction d'agent de couplage à 2% a amélioré les propriétés mécaniques de 20,6 et 56,8%. L'addition des agents de couplage le polyéthylène maléaté (MAPE) et le polypropylène maléaté (MAPP) a conduit à la réaction des groupes hydroxyles avec les groupes d'anhydride maléique ce qui conduit à l'amélioration de l'interface entre les fibre et le polymère (Zivkovic et al., 2016). Aggarwal et al. (2013) ont utilisé des fibres de bois, des particules de bambou et des particules de bois avec deux différents additifs pour la fabrication de

CBP. Le compatibilisant glycidyl methacrylate-grafted polyethylene a conduit à de meilleures propriétés physico-mécaniques que le MAPE ce qui est expliqué par la réaction des groupes hydroxyles du MAPE avec l'humidité présente lors du processus de fabrication. Les fibres de bois ayant le plus grand rapport L/D ont donné les meilleures propriétés physico-mécaniques qui s'explique par une meilleure distribution des contraintes dans le composite. Sobczak et al. (2013) ont étudié les effets d'addition de différentes proportions de MAPE allant de 0% à 20% dans les CBP. Les résultats optimaux ont été constatés à une proportion de 5% de MAPE. Les composites où les fibres de bois étaient plus fines étaient moins influencées par l'addition du MAPE à cause de l'effet négatif des fibres courtes sur les propriétés mécaniques. Gunning et al. (2012) ont étudié l'effet du greffage des agents de couplage dans un procédé d'extrusion du PEHD sur l'adhésion entre la fibre et la matrice. Le greffage des agents de couplage a amélioré les propriétés physico-mécaniques des composites. Crupi et al. (2016) ont étudié la résistance à l'impact de composites utilisés en construction. Les composites utilisés en structure sont plus susceptibles aux ruptures internes que les matériaux métalliques, ces ruptures ne sont pas directement perceptibles ce qui peut nuire aux structures. Yu et al. (2013) ont démontré que le module d'élasticité en traction et en flexion augmentent avec l'augmentation de la proportion du bois dans les composites à base de bois/PP. La même tendance a été constatée pour les composites talc/PP. Pour une plus faible densité, les composites bois/PP ont donné de meilleures propriétés mécaniques que les composites talc/PP à une proportion de 30%wt. La résistance à l'impact (Izod) des deux types de composites a diminué avec l'augmentation de la proportion du bois ou du talc dans les composites. La conductivité thermique des composites a augmenté avec l'augmentation de la proportion du talc tandis qu'elle a été inchangée avec l'augmentation de la proportion du bois.

L'eau et l'humidité peuvent conduire à une réaction d'oxydation des fibres de bois ce qui peut influencer la stabilité dimensionnelle des CBP (Zivkovic et al., 2016). Dans

les CBP les fibres de bois sont enveloppées dans la matrice thermoplastique hydrophobe ce qui diminue leur contact avec l'humidité et contribue à la diminution de leur dégradation. Les fibres d'eucalyptus (*Eucalyptus grandis*) ont présenté une meilleure résistance aux attaques fongiques que les fibres de pins (*Pinus elliottii*) lorsqu'ils sont incorporés dans les CBP (Catto et al., 2016). Le fait que les CBP contiennent des fibres lignocellulosiques les rend susceptibles à l'absorption d'eau ce qui peut influencer leurs propriétés physico-mécaniques et contribuer à leur dégradation. Quoique les fibres de bois sont enveloppées par la matrice thermoplastique pour des usages d'extérieur, les CBP exposés directement à l'humidité voient leur composante cellulosique infiltrée par l'eau, cet aspect est renforcé par les gradients de température quotidiens et entre les saisons (Pelaez-Samaniego et al., 2013). Keskisaari et al. (2016) ont montré que le remplacement partiel des fibres de bois par des résidus minéraux de construction conduit à l'amélioration du comportement des composites hybrides face à l'absorption d'eau. Les effets de la variation de la nature du renfort dans les CBP a été étudiée par Barton-Pudlik and Czaja (2016) qui ont évalué les propriétés des composites à base d'aiguilles de conifères de plusieurs essences avec différentes matrices thermoplastiques. Les résultats démontrent une augmentation de l'absorption d'eau par rapport aux CBP où le bois a été extrait de mêmes espèces de conifères que les aiguilles ont été utilisées. L'augmentation de l'absorption d'eau a été expliquée par la structure plus poreuse et la surface plus rugueuse des composites contenant des aiguilles.

Plusieurs auteurs ont étudié les effets de la variation de la proportion des fibres de bois sur les propriétés des CBP. Kajaks et al. (2016) ont montré que l'addition des résidus de sciage améliore la résistance à la flexion des CBP avec des résultats optimaux à 50% de fibres. Ayrilmiş et al. (2012) ont étudié les propriétés de panneaux CBP fabriqués par thermoconsolidation avec différentes densités. Les auteurs ont étudié les effets de la variation de la taille et de la proportion (50% à 80%) des fibres de bois sur la structure

de la surface des composites. Les panneaux de composites fabriqués par de hautes proportions de bois ont présenté une surface plus rugueuse qui est due aux cavités générées par la répartition des fibres de bois. Les composites fabriqués par des fibres plus fines ont donné des surfaces plus uniformes et plus lisses. La mouillabilité des panneaux fabriqués avec les plus grandes proportions de PP était la plus faible ce qui a été expliqué par l'aspect hydrophobe du polymère.

Turku and Kärki (2013) ont étudié l'effet de l'utilisation de plusieurs types de fibres sur les propriétés des CBP avec une matrice PP, les fibres fines avec une dimension de 20 mesh montrent de meilleures propriétés mécaniques suite à une meilleure répartition dans la matrice et une meilleure interface avec le PP que les composites fabriqués avec des fibres grossières. Des fibres traitées plus fines que 20 mesh (63–250 μm) n'ont pas conduit à de meilleures propriétés mécaniques. Les composites fabriqués avec de la cellulose pure, ont montré la meilleure hydrophobicité. Vu l'importance des aspects de répartition des fibres dans les CBP de nouvelles procédures sont mises en œuvre pour modéliser la répartition des fibres dans les CBP. Michalska-Pozoga et al. (2016) ont mis en œuvre une méthode combinant l'analyse d'image et le calcul numérique pour déterminer la granulométrie des fibres dans les CBP. La méthodologie parvient à estimer la granulométrie et la répartition des fibres selon la méthodologie de fabrication. La morphologie de la fibre avait aussi un effet significatif sur les propriétés physico-mécaniques des CBP. Naghmouchi et al. (2015) ont montré que les résidus d'extraction d'huile d'olive, où les fibres présentaient un aspect elliptique, conduisent à des composites avec de meilleures propriétés que les CBP fabriqués avec des résidus de bois puisque la forme elliptique assurait une meilleure surface d'adhésion entre les fibres et la matrice.

La variation de la température du procédé d'extrusion modifie les propriétés des composites. La structure du bois est influencée par l'augmentation de la température.

Plusieurs auteurs ont étudié les effets de la température d'extrusion sur les interfaces de liaisons entre la fibre et la matrice. Alavi et al. (2016) ont démontré que la diminution de la température a atténué l'effet du MAPE dans les CBP en diminuant sa rigidité. La variation de la température affecte significativement les interfaces d'adhésion entre la fibre et la matrice (Alavi et al., 2016). Les additifs et les nanoparticules améliorent généralement les propriétés thermiques des CBP. L'introduction des nanosilicates dans les CBP améliore la stabilité thermique (Deka & Maji, 2012).

Dans cette étude, on se propose d'étudier les effets de la variabilité de la fibre de bois (essence, longueur et proportion) sur les propriétés physico-mécaniques des CBP. Nous avons aussi estimé les effets de la méthode de séparation de la fibre de bois. Deux types de fibres d'épinette noire ont été utilisées. Les fibres ont été obtenues par broyage mécanique et par procédé thermomécanique TMP.

7.3 Matériel et méthodes

Les fibres deux essences de bois le pin gris (*Pinus banksiana* Lamb.) et l'épinette noire (*Picea mariana* Mill.) ont été utilisées selon trois classes de longueur initiale (150 à 250 μm , 250 à 425 μm et 450 à 710 μm). Des fibres d'épinette noire (*Picea mariana* Mill.) obtenues par un procédé thermomécanique (TMP) ont aussi été utilisées avec trois longueurs initiales (75 à 150 μm , 150 à 250 μm et 250 à 425 μm). La matrice utilisée est le polyéthylène à haute-densité (PEHD) (DOW DMDA-8907 NT7, Dow Chemical), pour chaque formulation; deux variantes avec et sans agent de coulage (MAPE) ont été fabriquées. Les granules de CBP ont été extrudés avec une extrudeuse bi-vis (Thermo Scientific Haake PolyLab OS Rheodrive 7 muni d'un module d'extrusion Rheomex OS) en utilisant trois différentes proportions de fibres de bois 25%, 35% et 45% de la masse totale des CBP. La température d'extrusion était de

165°C avec une vitesse de 50 rotations par minute. Pour procéder à la caractérisation mécanique des CBP TMP des éprouvettes de flexion à trois points et de traction ont été fabriqués. Les fibres TMP utilisées dans cette étude nous ont été fournies par FPinnovations. Les granules extrudés ont été utilisés pour la fabrication des composites par un procédé d'injection. La température du cylindre était de 175°C et la température de la matrice était de 80°C. La pression d'injection utilisée pour la fabrication des échantillons était de 1200 bars. Pour chaque formulation de CBP, 5 éprouvettes de flexion et d'impact de traction ont été fabriquées. La caractérisation mécanique a été menée sur la machine d'essais universelle Zwick Roell Z020 pilotée par le logiciel TestXpert selon les normes ASTM D790 pour le test de flexion et ASTM D638 pour le test de traction. Pour estimer l'énergie d'impact des CBP fabriqués par fibres à broyage mécanique, cinq éprouvettes de test d'impact ont été fabriqués selon la norme ASTM D4812 (longueur : $62 \pm 0,4$ mm; largeur : $12,7 \pm 0,15$ mm; épaisseur : $3,17 \pm 0,13$ mm). La caractérisation a été effectuée à l'aide du dispositif d'impact IZOD de Zwick Roell pilotée par le logiciel TestXpert. Pour évaluer l'absorption d'eau des CBP, les changements de la masse des CBP immergés dans l'eau ont été mesurés chaque semaine avec une balance de précision de 0,1 mg . Les mesures ont été effectuées sur trois éprouvettes de flexion pour chaque formulation de CBP selon la norme ASTM D570. La caractérisation thermique a été réalisée par analyse thermogravimétrique (TGA) et de calorimétrie à balayage différentiel (DSC). La TGA a été réalisée selon la vitesse de chauffage de 10°C par minute avec un flux d'hélium de 20 mL par minute. Le chauffage a été réalisé de température ambiante jusqu'à 900°C. L'analyse TGA a été réalisée avec l'appareil Netzsch STA 449 FS Jupiter. Les analyses ont été réalisées avec le logiciel Netzsch Measurement Version 6.1.0. Pour l'analyse DSC, les échantillons mesurés ont subi un cycle de chauffage de la température ambiante jusqu'à 200°C avec une vitesse de chauffage de 10°C par minute dans un milieu d'azote, la température a été maintenue pour 10 minutes. En deuxième phase un cycle de refroidissement a été réalisé pour faire descendre la température de 200°C jusqu'à la

température ambiante avec une vitesse de 5°C par minute. Les analyses ont été réalisées avec le logiciel Universal Analysis 2000 de TA Instruments.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour étudier la chimie de surface des CBP. Nous avons utilisé le spectrophotomètre infrarouge de Shimadzu IRTracer-100 pour l'analyse de l'absorbance des CBP. L'étude de la composition chimique a été effectuée avec une résolution de 1cm^{-1} et le spectre de fréquence étudié est $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Le logiciel LabSolutions IR de Shimadzu a été utilisé pour ajuster et réaliser les manipulations. Les mesures réalisées ont été programmées à 50 balayages. Les surfaces fracturées des échantillons de traction des CBP TMP ont été étudiées à l'aide du microscope électronique à balayage Hitachi S3500 (Tokyo-Japan). Les micrographies ont été prises selon trois agrandissements (x100), (x600) et (x800).

7.4 Résultats et discussions

7.4.1 Propriétés mécaniques

Les résultats détaillés des propriétés mécaniques en flexion à trois points et en traction des différentes formulations de CBP sont présentés dans le Tableau 7.1. Les résultats des essais d'impact sont présentés à la Figure 7.1. Les résultats des analyses de variance sont présentés au Tableau 7.2. Les analyses de variance indiquent des effets hautement significatifs de l'origine des fibres sur les propriétés en traction et en impact. Les CBP TMP avec une longueur de 150 à 250 μm et une proportion de 45% de fibres a montré le module d'élasticité en traction le plus élevé (1,86 GPa). Les CBP TMP ont présenté des propriétés mécaniques significativement supérieures aux CBP fabriqués avec des fibres obtenues par broyage mécanique.

La variation de la longueur de la fibre a affecté significativement les propriétés en traction et l'énergie d'impact (Tableau 7.2). Les fibres les plus courtes ont montré de meilleurs résultats pour les énergies de traction et d'impact, pour le module d'élasticité en traction et pour l'élongation à la force maximale. Ce résultat s'explique par une meilleure répartition des fibres fines dans la matrice thermoplastique et une moindre dégradation des fibres au cours du processus d'extrusion. Les composites fabriqués avec les fibres courtes (150-250 μm) présentent l'énergie d'impact la plus élevée (31,37 KJ/m^2). La variation de la taille des fibres des bois a montré de meilleurs résultats pour la classe de longueur de 250 à 425 μm . La longueur 250 à 425 μm est mieux adaptée au processus d'extrusion. Les CBP TMP avec fibres fines (longueur initiale de 75-150 μm) ont conduit à la formation d'agrégats de fibres ce qui peut conduire à l'affaiblissement de la structure des CBP. L'élongation à la force maximale a été plus élevée pour les formulations contenant la plus faible proportion de fibres de bois. Pour les formulations avec les fibres 150-250 μm et 250-425 μm , l'augmentation de la proportion de fibres améliore le module d'élasticité en flexion. Pour les fibres de faible dimension 75-150 μm , les fines en dessous de la longueur critique agissent comme défaut dans les composites et non comme charge, cet aspect de très faible ratio L/D des fibres s'est négativement répercuté sur les propriétés mécaniques des CBP (Migneault et al., 2011). La formulation avec les fibres courtes 75-150 μm a présenté la résistance à la flexion la plus faible (Tableau 7.1). Ce résultat s'explique par la persistance de la lignine et la formation d'agrégats de fibres ce qui impacte négativement la microstructure interne des CBP et. Pour les formulations de longueur de fibres 150-250 μm et 250-425 μm , une meilleure répartition des fibres dans la matrice et une meilleure mouillabilité des microcavités structurales des fibres de bois sont à l'origine de cette diminution de la résistance à la flexion.

Les analyses de variance indiquent des effets hautement significatifs de la proportion des fibres sur toutes les propriétés mécaniques. L'augmentation de la proportion de

bois dans les CBP conduit à l'augmentation des modules d'élasticité et de l'énergie en traction et en flexion. Pour toutes les longueurs de fibres l'augmentation de la proportion du bois conduit à l'augmentation du module d'élasticité, ce qui se traduit par une meilleure résistance à la flexion. Les résultats de l'analyse de variance indiquent un effet hautement significatif du pourcentage de fibres de bois sur l'énergie d'impact des composites (Tableau 7.2). Pour toutes les formulations, la plus faible proportion de bois montre la plus grande énergie d'impact. Ce résultat s'explique par la contribution de la proportion plus élevée de PEHD, le test d'impact de l'échantillon fabriqué avec du PEHD pur a présenté l'énergie d'impact la plus élevée (70,38 KJ/m²) avec une très faible déformation qui n'a pas conduit à la rupture de l'échantillon. L'augmentation de la proportion de fibre de bois présente souvent ses limites à partir de 50% puisque les fibres subissent plus de tassement par les composantes des machines d'extrusion et constitue des amas qui affaiblissent les structures des composites. La formulation avec des fibres de longueur 75-150 µm avec 45% de fibres a montré un module de rupture en flexion plus faible que la formulation à 35% de fibres. Ce résultat s'explique par le faible rapport L/D des fibres fines qui n'était pas adapté au le processus d'extrusion. Des résultats similaires ont été démontrés dans l'étude de Schirp and Stender (2010), dans les CBP l'utilisation des fibres TMP en grande proportion (plus que 50%) ne contribue pas à l'amélioration des propriétés mécaniques si les paramètres de fabrication ne sont pas optimisés. La géométrie des vis d'extrusion a un impact considérable sur l'aspect des fibres durant le procédé d'extrusion ceci a été le plus constaté dans les zones d'alimentation où les fibres subissent le plus de charges de pression mécanique qui se combine avec l'effet du chauffage. La géométrie des fibres est aussi un paramètre important, les fibres longues ont tendance à subir plus de dommage que les fibres courtes. La concentration des fibres dans les composites est significativement influencée par les répartitions des fibres selon leur taille durant le procédé d'extrusion (González-Sánchez & González-Quesada, 2015).

Les analyses de variance indiquent que La présence du MAPE dans la formulation des CBP à une proportion de 3% a amélioré significativement l'énergie de traction, l'élongation à la force maximale et l'énergie d'impact (Tableau 7.2). L'addition du MAPE conduit à l'augmentation de l'énergie d'impact dans toutes les formulations étudiées (Figure 7.1). Ce résultat est en concordance avec plusieurs études qui ont montré que les agent de couplage améliorent la compatibilité entre la fibre et la matrice et par conséquent, les propriétés mécaniques des CBP (Aggarwal et al., 2013; Crupi et al., 2016; Sobczak et al., 2013; Xu et al., 2014; Zivkovic et al., 2016).

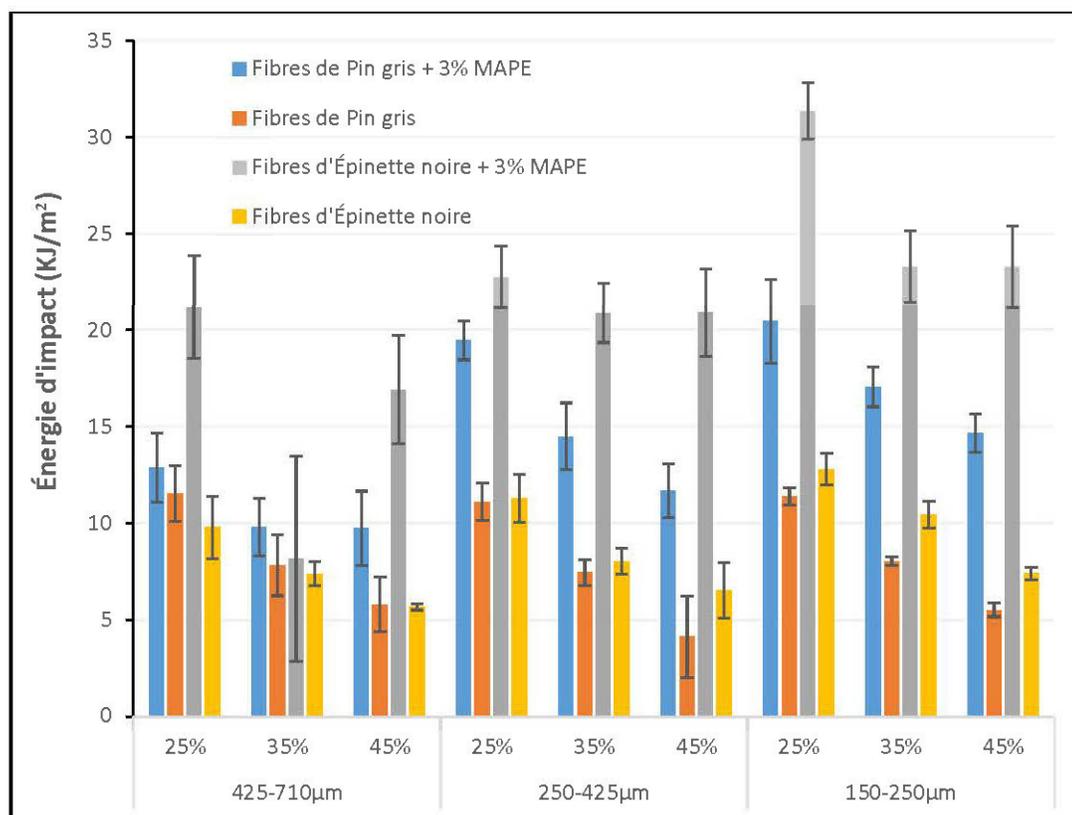


Figure 7.1: Énergie d'impact pour les différentes formulations de composites réalisées.

Tableau 7.1: Moyenne des résultats des propriétés en traction et en flexion (écartype entre parenthèses) pour les différentes formulations des CBP fabriqués avec des fibres de pin gris, d'épinette noire et épinette noire TMP.

Échantillon	Long. de fibre (μm)	Fibre (%)	PEHD (%)	MAPE (%)	Propriétés en traction			Propriétés en flexion	
					MoE T (GPa)	En T (MPa)	El Fm (%)	MoE F (MPa)	MoR F (MPa)
PEHD		0	100	0	1,02 (0,12)	20,41 (0,88)	6,39 (0,42)	402,54 (25,07)	17,21 (0,62)
Pin gris (broyage mécanique)	425-710	25	75	0	0,78 (0,10)	19,62 (1,30)	3,51 (0,14)	390,70 (91,05)	21,87 (1,59)
		35	65	0	1,06 (0,05)	22,63 (0,34)	3,14 (0,10)	687,34 (21,43)	26,08 (0,50)
		45	55	0	1,15 (0,02)	21,39 (0,19)	2,58 (0,07)	924,16 (133,39)	29,53 (2,13)
	250-425	25	75	0	0,79 (0,08)	20,65 (0,30)	3,59 (0,19)	546,08 (28,79)	23,56 (0,55)
		35	65	0	1,07 (0,07)	22,25 (1,35)	3,06 (0,08)	798,20 (22,28)	28,17 (0,48)
		45	55	0	1,10 (0,18)	22,88 (1,01)	2,75 (0,26)	1333,01 (130,81)	35,37 (3,28)
	150-250	25	75	0	0,89 (0,04)	21,52 (1,31)	3,43 (0,03)	620,56 (25,24)	25,14 (0,51)
		35	65	0	0,99 (0,13)	24,32 (0,27)	3,36 (0,24)	818,20 (35,56)	29,91 (0,48)
		45	55	0	1,06 (0,12)	25,01 (0,52)	2,93 (0,18)	1449,00 (83,04)	36,05 (1,16)

MoE T : Module d'élasticité en traction, En T : Énergie de traction, El Fm : Élongation à la force maximale, MoE F : Module d'élasticité en flexion, MoR F : Module de rupture en flexion.

Tableau 7.2 (suite): Moyenne des résultats des propriétés en traction et en flexion (écartype entre parenthèses) pour les différentes formulations des CBP fabriqués avec des fibres de pin gris, d'épinette noire et épinette noire TMP.

Échantillon	Long. de fibre (μm)	Fibre (%)	PEHD (%)	MAPE (%)	Propriétés en traction			Propriétés en flexion	
					MoE T (GPa)	En T (MPa)	El Fm (%)	MoE F (MPa)	MoR F (MPa)
Pin gris (broyage mécanique)	425-710	25	72	3	0,82 (0,06)	20,85 (1,06)	3,56 (0,09)	451,73 (63,08)	23,49 (0,89)
		35	62	3	1,07 (0,04)	24,82 (0,53)	3,36 (0,02)	622,39 (47,67)	25,80 (0,73)
		45	52	3	1,26 (0,04)	27,83 (0,37)	3,20 (0,06)	1110,43 (52,80)	31,62 (0,59)
	250-425	25	72	3	0,83 (0,04)	25,13 (0,22)	8,23 (1,16)	651,97 (33,85)	24,18 (0,45)
		35	62	3	1,11 (0,01)	27,23 (0,36)	4,44 (1,27)	820,72 (49,07)	29,51 (0,63)
		45	52	3	1,30 (0,05)	30,29 (0,80)	3,41 (0,06)	1252,87 (86,98)	32,91 (0,47)
	150-250	25	72	3	0,90 (0,03)	25,12 (0,10)	8,09 (0,41)	508,06 (33,10)	23,66 (0,53)
		35	62	3	0,95 (0,13)	27,80 (1,22)	6,60 (0,20)	882,01 (34,32)	30,17 (0,84)
		45	52	3	1,17 (0,21)	31,91 (0,73)	4,20 (0,95)	1115,22 (123,88)	34,35 (1,86)

MoE T : Module d'élasticité en traction, En T : Énergie de traction, El Fm : Élongation à la force maximale, MoE F : Module d'élasticité en flexion, MoR F : Module de rupture en flexion

Tableau 7.3 (suite) : Moyenne des résultats des propriétés en traction et en flexion (écartype entre parenthèses) pour les différentes formulations des CBP fabriqués avec des fibres de pin gris, d'épinette noire et épinette noire TMP.

Échantillon	Long. de fibre (µm)	Fibre (%)	PEHD (%)	MAPE (%)	Propriétés en traction			Propriétés en flexion	
					MoE T (GPa)	En T (MPa)	El Fm (%)	MoE F (MPa)	MoR F (MPa)
Épinette noire (broyage mécanique)	425-710	25	75	0	0,81 (0,07)	20,29 (1,54)	4,05 (1,37)	599,95 (20,79)	24,53 (0,56)
		35	65	0	1,15 (0,04)	23,88 (0,47)	3,04 (0,08)	1091,85 (107,03)	31,84 (1,53)
		45	55	0	1,19 (0,08)	23,99 (0,40)	2,70 (0,08)	1494,51 (172,22)	35,66 (2,05)
	250-425	25	75	0	0,99 (0,03)	23,57 (0,45)	3,44 (0,05)	514,60 (34,21)	23,53 (0,77)
		35	65	0	1,11 (0,05)	24,66 (0,44)	3,18 (0,07)	720,95 (59,71)	26,05 (1,13)
		45	55	0	1,32 (0,09)	25,18 (1,01)	2,67 (0,19)	1481,69 (65,84)	39,23 (0,94)
	150-250	25	75	0	0,89 (0,05)	21,37 (1,13)	4,10 (1,49)	556,85 (53,05)	23,95 (0,98)
		35	65	0	1,02 (0,08)	24,41 (0,50)	3,39 (0,11)	956,90 (86,30)	30,64 (2,35)
		45	55	0	1,31 (0,05)	28,11 (0,52)	3,02 (0,06)	1216,01 (98,68)	32,45 (0,53)

MoE T : Module d'élasticité en traction, En T : Énergie de traction, El Fm : Élongation à la force maximale, MoE F : Module d'élasticité en flexion, MoR F : Module de rupture en flexion

Tableau 7.1 (suite) : Moyenne des résultats des propriétés en traction et en flexion (écartype entre parenthèses) pour les différentes formulations des CBP fabriqués avec des fibres de pin gris, d'épinette noire et épinette noire TMP.

Échantillon	Long. de fibre (µm)	Fibre (%)	PEHD (%)	MAPE (%)	Propriétés en traction			Propriétés en flexion	
					MoE T (GPa)	En T (MPa)	El Fm (%)	MoE F (MPa)	MoR F (MPa)
Épinette noire (broyage mécanique)	425-710	25	72	3	0,90 (0,03)	26,06 (0,50)	7,97 (0,51)	613,43 (109,25)	25,85 (2,09)
		35	62	3	1,19 (0,03)	30,04 (0,35)	5,71 (0,06)	1098,86 (76,87)	33,87 (1,31)
		45	52	3	1,10 (0,18)	33,86 (1,33)	4,82 (0,49)	1523,31 (38,96)	39,96 (0,86)
	250-425	25	72	3	1,17 (0,01)	31,02 (0,11)	6,51 (0,12)	423,20 (8,06)	22,01 (0,41)
		35	62	3	1,28 (0,09)	32,41 (0,23)	5,34 (0,18)	680,83 (60,22)	27,35 (1,76)
		45	52	3	1,37 (0,05)	34,88 (1,07)	5,08 (1,32)	1279,82 (54,63)	36,88 (1,51)
	150-250	25	72	3	0,89 (0,05)	27,76 (0,24)	9,17 (0,58)	451,13 (14,49)	22,80 (0,22)
		35	62	3	1,15 (0,07)	32,83 (0,18)	7,07 (0,16)	746,49 (68,92)	28,71 (1,29)
		45	52	3	1,25 (0,07)	34,98 (0,14)	6,76 (0,08)	1401,69 (119,50)	38,27 (1,98)

MoE T : Module d'élasticité en traction, En T : Énergie de traction, El Fm : Élongation à la force maximale, MoE F : Module d'élasticité en flexion, MoR F : Module de rupture en flexion

Tableau 7.1 (suite) : Moyenne des résultats des propriétés en traction et en flexion (écartype entre parenthèses) pour les différentes formulations des CBP fabriqués avec des fibres de pin gris, d'épinette noire et épinette noire TMP.

Échantillon	Long. de fibre (µm)	Fibre (%)	PEHD (%)	MAPE (%)	Propriétés en traction			Propriétés en flexion	
					MoE T (GPa)	En T (MPa)	El Fm (%)	MoE F (MPa)	MoR F (MPa)
Épinette noire TMP	250-425	25	75	0	1,19 (0,10)	24,87 (0,29)	5,38 (0,24)	754,31 (137,87)	23,20 (2,57)
		35	65	0	1,29 (0,14)	23,66 (0,64)	4,37 (0,24)	1091,85 (107,03)	31,84 (1,53)
		45	55	0	1,61 (0,13)	24,29 (1,68)	2,66 (0,48)	1494,51 (172,22)	35,66 (2,05)
	150-250	25	75	0	0,89 (0,10)	22,23 (1,77)	6,46 (1,15)	486,71 (53,82)	23,08 (0,84)
		35	65	0	1,50 (0,14)	25,86 (1,69)	4,14 (0,83)	900,71 (35,96)	29,61 (0,59)
		45	55	0	1,86 (0,15)	27,43 (1,05)	2,86 (0,64)	1519,32 (131,10)	37,74 (2,07)
	75-150	25	75	0	1,09 (0,07)	23,8 (0,42)	5,77 (0,38)	659,77 (42,85)	26,06 (0,88)
		35	65	0	1,41 (0,11)	25,45 (0,46)	4,56 (0,14)	791,83 (30,15)	27,85 (0,22)
		45	55	0	1,14 (0,13)	23,67 (0,5)	5,25 (0,37)	941,74 (63,19)	25,37 (1,25)

MoE T : Module d'élasticité en traction, En T : Énergie de traction, El Fm : Élongation à la force maximale, MoE F : Module d'élasticité en flexion, MoR F : Module de rupture en flexion

Tableau 7.4 : Analyse de la variance (valeurs de F, degré de liberté :3) des paramètres de propriétés mécaniques

	MoE T	En T	El Fm	MoE F	MoR F	En I	Ab E
Origine de fibre	24,99**	13,78 ^{NS}	4,98**	3,78 ^{NS}	8,88 ^{NS}	1,249**	0,937 ^{NS}
Longueur de fibre	4,30*	4,43*	5,813**	1,587 ^{NS}	1,717 ^{NS}	0,958**	0,29 ^{NS}
Proportion de fibre	132,16**	21,99**	16,25**	347,77**	269,27**	2,212**	23,91**
MAPE	3,05 ^{NS}	171,51**	88,89**	1,26 ^{NS}	0,26 ^{NS}	1,933**	14,28**

** La corrélation est significative au niveau 0.01 (bilatéral), * La corrélation est significative au niveau 0.05 (bilatéral), ^{NS} La corrélation est significative au niveau 0.05 (bilatéral).

MoE T : Module d'élasticité en traction, En T : Énergie de traction, El Fm : Élongation à la force maximale, MoE F : Module d'élasticité en flexion, MoR F : Module de rupture en flexio, En I : énergie d'impact, Ab E : absorption d'eau.

7.4.2 Absorption d'eau

Les résultats de l'évolution de la masse des échantillons sont présentés dans la Figure 7.2. Pour toutes les formulations de CBP produites, les variantes contenant 3% de MAPE ont eu une plus faible absorption d'eau, ce qui s'explique par une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice et une meilleure stabilité dimensionnelle. Vu la nature hydrophile des fibres de bois, les formulations de CBP avec 45% ont montré le plus grand pourcentage d'absorption d'eau. La variante formée de 45% de fibres et de 3% de MAPE s'est mieux comportée face à l'absorption d'eau que la variante de la même proportion de fibres sans MAPE, cependant la variante avec 35% de fibres de bois sans MAPE a absorbé moins d'eau que la variante de 45% de fibres avec MAPE après dix semaines d'immersion dans l'eau.

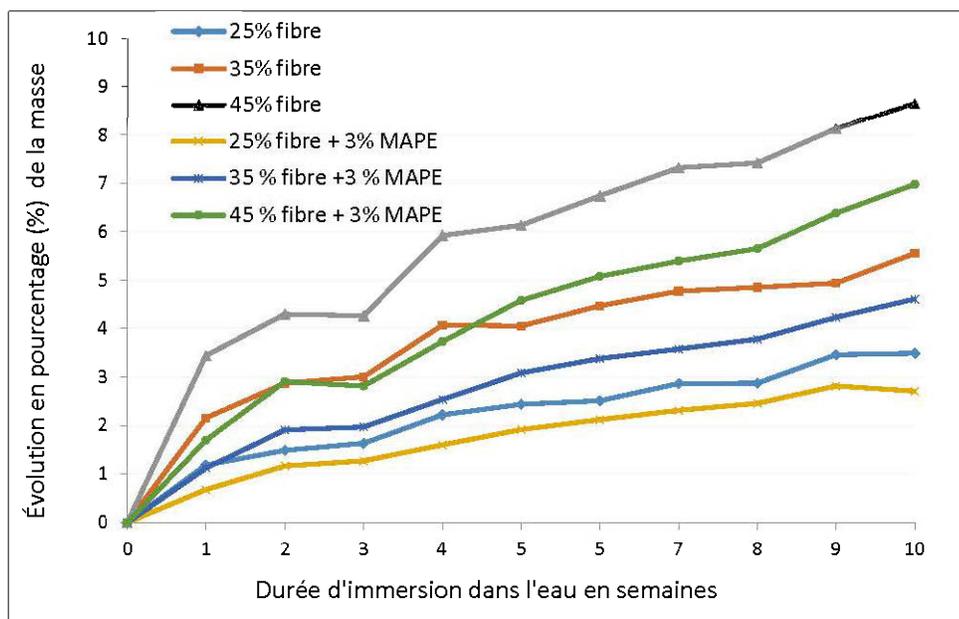


Figure 7.2: Test d'absorption d'eau pour les différentes variantes de composites fabriqués à base de fibres d'épinette noire obtenues par broyage mécanique et avec une longueur de 425-710 μ m.

La proportion de fibres dans les CBP s'est présentée comme le paramètre le plus important face à l'absorption d'eau. Pour la fabrication des CBP destinés à une utilisation d'extérieur où l'exposition à l'humidité est quasi permanente le choix doit être orienté vers des CBP avec faible proportion de bois ou à des fibres modifiées chimiquement. Les résultats de cette étude démontrent que pour une proportion constante de fibres de bois les paramètres d'essence de bois et de la taille de des fibres n'ont pas d'impact sur l'absorption d'eau des CBP (Tableau 7.2).

7.4.3 Caractérisation thermique des matériaux par TGA et DSC

On présente au Tableau 7.3 les résultats d'analyse DSC pour le HDPE pur et les différentes formulations étudiées. Dans cette partie on a considéré l'intervalle de fusion des différents matériaux utilisés à savoir le bois, le PEHD et les CBP. Pour le PEHD

pur, le pic de la température de fusion est observé à 135,6°C avec une énergie de fusion plus élevée que celle qui a été nécessaire pour la fusion de la formulation CBP à base de matrice PEHD qui est survenu à 130,8°C. Le pic de fusion des CBP est survenu à une température moins élevée que le polymère PEHD considéré séparément ce qui s'explique par la présence de la composante lignocellulosique. Les aspects de transition thermique dans les CBP sont largement corrélés par celles de la matrice thermoplastique.

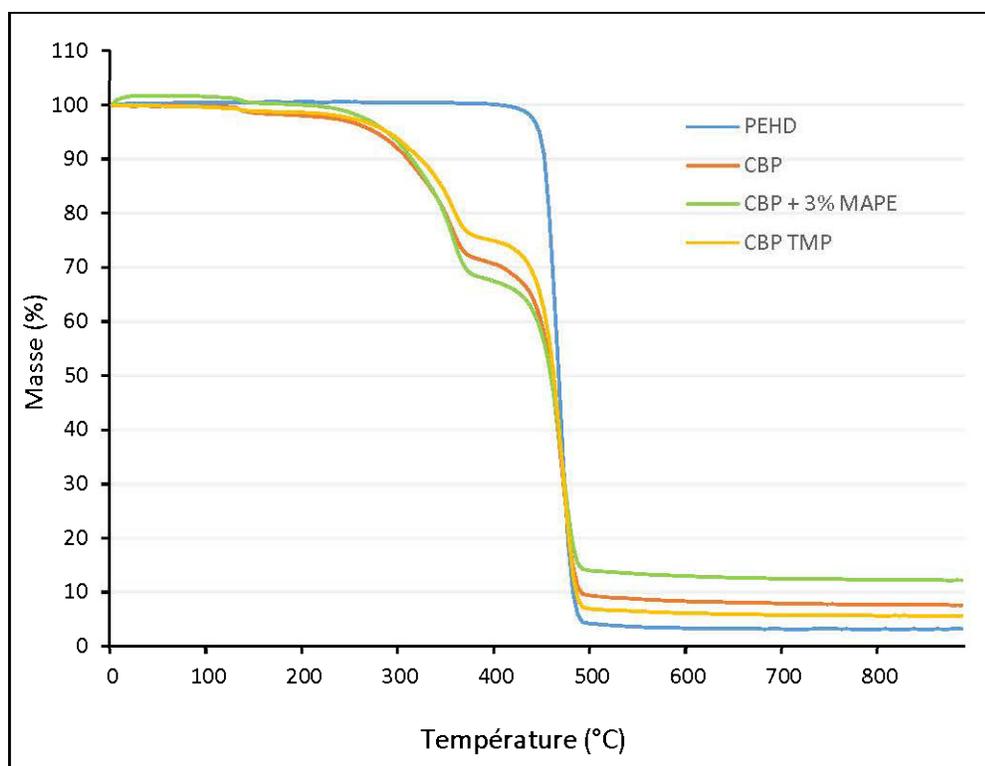


Figure 7.3: Analyse TGA pour les CBP fabriqués à l'aide de fibres TMP et PEHD.

La nature de la fibre n'a pas conduit à une variation significative des propriétés thermiques des CBP, la même évolution de dégradation thermique a été constatée pour les CBP contenant la même proportion de bois. Cette observation s'explique par la composition chimique similaire des différents matériaux lignocellulosiques. Les

modifications chimiques et les additifs liants sont généralement incorporés à très faible pourcentage ce qui limite leurs impacts sur les propriétés thermiques.

On présente au Tableau 7.3 les résultats d'analyse DSC pour le HDPE pur et les différentes formulations étudiées. Dans cette partie on a considéré l'intervalle de fusion des différents matériaux utilisés à savoir le bois, le PEHD et les CBP. Pour le PEHD pur, le pic de la température de fusion est observé à 135,6°C avec une énergie de fusion plus élevée que celle qui a été nécessaire pour la fusion de la formulation CBP à base de matrice PEHD qui est survenu à 130,8°C. Le pic de fusion des CBP est survenu à une température moins élevée que le polymère PEHD considéré séparément ce qui s'explique par la présence de la composante lignocellulosique. Les aspects de transition thermique dans les CBP sont largement corrélés par celles de la matrice thermoplastique.

Tableau 7.5: Température de fusion (T_f), enthalpie de fusion (ΔH_f), Indice de cristallinité (X_c), Température de cristallisation (T_c) et enthalpie de cristallisation (ΔH_c) pour PEHD, CBP et CBP + 3% MAPE.

Échantillon	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PEHD	135.6	157.8	54.4	114.3	159.5
CBP	130.8	75.8	74.5	116.4	87.8
CBP + 3% MAPE	134.4	79.8	78.6	117.0	91.4

La variation de la température du processus d'extrusion affecte les propriétés des composites. La structure du bois est influencée par l'augmentation de la température. Les additifs et les nanoparticules améliorent généralement les propriétés thermiques des CBP (Deka & Maji, 2012). La cristallinité X_c la plus élevée (78,6%) est obtenue pour les CBP avec addition de MAPE. Les particules de bois contribuent à l'amélioration

du processus de nucléation dans les composites ce qui s'explique par l'augmentation de la cristallinité du mélange (Bouafif et al., 2009b).

7.4.4 Analyse de la chimie de surface par FTIR

On présente les résultats des analyses de chimie de surface par FTIR dans la Figure 7.4. On y présente les spectres individuels des trois principaux matériaux utilisés dans le cadre de cette étude soient le bois, le PEHD ainsi que celles des CBP avec et sans MAPE. Pour le PEHD on constate la présence des pics d'absorbance à 2850 et 2920 cm^{-1} qui sont représentatifs des liaisons carbone-hydrogène (-C—H-). Le pic présent à 1238,35 cm^{-1} dans les spectres de bois et des CBP est associé au groupement syringil de la lignine. Les pics observés à 2850 et 2920 cm^{-1} indiquent la présence de liaisons C—H, ces liaisons présentent des pics plus prononcés dans le cas des composites et du PEHD pur (Kahawita & Samarasekara, 2016). Les pics typiques du bois à 1031 cm^{-1} et 3340 cm^{-1} sont associés aux liaisons C—O de la cellulose et de l'hémicellulose et aux groupements hydroxyles O—H, respectivement (Barton-Pudlik & Czaja, 2016; Tufan et al., 2016b).

Vu que la proportion du MAPE dans les composites était de 3 %, on ne constate pas de variation significative entre les spectres des composites fabriqués avec et sans MAPE, l'effet était plutôt sur les propriétés physico-mécaniques qui étaient améliorées.

Dans les composites contenant du MAPE, le pic 2914 cm^{-1} relatif aux liaisons C—H du PEHD a été moins accentué. Ce résultat s'explique par la formation de nouvelles liaisons entre les fibres et la matrice suite à l'addition du MAPE.

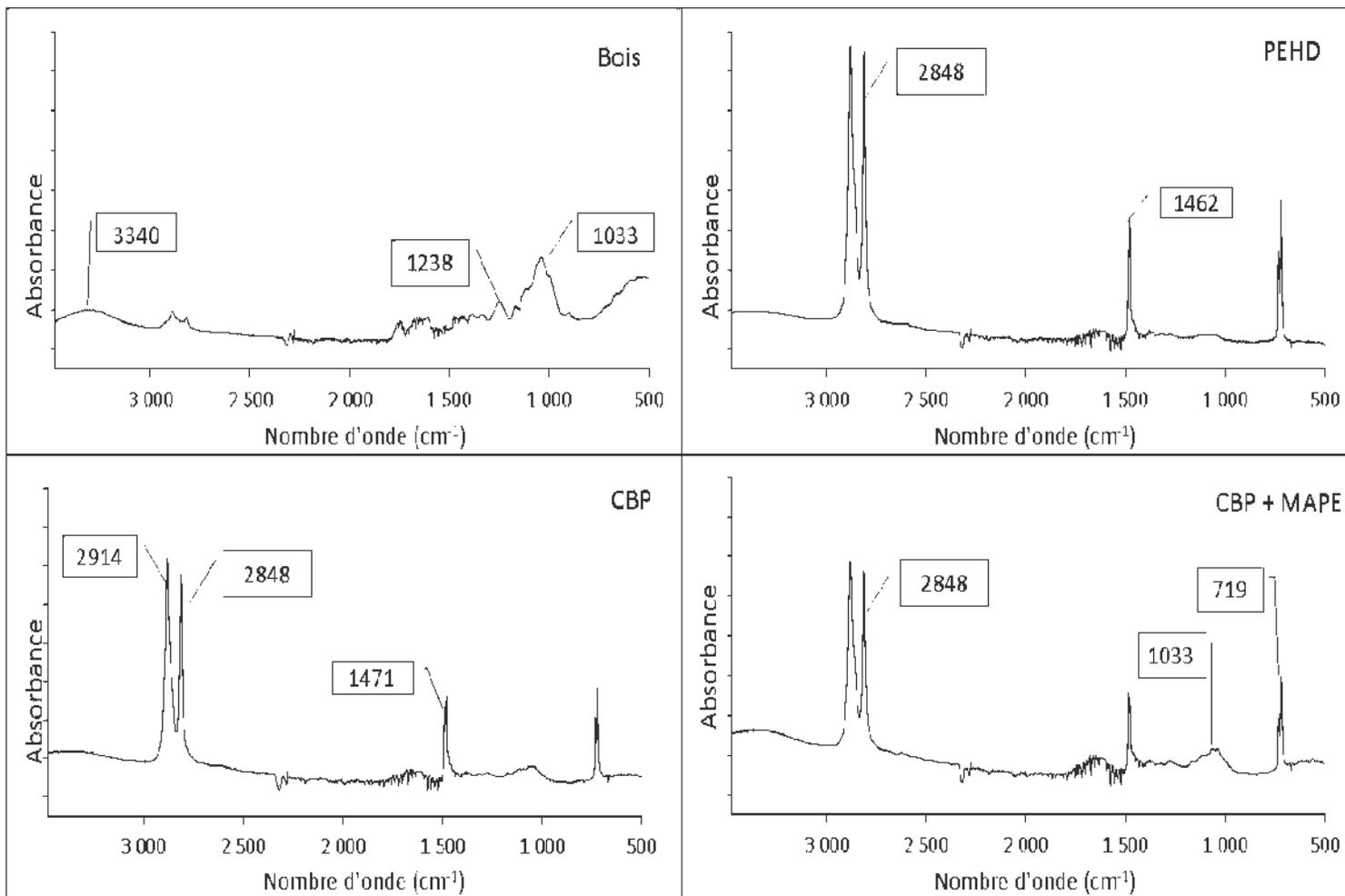


Figure 7.4: Spectres FTIR du bois, du PEHD, de CBP et de CBP + 3% MAPE.

La composition chimique du bois présente de faibles variations inter et intra-spécifiques pour les mêmes tissus considérés. La composition chimique détectée par FTIR est quasi identique vu les compositions chimiques généralement similaires des différentes essences de bois (Bryś et al., 2016).

7.4.5 Analyse de la microstructure par microscopie électronique à balayage

La Figure 7.5 présente les micrographies de la zone de fracture d'échantillons de tractions d'échantillons de traction de CBP à base de fibres TMP à des agrandissements de x100 et x800. Ainsi que des échantillons CBP broyage mécanique (x300) Les CBP analysés ont été fabriqués avec une matrice thermoplastique HDPE et des fibres de longueur des fibres 250-425 μ m et une proportion des fibres est de 35%. Dans les micrographies l'aspect spécifique des fibres TMP est bien apparent. L'aspect filamenteux présentant un haut rapport L/D contribue à une bonne dispersion des fibres dans la matrice thermoplastique.

Le défibrage TMP se fait à haute température (180°C) ce qui génère le ramollissement de la lamelle moyenne des fibres. Le traitement TMP Les micrographies permettent de visualiser l'aspect diffus de la répartition des fibres dans la matrice. La bonne mouillabilité des fibres TMP par le polymère contribue à la diminution des microcavités ce qui se répercute positivement sur les propriétés mécaniques. Les résultats des tests mécaniques ont démontré de meilleures modules d'élasticité en traction et en flexion ce qui s'explique par une augmentation de la flexibilité des fibres suite au traitement. Contrairement aux CBP fabriqués par fibres à broyage mécanique (Figures 7.5c et 7.5d) les zones d'arrachement pour les fibres TMP ne sont pas apparentes. Les micrographies MEB font apparaître une orientation plus uniforme des fibres TMP que les fibres mécaniques.

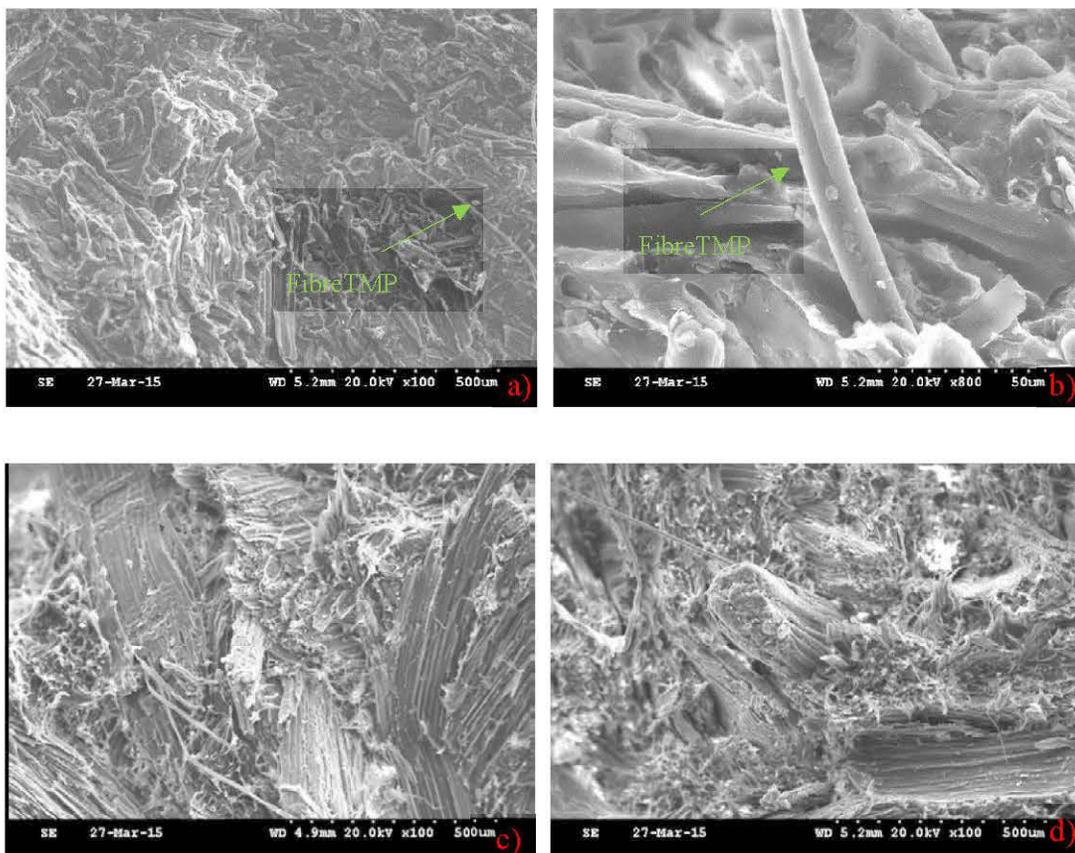


Figure 7.5: Micrographies CBP TMP (x100) a), (x800) b), CBP fibres pin gris mécaniques (x300) c) et d) avec une matrice HDPE longueur des fibres 250-425 μ m et une proportion de 35% de fibres.

7.5 Conclusions

La variabilité de la fibre modifie les propriétés des CBP. Les fibres TMP ont conduit à de meilleures propriétés mécaniques en traction et en flexion par rapport aux composites contenant des fibres à broyage mécanique. La variation de la proportion de fibres de bois a affecté significativement toutes les propriétés mécaniques des CBP. L'augmentation de la proportion de la fibre de bois améliore les propriétés avec une limitation qui a commencé à forte proportion (45%). L'introduction de l'additif liant

MAPE contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques et à diminuer l'absorption d'eau des CBP. Les CBP fabriqués avec des fibres TMP ont aussi montré de bonnes propriétés mécaniques comparables aux composites fabriqués avec des fibres obtenues par broyage mécanique et contenant l'agent de couplage, le MAPE. L'absorption d'eau des CBP dépend largement de la proportion de fibres de bois, les composites contenant plus de fibres absorbent plus d'eau. L'addition du MAPE a conduit à la diminution de l'absorption d'eau.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans le cadre de ce travail, les effets de la variabilité des propriétés de la fibre du bois et de la matrice thermoplastique sur les propriétés des CBP ont été étudiées. Les effets de variation des origines, longueurs, proportions et types de traitement de la fibre de bois et de la nature de la matrice thermoplastique ont été analysés.

L'étude des propriétés rhéologiques à l'aide du rhéomètre à torque nous a permis d'examiner les effets des caractéristiques intrinsèques des fibres et de la matrice thermoplastique sur le procédé de mise en forme des CBP. Les résultats démontrent que l'introduction des fibres de bois conduit à l'augmentation du temps de mélange et de l'énergie de stabilisation par rapport au polymère pur. L'utilisation de fibres de bois de différentes origines conduit à la variation des propriétés rhéologiques des CBP. Les fibres de bois sont mieux adaptées au procédé d'extrusion que les fibres d'écorce. Ce résultat est expliqué par la différence de la composition chimique et de la densité des fibres de bois et des fibres d'écorce. Les polymères avec une température de fusion plus élevées (PP, PVC) ont nécessité plus d'énergie de mélange que le PEHD. Un mélange de PEHD et de PP dans les CBP a conduit au torque maximum le plus élevé, ce résultat peut s'expliquer par la non-compatibilité des chaînes moléculaires des deux polymères. Ces résultats suggèrent que les paramètres de mise en forme des CBP doivent être ajustés en fonction de la nature des fibres de bois et de la matrice thermoplastique.

L'absorption d'eau et la stabilité dimensionnelle des CBP dépendent largement de la proportion de fibres de bois. La matrice thermoplastique est un matériau hydrophobe ne réagissant pas avec les molécules d'eau. L'étude de la relation entre l'angle de contact et l'absorption d'eau nous a permis de démontrer qu'à proportion égale de fibres de bois les composites fabriqués avec des fibres traitées chimiquement absorbent

significativement moins d'eau et ont un angle de contact plus élevé que les composites fabriqués par des fibres non traitées.

La composition chimique de surface des fibres de bois traitées et non traitées a été étudié par analyse FTIR et XPS. L'analyse XPS montre que le rapport O/C à la surface des fibres augmente avec l'augmentation de la période du traitement. Ce résultat est expliqué par l'élimination progressive de la lignine et de l'hémicellulose. Au niveau des composites une prédominance de la présence du polymère a été enregistrée. Les composites fabriqués avec des fibres traitées a montré le rapport O/C le plus élevé ce qui s'explique par une meilleure compatibilité de l'interface fibre-matrice. L'analyse FTIR démontre une augmentation des groupements acétyles avec l'augmentation du temps de traitement des fibres. Les pics d'absorbance des groupes acétyles a été plus accentué pour les fibres traitées pendant 4 heures et 6 heures. Une migration accentuée des groupes acétyles à la surface des fibres suite à l'augmentation de la sévérité du traitement explique ce résultat.

Le traitement acide des fibres a été effectué avec une solution composée de 50% d'acide acétique glacial et 50% de peroxyde d'hydrogène avec trois temps de séjour (2 heures, 4 heures et 6 heures). Ce traitement a conduit à la modification de la composition chimique des fibres de bois et à l'élimination progressive de l'hémicellulose et de la ligne avec l'augmentation de la durée du traitement. L'élimination des composés amorphes de la matière ligno-cellulosique améliore l'hydrophobicité de la fibre ce qui se traduit par une meilleure adhésion dans les CBP. La modification chimique a amélioré la flexibilité des fibres de bois ce qui a amélioré le module d'élasticité des CBP mais a peu d'effet sur leur résistance. Les résultats démontrent une meilleure hydrophobicité des CBP suite au traitement chimique. La stabilité thermique n'a pas varié avec le traitement chimique vu la persistance de la

cellulose constituante majeure des fibres de bois. L'analyse par MEB a confirmé la meilleure interface entre la fibre et la matrice suite au traitement chimique.

En industrie des CBP, les coûts de matière première proviennent majoritairement du coût de la composante thermoplastique. L'utilisation de plastique recyclé se présente comme une opportunité pour diminuer les coûts de matière première. Cette étude a simulé l'utilisation du plastique recyclé en incorporant du PP dans le PEHD. Durant le processus de fabrication plasturgiste, les températures de fusion et de dégradation des matériaux ont un impact considérable sur la structure finale du produit. Les propriétés thermiques des CBP sont générées par la composante thermoplastique et ses interactions dans les composites. Le choix de la nature de la matrice thermoplastique des CBP vient généralement pour répondre aux aspects de stabilité thermique. Les CBP fabriqués avec une matrice PP ont montré de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure hydrophobicité que les CBP avec une matrice HDPE. Ce résultat s'explique par les propriétés intrinsèques de chaque polymère. En industrie de CBP le choix majoritairement orienté vers la matrice HDPE est régi par sa plus basse température de fusion et sa bonne stabilité thermique ce qui rend les fibres de bois moins susceptibles à la dégradation durant le processus d'extrusion.

L'introduction des fibres de bois dans la matrice thermoplastique conduit à l'amélioration de la résistance et des modules d'élasticité en traction et en flexion. Cependant, la résistance à l'impact est diminuée. D'un autre côté, l'augmentation de la proportion du bois dans les CBP (45% de fibres de bois dans ce travail) est confrontée à plus de difficultés au cours des processus d'extrusion ce qui se traduit par la détérioration des propriétés mécaniques. La nature et les propriétés de la fibre avaient un effet significatif sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des CBP. Les fibres fines se répartissent mieux dans la matrice thermoplastique et assurent une augmentation de l'interface entre la fibre et la matrice ce qui génère une meilleure

adhésion améliorant ainsi les propriétés physico-mécaniques des composites. L'introduction d'un agent de couplage, le MAPE, contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques et à diminuer l'absorption d'eau des CBP. Les CBP fabriqués avec des fibres TMP ont aussi montré de bonnes propriétés mécaniques comparables aux composites fabriqués avec des fibres obtenues par broyage mécanique et contenant l'Additif liant MAPE.

Les thématiques étudiées dans ce travail présentent plusieurs implications pratiques. Les résultats ont permis de montrer que les paramètres de fabrication doivent être ajustés selon les propriétés des fibres de bois afin d'optimiser la qualité des CBP. Les résultats obtenus ont démontré que le traitement chimique permet d'améliorer l'hydrophobicité des fibres de bois et des composites donnant ainsi des opportunités d'utilisation des CBP ou aucun changement dimensionnel n'est toléré. Des propriétés mécaniques acceptables ont été obtenues par un mélange de polymères qui simule le plastique recyclé ce qui peut contribuer à promouvoir l'industrie des CBP dans une optique de diminution des coûts de production.

À la lumière des résultats des travaux futurs devront être entrepris pour détecter les paramètres qui peuvent assurer une amélioration des propriétés mécaniques et de stabilité dimensionnelle simultanément. Un autre défi sera d'utiliser des plastiques recyclés dans la fabrication des CBP avec des propriétés qui respectent les exigences de performance et environnementales. Des investigations plus approfondies sont nécessaires afin d'optimiser les paramètres de mise en forme en fonction caractéristiques intrinsèques des polymères et des fibres. Plusieurs perspectives peuvent émerger selon les thématiques étudiées ce dans une optique de produire des CBP biodégradables en utilisant des fibres et des matrices non conventionnelles ainsi que de valoriser les déchets industriels.

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- Abraham, T.N., George, K.E. 2009. Short nylon fiber-reinforced HDPE: Melt rheology. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **22**(3), 293-304.
- Adhikary, K.B., Park, C.B., Islam, M.R., Rizvi, G.M. 2011. Effects of Lubricant Content on Extrusion Processing and Mechanical Properties of Wood Flour-High-density Polyethylene Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **24**(2), 155-171.
- Aggarwal, P.K., Chauhan, S., Raghu, N., Karmarkar, S., Shashidhar, G.M. 2013. Mechanical properties of bio-fibers-reinforced high-density polyethylene composites: Effect of coupling agents and bio-fillers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **32**(22), 1722-1732.
- Akesson, D., Fuchs, T., Stöss, M., Root, A., Stenvall, E., Skrifvars, M. 2016. Recycling of wood fiber-reinforced HDPE by multiple reprocessing. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(35).
- Alavi, F., Behraves, A.H., Mirzaei, M. 2016. Effect of temperature on the fracture mechanism of wood-plastic composites in situ. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **29**(1), 3-15.
- Altun, Y., Doğan, M., Bayramlı, E. 2016. Flammability and thermal degradation behavior of flame retardant treated wood flour containing intumescent LDPE composites. *European Journal of Wood and Wood Products*, 1-6.
- Andrzejewski, J., Tutak, N., Szostak, M. 2016. Polypropylene composites obtained from self-reinforced hybrid fiber system. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(15).

- Aradoaei, S., Ciobanu, R.C., Darie, R., Zaharescu, T., Caramitu, A. 2013. Green materials derived from renewable resource for electrical applications. *Materiale Plastice*, **50**(4), 310-313.
- Arango, C., Rodríguez-Llamazares, S., Castaño, J., Zuniga, A. 2014. Effect of virgin heterophasic PP copolymer content on moisture absorption, thermal and mechanical properties of recycled polyethylene wood flour composites *Journal of the Chilean Chemical Society*, **59**(1), 2374-2377.
- Ares, A., Bouza, R., Pardo, S.G., Abad, M.J., Barral, L. 2010. Rheological, Mechanical and Thermal Behaviour of Wood Polymer Composites Based on Recycled Polypropylene. *Journal of Polymers and the Environment*, **18**(3), 318-325.
- Arwinfar, F., Hosseinihashemi, S.K., Latibari, A.J., Lashgari, A., Ayrilmis, N. 2016. Mechanical properties and morphology of wood plastic composites produced with thermally treated beech wood. *BioResources*, **11**(1), 1494-1504.
- Ashori, A. 2008. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource Technology*, **99**(11), 4661-4667.
- Ashori, A., Sheshmani, S. 2010. Hybrid composites made from recycled materials: Moisture absorption and thickness swelling behavior. *Bioresource Technology*, **101**(12), 4717-4720.
- Avolio, R., Graziano, V., Pereira, Y.D.F., Cocca, M., Gentile, G., Errico, M.E., Ambrogi, V., Avella, M. 2015. Effect of cellulose structure and morphology on the properties of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, **133**, 408-420.
- Awal, A., Ghosh, S., Sain, M. 2009. Thermal properties and spectral characterization of wood pulp reinforced bio-composite fibers. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **99**(2), 695-701.
- Ayrilmis, N., Jarusombuti, S., Fueangvivat, V., Bauchongkol, P. 2011. Effect of thermal-treatment of wood fibres on properties of flat-pressed wood plastic composites. *Polymer Degradation and Stability*, **96**(5), 818-822.

- Ayrilmis, N., Kaymakci, A., Güleç, T. 2015. Potential use of decayed wood in production of wood plastic composite. *Industrial Crops and Products*, **74**, 279-284.
- Ayrilmiş, N., Benthien, J.T., Thoemen, H. 2012. Effects of formulation variables on surface properties of wood plastic composites. *Composites Part B: Engineering*, **43**(2), 325-331.
- Bailon, J.P., Dorlot, J.M. 2000. *Des matériaux*. Presses internationales Polytechnique.
- Bajwa, D.S., Bajwa, S.G., Holt, G., Srinivasan, R., Coffelt, T., Nakayama, F., Gesch, R. 2014. Recycling of Ligno-Cellulosic and Polyethylene Wastes from Agricultural Operations in Thermoplastic Composites. *Waste and Biomass Valorization*, **5**(4), 709-714.
- Balasubramanian, V., Natarajan, K., Hemambika, B., Ramesh, N., Sumathi, C.S., Kottaimuthu, R., Rajesh Kannan, V. 2010. High-density polyethylene (HDPE)-degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India. *Letters in Applied Microbiology*, **51**(2), 205-211.
- Barton-Pudlik, J., Czaja, K. 2016. Conifer needles as thermoplastic composite fillers: Structure and properties. *BioResources*, **11**(3), 6211-6231.
- Beg, M.D.H., Pickering, K.L. 2006. Fiber pretreatment and its effects on wood fiber reinforced polypropylene composites. *Materials and Manufacturing Processes*, **21**(3), 303-307.
- Beg, M.D.H., Pickering, K.L. 2008a. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39**(7), 1091-1100.
- Beg, M.D.H., Pickering, K.L. 2008b. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part II: Hygrothermal ageing and its effects. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39**(9), 1565-1571.

- Bhaskar, J., Haq, S., Yadaw, S.B. 2012. Evaluation and testing of mechanical properties of wood plastic composite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **25**(4), 391-401.
- Bogoeva-Gaceva, G., Avella, M., Malinconico, M., Buzarovska, A., Grozdanov, A., Gentile, G., Errico, M.E. 2007. Natural fiber eco-composites. *Polymer Composites*, **28**(1), 98-107.
- Bootklad, M., Chantarak, S., Kaewtatip, K. 2016. Novel biocomposites based on wheat gluten and rubber wood sawdust. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(30).
- Borah, J.S., Kim, D.S. 2016. Recent development in thermoplastic/wood composites and nanocomposites: A review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1-15.
- Boria, S., Scattina, A., Belingardi, G. 2016. Experimental evaluation of a fully recyclable thermoplastic composite. *Composite Structures*, **140**, 21-35.
- Borysiak, S. 2012. Influence of wood mercerization on the crystallization of polypropylene in wood/PP composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **109**(2), 595-603.
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perre, P., Cloutier, A. 2009a. Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, **40**(12), 1975-1981.
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A., Riedl, B. 2008. Analysis of among-species variability in wood fiber surface using DRIFTS and XPS: Effects on esterification efficiency. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **28**(4), 296-315.
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A., Riedl, B. 2009b. Wood particle/high-density polyethylene composites: thermal sensitivity and nucleating ability of wood particles. *Journal of Applied Polymer Science*, **113**(1), 593-600.

- Bouslimi, B., Koubaa, A., Bergeron, Y. 2014. Effects of biodegradation by brown-rot decay on selected wood properties in eastern white cedar (*Thuja occidentalis* L.). *International Biodeterioration and Biodegradation*, **87**, 87-98.
- Bouslimi, B., Koubaa, A., Bergeron, Y. 2013. Variation of brown rot decay in eastern white cedar (*Thuja occidentalis* L.). *BioResources*, **8**(3), 4735-4755.
- Bowyer, J.L., Haygreen, J.G., Shmulsky, R. 2005. *Le bois et ses usages*. Centre collégial de développement de matériel didactique, Canada, 4^{ème} édition 2005.
- Bryś, A., Bryś, J., Ostrowska-Ligeża, E., Kaleta, A., Górnicki, K., Głowacki, S., Koczoń, P. 2016. Wood biomass characterization by DSC or FT-IR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-9.
- Burgstaller, C. 2014. A comparison of processing and performance for lignocellulosic reinforced polypropylene for injection moulding applications. *Composites Part B-Engineering*, **67**, 192-198.
- Butylina, S., Martikka, O., Kärki, T. 2013. Thermal performance and optical properties of wood-polymer composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **26**(1), 60-73.
- Candelier, K., Thevenon, M.F., Petrissans, A., Dumarcay, S., Gerardin, P., Petrissans, M. 2016. Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review. *Annals of Forest Science*, **73**(3), 571-583.
- Cantero, G., Arbelaiz, A., Llano-Ponte, R., Mondragon, I. 2003. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, **63**(9), 1247-1254.
- Catto, A.L., Montagna, L.S., Almeida, S.H., Silveira, R.M.B., Santana, R.M.C. 2016. Wood plastic composites weathering: Effects of compatibilization on biodegradation in soil and fungal decay. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **109**, 11-22.

- Catto, A.L., Stefani, B.V., Ribeiro, V.F., Santana, R.M.C. 2014. Influence of coupling agent in compatibility of post-consumer HDPE in thermoplastic composites reinforced with eucalyptus fiber. *Materials Research*, **17**(suppl 1), 203-209.
- Cavdar, A.D., Mengelolu, F., Karakus, K., Tomak, E.D. 2014. Effect of chemical modification with maleic, propionic, and succinic anhydrides on some properties of wood flour filled HDPE composites. *BioResources*, **9**(4), 6490-6503.
- Chauhan, M., Gupta, M., Singh, B., Bhattacharyya, S.K., Singh, A.K., Gupta, V.K. 2013. Pretreatment of pine needles/wood particles and their composites with isocyanate prepolymer adhesive. *Polymer Engineering and Science*, **53**(8), 1740-1750.
- Cheng, B., Zhou, C., Yu, W., Sun, X. 2001. Evaluation of rheological parameters of polymer melts in torque rheometers. *Polymer Testing*, **20**(7), 811-818.
- Cheng, S., Huang, A., Wang, S., Zhang, Q. 2016. Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of chinese fir wood. *BioResources*, **11**(2), 4006-4016.
- Chtourou, H., Riedl, B., Ait-Kadi, A. 1992. Reinforcement of recycled polyolefins with wood fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **11**(4), 372-394.
- Chun, K.S., Husseinsyah, S., Yeng, C.M. 2016. Torque rheological properties of agro-waste-based polypropylene composites: Effect of filler content and green coupling agent. *Journal of Vinyl and Additive Technology*.
- Cleary, J. 2014. A life cycle assessment of residential waste management and prevention. *International Journal of Life Cycle Assessment*, **19**(9), 1607-1622.
- Cloutier, A. 2014. Notes de cours : École d'été du CRMR - 2014 Caractérisation des matériaux et de la biomasse - Anatomie et structure du bois - Université Laval.
- Crupi, V., Epasto, G., Guglielmino, E. 2016. Internal Damage Investigation of Composites Subjected to Low-Velocity Impact. *Experimental Techniques*, **40**(2), 555-568.

- Cui, Y., Lee, S., Noruziaan, B., Cheung, M., Tao, J. 2008. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39**(4), 655-661.
- De Oliveira Santos, R.P., Castro, D.O., Ruvolo-Filho, A.C., Frollini, E. 2014. Processing and thermal properties of composites based on recycled PET, sisal fibers, and renewable plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**(12).
- Deckmyn, G., Muys, B., Quijano, J.G., Ceulemans, R. 2004. Carbon sequestration following afforestation of agricultural soils: Comparing oak/beechn forest to short-rotation poplar coppice combining a process and a carbon accounting model. *Global Change Biology*, **10**(9), 1482-1491.
- Deka, B.K., Maji, T.K. 2012. Effect of silica nanopowder on the properties of wood flour/polymer composite. *Polymer Engineering and Science*, **52**(7), 1516-1523.
- Deka, B.K., Maji, T.K. 2011. Study on the properties of nanocomposite based on high density polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and wood. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **42**(6), 686-693.
- Dias, P.A.N., Alves, J.A.C., Fagg, D.P., Reis, M.S., Gil, M.H. 2012. Development of semitransparent wood-polymer composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **18**(2), 95-104.
- Dong, E.Y., Ren, Y.L., Jin, Y.S. 2013. Evaluation of flame retardants on wood-flour/PE composites. in: *Advanced Materials Research*, Vol. 627, pp. 705-710.
- Duretek, I., Schuschnigg, S., Gooneie, A., Langecker, G.R., Holzer, C., Iop. 2015. Rheological properties of wood polymer composites and their role in extrusion. in: *1st International Conference on Rheology and Modeling of Materials*, Vol. 602.
- Englund, K., Chen, L.-W. 2014. The Rheology and Extrusion Processing Performance of Wood/Melamine Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**(3).

- Englund, K., Villechevrolle, V. 2011. Flexure and water sorption properties of wood thermoplastic composites made with polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, **120**(2), 1034-1039.
- Eriksson, E., Gillespie, A.R., Gustavsson, L., Langvall, O., Olsson, M., Sathre, R., Stendahl, J. 2007. Integrated carbon analysis of forest management practices and wood substitution. *Canadian Journal of Forest Research*, **37**(3), 671-681.
- Ermeýdan, M.A., Cabane, E., Hass, P., Koetz, J., Burgert, I. 2014. Fully biodegradable modification of wood for improvement of dimensional stability and water absorption properties by poly(ϵ -caprolactone) grafting into the cell walls. *Green Chemistry*, **16**(6), 3313-3321.
- Etaati, A., Pather, S., Rahman, M., Wang, H. 2015. Ground hemp fibers as filler/reinforcement for thermoplastic biocomposites. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2015**.
- Fabbri, P., Champon, G., Castellano, M., Belgacem, M.N., Gandini, A. 2004. Reactions of cellulose and wood superficial hydroxy groups with organometallic compounds. *Polymer International*, **53**(1), 7-11.
- Fabiyi, J.S., McDonald, A.G., McIlroy, D. 2009. Wood Modification Effects on Weathering of HDPE-Based Wood Plastic Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, **17**(1), 34-48.
- Faezipour, M., Shamsi, R., Ashori, A., Abdulkhani, A., Kargarfard, A. 2016. Hybrid composite using recycled polycarbonate/waste silk fibers and wood flour. *Polymer Composites*, **37**(6), 1667-1673.
- Fakhrul, T., Islam, M.A. 2013. Degradation behavior of natural fiber reinforced polymer matrix composites. *Procedia Engineering*. pp. 795-800.
- Fan, Y., Mei, C., Liu, Y., Mei, L. 2013. Effect of surface free energy of wood-flour and its polar component on the mechanical and physical properties of wood-thermoplastic composites. *Reviews on Advanced Materials Science*, **33**(3), 211-218.

- Farsi, M. 2012. Effect of fiber surface modification on the thermo-mechanical behaviour of wood-polymer composite. *Asian Journal of Chemistry*, **24**(6), 2775-2779.
- Fei, P., Fei, B., Yu, Y., Xiong, H., Tan, J. 2014. Thermal properties and crystallization behavior of bamboo fiber/high-density polyethylene composites: Nano-TiO₂ effects. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**(3).
- Feifel, S., Stübs, O., Seibert, K., Hartl, J. 2015. Comparing wood-polymer composites with solid wood: the case of sustainability of terrace flooring. *European Journal of Wood and Wood Products*, **73**(6), 829-836.
- Freire, E., Bianchi, O., Monteiro, E.E.C., Reis Nunes, R.C., Forte, M.C. 2009. Processability of PVDF/PMMA blends studied by torque rheometry. *Materials Science and Engineering C*, **29**(2), 657-661.
- Gallagher, L.W., McDonald, A.G. 2013. The effect of micron sized wood fibers in wood plastic composites. *Maderas-Ciencia Y Tecnologia*, **15**(3), 357-374.
- Gao, H., Xie, Y., Ou, R., Wang, Q. 2012. Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood-plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **43**(1), 150-157.
- Garcia-Garcia, D., Carbonell-Verdu, A., Jordá-Vilaplana, A., Balart, R., Garcia-Sanoguera, D. 2016. Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(37).
- Geng, Y., Laborie, M.-P.G. 2010. The Impact of Silane Chemistry Conditions on the Properties of Wood Plastic Composites with Low Density Polyethylene and High Wood Content. *Polymer Composites*, **31**(5), 897-905.
- Ghasemi, I., Farsi, M. 2010. Interfacial behaviour of wood plastic composite: Effect of chemical treatment on wood fibres. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, **19**(10), 811-818.

- Gibson, L.J., Ashby, M.F. 2014. *Cellular solids: Structure and properties, second edition*.
- Gilani, H.R., Kozak, R.A., Innes, J.L. 2016. The state of innovation in the British Columbia value-added wood products sector: The example of chain of custody certification. *Canadian Journal of Forest Research*, **46**(8), 1067-1075.
- González-Sánchez, C., Fonseca-Valero, C., Ochoa-Mendoza, A., Garriga-Meco, A., Rodríguez-Hurtado, E. 2011. Rheological behavior of original and recycled cellulose–polyolefin composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **42**(9), 1075-1083.
- González-Sánchez, C., González-Quesada, M. 2015. Novel automated method for evaluating the morphological changes of cellulose fibres during extrusion-compounding of plastic-matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **69**, 1-9.
- Gozdecki, C., Wileczyński, A., Kociszewski, M., Zajchowski, S. 2014. Properties of wood–plastic composites made of milled particleboard and polypropylene. *European Journal of Wood and Wood Products*, **73**(1), 87-95.
- Grieco, E.M., Baldi, G. 2012. Pyrolysis of polyethylene mixed with paper and wood: Interaction effects on tar, char and gas yields. *Waste Management*, **32**(5), 833-839.
- Grison, K., Pistor, V., Scienza, L.C., Zattera, A.J. 2016. The physical perspective on the solid and molten states associated with the mechanical properties of eco-friendly HDPE/Pinus taeda wood-plastic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(3).
- Gu, F., Guo, J., Zhang, W., Summers, P.A., Hall, P. 2017. From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Science of the Total Environment*, **601-602**, 1192-1207.

- Gunning, M.A., Istrate, O.M., Geever, L.M., Lyons, J.G., Blackie, P., Chen, B., Higginbotham, C.L. 2012. The effect of maleic anhydride grafting efficiency on the flexural properties of polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **124**(6), 4799-4808.
- Gwon, J.G., Lee, S.Y., Chun, S.J., Doh, G.H., Kim, J.H. 2010. Effect of chemical treatments of wood fibers on the physical strength of polypropylene based composites. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **27**(2), 651-657.
- Hämäläinen, K., Kärki, T. 2014. Effects of wood flour modification on the fire retardancy of wood-plastic composites. *European Journal of Wood and Wood Products*, **72**(6), 703-711.
- He, Z., Wang, Z., Zhao, Z., Yi, S., Mu, J., Wang, X. 2017. Influence of ultrasound pretreatment on wood physiochemical structure. *Ultrasonics Sonochemistry*, **34**, 136-141.
- Hong, H., Liao, H., Zhang, H., He, H., Liu, T., Jia, D. 2014. Significant improvement in performance of recycled polyethylene/wood flour composites by synergistic compatibilization at multi-scale interfaces. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **64**, 90-98.
- Hongcheng, H., Layun, D. 2012. Overview of the advance in biodegradable composites based on wood fiber. *Proceedings of 2012 International Conference on Biobase Material Science and Engineering, BMSE 2012*. pp. 12-15.
- Horváth, Z., Menyhárd, A., Doshev, P., Gahleitner, M., Friel, D., Varga, J., Pukánszky, B. 2016. Improvement of the impact strength of ethylene-propylene random copolymers by nucleation. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(34).
- Hosseinaei, O., Wang, S., Taylor, A.M., Kim, J.W. 2012. Effect of hemicellulose extraction on water absorption and mold susceptibility of wood-plastic composites. *International Biodeterioration and Biodegradation*, **71**, 29-35.

- Huang, R., Mei, C., Xu, X., Kaerki, T., Lee, S., Wu, Q. 2015. Effect of Hybrid Talc-Basalt Fillers in the Shell Layer on Thermal and Mechanical Performance of Co-Extruded Wood Plastic Composites. *Materials*, **8**(12), 8510-8523.
- Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. 2015. Green modification of surface characteristics of cellulosic materials at the molecular or nano scale: A review. *BioResources*, **10**(3), 6095-6206.
- Hung, K.-C., Wu, T.-L., Chen, Y.-L., Wu, J.-H. 2016a. Assessing the effect of wood acetylation on mechanical properties and extended creep behavior of wood/recycled-polypropylene composites. *Construction and Building Materials*, **108**, 139-145.
- Hung, K.C., Wu, T.L., Chen, Y.L., Wu, J.H. 2016b. Assessing the effect of wood acetylation on mechanical properties and extended creep behavior of wood/recycled-polypropylene composites. *Construction and Building Materials*, **108**, 139-145.
- Hussain, A., Munn, I.A., Grala, R. 2016. Economic impacts of productivity improvements in US forest products industries: A general equilibrium analysis. *Forest Products Journal*, **66**(1-2), 66-76.
- Hutyrová, Z., Ščučka, J., Hloch, S., Hlaváček, P., Zeleňák, M. 2016. Turning of wood plastic composites by water jet and abrasive water jet. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **84**(5-8), 1615-1623.
- Jang, S.Y., Kim, D.S. 2016. Physical properties of polypropylene composites with hydrophobized cellulose powder by soybean oil. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(6).
- Jin, K., Qin, Z., Buehler, M.J. 2015. Molecular deformation mechanisms of the wood cell wall material. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **42**, 198-206.

- Joffre, T., Neagu, R.C., Bardage, S.L., Gamstedt, E.K. 2014. Modelling of the hydroelastic behaviour of normal and compression wood tracheids. *Journal of Structural Biology*, **185**(1), 89-98.
- Kaczmar, J.W., Pach, J., Burgstaller, C. 2011. The chemically treated hemp fibres to reinforce polymers. *Polimery/Polymers*, **56**(11-12), 817-822.
- Kahawita, K.D.H.N., Samarasekara, A.M.P.B. 2016. Extraction and characterization of cellulosic fibers from sawmill waste. *2nd International Moratuwa Engineering Research Conference, MERCon 2016*. pp. 343-348.
- Kajaks, J., Kolbins, A., Kalnins, K. 2016. Some Exploitation Properties of Wood Plastic Composites (WPC) Based on High Density Polyethylene (HDPE) and Plywood Production Waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*.
- Kallakas, H., Martin, M., Goljandin, D., Poltimäe, T., Krumme, A., Kers, J. 2016. Mechanical and physical properties of thermally modified wood flour reinforced polypropylene composites (Article. *Agronomy Research*, **14**, 994-1003.
- Kazemi, Y., Cloutier, A., Rodrigue, D. 2013. Mechanical and morphological properties of wood plastic composites based on municipal plastic waste. *Polymer Composites*, **34**(4), 487-493.
- Keskisaari, A., Butylina, S., Kärki, T. 2016. Use of construction and demolition wastes as mineral fillers in hybrid wood-polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(19).
- Keskisaari, A., Kärki, T. 2016. Raw material potential of recyclable materials for fiber composites: a review study. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 1-8.
- Kim, B.J. 2014. Overview of Wood plastic composites: Focusing on use of bio-based plastics and co-extrusion technique. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, **42**(5), 499-509.

- Kim, B.J., Yao, F., Han, G., Wang, Q., Wu, Q. 2013. Mechanical and physical properties of core-shell structured wood plastic composites: Effect of shells with hybrid mineral and wood fillers. *Composites Part B: Engineering*, **45**(1), 1040-1048.
- Kittikorn, T., Strömberg, E., Ek, M., Karlsson, S. 2012. The effect of surface modifications on the mechanical and thermal properties of empty fruit bunch oil palm fibre PP biocomposites. *Polymers from Renewable Resources*, **3**(3), 79-100.
- Klyosov, A.A. 2007. *Wood-Plastic Composites*. Wiley.
- Kord, B. 2012. Investigation on the long-term water absorption behavior and cell morphology of foamed wood-plastic nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 0892705712446800.
- Kord, B., Haratbar, D.T. 2016. Influence of fiber surface treatment on the physical and mechanical properties of wood flour-reinforced polypropylene bionanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **29**(7), 979-992.
- Kord, B., Haratbar, D.T., Malekian, B., Ismaeilimoghadam, S. 2016. Effect of chemical modification of wood flour on long-term hygroscopic behavior of polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **29**(4), 577-588.
- Koubaa, A. 2005. Notes de cours : Caractéristiques du bois et des produits dérivés du bois. Structure et chimie du bois.
- Krause, K.C., Müller, M., Militz, H., Krause, A. 2017. Enhanced water resistance of extruded wood-polypropylene composites based on alternative wood sources. *European Journal of Wood and Wood Products*, **75**(1), 125-134.
- Kyziol, L. 2016. Reinforcing wood by surface modification. *Composite Structures*, **158**, 64-71.

- Lagarde, F., Olivier, O., Zanella, M., Daniel, P., Hiard, S., Caruso, A. 2016. Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type. *Environmental Pollution*, **215**, 331-339.
- Lang, Q., Bi, Z., Pu, J.W. 2015. Poplar wood-methylol urea composites prepared by in situ polymerization. II. Characterization of the mechanism of wood modification by methylol urea. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**(41).
- Leão, R.M., Luz, S.M.d., Araújo, J.A., Christoforo, A.L. 2015. The Recycling of Sugarcane Fiber/Polypropylene Composites. *Materials Research*, **18**(4), 690-697.
- Lenz, P., Deslauriers, M., Ung, C.H., MacKay, J., Beaulieu, J., Mackay, J. 2014. What do ecological regions tell us about wood quality? a case study in eastern canadian white spruce. *Canadian Journal of Forest Research*, **44**(11), 1383-1393.
- Li, D., Li, J., Hu, X., Li, L. 2012. Effects of ethylene vinyl acetate content on physical and mechanical properties of wood-plastic composites. *BioResources*, **7**(3), 2916-2932.
- Li, J., Li, D., Song, Z., Shang, S., Guo, Y. 2016. Preparation and properties of wood plastic composite reinforced by ultralong cellulose nanofibers. *Polymer Composites*, **37**(4), 1206-1215.
- Li, T.Q., Wolcott, M.P. 2004. Rheology of HDPE–wood composites. I. Steady state shear and extensional flow. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **35**(3), 303-311.
- Li, Z.-M., Yang, M.-B., Lu, A., Feng, J.-M., Huang, R. 2002. Tensile properties of poly (ethylene terephthalate) and polyethylene in-situ microfiber reinforced composite formed via slit die extrusion and hot-stretching. *Materials Letters*, **56**(5), 756-762.

- Lisperguer, J., Droguett, C., Ruf, B., Nunez, M. 2007. The effect of wood acetylation on thermal behavior of wood-polystyrene composites *Journal of the Chilean Chemical Society*, **52**, 1073-1075.
- Low, I.M., Somers, J., Kho, H., Davies, I., Latella, B. 2009. Fabrication and properties of recycled cellulose fibre-reinforced epoxy composites. *Composite Interfaces*, **16**(7-9), 659-669.
- Luo, X., Li, J., Feng, J., Xie, S., Lin, X. 2013. Evaluation of distillers grains as fillers for low density polyethylene: Mechanical, rheological and thermal characterization. *Composites Science and Technology*, **89**, 175-179.
- Lv, S., Gu, J., Tan, H., Zhang, Y. 2016. Modification of wood flour/PLA composites by reactive extrusion with maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(15).
- Madera-Santana, T.J., Robledo, D., Azamar, J.A., Ríos-Soberanis, C.R., Freile-Pelegrín, Y. 2010. Preparation and characterization of low density polyethylene-agar biocomposites: Torque-rheological, mechanical, thermal and morphological properties. *Polymer Engineering and Science*, **50**(3), 585-591.
- Madrigal-Sánchez, J., Quesada-Pineda, H. 2012. Innovation: Case study among wood, energy and medical firms. *Business Process Management Journal*, **18**(6), 898-918.
- Malakani, M., Bazyar, B., Talaiepour, M., Hemmasi, A.H., Ghasemi, I. 2015. Effect of acetylation of wood flour and MAPP content during compounding on physical properties, decay resistance, contact angle, and morphology of polypropylene/wood flour composites. *BioResources*, **10**(2), 2113-2129.
- Mattos, B.D., de Cademartori, P.H.G., Missio, A.L., Gatto, D.A., Magalhães, W.L.E. 2015. Wood-polymer composites prepared by free radical in situ polymerization of methacrylate monomers into fast-growing pinewood. *Wood Science and Technology*, **49**(6), 1281-1294.

- Matuana, L.M., Kim, J.-W. 2007. Fusion characteristics of rigid PVC/wood-flour composites by torque rheometry. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, **13**(1), 7-13.
- Mazzanti, V., Mollica, F. 2015. In-line rheometry of polypropylene based Wood Polymer Composites. *Polymer Testing*, **47**, 30-35.
- Meza, L.R., Zelhofer, A.J., Clarke, N., Mateos, A.J., Kochmann, D.M., Greer, J.R. 2015. Resilient 3D hierarchical architected metamaterials. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **112**(37), 11502-11507.
- Michalska-Pozoga, I., Rydzkowski, T. 2016. The effect of extrusion conditions for a screw-disk plasticizing system on the mechanical properties of wood-polymer composites (WPC). *Polimery/Polymers*, **61**(3), 202-210.
- Michalska-Pozoga, I., Tomkowski, R., Rydzkowski, T., Thakur, V.K. 2016. Towards the usage of image analysis technique to measure particles size and composition in wood-polymer composites. *Industrial Crops and Products*, **92**, 149-156.
- Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K., Krause, C., Wolcott, M. 2008. Effect of fiber length on processing and properties of extruded wood-fiber/HDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **110**(2), 1085-1092.
- Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K., Wolcott, M.P. 2011. Application of micromechanical models to tensile properties of wood-plastic composites. *Wood Science and Technology*, **45**(3), 521-532.
- Migneault, S., Koubaa, A., Perré, P. 2014. Effect of fiber origin, proportion, and chemical composition on the mechanical and physical properties of wood-plastic composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **34**(4), 241-261.

- Migneault, S., Koubaa, A., Perré, P., Riedl, B. 2015. Effects of wood fiber surface chemistry on strength of wood-plastic composites. *Applied Surface Science*, **343**, 11-18.
- Mihai, M., Chapleau, N., Denault, J. 2015. Processing-formulation-performance relationships of polypropylene/short flax fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**(9).
- Miles, P.D., Smith, W.B. 2009. *Specific gravity and other properties of wood and bark for 156 tree species found in North America*. US Department of Agriculture, Forest Service, Northern Research Station.
- Min, K., Yang, B., Miao, J.B., Xia, R., Chen, P., Qian, J.S. 2013. Thermorheological properties and thermal stability of polyethylene/wood composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **52**(8), 1115-1127.
- Mirabella, N., Castellani, V., Sala, S. 2014. LCA for assessing environmental benefit of eco-design strategies and forest wood short supply chain: A furniture case study. *International Journal of Life Cycle Assessment*, **19**(8), 1536-1550.
- Moritzer, E., Martin, Y. 2016. Innovative use of wood-plastic-composites (WPC) as a core material in the sandwich injection molding process. *AIP Conference Proceedings*.
- Moritzer, E., Müller, E., Kleeschulte, R. 2014. The influence of different screw concepts while processing fibre reinforced thermoplastics with the concept of inline-compounding on an injection moulding machine. *AIP Conference Proceedings*. pp. 175-178.
- Morreale, M., Liga, A., Mistretta, M.C., Ascione, L., La Mantia, F.P. 2015. Mechanical, thermomechanical and reprocessing behavior of green composites from biodegradable polymer and wood flour. *Materials*, **8**(11), 7536-7548.
- Naghmouchi, I., Espinach, F.X., Mutjé, P., Boufi, S. 2015. Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties. *Materials and Design*, **65**, 454-461.

- Narasimhan, S., Srikanth, B.S., Poltronieri, P. 2016. Plants By-products and Fibers' Industrial Exploitation. in: *Biotransformation of Agricultural Waste and By-Products: The Food, Feed, Fibre, Fuel (4F) Economy*, pp. 49-67.
- Nerenz, B.A., Fuqua, M.A., Chevali, V.S., Ulven, C.A. 2012. Processing and characterization of a polypropylene biocomposite compounded with maleated and acrylated compatibilizers. *International Journal of Polymer Science*, **2012**.
- Nürnberg, B., Borchardt, E., Luinstra, G.A., Fromm, J. 2014. Wood plastic composites from poly(propylene carbonate) and poplar wood flour - Mechanical, thermal and morphological properties. *European Polymer Journal*, **51**(1), 167-176.
- Oksman, K., Lindberg, H. 1998. Influence of thermoplastic elastomers on adhesion in polyethylene wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **68**(11), 1845-1855.
- Olakanmi, E.O., Ogunesan, E.A., Vunain, E., Lafia-Araga, R.A., Doyoyo, M., Meijboom, R. 2016. Mechanism of fiber/matrix bond and properties of wood polymer composites produced from alkaline-treated *Daniella oliveri* wood flour. *Polymer Composites*, **37**(9), 2657-2672.
- Oliveira, P.L., Araújo, R.S., Oliveira, V.R., Morais, J.S., de Fátima V. Marques, M. 2016. Nanocomposites of Polyethylene Blends Using Organomica. *Macromolecular Symposia*, **367**(1), 143-150.
- Oporto, G.S., Gardner, D.J., Bernhardt, G., Neivandt, D.J. 2007. Characterizing the mechanism of improved adhesion of modified wood plastic composite (WPC) surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **21**(11), 1097-1116.
- Ormondroyd, G.A., Källbom, S.K., Curling, S.F., Stefanowski, B.K., Segerholm, B.K., Wålinder, M.E.P., Jones, D. 2016. Water sorption, surface structure and surface energy characteristics of wood composite fibres refined at different pressures. *Wood Material Science and Engineering*, 1-8.

- Oromiehie, A.R., Lari, T.T., Rabiee, A. 2013. Physical and thermal mechanical properties of corn starch/LDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **127**(2), 1128-1134.
- Ou, R., Xie, Y., Wang, Q., Sui, S., Wolcott, M.P. 2014a. Effects of ionic liquid on the rheological properties of wood flour/high density polyethylene composites. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, **61**, 134-140.
- Ou, R., Xie, Y., Wolcott, M.P., Sui, S., Wang, Q. 2014b. Morphology, mechanical properties, and dimensional stability of wood particle/high density polyethylene composites: Effect of removal of wood cell wall composition. *Materials and Design*, **58**, 339-345.
- Ou, R., Xie, Y., Wolcott, M.P., Yuan, F., Wang, Q. 2014c. Effect of wood cell wall composition on the rheological properties of wood particle/high density polyethylene composites. *Composites Science and Technology*, **93**, 68-75.
- Palm, A., Smith, J., Driscoll, M., Smith, L., Scott Larsen, L. 2016. Chemical constituent influence on ionizing radiation treatment of a wood-plastic composite. *Radiation Physics and Chemistry*, **124**, 164-168.
- Papadopoulos, I., Trigkas, M., Karagouni, G., Papadopoulou, A. 2014. The contagious effects of the economic crisis regarding wood and furniture sectors in greece and cyprus. *World Review of Entrepreneurship, Management and Sustainable Development*, **10**(2-3), 334-351.
- Passador, F.R., de Faria, P.V., Backes, E.H., Montanheiro, T.L.A., Montagna, L.S., de Souza Pinto, S., Pessan, L.A., Rezende, M.C. 2016. Thermal, mechanical and electromagnetic properties of LLDPE/PANI composites. *Polymer Bulletin*, 1-17.
- Pelaez-Samaniego, M.R., Yadama, V., Lowell, E., Amidon, T.E., Chaffee, T.L. 2013. Hot water extracted wood fiber for production of wood plastic composites (WPCs). *Holzforschung*, **67**(2), 193-200.

- Pérez, E., Famá, L., Pardo, S., Abad, M., Bernal, C. 2012a. Tensile and fracture behaviour of PP/wood flour composites. *Composites Part B: Engineering*, **43**(7), 2795-2800.
- Pérez, E., Famá, L., Pardo, S.G., Abad, M.J., Bernal, C. 2012b. Tensile and fracture behaviour of PP/wood flour composites. *Composites Part B: Engineering*, **43**(7), 2795-2800.
- Poletto, M., Zeni, M., Zattera, A.J. 2012. Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/wood flour composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **25**(7), 821-833.
- Pollanen, M., Suvanto, M., Pakkanen, T.T. 2013. Cellulose reinforced high density polyethylene composites - Morphology, mechanical and thermal expansion properties. *Composites Science and Technology*, **76**, 21-28.
- Pouzet, M., Gautier, D., Charlet, K., Dubois, M., Béakou, A. 2015. How to decrease the hydrophilicity of wood flour to process efficient composite materials. *Applied Surface Science*, **353**, 1234-1241.
- Profft, I., Mund, M., Weber, G.E., Weller, E., Schulze, E.D. 2009. Forest management and carbon sequestration in wood products. *European Journal of Forest Research*, **128**(4), 399-413.
- Przybysz Buzwała, K., Przybysz, P., Kalinowska, H., Przybysz, K., Kucner, M., Dubowik, M. 2016. Evaluation of pine kraft cellulosic pulps and fines from papermaking as potential feedstocks for biofuel production. *Cellulose*, **23**(1), 649-659.
- Råberg, U., Hafren, J. 2008. Biodegradation and appearance of plastic treated solid wood. *International Biodeterioration and Biodegradation*, **62**(2), 210-213.
- Rahman, M.R., Hamdan, S., Hashim, D.M.A., Islam, M.S., Takagi, H. 2015. Bamboo fiber polypropylene composites: Effect of fiber treatment and nano clay on mechanical and thermal properties. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **21**(4), 253-258.

- Rangavar, H., Taghiyari, H.R., Ghofrani, M., Khojaste-Khosro, S. 2016. Improving physical and mechanical properties in particleboard by recycled polyethylene and canola residues. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **13**(3), 857-864.
- Reich, S., El Sabbagh, A., Steuernagel, L. 2008. Improvement of fibre-matrix-adhesion of natural fibres by chemical treatment. *Macromolecular Symposia*, **262**(1), 170-181.
- Ren, H., Zhang, Y., Zhai, H., Chen, J. 2015. Production and evaluation of biodegradable composites based on polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with short and long pulp fibers. *Cellulose Chemistry and Technology*, **49**(7-8), 641-652.
- Riyajan, S., Intharit, I. 2011. Characterization of modified bagasse and investigation properties of its novel composite. *Journal of Elastomers and Plastics*, **43**(6), 513-528.
- Rodríguez-Llamazares, S., Zuñiga, A., Castaño, J., Radovic, L.R. 2011. Comparative study of maleated polypropylene as a coupling agent for recycled low-density polyethylene/wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **122**(3), 1731-1741.
- Rohit, K., Dixit, S. 2016. A review - future aspect of natural fiber reinforced composite. *Polymers from Renewable Resources*, **7**(2), 43-60.
- Roos, A., Lindström, M., Heuts, L., Hylander, N., Lind, E., Nielsen, C. 2014. Innovation diffusion of new wood-based materials - reducing the "time to market". *Scandinavian Journal of Forest Research*, **29**(4), 394-401.
- Rowell, R.M., Roger, P., Han, J.S., Rowell, J.S., Tshabalala, M.A. 2005. *cell wall chemistry in Handbook of wood chemistry and wood composites*. R. M. Rowell (Ed.). Boca Raton, Fla, CRC Press 487p.

- Salasinska, K., Ryszkowska, J. 2015. The effect of filler chemical constitution and morphological properties on the mechanical properties of natural fiber composites. *Composite Interfaces*, **22**(1), 39-50.
- Salmén, L. 2015. Wood morphology and properties from molecular perspectives. *Annals of Forest Science*, **72**(6), 679-684.
- Sarabi, M.T., Behraves, A.H., Shahi, P., Daryabari, Y. 2014. Effect of polymeric matrix melt flow index in reprocessing extruded wood-plastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **27**(7), 881-894.
- Sathishkumar, T.P., Naveen, J., Satheeshkumar, S. 2014. Hybrid fiber reinforced polymer composites - A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **33**(5), 454-471.
- Schirp, A., Mannheim, M., Plinke, B. 2014. Influence of refiner fibre quality and fibre modification treatments on properties of injection-moulded beech wood-plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **61**, 245-257.
- Schirp, A., Stender, J. 2010. Properties of extruded wood-plastic composites based on refiner wood fibres (TMP fibres) and hemp fibres. *European Journal of Wood and Wood Products*, **68**(2), 219-231.
- Scott, C.T., Zauscher, S., Tech Assoc, P., Paper, I.N.D. 1997. Pulp extrusion at ultra-high consistencies. in: *1997 Environmental Conference & Exhibit, Books 1 and 2*, pp. 739-743.
- Seki, M., Tanaka, S., Miki, T., Shigematsu, I., Kanayama, K. 2016. Extrudability of solid wood by acetylation and In-Situ polymerisation of methyl methacrylate. *BioResources*, **11**(2), 4025-4036.
- Setswalo, K., Namoshe, M., Kutua, S., Oladijo, O.P., Samson, B. 2017. Effect of Thermal & Alkali Treatment on Pterocarpus Angolensis (Mukwa) Wood Flour. *Procedia Manufacturing*, **7**, 205-210.

- Shao, Y., Moras, S., Ulkem, N., Kubes, G. 2000. Wood fibre-cement composites by extrusion. *Canadian Journal of Civil Engineering*, **27**(3), 543-552.
- Sherman, L.M. 2004. Rheometers: Which type is right for you? *Plastics Technology*, **50**(5), 64-73.
- Shmulsky, R., Jones, P.D. 2011. *Forest Products and Wood Science An Introduction: Sixth Edition*.
- Shulga, G., Neiberte, B., Verovkins, A., Vitolina, S., Jaunslavietis, J., Ozolins, J. 2016. Short fibre filler from wood residue for polymeric composite materials. *Medziagotyra*, **22**(3), 370-375.
- Simão, J.A., Carmona, V.B., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C., Barsberg, S.T., Sanadi, A.R. 2016. Effect of fiber treatment condition and coupling agent on the mechanical and thermal properties in highly filled composites of sugarcane bagasse Fiber/PP. *Materials Research*, **19**(4), 746-751.
- Sliwa, F., El Bounia, N.-e., Marin, G., Charrier, F., Malet, F. 2012. A new generation of wood polymer composite with improved thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, **97**(4), 496-503.
- Sobczak, L., Lang, R.W., Haider, A. 2012. Polypropylene composites with natural fibers and wood - General mechanical property profiles. *Composites Science and Technology*, **72**(5), 550-557.
- Sobczak, L., Lang, R.W., Reif, M., Haider, A. 2013. Polypropylene-based wood polymer composites - Effect of a maleated polypropylene coupling agent under dry and wet conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, **129**(6), 3687-3695.
- Soccalingame, L., Bourmaud, A., Perrin, D., Bénézet, J.C., Bergeret, A. 2015. Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: Impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties. *Polymer Degradation and Stability*, **113**, 72-85.

- Sohn, J.S., Cha, S.W. 2015. Enhanced interfacial adhesion of polypropylene and waste wood from roadside trees composite materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **16**(11), 2389-2393.
- Solala, I., Antikainen, T., Reza, M., Johansson, L.S., Hughes, M., Vuorinen, T. 2014. Spruce fiber properties after high-temperature thermomechanical pulping (HT-TMP). *Holzforschung*, **68**(2), 195-201.
- Sombatsompop, N., Yotinwattanakumtorn, C., Thongpin, C. 2005. Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on mechanical properties of PP/wood sawdust composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **97**(2), 475-484.
- Sommerhuber, P.F., Welling, J., Krause, A. 2015. Substitution potentials of recycled HDPE and wood particles from post-consumer packaging waste in Wood-Plastic Composites. *Waste Management*, **46**, 76-85.
- Son, J., Gardner, D.J., O'Neill, S., Metaxas, C. 2003. Understanding the viscoelastic properties of extruded polypropylene wood plastic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **89**(6), 1638-1644.
- Soucy, A.K., F. Erchiqui, K. Englund, M. Wolcott. 2006. Potentiel des fibres de papier dans la conception de composites bois-polymères par extrusion. *the 22nd Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, Japan. Polymer Processing Society.
- Stark, N.M., Matuana, L.M. 2007. Characterization of weathered wood-plastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS. *Polymer Degradation and Stability*, **92**(10), 1883-1890.
- Subak, S., Craighill, A. 1999. The contribution of the paper cycle to global warming. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, **4**(2), 113-135.
- Taghiyari, H.R., Karimi, A., Tahir, P.M., Choo, A.C.Y. 2015. *Effects of nanotechnology on fluid flow in agricultural and wood-based composite materials*.

- Tajvidi, M., Takemura, A. 2011. Effects of reprocessing on the hygroscopic behavior of natural fiber high-density polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **122**(2), 1258-1267.
- Tan, W., Falzon, B.G. 2016. Modelling the crush behaviour of thermoplastic composites. *Composites Science and Technology*, **134**, 57-71.
- Tatiya, P.D., Nevare, M.R., Mahulikar, P.P., Gite, V.V. 2016. Melt processing and characterization of polypropylene/pristine montmorillonite nanocomposite: Influence of compatibilizer and hyperbranched polymer. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **22**(1), 72-79.
- Teuber, L., Militz, H., Krause, A. 2016a. Processing of wood plastic composites: The influence of feeding method and polymer melt flow rate on particle degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(13), 9.
- Teuber, L., Osburg, V.S., Toporowski, W., Militz, H., Krause, A. 2016b. Wood polymer composites and their contribution to cascading utilisation. *Journal of Cleaner Production*, **110**, 9-15.
- Tufan, M., Akbaş, S., Yurdakul, S., Güleç, T., Eryılmaz, H. 2016a. Effects of different filler types on decay resistance and thermal, physical, and mechanical properties of recycled high-density polyethylene composites. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, **25**(7), 615-622.
- Tufan, M., Güleç, T., Pesman, E., Ayrilmis, N. 2016b. Technological and thermal properties of thermoplastic composites filled with Heat-Treated alder wood. *BioResources*, **11**(2), 3153-3164.
- Turku, I., Kärki, T. 2013. Reinforcing wood-plastic composites with macro- and micro-sized cellulosic fillers: Comparative analysis. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **32**(22), 1746-1756.
- Valente, M., Sarasini, F., Marra, F., Tirillò, J., Pulci, G. 2011. Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical

- characterization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **42**(6), 649-657.
- Vantsi, O., Karki, T. 2015. Environmental assessment of recycled mineral wool and polypropylene utilized in wood polymer composites. *Resources Conservation and Recycling*, **104**(Part A), 38-48.
- Vasile, C., Darie-Niță, R.N., Părpăriță, E. 2015. Performance of biomass filled polyolefin composites. in: *Biocomposites: Design and Mechanical Performance*, pp. 257-301.
- Venkatesh, G.S., Deb, A., Karmarkar, A., Gurumoorthy, B. 2013. Eco-friendly wood polymer composites for sustainable design applications. *CIRP Design 2012 - Sustainable Product Development*. pp. 399-408.
- Wei, L., McDonald, A.G., Freitag, C., Morrell, J.J. 2013. Effects of wood fiber esterification on properties, weatherability and biodurability of wood plastic composites. *Polymer Degradation and Stability*, **98**(7), 1348-1361.
- Werner, F., Taverna, R., Hofer, P., Thürig, E., Kaufmann, E. 2010. National and global greenhouse gas dynamics of different forest management and wood use scenarios: a model-based assessment. *Environmental Science and Policy*, **13**(1), 72-85.
- Xiaolin, Z., Xiangfeng, B., Rumin, W. 2013. Study on mechanical properties and water absorption behaviour of wastepaper fibre/recycled polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, **21**(6), 395-402.
- Xie, Y., Xiao, Z., Grueneberg, T., Militz, H., Hill, C.A.S., Steuernagel, L., Mai, C. 2010. Effects of chemical modification of wood particles with glutaraldehyde and 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea on properties of the resulting polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, **70**(13), 2003-2011.
- Xu, C., Jian, W., Xing, C., Zhou, H., Zhao, Y., Pan, H., Xiong, X. 2016. Flame retardancy and mechanical properties of thermal plastic composite panels made

- from Tetra Pak waste and high-density polyethylene. *Polymer Composites*, **37**(6), 1797-1804.
- Xu, X., He, Z., Lu, S., Guo, D., Yu, J. 2014. Enhanced thermal and mechanical properties of lignin/polypropylene wood-plastic composite by using flexible segment-containing reactive compatibilizer. *Macromolecular Research*, **22**(10), 1084-1089.
- Yacykewych, A. 2000. *Evaluation of a wood fiber-based compound by torque rheometry.*
- Yadav, S.M., Yusoh, K.B. 2016. Preparation and characterization of wood plastic composite reinforced by organoclay. *Journal of the Indian Academy of Wood Science*, **13**(2), 118-131.
- Yang, T.H., Leu, S.Y., Yang, T.H., Lo, S.F. 2012. Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded wood-plastic composites (WPCs). *Construction and Building Materials*, **29**, 120-127.
- Yemele, M.C.N., Koubaa, A., Cloutier, A., Soulounganga, P., Wolcott, M. 2010. Effect of bark fiber content and size on the mechanical properties of bark/HDPE composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**(1), 131-137.
- Yu, Y., Yang, Y., Murakami, M., Nomura, M., Hamada, H. 2013. Physical and mechanical properties of injection-molded wood powder thermoplastic composites. *Advanced Composite Materials*, **22**(6), 425-435.
- Yue, X., Chen, F., Zhou, X. 2012. Synthesis of lignin-g-MMA and the utilization of the copolymer in PVC/wood composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **51**(2), 242-254.
- Zhang, D.W., Li, Y.J., Feng, Y.H., Qu, J.P., He, H.Z., Xu, B.P. 2011. Effect of initial fiber length on the rheological properties of sisal fiber/poly(lactic acid) composites. *Polymer Composites*, **32**(8), 1218-1224.

- Zhang, N., Li, S., Xiong, L., Hong, Y., Chen, Y. 2015. Cellulose-hemicellulose interaction in wood secondary cell-wall. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **23**(8).
- Zhang, S., Koubaa, A. 2008. *Softwoods of Eastern Canada: Their silvics, characteristics, manufacturing and end-uses*. FPInnovations.
- Zhang, S.Y., Zhang, Y., Bousmina, M., Sain, M., Choi, P. 2007. Effects of raw fiber materials, fiber content, and coupling agent content on selected properties of polyethylene/wood fiber composites. *Polymer Engineering and Science*, **47**(10), 1678-1687.
- Zhao, W., Siew, W.H., Given, M.J., Li, Q., He, J., Corr, E. 2016. Thermoplastic materials aging under various stresses. *34th Electrical Insulation Conference, EIC 2016*. pp. 615-618.
- Zierdt, P., Mitzner, E., Gomoll, A., Theumer, T., Lieske, A. 2016. Synthesis of polyamide 6/11 copolymers and their use as matrix polymer in wood-plastic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(46).
- Zimmermann, M.V.G., Zattera, A.J. 2013. Recycling and reuse of waste from electricity distribution networks as reinforcement agents in polymeric composites. *Waste Management*, **33**(7), 1667-1674.
- Zivkovic, I., Pavlovic, A., Fragassa, C. 2016. Improvements in wood thermoplastic matrix composite materials properties by physical and chemical treatments. *International Journal for Quality Research*, **10**(1), 205-218.