

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

ÉCOLE DE GÉNIE

**VALORISATION DES COPEAUX SOUS FORMES D'AIGUILLES DANS LA PRODUCTION DE
MOUSSES POLYURÉTHANE ET POLYISOCYANURATE**

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN INGÉNIERIE

PAR

HAMZA BRADAI

AOÛT 2019



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

Cette recherche a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) et EnerLab (Québec). Je voudrais remercier par cette occasion EnerLab, la Chaire de Recherche du Canada sur la valorisation, la caractérisation et la transformation du bois, M. Ahmed Kouba professeur et directeur de recherche du mémoire, M. Hassine Bouafif, codirecteur du mémoire et l'Institut de Recherche sur les Forêts (IRF) pour le support matériel, moral et financier contribuant à l'aboutissement de ce projet.

Ce mémoire présente 5 parties :

1. L'introduction renfermant une mise en contexte de l'étude, les objectifs à atteindre ainsi que les hypothèses émises pour mener à bien le projet.
2. Le premier chapitre est consacré à l'étude de la littérature ou les sujets suivants seront abordés ; d'abord une présentation générale des matériaux composites, suivi d'une approche plus exhaustive sur les matrices thermodurcissables à base de polyuréthane expliquant ses différentes composantes et son processus de formation. Ensuite, une discussion sur les composantes du bois et plus particulièrement les copeaux de bois et leurs différents domaines d'application. Pour aboutir à l'emploi des renforts en bois dans les composites à base de matrice thermoplastique et enfin l'incorporation de matière lignocellulosique dans les mousses polyuréthane.
3. Le deuxième chapitre se focalise sur la méthodologie adoptée lors de cette étude en présentant le matériel utilisé. S'ajoutent à cela la présentation des différentes caractérisations effectuées et l'explication du fonctionnement et du raisonnement derrière ces choix.
4. Le troisième chapitre renferme les différents résultats obtenus pour les différents tests effectués ainsi qu'une discussion et une explication de l'effet de chaque

paramètre sur les différentes propriétés thermique, mécanique et morphologique des mousses renforcées.

5. Finalement, en vue des résultats obtenus et de l'optimisation des mousses renforcées obtenues, une conclusion sera présentée évaluant à quel degré les objectifs fixés au début de l'étude ont été atteints. Des perspectives permettant la continuité de cette voie de valorisation seront citées et des modifications à la méthodologie adoptée seront abordées dans le but d'obtention de meilleurs résultats.

DÉDICACE

Une pensée affectueuse à ma grand-mère défunte
qui a toujours voulu me voir réussir.

À la prunelle de mes yeux, mes parents :
Je ne pourrais jamais remercier assez
ou exprimer ma gratitude
et l'amour que je porte,

envers vous ainsi que toute ma famille,
pour votre soutien moral et pour m'avoir encouragé à suivre cette voie.

Hamza Bradai

REMERCIEMENTS

Je voudrais prendre le temps de remercier mon directeur de recherche Ahmed Koubaa pour m'avoir offert l'opportunité de faire partie de son équipe de recherche et d'avoir pris le temps de me conseiller et de m'encadrer durant ma maîtrise. Je tiens aussi à remercier mon codirecteur de recherche, M. Hassine Bouafif, pour son appui tout au long de ce projet.

Ce projet n'aurait sûrement pas été conclu sans l'aide de M. William Belhadef, qui a su me transmettre ses connaissances et son savoir-faire tout au long de mon parcours. Son aide m'a été précieuse, merci pour ta patience et ta bonne humeur. Je tiens aussi à remercier M. Gilles Villeneuve, qui m'a aidé dans mes derniers pas au laboratoire avec ses conseils précieux, son sens de l'humour et sa bonne humeur même quand rien ne semble fonctionner comme il faut.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance pour Besma Bouslimi pour ses conseils et son aide dans l'analyse de mes résultats. Un grand merci aussi à toute l'équipe de recherche du laboratoire de biomatériaux de l'UQAT, à mes colloques, mes amis et toutes les personnes ayant contribué à l'aboutissement de ce projet que ce soit par leur conseil ou tout simplement par un mot d'encouragement.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	ii
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTES DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES.....	xiii
RÉSUME.....	xviii
Introduction	1
Objectifs	2
Hypothèse de recherche	3
Chapitre 1 État des connaissances.....	4
1.1. Les matériaux composites	4
1.2. Les matrices thermodurcissables polyuréthanes et leur production	5
1.2.1. Composants de la mousse polyuréthane	9
1.2.1.1. Le Polyol.....	9
1.2.1.2. Isocyanate.....	11
1.2.1.3. Les additifs	11

1.2.2.	Procédés de fabrication des mousses polyuréthane.....	15
1.2.3.	Domaine d'application.....	18
1.2.4.	Propriétés des produits à base de polyuréthane.....	19
1.3.	Renfort usuel pour les composites.....	22
1.4.	Le bois et ses constituants.....	22
1.4.1.	La Cellulose.....	24
1.4.2.	Les hémicelluloses.....	24
1.4.3.	La lignine.....	25
1.4.4.	Domaines d'application du bois.....	26
1.5.	Les copeaux de bois.....	28
1.5.1.	La forme des copeaux.....	28
1.5.1.	Domaines d'utilisation.....	29
1.6.	Matrice thermoplastique renforcée de bois.....	32
1.7.	Matrice thermodurcissable PUR renforcée de bois.....	33
1.7.1.	Interaction fibre-matrice.....	33
1.7.2.	Valorisation du bois dans les composites à matrice PUR.....	34
Chapitre 2	Matériels et Méthodes.....	38
2.1.	Préparation des mousses polyuréthanes renforcées de bois.....	38
2.1.1.	Matériel.....	38
2.1.2.	Préparation des fibres.....	39
2.1.3.	Préparation des mousses polyuréthanes.....	40

2.1.4.	Optimisation du pourcentage et granulométrie des renforts.....	41
2.1.5.	Optimisation du procédé de production des mousses renforcées	43
2.1.5.1.	Différentes fibres traitées proposées.....	44
2.1.5.2.	Modification du procédé de mélange des mousses	44
2.1.6.	Nomenclature	46
2.2.	Caractérisation des mousses	47
2.2.1.	Masse volumique apparente	47
2.2.2.	Test de compression	47
2.2.3.	Microscopie confocale	48
2.2.4.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	49
2.2.5.	Analyse thermogravimétrique ATG	50
2.2.6.	Calorimètre à cône.....	51
2.2.7.	Conductivité thermique.....	51
2.2.8.	Analyse statistique	52
Chapitre 3	Résultats et discussion.....	54
3.1.	Étude préliminaire	54
3.1.1.	Effet de l'ajout de renfort sur la masse volumique.....	54
3.1.2.	Évaluation du renforcement mécanique des mousses PUR.....	56
3.1.3.	Optimisation par plan d'expérience.....	59
3.1.4.	Étude morphologique.....	61
3.1.5.	Effet du renfort en bois sur la chimie de surface des mousses.....	64

3.1.6.	Effet du renfort sur la dégradation thermique des mousses	67
3.1.7.	Étude du comportement au feu des mousses renforcées.....	69
3.2.	Effet du mélange mécanique et du traitement des fibres sur les propriétés des mousses	73
3.2.1.	Caractérisation des fibres traitées et de leur morphologie	73
3.2.2.	Effet du mélange mécanique sur les propriétés des mousses.....	77
3.2.2.1.	Effet sur la Masse volumique.....	77
3.2.2.2.	Effet du mélange sur la résistance à la compression	78
3.2.2.3.	Morphologie et interaction fibre matrice	83
3.2.2.4.	Effet sur la chimie de surface.....	85
3.2.3.	Effet du traitement des fibres sur les propriétés des mousses	88
3.2.3.1.	Effet sur la masse volumique	88
3.2.3.2.	Effet sur la résistance en compression.....	89
3.2.3.3.	Morphologie et interaction fibre matrice	92
3.2.3.4.	Effet sur la dégradation thermique	94
3.2.3.5.	Effet sur la chimie de surface	95
3.2.4.	Effet des différent facteurs sur la masse volumique et la résistance à la compression	99
3.2.5.	Effet du pourcentage de renfort sur la conductivité thermique.....	99
3.3.	Étude comparative des mousses PIR	101
3.3.1.	Effet de la granulométrie du renfort sur la masse volumique	101
3.3.2.	Effet de la granulométrie du renfort sur les résistances en compression	103
3.3.3.	Étude morphologique des mousses PIR renforcées.....	105

3.3.4. Effet de la granulométrie du renfort sur la conductivité thermique	107
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	109
Conclusions	109
Perspectives et recommandations	110
RÉFÉRENCES	111

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Classification des mousses polyuréthanes selon le polyol (Ashida, 2006).....	6
Tableau 1.2	Domaine d'application des différents types de polyuréthane (Ghazali et al., 2017).....	19
Tableau 1.3	Propriétés des mousses PUR rigides et les normes utilisées.....	20
Tableau 1.4	Propriétés de différents types de polyuréthanes	21
Tableau 1.5	Consommation en matières premières des producteurs de granules au Canada (millier de tonnes) (Bradburn, 2014).....	31
Tableau 1.6	Récapitulatif de recherches antérieures	37
Tableau 2.1	Composition du polyol et isocyanate utilisés	39
Tableau 2.2	Domaine expérimental	42
Tableau 2.3	Matrice d'expérience utilisée.....	43
Tableau 2.4	Formulation utilisée	45
Tableau 2.5	Signification de X pour la nomenclature utilisée.....	46
Tableau 2.6	Propriétés calculées pour le test de cône	51

Tableau 2.7	Plan expérimental adopté	52
Tableau 3.1	Effet du pourcentage et granulométrie sur la résistance en compression	60
Tableau 3.2	Pics caractéristiques des mousses PUR.....	67
Tableau 3.3	Variations des températures de dégradation pour les mousses renforcées	69
Tableau 3.4	Variation des propriétés de comportement au feu des mousses PUR en fonction de la granulométrie et pourcentage du renfort.....	72
Tableau 3.5	Variations des températures de dégradation pour les mousses renforcées avec différentes fibres traitées	95
Tableau 3.6	Effet des facteurs sur les différentes réponses.....	99
Tableau 3.7	Variation de la conductivité thermique en fonction du pourcentage de renfort.....	101
Tableau 3.8	Effet de la granulométrie du renfort sur la conductivité thermique	108

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Réaction typique de la formation du polyuréthane (Berthier, 2009).....	6
Figure 1.2	Différentes réactions lors de la production de mousse polyuréthane (Berthier, 2009).....	8
Figure 1.3	Réaction d'obtention de polyéther polyol (Ionescu, 2005).....	10
Figure 1.4	Formule générale du polyester polyol (Ionescu, 2005)	10
Figure 1.5	Effet typique d'un catalyseur (Szycher, 2012)	12
Figure 1.6	Réaction typique de l'isocyanate avec l'eau	14
Figure 1.7	Système de pulvérisation de mousse polyuréthane in situ (Sonnenschein, 2014).....	17
Figure 1.8	Représentation de la composition du bois (Harrington et al., 1998)....	23
Figure 1.9	Composition théorique de la structure répétitive de la cellulose (O'sullivan, 1997)	24
Figure 1.10	Différents polysaccharides présents dans les hémicelluloses (Walker, 2006).....	25
Figure 1.11	Représentation chimique de la composition d'une lignine	26
Figure 2.1	Tamiseur utilisé et différentes granulométries de renfort utilisées	40

Figure 2.2	Échantillons pour les tests de densité et de compression.....	41
Figure 2.3	Dispositif utilisé pour le mélange mécanique du mélange polyol-renfort	45
Figure 2.4	Essai de compression pour les mousses polyuréthanes	47
Figure 2.5	Microscope confocal utilisé pour les observations de la morphologie des mousses et des interactions renfort-matrice	49
Figure 2.6	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.....	50
Figure 2.7	Test d'analyse thermogravimétrique	50
Figure 3.1	Effet de l'ajout de renfort avec différentes granulométries sur la masse volumique des mousses PUR : Fine (<0,106 mm) ; Moyenne (0,1-0,3 mm) ; Grossière (0,3-0,5 mm).....	56
Figure 3.2	Effet de l'ajout de renfort sur la résistance à la compression des mousses PUR : Fine (<0,106 mm) ; Moyenne (0,1-0,3 mm) ; Grossière (0,3-0,5 mm).....	58
Figure 3.3	Variation de la résistance spécifique en compression selon les différentes formulations des mousses PUR : Fine (<0,106 mm) ; Moyenne (0,1-0,3 mm) ; Grossière (0,3-0,5 mm).....	59
Figure 3.4	Courbe d'iso réponses pour la réponse R_C	61
Figure 3.5	Morphologie des cellules : a) Mousse sans renfort, b) Mousse avec renfort.....	62

Figure 3.6	Interaction entre renfort de granulométrie grossière et mousse PUR ; a) Fibre libre sans adhésion, b) Fibre enrobée de matrice	63
Figure 3.7	Interaction entre renfort et matrice pour les mousses PU_01 (granulométrie fine) : a) Fibre perforant la paroi, b) Fibre emprisonnée dans la cellule	63
Figure 3.8	Spectrogramme des mousses sans renfort (PU0) et renforcées avec des granulométries grossières pour les différents pourcentages (PU_05-10/20/30).....	66
Figure 3.9	Dérivé des courbes TGA pour les mousses avec différents pourcentages de renfort de granulométrie (0,3-0,5)	68
Figure 3.10	Effet de l'ajout de renfort sur le TOC et THR des mousses	70
Figure 3.11	Spectrogramme FTIR des différentes fibres utilisées	75
Figure 3.12	Micrographies des fibres utilisées (a) fibres kraft, (b) fibres CMC, (c) fibres macérées.....	76
Figure 3.13	Effet du pourcentage et granulométrie des renforts sur la masse volumique des mousses PUR préparées avec un mélange mécanique : Fine (<0,106 mm) ; Moyenne (0,1-0,3 mm) ; Grossière (0,3–0,5 mm)..	78
Figure 3.14	Effet du pourcentage et granulométrie des renforts sur la résistance à la compression des mousses : Fine (<0,106 mm) ; Moyenne (0,1-0,3 mm) ; Grossière (0,3–0,5 mm).....	80

Figure 3.15	Effet du pourcentage et de la granulométrie sur les résistances spécifiques des mousses : Fine (<0,106 mm) ; Moyenne (0,1-0,3 mm) ; Grossière (0,3–0,5 mm).....	82
Figure 3.16	Différentes dispositions des fibres dans les parois cellulaires des mousses PUR renforcées de renfort fin.....	83
Figure 3.17	Agglomération de renfort de granulométrie fine dans les mousses PUR renforcées.....	84
Figure 3.18	Interaction entre fibre et matrice (a) PUM_03(granulométrie moyenne), (b) PUM_05 (granulométrie grossière).....	84
Figure 3.19	Effet du pourcentage sur la morphologie des mousses renforcées ...	85
Figure 3.20	Spectre infrarouge des mousses référence et renforcées avec 10, 20 et 30% de renfort avec granulométrie moyenne.....	87
Figure 3.21	Effet des différentes fibres traitées sur la masse volumique des mousses	89
Figure 3.22	Effet des différentes fibres traitées sur résistance en compression des mousses.....	90
Figure 3.23	Effet du traitement des fibres sur la R_{sp} des mousses renforcées.....	92
Figure 3.24	Différentes interactions entre les fibres traitées et la matrice (a) PUM_KR, (b) PUM_MA, (c) PUM_MC.....	92
Figure 3.25	Interactions des fibres CMC avec les mousses PUR	93
Figure 3.26	Thermogramme des mousses renforcées avec les différentes fibres traitées	94

Figure 3.27	Spectre infrarouge des mousses PU0 et PUM_KR/MC-10/20/30.....	98
Figure 3.28	Effet de la granulométrie de renfort sur la masse volumique des mousses renforcées à 10 %.....	102
Figure 3.29	Effet de la granulométrie sur la R_c des mousses renforcées à 10% de renfort.....	104
Figure 3.30	Effet de la granulométrie sur la R_{sp} des mousses PIR renforcées à 10 %	104
Figure 3.31	Différentes interactions entre fibres et matrice selon la granulométrie (a) PIR_01, (b) PIR_03, (c) PIR_05.....	107

RÉSUMÉ

Les mousses polyuréthane (PUR) représentent le matériau le plus utilisé dans l'isolation thermique résidentielle. Cependant, leur utilisation est mise en péril due à la toxicité de leurs matières premières pétrochimique. D'un autre côté, les copeaux de bois, source abondante au Canada, sont sous-exploités principalement à cause du déclin de l'industrie papetière. Ce projet s'inscrit dans une tentative de pallier ces deux défis en incorporant de la matière biodégradable dans les mousses PUR. Cette étude vise d'une part à étudier l'effet de la taille et pourcentage de renfort en fibres de bois sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des mousses PUR. D'autre part, il vise à optimiser les caractéristiques des PUR renforcées en utilisant des fibres traitées, en employant des fibres kraft et cellulose microcristallines et en modifiant le procédé de production. Des tests de masse volumique et de compression ont été effectués afin d'étudier l'effet du renfort sur les propriétés mécaniques des mousses. Des tests additionnels de microscopie confocale et de chimie de surface par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont permis de comprendre les interactions entre fibres et matrice. La résistance thermique ainsi que le comportement au feu des mousses renforcées ont été étudiés par analyse thermogravimétrique et par calorimètre à cône. Afin de comparer les résultats obtenus pour les mousses PUR, des mousses polyisocyanurate renforcées ont été produites et caractérisées. La modification du procédé de fabrication par un mélange mécanique s'est avérée bénéfique dans l'augmentation de la résistance en compression de la mousse avec une résistance passant de 230 kPa pour la mousse sans renfort à 400 kPa pour les mousses renforcées avec des fibres non traitées. Le renforcement des mousses n'a cependant pas altéré leurs propriétés thermiques et leur comportement au feu avec une légère diminution des températures de dégradation. La chimie de surface et l'étude microscopique a révélé une très bonne adhésion entre les différents renforts et la matrice. L'emploi de fibres traitées a présenté une amélioration des propriétés mécaniques des mousses mais cette amélioration reste inférieure à l'effet du renforcement par des fibres non traitées. L'intérêt de cette recherche réside dans la possibilité d'apporter une valeur ajoutée aux mousses polyuréthanes par l'incorporation des copeaux souvent sous-exploités tout en apportant un caractère biodégradable aux mousses polyuréthanes

Introduction

Le bois représente une ressource naturelle des plus importantes au Canada. En effet, si l'on prend comme exemple le Québec, les forêts couvrent près de 761 100 km² ce qui représente près de la moitié du territoire (MFFP, 2017). L'exploitation de cette ressource crée une quantité énorme de résidus. Les copeaux de bois en sont un exemple, ils présentent une production presque constante entre 2010 et 2017 de l'ordre de 4,55 millions de tonnes métriques anhydres (tma). Les sciures quant à elles sont passées de 1,19 million de tma en 2010 à 1,54 million de tma en 2017 (Salmon, 2017). Pour chaque catégorie de ces résidus, il existe des voies de valorisation spécifiques telles que les biocarburants pour les résidus verts. Pour ce qui est des copeaux, ils sont généralement utilisés dans la production de pâte à papier. Cependant, les copeaux en forme d'aiguilles et les sciures de bois sont sous exploités à cause de la difficulté de mouillabilité et leur effet négatif sur les propriétés des papiers (Losier et al., 2012). D'autant plus que l'industrie papetière connaît une crise qui se traduit dans un premier temps par la diminution des usines de pâtes, papier et carton qui sont passées de 63 en 2005 à 41 en 2017 (Salmon, 2017). Ceci se traduit par une diminution de l'utilisation de copeaux de bois par ces industries passant de 6 293 tma en 2007 à 4 825 tma en 2017. De façon générale, la production de pâtes et papiers a connu une diminution de 32% pour les pâtes et de 34,4% pour les papiers et cartons entre 2008 et 2017 (Salmon, 2017). Cette réduction est notamment due au recyclage de papier. L'utilisation de ces copeaux en tant que renfort dans les composites est par conséquent de plus en plus attrayante. L'une des pistes de valorisation est les mousses polyuréthanes (PUR) à cause de la similarité du bois avec les polyols utilisés pour les PUR. En effet, les groupements hydroxyyles plus ou moins libres dans le bois représentent un site de nucléation pour la réaction avec l'isocyanate qui est à la base de la formation de mousse PUR.

Restant constante depuis 2010, la production de copeaux de bois présente de plus en plus un problème pour les scieries ne trouvant plus d'acheteur pour ces derniers. Ceci fait baisser les prix de ces derniers en réduisant les revenus des copeaux de bois au Québec de 55% entre 2008 et 2017 (Salmon, 2017). D'où l'obligation de trouver de nouveaux marchés pour la valorisation de ces déchets. Ceux-ci peuvent notamment être exploités dans la construction et plus particulièrement dans les panneaux isolants à matrice polyuréthane. En effet pour le moment, les polyuréthanes sont plus utilisés dans ce domaine vu leur performance en termes d'isolation thermique et acoustique. Cependant, vu leur aspect non renouvelable étant donné de matière première fossile issue de l'industrie pétrolière, une alternative de produits biosourcés sera bien utile et appréciée par le marché. De ce fait, on s'oriente de plus en plus vers l'incorporation de fibres naturelles dans les matrices polymériques, notamment, les copeaux de bois. En effet des études antérieures ont déjà prouvé que leur utilisation pouvait être bénéfique du point de vue économique et écologique. D'un autre côté, la valorisation des copeaux de bois représente une vaste plateforme pour minimiser les pertes et optimiser le rendement des opérations de transformation de bois notamment dans les scieries. La problématique de ce projet repose sur l'incorporation des copeaux sous exploités dans l'industrie forestière dans des mousses non recyclables afin de réduire leur impact environnemental. En effet, le défi majeur pour les produits dit biosourcé est d'introduire 51 % de matière biodégradable. Le renforcement des mousses avec des fibres lignocellulosique pourrait aider à atteindre cet objectif.

Objectifs

Dans ce contexte, l'objectif général de cette étude est de valoriser les sciures et copeaux de bois sous forme d'aiguilles, ainsi que des fibres traitées (macérées, Kraft et cellulose microcristalline (CMC)) dans la production de mousses polyuréthane et polyisocyanurate. Ceci permettrait de trouver d'un côté un terrain favorable pour

remédier au surplus de production de copeaux et de l'autre une production de panneaux isolants utilisant des matériaux biosourcés.

Les objectifs spécifiques sont :

En premier lieu, la quantité maximale de renfort incorporé dans la matrice polyuréthane sans avoir un affaissement ou une déformation de la mousse sera évaluée. Dans un second temps, la granulométrie des particules et son effet sur le produit final seront étudiés. La dernière partie se focalisera sur l'effet de l'incorporation des différentes fibres traitées sur le comportement thermique et mécanique de la mousse avec un mélange mécanique.

En conclusion, cette étude s'intéresse à l'effet de la granulométrie et du pourcentage de renfort (sciure et fines de bois) ainsi que l'effet du traitement de la fibre de bois et le processus de mélange sur le comportement de la mousse polyuréthane renforcée. Afin de comparer les résultats obtenus avec une autre matrice, une mousse polyisocyanurate sera produite avec le procédé ayant démontré les meilleures propriétés.

Hypothèse de recherche

Dans ce travail, on se basera sur l'hypothèse que les composantes du bois ayant des liaisons hydroxyles plus ou moins libres auront une affinité avec l'isocyanate. Ceci prévoit donc une augmentation des caractéristiques mécaniques de la mousse avec l'ajout de renfort de bois. Cependant, cette hypothèse suggère qu'à un certain pourcentage les réactions entre bois et isocyanate nuiront aux réactions principales de la mousse et ainsi réduiront ses propriétés. De plus, le processus de mélange devrait avoir un effet sur l'homogénéisation des différentes composantes et ainsi sur les propriétés de la mousse.

CHAPITRE 1

ETAT DES CONNAISSANCES

1.1. Les matériaux composites

Un matériau composite est formé de deux ou plusieurs matériaux hétérogènes, appelés renfort, et matrice séparés par une interface qui assure le transfert des efforts entre ces deux parties (Lubin, 2013). La possibilité de faire varier les deux principaux constituants d'un matériau composite représente son plus grand avantage par rapport aux matériaux traditionnels tels que l'aluminium ou l'acier. En effet, il présente des propriétés mécaniques intéressantes, tel qu'une bonne résistance à la fatigue et à la corrosion associée à une masse volumique relativement faible (Kollár & Springer, 2003). Un autre aspect des matériaux composites à ne pas négliger est le procédé de fabrication qui gouverne à la fois la nature du renfort et la matrice à utiliser. Les propriétés du produit fini seront aussi affectées par les paramètres de la machine en termes de vitesse, de température, etc. (Ota et al., 2005).

Cette étude se focalise sur les matrices therm durcissables en particulier les mousses polyuréthanes rigides. L'une des premières utilisations de ce type de matériaux et qui d'ailleurs reste sujet à plusieurs recherches est dans les panneaux sandwichs en tant qu'âme (Correia et al., 2012; Tuwair et al., 2015). Les panneaux sandwich comme nous les connaissons aujourd'hui sont l'évolution d'une idée bien ancienne. En effet, Leonardo Da Vinci (Allen, 2013) aurait déjà eu l'idée de combiner deux matériaux l'un avec une certaine résistance et une épaisseur réduite avec une bande épaisse d'un matériau moins résistant et moins dense.

En théorie, la structure d'un panneau sandwich est assez simple. Il est formé de deux plaques fines assez résistantes. Un troisième corps appelé 'âme' avec une moindre performance mécanique et une densité assez basse est placé entre les deux. Ceci permet à cette structure d'avoir un ratio résistance de flexion/poids important par rapport à d'autres structures accomplissant la même fonction. Pour cette raison, les panneaux sandwich sont très utilisés dans le cas où le poids présente un enjeu majeur (S. M. Lee, 1992). Les deux couches minces sont appelées peaux superficielles et elles ont une grande aptitude à résister aux chargements de flexion. Cette partie est souvent en aluminium ou polymère renforcé de fibre de plusieurs types (fibres de carbone, fibre de verre, etc.). Pour l'âme, elle est généralement en mousse de polymère ou nid d'abeille octroyant à la structure un ratio résistance/poids élevé. De plus, ceci lui donne l'avantage d'être multifonctionnelle dans le sens où on pourrait utiliser l'âme pour conférer au panneau une certaine résistance thermique, acoustique, etc. (Allen, 2013). On s'attardera dans ce qui suit sur les matrices polyuréthanes sur lesquelles portent notre étude.

1.2. Les matrices thermodurcissables polyuréthanes et leur production

Les polyuréthanes sont présents de nos jours sous plusieurs formes et dans plusieurs applications. Ce sont des plastiques thermodurcissables qui durcissent en présence de chaleur contrairement aux thermoplastiques. Ceci leur confère un caractère irréversible. Cependant, grâce à la diversité de leurs applications, les polyuréthanes se sont imposés dans plusieurs domaines notamment dans l'automobile et l'isolation.

La production des mousses polyuréthanes est basée sur la réaction des isocyanates avec des groupements hydroxyles schématisés dans la figure 1.1. Les premiers polyuréthanes utilisables ayant vu le jour remontent à 1937 avec les recherches de Otto BAYER qui se sont basées sur les travaux de Würtz sur les réactions entre glycol et isocyanate en 1849. Perçues tout d'abord comme substitut pour le nylon, les

polyuréthanes sous forme de mousses rigides et flexibles ont vu le jour après la mise en évidence de la réaction d'expansion entre l'eau et l'isocyanates (Berthier, 2009).

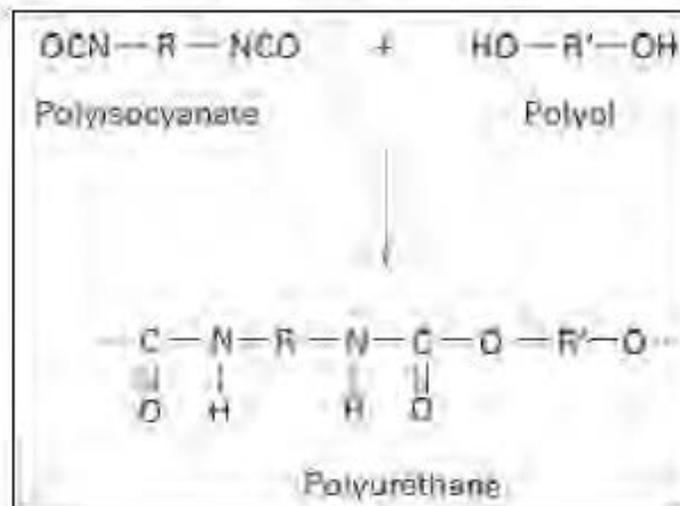


Figure 1.1 Réaction typique de la formation du polyuréthane (Berthier, 2009)

Toutes les mousses polyuréthanes commercialisées de nos jours sont issues de la réaction entre un produit hydroxylé appelé polyol et un polyisocyanate avec des additifs afin de contrôler les réactions secondaires. Il existe trois classes de mousse polyuréthane ; les mousses flexibles, semi-flexibles et rigides différenciées comme le montre le tableau 1.1.

Tableau 1.1 Classification des mousses polyuréthanes selon le polyol (Ashida, 2006)

Type de mousse	Rigide	Semi-rigide	Flexible
Polyol			
I_{OH}	350-560	100-200	5,6-70
OH équivalent	160-100	560-280	10.000-800
Fonctionnalité	3-8	3-3,5	2-3

I_{OH} : indice hydroxyle, OH équivalent = Masse atomique / % OH dans le polyol

Un autre facteur pouvant différencier ces trois types de mousses est l'indice isocyanate (NCO index) qui représente la quantité d'isocyanate en excès par rapport au polyol utilisé. Il est généralement compris entre 90 et 110 pour la plupart des mousses commerciales. Un indice isocyanate de 110 stipule qu'il y a 10% d'isocyanate en excès par rapport au polyol. Ceci peut être utilisé pour avoir par exemple des mousses polyisocyanurates qui sont produites avec un indice très élevé octroyant à la mousse une plus grande rigidité et une meilleure tenue à la chaleur grâce à l'augmentation des réactions de réticulation (Mills, 2007).

Les deux principales phases gouvernant la production des mousses polyuréthanes sont la polymérisation et le dégagement de gaz. Néanmoins, dans la pratique, la formation des mousses polyuréthane est bien plus complexe. En effet, la haute réactivité des isocyanates engendre plusieurs réactions secondaires entre isocyanate, polyol, amine, urée et uréthane augmentant ainsi le taux de ramification et la résistance thermique (Berthier, 2009). La réaction de l'eau avec l'isocyanate est parmi les plus importantes produisant une polyurée et un dégagement de CO_2 qui permet le gonflement de la mousse. Pour des mousses avec un autre type d'agent gonflant, le gaz permettant l'expansion de la mousse diffère. La figure 1.2 présente les différentes réactions qui peuvent se produire lors de la formation des mousses. Parmi les plus étudiées, la réaction entre isocyanate, urée et uréthane qui produit des alophanates et biuret ayant pour rôle l'extension de chaîne (Dusek et al., 1990). D'autre part, avec la présence de certains catalyseurs, l'isocyanate réagit avec lui-même par oligomérisation pour donner des isocyanurates améliorant la résistance thermique des mousses (Berthier, 2009; Javni et al., 2004; Landrock, 1995).

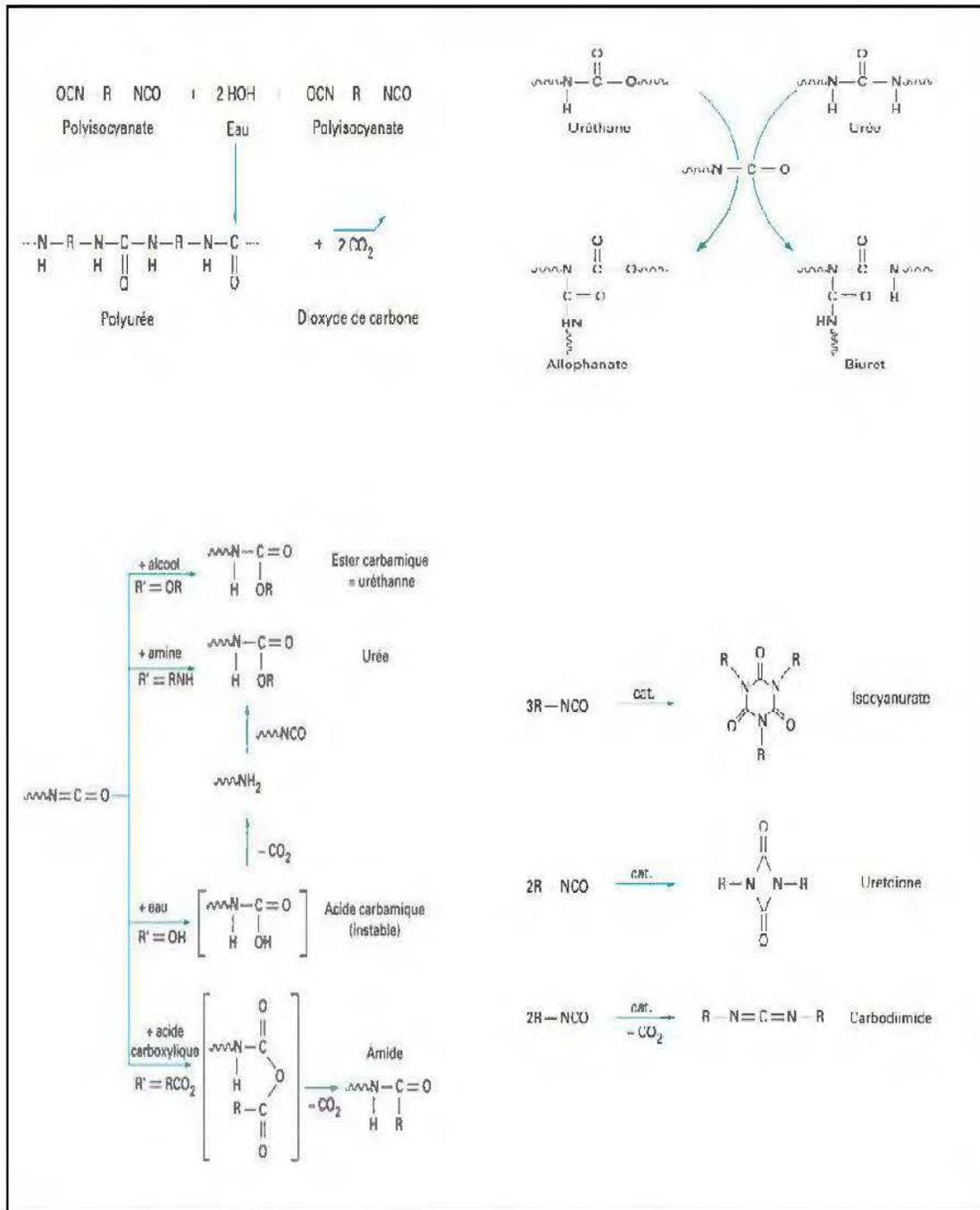


Figure 1.2 Différentes réactions lors de la production de mousse polyuréthane (Berthier, 2009)

1.2.1. Composants de la mousse polyuréthane

Pour la production de la mousse polyuréthane, deux composants principaux sont utilisés qui sont le polyol et l'isocyanate auquel on ajoute des additifs pour contrôler la cinétique de la réaction et modifier les propriétés des mousses. En ce qui suit, chaque élément est détaillé.

1.2.1.1. Le polyol

Les polyols sont en général des substances liquides ayant des groupements hydroxyles réactifs qui réagissent avec les groupements isocyanates. Le choix du type de polyol est très important vu son influence sur la densité, la structure ainsi que les performances mécaniques et thermiques de la mousse obtenue (Campanella et al., 2009; Rojek & Prociak, 2012). Les molécules trouvées dans cette dernière sont toutes dérivées à un certain degré du squelette du polyol employé. Ci-dessous les principaux polyols utilisés dans la fabrication des mousses ; les polyéthers polyols et les polyesters sont cités (Szycher, 2012).

- **Les Polyéthers**

Les deux principaux composants du polyol sont l'initiateur et un oxyde d'alkyle, auxquels s'ajoute parfois un catalyseur. Pour les polyéthers, l'initiateur est un composant à bas poids moléculaire ayant une terminaison hydroxyle. La fonctionnalité de ce composant déterminera celle du polyol obtenu et c'est ici que réside l'avantage de son utilisation par rapport au polyester. En effet, il offre la possibilité d'avoir des polyols avec des fonctionnalités et poids moléculaires très variés (Ionescu, 2005).

Ces composants hydroxylés vont réagir avec des oxydes d'alkyle pour aboutir à des polyéthers avec une terminaison hydroxyle selon la réaction représentée dans la figure 1.3. Le catalyseur généralement utilisé dans cette réaction est l'hydroxyde de potassium KOH. Son incorporation résulte en des réactions secondaires telles que la

création de polyéther ayant des terminaisons vinyloxy qui créent des problèmes lors de la préparation des mousses polyuréthanes puisque l'intérêt est d'avoir le plus de terminaisons hydroxyles possible (Landrock, 1995).

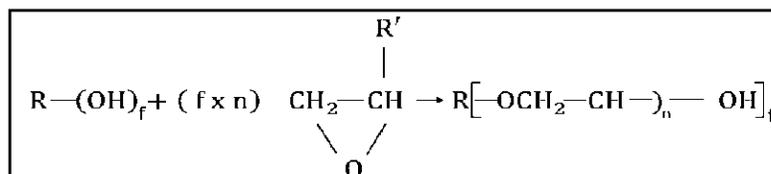


Figure 1.3 Réaction d'obtention de polyéther polyol (Ionescu, 2005)

- **Les polyesters**

Les polyesters polyols sont issus de la réaction d'acides dibasiques avec un glycol. Le produit de cette réaction est appelé polyester aliphatique, qui peut être formé par une réaction de polymérisation des lactones appelées « ring opening ». Ce type de polyester est employé pour la production de polyuréthane flexible qui représente 15-18% de son utilisation. Cependant, la production d'élastomère de polyuréthane en représente 43%. Afin d'aboutir à des mousses polyisocyanurates et polyuréthanes rigides, on utilise des polyesters aromatiques (Ionescu, 2005). Ce type de polyol se présente de façon générale sous la forme schématisée à la figure 1.4.

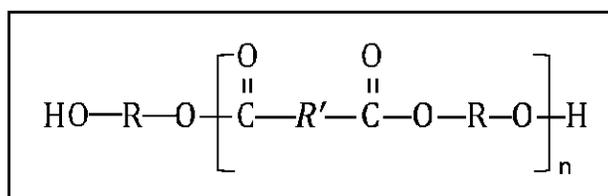


Figure 1.4 Formule générale d'un polyester polyol (Ionescu, 2005)

1.2.1.2. Isocyanate

Le composant isocyanate est primordial dans la production de mousses polyuréthanes. Il s'agit d'un produit très réactif pouvant réagir avec plusieurs composants lors du mélange et pendant la formation de la mousse. Les polyisocyanates sont issus de la phosgénéation d'une amine. La réaction principale dans la mousse polyuréthane est celle entre le groupement isocyanate et le polyol donnant une liaison uréthane. Cependant, la haute réactivité de ce composant donne à la fois une grande possibilité de modifier la structure et les propriétés de la mousse, mais rend aussi son utilisation assez délicate.

L'isocyanate étant généralement en excès peut réagir alors avec lui-même, ou encore avec les polymères qui ont été produits notamment les uréthanes. Il réagit aussi avec l'eau s'il est présent lors de la réaction pour créer l'acide carbamique. Ce dernier se décompose rapidement pour créer du CO₂ qui agit comme agent gonflant pour la mousse. Encore, cela conduit à la création des amines qui réagissent avec l'isocyanate en excès pour créer des groupements urées qui à leur tour donnent des biuret en réagissant avec des groupements 'NCO' (Lamba et al., 1997). Il existe différents types d'isocyanate sur le marché qui varient selon le nombre de groupements réactifs et leur fonctionnalité. Les deux principales familles sont les diphényles méthane diisocyanate «MDI» et les toluènes diisocyanate «TDI». Afin de contrôler les différentes réactions se produisant lors de la production de mousses polyuréthanes, plusieurs additifs sont utilisés.

1.2.1.3. Les additifs

- **Catalyseur**

Les catalyseurs jouent probablement le rôle le plus important dans le bon gonflement des mousses polyuréthane. Ils sont responsables du contrôle de la réaction de la mousse, de sa rapidité et du type de réaction qui se produisent dans le mélange de polyol et isocyanate. En effet, selon les composantes mélangées, la nature et la

concentration en catalyseur peuvent affecter la cinétique de la mousse en la retardant ou l'accéléralant. Les quatre phases de cette cinétique consistent en une 1^{re} phase au cours de laquelle le polyol et l'isocyanate deviennent un mélange visqueux. Pour la deuxième phase, on remarque l'apparition de bulles et l'augmentation de la viscosité. Pour les mousses rigides le catalyseur joue un rôle primordial en régulant les réactions entre urée et uréthane (Landrock, 1995). Ceci permet d'avoir assez de gaz dégagé pour éviter l'effondrement de la mousse. Une fois la hauteur maximale de la mousse est atteinte, la troisième phase est achevée. Enfin, la dernière phase de formation de la mousse se termine lorsque sa paroi externe n'est plus collante, ceci est appelé maturation. Ici aussi le catalyseur est important en particulier pour les mousses polyisocyanurates (Landrock, 1995). La figure 1.5 présente l'effet typique d'un catalyseur sur une réaction. Pour que la réaction se produise spontanément, il faut que le produit de la réaction ait une énergie libre moindre que celle des deux réactifs combinés. Pour ce qui est des réactions organiques, la réaction suivie serait plutôt celle schématisée par le passage b (Figure 1.5). Les deux composants passent d'abord par un complexe actif dont l'énergie est généralement plus élevée. La différence entre les deux énergies est appelée énergie d'activation. Le catalyseur vient réduire l'énergie de ce complexe afin de permettre l'obtention du produit c avec le moins d'énergie possible.

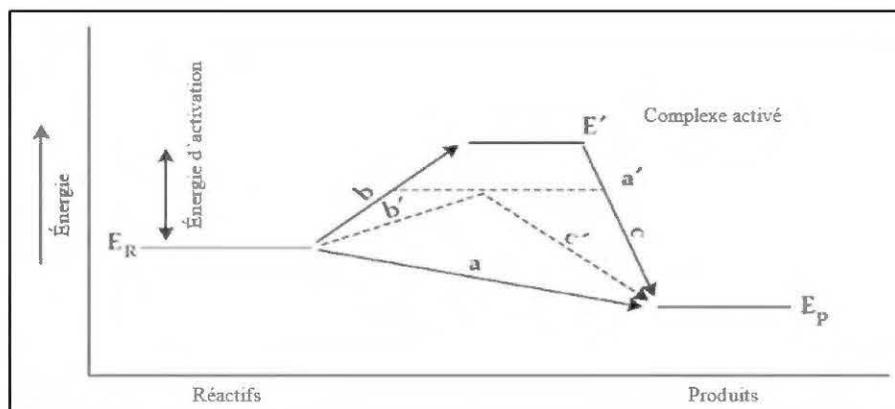


Figure 1.5 Effet typique d'un catalyseur (Szycher, 2012)

Dans le cas de la production de mousse polyuréthane, le rôle du catalyseur devient beaucoup plus complexe. Ceci est dû à la forte réactivité des polyisocyanates qui réagiront avec tous composants ayant des groupements hydroxyles actifs (Szycher, 2012). Le choix du catalyseur qui pourra contrôler les différentes réactions de l'isocyanate est donc primordial.

En effet, Liu et al. (2017) ont utilisé deux proportions de catalyseurs et ont étudié son influence sur la mousse. Les résultats montrent qu'avec un pourcentage plus élevé de catalyseur, la vitesse de polymérisation augmente. Ceci prouve l'effet positif d'un pourcentage élevé en catalyseur lors de l'utilisation d'agent gonflant nécessitant une température élevée pour le dégagement du gaz gonflant. D'autre part, il permet la formation des liaisons uréthanes et assure que la mousse soit assez stable pour éviter l'effondrement ou le rétrécissement de la mousse. En se référant à ce qui précède, l'utilisation de plusieurs catalyseurs peut parfois être envisagée à cause de la complexité des réactions secondaires qui se produisent et la difficulté de trouver un seul catalyseur pouvant contrôler tous ses facteurs en même temps (Szycher, 2012).

Les deux principaux catalyseurs utilisés dans le cas de la mousse rigide sont les amines tertiaires et les sels minéraux. La combinaison de ces deux types de catalyseurs permet de contrôler les différents aspects de formation de la mousse (Szycher, 2012).

- **Agent gonflant**

L'agent gonflant est le premier responsable de la production du gaz qui viendra se loger dans les cellules fermées de la mousse et conditionnera entre autres la conductivité thermique, le pourcentage de cellules ouvertes et fermées ainsi que la hauteur de la mousse obtenue. Il existe deux catégories d'agent gonflant. La première étant les agents gonflants physiques tels que les chlorofluorocarbures (CFCs) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFCs) qui procurent des résistances thermiques élevées à la mousse. Cependant, l'utilisation des CFCs et HCFCs est très réduite, voire

inexistante de nos jours à cause de leur impact environnemental négatif. Ils ont été remplacés par les hydrofluorocarbures (HFC). Ceci est causé notamment par leur coût élevé ainsi que leur impact environnemental représentant un problème pour les producteurs de mousses qui visent des produits les plus écologiques possible (Sekiya & Misaki, 2000).

Le deuxième type d'agent gonflant est chimique, comme par exemple, l'eau. La réaction de l'eau avec l'isocyanate (Figure 1.6) aboutit à la production de CO₂ qui sera renfermé dans les cellules de la mousse. Ceci lui procurera ainsi sa résistance thermique. Ce type d'agent est utilisé surtout pour les mousses flexibles. Il représente un avantage majeur qui est le prix très intéressant, mais l'inconvénient principal dans ce cas par rapport aux agents gonflants physiques, est que la résistance thermique est réduite (Landrock, 1995).

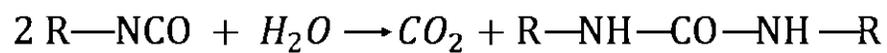


Figure 1.6 Réaction typique de l'isocyanate avec l'eau (Landrock, 1995)

- **Surfactant**

Les surfactants jouent le rôle de stabilisateur lors du gonflement de la mousse. Pendant cette phase où la mousse n'est pas stable, le surfactant exercera des forces de surface pour permettre à la mousse de garder sa forme sans s'effondrer jusqu'à ce que les parois durcissent. Le premier effet du surfactant sera de réduire la tension de surface du mélange, le deuxième est d'émulsifier les différents composants du mélange (Szycher, 2012).

L'un des surfactants les plus utilisés pour la production de mousse polyuréthane flexible est le surfactant de silicone. Il est constitué d'une matrice de polydimethylsiloxane (PDMS) et des greffes de polyethyleneoxide-co-propyleneoxide

(PEO-PPO). Il a été prouvé que le ratio siloxane/polyéther dans le surfactant affecte les propriétés physiques de la mousse. Les surfactants avec un ratio élevé peuvent causer par exemple l'effondrement de la mousse. Ceux avec un ratio assez faible permettent d'obtenir une mousse avec des cellules plus minces et une production plus importante de bulles. On peut conclure que le type de surfactant ainsi que sa composition affectent la qualité de gonflement de la mousse et sa morphologie finale (Zhang et al., 1999).

1.2.2. Procédés de fabrication des mousses polyuréthane

La formation des mousses polyuréthanes est gouvernée par la réaction entre les groupements NCO et OH de l'isocyanate et du polyol, respectivement. Cependant, plusieurs autres facteurs notamment les additifs entrent en jeu comme cité précédemment. Ceci rend la production des mousses plus délicates, vu l'importance de l'optimisation de la température et du temps de réaction ainsi que la viscosité du mélange. La première étape de cette optimisation est généralement effectuée en laboratoire, appelée méthode de mélange manuel. Il s'agit de la production de mousses à petit volume avec un mélange effectué à l'aide d'une tige d'agitation, généralement en bois. La production de mousses en laboratoire permet l'optimisation du temps de réaction et de la densité de la mousse. Une attention particulière est portée à la température des matières premières qui sont généralement maintenues entre 20 et 23 °C (Szycher, 1999). La production de mousses polyuréthane peut être effectuée en usine ou sur place en chantier, afin de réduire le coût de transport. En effet, la matière première (polyol et isocyanate) sont des produits relativement denses comparés à la mousse produite (Sonnenschein, 2014).

Pour ce qui est de la production en usine, deux familles de machines peuvent être utilisées : les machines à basse ou à haute pression. Dans les deux cas, le polyol est déjà mélangé avec les différents additifs (catalyseur, surfactant, agent gonflant et retardateur de feu). Les composantes A (polyol et additifs) et B (isocyanate) sont entreposées dans des réservoirs avec des températures et pressions contrôlées. La

majeure différence dans les deux procédés de production est la pression à laquelle est soumise la matière première. Elle est comprise entre 3 et 40 bars pour les machines de basse pression et peut monter jusqu'à 150 et 300 bars pour des machines de haute pression. Ces techniques ont recours à un moule dans lequel est injectée la mousse (Szycher, 2012).

Lorsque l'application le nécessite, les producteurs de mousse polyuréthane s'orientent vers la préparation de bloc ou panneau de mousse en utilisant des systèmes de productions continus. Il s'agit toujours du même principe de stockage dans des réservoirs avec des températures et pressions contrôlées. La différence dans cette méthode de production réside dans la formation de la mousse. En effet, le moule dans lequel la mousse se gonfle est substitué par un convoyeur recouvert d'un film de papier dont le but est d'éviter que la mousse se colle aux parois. Pour les mousses polyuréthanes flexibles par exemple les dimensions optimales des convoyeurs sont de l'ordre de 2 m de large et 1 m de haut. Les mousses produites ont des densités variantes entre 15 et 60 kg/m³ (Maier et al., 2004). Les blocs de mousses sont produits en continu et s'expansent tout au long de leur résidence au sein du convoyeur. En fin de chaîne, un système de découpage réduit la longueur des blocs selon l'application. Le produit obtenu suite à ce procédé est un bloc de mousse de section rectangulaire.

L'une des principales utilisations des mousses polyuréthanes rigides est la production de panneaux sandwich et panneaux isolants. Pour la production de ce type de produit, un tout autre procédé est employé. Deux convoyeurs (haut et bas) sont utilisés pour revêtir la mousse avec de fines plaques faisant office de revêtement externe. Ces plaques sont généralement en aluminium ou autres matériaux avec de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. L'épaisseur des panneaux résultants est souvent contrôlée par le domaine d'application, par conséquent une section du convoyeur est formée par des plateaux de presse présentant un certain flux de chaleur. Des épaisseurs de 30 à 240 mm peuvent être obtenues avec un temps de résidence dans la section de presse

d'environ 1 à 2 minutes. La phase finale consiste à découper les panneaux produits selon la longueur désirée (Maier et al., 2004).

La deuxième famille de procédés de production de mousses polyuréthanes comprend les techniques in situ en chantier. Les conditions environnementales, telles que les variations de température, de pression et d'humidité doivent être prises en considération pour ces techniques de production. Un ajustement du catalyseur et du temps de réaction est nécessaire afin d'éviter que la mousse coule lors de son application sur des surfaces verticales ou des plafonds. Cette catégorie aboutit à des mousses avec des masses volumiques entre 8 et 65 kg/m³. Le principe de production consiste en deux pompes alimentant un pistolet de pulvérisation avec le polyol-additifs et l'isocyanate. On distingue deux types de mousses produites in situ ; mousses coulées (sous formes liquides) et mousses pulvérisées (sous forme de gouttelettes) (Bomberg & Lstiburek, 1998). Pour certaines applications où la machine utilisée présente des limitations, les couches de mousses isolantes peuvent être appliquées couche par couche afin d'aboutir à l'épaisseur voulue. La figure 1.7 présente une schématisation du système de production de ces mousses.

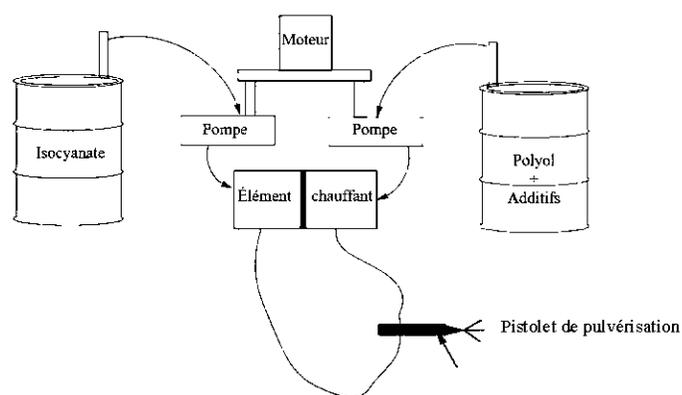


Figure 1.7 *Système de pulvérisation de mousse polyuréthane in situ*
(Sonnenschein, 2014)

1.2.3. Domaine d'application

Le marché des mousses polyuréthane connaît depuis des années une croissance continue. Ceci est principalement dû au développement de nouvelles techniques de production et de formulations pouvant être appliquées dans diverses configurations (Ghazali et al., 2017). La production de polyuréthane dans le monde est estimée à 8 millions de tonnes par année (Matsumura et al., 2006). Ce chiffre comprend les mousses polyuréthane (flexibles et rigide), les élastomères, les polyuréthanes thermoplastiques ainsi que les applications en tant qu'adhésif. Cette diversité dans les produits à base de polyuréthane, engendre une panoplie d'applications possibles. Les utilisations les plus communes sont : les matelas et sièges de voitures pour les mousses flexibles et l'isolation thermique pour les mousses rigides. D'autres applications peuvent être citées, telles que des pièces moulées flexibles et rigides pour l'industrie automobile (absorption de choc, volant, isolation sonore pour les camions, etc.) (Elvers, 2016).

Dans cette étude, on s'intéresse aux mousses polyuréthanes rigides dont la majeure utilisation se manifeste dans l'isolation thermique et acoustique. Le marché des mousses rigides représente 50% des ventes totales de polyuréthane dans le monde. Elles peuvent être employées comme isolant thermique dans les réfrigérateurs (entrepôt, camion, conteneur), dans des usines pétrochimiques et évidemment dans la construction et les bâtiments (Ashida, 2006). La quasi-totalité de l'utilisation des mousses rigides est consacrée aux applications dans les murs (21%) et les toitures (75%) (Sonnenschein, 2014). Les mousses polyisocyanurates représentent une sous-famille très convoitée pour les applications d'isolation grâce aux taux de réticulation importants octroyés par la présence de liaison isocyanurate qui sont plus stables thermiquement que les uréthanes et fournissent une résistance thermique plus importante. La présence de pourcentage plus important d'isocyanate dans leur formulation représente un avantage lors de la production de panneaux isolants grâce au

caractère adhésif de l'isocyanate (Javni et al., 2004). Le tableau 1.2 résume différents types de polyuréthanes et leurs applications.

Tableau 1.2 *Domaine d'application des différents types de polyuréthane (Ghazali et al., 2017)*

Type de polyuréthane	Application
Polyuréthane thermoplastique	Étui de protection pour téléphone, produit de sport, roue de chariot, radeau gonflable
Mousse polyuréthane flexible	Coussin, sous-tapis, emballage, nanocomposites
Mousse polyuréthane rigide	Isolation thermique et acoustique
Mousse polyuréthane avec l'eau comme agent gonflant	Revêtement, mastic pour étanchéité, liant pour moulage de granules en caoutchouc

1.2.4. Propriétés des produits à base de polyuréthane

Les propriétés des mousses polyuréthanes sont aussi nombreuses que leurs types et applications. En effet, dépendamment de l'application visée certaines propriétés sont mises en avant (Szycher, 2012). Les polyuréthanes thermoplastiques sont contrôlés pour leur résistance à l'impact, à l'abrasion et aux conditions externes. Pour les mousses polyuréthanes et polyisocyanurates rigides, utilisées en majeure partie pour l'isolation résidentielle, le point est mis sur la résistance thermique ainsi que les propriétés de retardements de feu. Le tableaux 1.3 présente quelques caractéristiques à respecter pour l'emploi de ces mousses rigides (Lewis, 2013).

Le tableau 1.4 résume les différentes propriétés recherchées pour chaque type de polyuréthane ainsi que les facteurs intrinsèques responsables de ces différences (Ghazali et al., 2017).

Tableau 1.3 *Propriétés des mousses PUR rigides et les normes utilisées*

Propriétés	Min	Norme
Masse volumique apparente de l'âme	28 kg/m ³	ASTM D 1622
Résistance à la compression	170 kPa	ASTM D 1621
Résistance thermique initiale	2,5 m ² .°C/W	ASTM C 518

Tableau 1.4 *Propriétés de différents types de polyuréthanes*

Type de polyuréthane	Propriétés recherchées	Caractéristiques intrinsèques
Mousse rigide	Haute résistance thermique, résistance mécanique, isolation acoustique et retardement de feu	Taille de cellules réduite, excès en isocyanate (polyisocyanurate)
Mousse flexible	Densité faible, durabilité, résistance au déchirement	Contrôle des proportions de segments mous et durs, un ratio NCO/OH réduit (assurant un faible degré de réticulation)
Mousse thermoplastique	Flexible, élastique, bonne résistance à l'impact et à l'abrasion	Utilisation de di-isocyanate à base d'acide gras (stabilité thermique en dessous de 235 °C), caractère inerte
Revêtement et élastomère	Bonnes propriétés adhésives, résistance chimique et propriétés anticorrosives	Emploi de nanoparticules (propriétés anticorrosives)

1.3. Renfort usuel pour les composites

Comme cité précédemment, l'un des avantages des composites est la flexibilité de son utilisation. La variation de la nature de la matrice et du renfort permet d'avoir des propriétés très différentes. On a alors l'accès à de nouveaux procédés de fabrication qui pourraient être avantageux.

Grâce à l'avancement technologique dans les procédés de fabrication des composites, l'utilisation de composites avec des renforts en fibres de carbone par exemple a eu un grand succès. Ceci permet de concevoir des matériaux pour des applications spécifiques en faisant varier le pourcentage ou la nature du renfort de carbone (Wood, 2008). Cela dit la tendance actuelle est d'introduire de la matière biosourcée dans les composites, une façon pour les industrielles de réduire l'impact environnemental de leurs produits. Plusieurs recherches ont été effectuées dans ce domaine, notamment l'incorporation de renfort en fibres de bois et en fibres papetières dans des composites thermoplastiques et thermodurcissables (Aranguren et al., 2012; Casado et al., 2009; Chan et al., 2018). L'intérêt pour la fibre lignocellulosique se traduit dans sa composition. En effet la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont formées de chaîne polymérique plus ou moins amorphe ce qui leur confère une certaine aptitude à être utilisé en tant que renfort ou charge pour différents composites et différentes applications.

1.4. Le bois et ses constituants

Le bois est considéré comme étant le composite naturel de référence. Il est constitué de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et d'extractibles. Ces chaînes polymériques avec les différentes liaisons et interactions qu'elles possèdent font du bois un matériau très intéressant. La composante principale est la cellulose. Les parois cellulaires des fibres de bois en sont principalement constituées ce qui leur donne la plupart de leurs propriétés mécaniques et résistances chimiques. La lignine joue plutôt le rôle de colle

qui vient accoler les fibres de bois entre elles. Pour ce qui est de l'hémicellulose, c'est l'interface entre la cellulose et la lignine, ce qui donne un matériau léger et performant (Rowell et al., 2012). La figure 1.8 présente la structure du bois à partir d'une planche vers les chaînes de cellulose. Les couches S3, S2 et S1 sont majoritairement constituées de cellulose et d'hémicelluloses. La lamelle mitoyenne (LM) est constituée principalement de la lignine qui comme cité précédemment vient coller les différentes fibres entre elles.

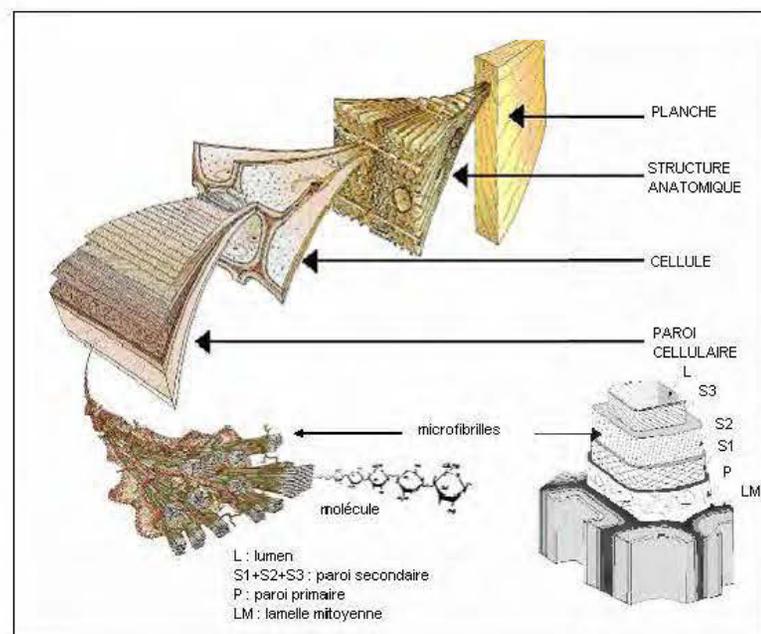


Figure 1.8 Représentation de la composition du bois (Harrington et al., 1998)

Les arbres sont classés selon deux groupes ; les feuillus et le résineux. La première différence entre ces deux types est leurs feuilles. Les résineux ont des feuilles sous forme d'aiguilles vertes qui sont présentes tout au long de l'année sauf pour le mélèze. Pour ce qui est des feuillus ils perdent généralement leurs feuilles en hiver (Ross, 2010).

En plus de la structure anatomique, les différents types de bois se différencient par le pourcentage des différentes composantes (cellulose, hémicellulose et lignine). C'est ce qui donnera un bois dur, flexible, léger ou dense.

1.4.1. La Cellulose

La cellulose est considérée comme étant le polymère naturel le plus abondant au monde. Ceci est dû à sa forte industrialisation, mais aussi son utilisation dans le passé pour la production de corde, voile et papier. Ceci donne forme à un polymère linéaire majoritairement cristallin avec un degré de polymérisation allant jusqu'à 10 000 (Eichhorn et al., 2009). Ce caractère cristallin suscite l'intérêt des chercheurs, en effet en éliminant la phase amorphe, la cellulose devient une source de renfort très intéressante (Eichhorn et al., 2009). Pour l'industrie papetière, la cellulose est une matière de grand intérêt notamment dans la production de la pâte kraft (O'sullivan, 1997). La cellulose est composée de plusieurs unités de cellobiose qui sont-elles formées de monomère de β -D-glucopyranose comme la montre le figure 1.9. Elle représente 35 à 50% de la paroi des fibres du bois (Lynd et al., 2002).

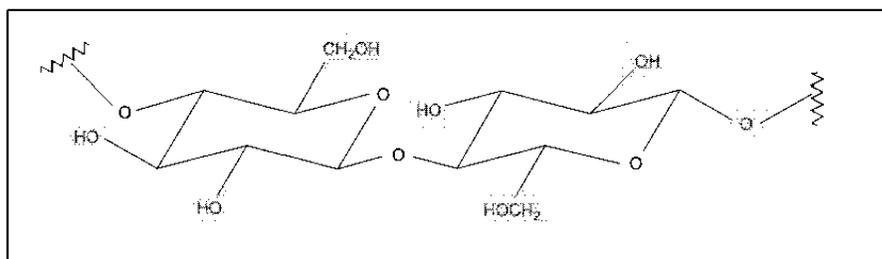


Figure 1.9 Composition théorique de la structure répétitive de la cellulose
(O'sullivan, 1997)

1.4.2. L'hémicellulose

Pour l'hémicellulose, la composition est plus amorphe et elles possèdent un moindre degré de polymérisation (100 à 150). C'est un polymère à chaîne semi-cristalline

ramifiée. Les pentoses (xylose et arabinose) et hexoses représentent les majeures composantes de l'hémicellulose ce qui lui confère un caractère hétérogène (Saha, 2003). La figure 1.10 montre les différents sucres qui peuvent être trouvés dans la structure de l'hémicellulose (Walker, 2006). Les chaînes de polysaccharides forment des liaisons non covalentes avec les microfibrilles de cellulose (McKendry, 2002).

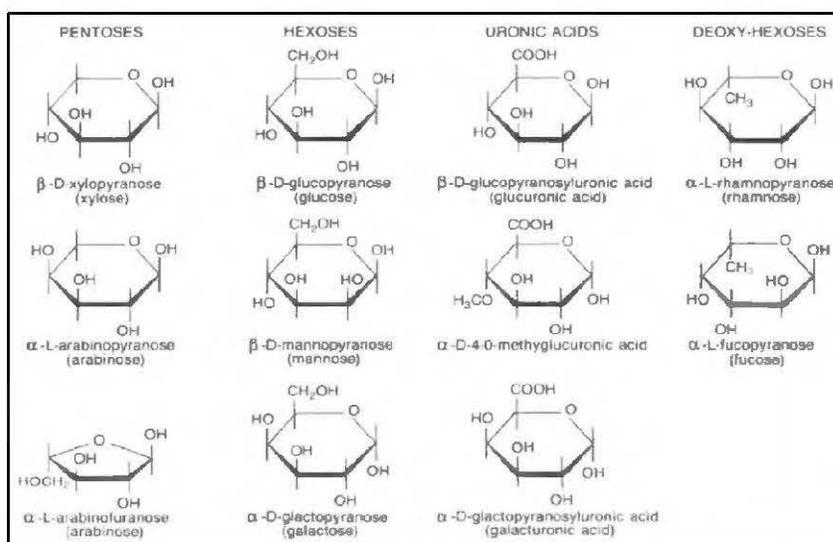


Figure 1.10 Différents polysaccharides présents dans l'hémicellulose (Walker, 2006)

1.4.3. La lignine

La lignine est le second biopolymère le plus abondant sur terre, son rôle est primordial dans la rigidité du bois et l'intégrité structurale des parois cellulaires. Il s'agit d'un hétéropolymère complexe composé principalement de trois monomères d'alcool coumarylique, coniférylique et sinapylique. Cette composition diffère des feuillus et résineux (Boerjan et al., 2003). Cette partie du bois est constituée de composés phénoliques. La figure 1.11 montre une représentation théorique d'une portion de la lignine (Adler, 1977). Ce qui est intéressant dans ce biopolymère dans

cette étude est la présence de groupements hydroxyles phénoliques et aliphatiques avec différentes réactivités (Sarkanen & Ludwig, 1971).

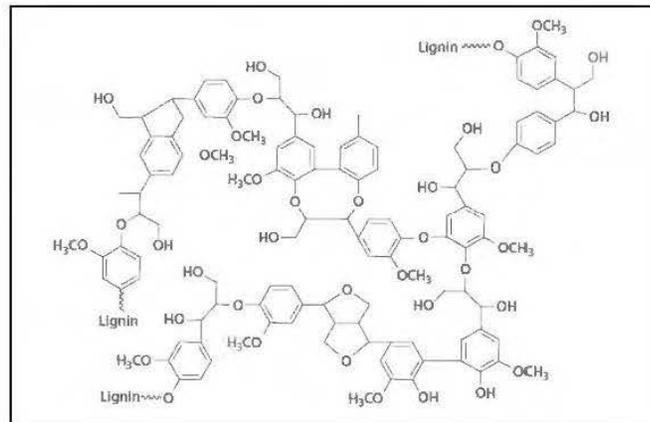


Figure 1.11 Représentation chimique de la composition d'une lignine

Le fait que la cellulose représente la composante majeure de la fibre de bois, il est possible de supposer qu'elle agit le plus dans les réactions entre le bois et l'isocyanate. D'autant plus que la lignine présente certaines contraintes stériques réduisant la participation des groupements hydroxyles qui s'y trouvent.

1.4.4. Domaines d'application du bois

Le bois grâce à ses propriétés mécaniques, son prix et sa légèreté est un matériau très attrayant pour plusieurs utilisations. La première, et la plus connue un peu partout dans le monde est son utilisation dans la construction de meuble et d'outils de différentes tailles et propriétés. De plus, la facilité de transformation qu'il offre le rend facile à mettre en forme avec des designs de plus en plus complexes.

Dans certaines parties dans le monde comme au Canada par exemple, le bois est utilisé de façon beaucoup plus exhaustive. En effet, le bois est fortement convoité dans l'industrie de construction. Ceci est principalement dû aux propriétés mécaniques élevées du bois ainsi que son bas prix et son impact environnemental relativement bas

par rapport à d'autres matériaux de construction conventionnels (Ross, 2010). Le bois est utilisé dans différentes configurations pour aboutir à des composites appelés composites à base de bois ou encore utilisé comme renfort pour les composites bois-polymère. Les composites à base de bois regroupent une large gamme de produits. On peut citer les contreplaqués, les panneaux de particules, les panneaux de fibres à densité moyenne (MDF, «Medium Density Fibreboard »), les panneaux de placages stratifiés, LVL « Laminated veneer lumber », etc. (Maloney, 1996).

Pour ce qui est de son utilisation en tant que renfort, le bois est employé la plupart du temps sous forme de copeaux. Ces copeaux sont broyés et tamisés puis ajoutés dans différentes matrices thermoplastiques ou thermodurcissables. Le premier défi se manifeste dans la qualité des copeaux obtenus, leurs tailles et leurs propriétés de surface. Des études ont été faites pour optimiser le procédé d'obtention des copeaux et leurs classifications (Caceres Cuadros, 2016). Le deuxième défi rencontré est l'affinité que présente le bois avec l'eau en particulier lorsqu'il est employé comme renfort pour des matrices thermoplastiques ayant un caractère hydrophobe. Dans ce contexte, des recherches ont été faites avec comme objectif de remédier aux problèmes d'adhésion entre fibres et matrice. Ichazo et al. (2001) ont étudié l'effet de l'ajout de fibres de bois avec et sans traitement dans une matrice polypropylène. Ils ont observé une meilleure dispersion des fibres dans la matrice après un traitement alcalin. De plus, il s'est avéré que l'utilisation de silane augmente l'adhésion entre fibre et matrice.

L'affinité pour l'eau est causée par les liaisons hydroxyles libres dans le bois. Ceci représente une caractéristique négative pour les thermoplastiques, mais devient bénéfique si on parle de mousse thermodurcissable, en particulier, les polyuréthanes. En effet la réaction de formation des uréthanes est liée aux liaisons OH dans les polyols (S.-T. Lee et al., 2006). Pour la lignine ces liaisons sont difficilement accessibles à cause des contraintes stériques. Des traitements ont été considérés afin d'utiliser la

lignine activée pour remplacer en partie ou entièrement le polyol utilisé dans la mousse polyuréthane (Gómez-Fernández et al., 2017).

Xue et al. (2014) ont réussi à substituer le polyol commercial par la lignine extraite par le protocole de Klason et ont en plus renforcé la mousse polyuréthane (PUR) par des résidus de fibres de pâte à papier non traitées. Ceci a effectivement impliqué des mousses plus légères, avec une meilleure stabilité thermique et de meilleures propriétés d'isolation.

1.5. Les copeaux de bois

Les copeaux de bois sont une ressource abondante dans l'industrie forestière au Québec avec une production en 2017 de 4,62 millions de tonnes métriques anhydres (tma) (Salmon, 2017). Pour ce qui est des sciures, leur production a atteint 1,54 million de tma en 2017 (Salmon, 2017). En effet, ils sont produits lors des différentes étapes de transformation du bois. Les copeaux de bois représentent un marché énorme pour l'industrie québécoise. Cependant, on observe une réduction des revenus tirés des copeaux de bois au Québec de 55% entre 2008 et 2017 (Salmon, 2017). Ces copeaux peuvent être classés selon le bulletin d'information sur les biocombustibles solides « Classe de copeaux de bois » en deux principales catégories, les copeaux traités et ceux non traités chimiquement. Les résidus issus des scieries sont considérés comme des produits de haute qualité. Ceci pousse les industries papetières étant très sélectives pour leur matière première à s'approvisionner dans les scieries (64,6%) en particulier pour les copeaux de bois représentant 73,7% de la matière première utilisée (Gómez-Fernández et al., 2017).

1.5.1. La Forme des copeaux

La classification primaire des copeaux de bois n'est pas suffisante pour les industries papetières. Pour la production de papier, il est préférable d'avoir des copeaux avec une longueur de 20 à 25 mm et une épaisseur entre 3 et 7 mm (Cuadros, 2016). En dehors

de ces limites, 3 classes sont généralement présentées en fonction de la taille et la forme des particules.

Les fines sont les copeaux avec un diamètre inférieur à 4,8 mm (Lapointe, 1979), lorsque la largeur est égale à l'épaisseur de la particule il s'agit de copeaux sous forme d'aiguilles. Deux autres types de copeaux peuvent être identifiés, les copeaux fissurés issus de l'accolement de plusieurs particules et les copeaux trop gros avec une longueur et une épaisseur supérieure à 45 mm et 8 mm, respectivement.

1.5.2. Domaines d'utilisation

Les copeaux de bois peuvent être valorisés dans divers domaines à l'échelle industrielle, quelle que soit leur taille, forme et qualité. Pour les entreprises produisant différents produits à base de bois tel que les panneaux LVL et contre-plaqué, les déchets peuvent être utilisés comme matière première dans la production de panneaux MDF et pâte à papier (FRASER, 2018). Les industries papetières sont l'un des plus gros consommateurs de copeaux de bois, en effet les copeaux représentent 74% de leur matière première. Cependant, une certaine qualité dépendamment de l'utilisation des copeaux est visée (Caceres Cuadros, 2016). Différents facteurs entrent en jeu selon la pâte produite. Pour les pâtes thermomécaniques, le point est mis sur la présence de pourritures dans les copeaux et la teneur en écorce. En revanche, pour la production de pâte kraft la densité relative ainsi que la géométrie des copeaux ont un effet plus important (Pulkki, 1991). Afin d'optimiser l'utilisation de leur matière première, certaines industries papetières ont recours à une fragmentation des copeaux trop gros afin d'obtenir des particules plus uniformes. Ceci est effectué pour la production de pâte mécanique ou l'uniformité des copeaux affecte entre autres le degré de fibrillation (Stirling, 2005). Cette fragmentation n'est en revanche qu'une solution partielle vu la production supplémentaire de petites particules sous forme de fines qui n'ont pas des voies de valorisation dans des produits à haute valeur ajoutée. Cette sélectivité dans le choix des copeaux engendre de la matière résiduelle non utilisable dans la production

de pâte. Par conséquent, les industries papetières utilisent ces copeaux non conformes pour la génération d'énergie, réduisant ainsi le coût des procédés de mise en pâte (Hazel & Bardon, 2008). L'industrie papetière représente l'une des voies de valorisation de copeaux les plus importantes. Cependant, cette industrie a connu de meilleurs jours. En effet la fermeture d'usine de production de pâte est de plus en plus fréquente au Canada. On compte, 23 usines de pâte, papier et carton ayant fermées entre 2005 et 2017 (Salmon, 2017). Ceci réduit considérablement les profits des scieries et des producteurs de copeaux qui se retrouvent avec une production toujours en expansion avec de moins en moins d'acheteurs potentiels. D'autant plus que le recyclage de papier devient une alternative de plus en plus appréciée par les industries papetières (Miranda Carreño et al., 2010).

La valorisation des copeaux de bois n'est cependant pas restreinte à la production de pâte et papier. En effet, les copeaux peuvent être employés pour la combustion. Pour se faire et faciliter leur transport, les industries passent par une granulation. Ces granules sont utilisés pour générer de l'énergie par combustion avec une production au Canada en 2013 de 2,45 millions de tonnes (Bradburn, 2014). Pour des fins de comparaison, une tonne de granules produit une énergie équivalente à 500 litres de mazout. Ceci dit plusieurs facteurs influencent cet apport énergétique notamment l'humidité, l'essence de bois ainsi que la taille et la forme des copeaux employés (Tremblay, 2012). Les producteurs de granules énergétiques doivent broyer les copeaux avant granulation. Pendant cette étape, pour la production de certaines classes de granules, l'écorce doit être mise à part et peut être utilisée pour la production d'énergie et minimiser le prix des opérations de séchage. Cependant, les matières premières les plus utilisées pour la production de granules sont les sciures et les copeaux de fin diamètre (Oberberger & Thek, 2010). Le tableau 1.5 présente l'origine de consommation en matière première pour les producteurs de granules dans les différentes provinces. Ceci prouve l'utilisation des résidus de broyage en grande partie

pour la production de granules. Cependant, la consommation du Québec ne représente que 13% du total de consommation de résidus de broyage.

Tableau 1.5 *Consommation en matières premières des producteurs de granules au Canada (mille tonnes) (Bradburn, 2014)*

Province	Résidus forestiers	Résidus de broyage	Combustible de déchet de bois	Bûches	Résidus de bois	Copeaux	Total
BC	173,750	1185,500	174	435,75	22	0	1991
AB	0	50,5	0	0	0	12,5	63
SK	0	2	0	0	0	0	2
ON	0	943	0	0	2	0	945
QC	0	386	0	0	0	0	386
NB	0	159	0	10	0	0	169
NL	0	0,5	0	0	0	0	0,5
NS	0	280,011	0	0	0	0	280,011
Total	173,75	3006,511	174	445,75	24	12,5	3836,511
%	5%	78%	5%	12%	1%	0,3%	100%

Selon des études sur le cycle de vie, le chauffage par granules restitue moins d'énergie par rapport à ce qu'il consomme en énergie non renouvelable comparée au chauffage par bûches et plaquettes. Ceci est notamment causé par le procédé de production des granules et l'emballage plastique utilisé pour leur vente. De plus, les émissions de métaux toxiques atmosphériques et dans le sol lors du chauffage avec les granules sont supérieures à celles du chauffage au gaz naturel. En effet, cette fluctuation des émissions de métaux est corrélée aux taux de métaux présents dans les cendres dont 50% sont supposés répandus dans les jardins (Labouze & Le Guern, 2005).

D'autres applications utilisant une large portion de copeaux dans son procédé de production peuvent être citées, par exemple la production de panneaux de particules. Les applications de ces panneaux et les types de copeaux utilisés sont très variés. Le

principe reste cependant similaire. Par exemple, pour les panneaux MDF, la matière première en copeaux est broyée pour obtenir des fibres auxquelles est ajoutée une résine. Ensuite, les fibres enduites de colle seront séchées et pressées à chaud pour obtenir un panneau compact de moyenne densité (He et al., 2012). Le diamètre et la longueur des copeaux utilisés sont des paramètres importants à considérer selon l'application et le panneau visé. Parmi les panneaux pouvant implémenter des copeaux issus de déchet d'autres industries dans leur matière première, on peut citer : les panneaux de particules (classiques, extrudés et moulés), les panneaux bois-ciment, les panneaux à liants minéraux et les différents panneaux de fibres (FAO, 1993).

Au-delà de ces applications classiques des copeaux de bois, les chercheurs se tournent vers l'application des copeaux dans des matériaux composites à haute valeur ajoutée. Les applications sont nombreuses, en particulier, le renforcement des composites appelés bois polymère (CBP), avec des matrices thermoplastiques ou encore thermodurcissables. Dans ce qui suit, ces voies de valorisation seront détaillées.

1.6. Matrice thermoplastique renforcée de bois

Les études sur les composites à base de matrice thermoplastique et de renfort de bois ne cessent de s'accroître (Chan et al., 2018; Stark & Rowlands, 2003). L'incorporation de différentes composantes du bois comme la cellulose ou encore la lignine ainsi que l'étude de leur effet est largement documentée (Lu et al., 2007; Ndiaye et al., 2008; Oksman, 1996). Le but étant de trouver la bonne composition et les bonnes proportions afin d'avoir d'un côté des performances améliorées tout en utilisant le maximum possible de matière biosourcée.

Des traitements sont généralement effectués sur la fibre de bois avant son incorporation (Dányádi et al., 2010). L'un des agents de couplage le plus utilisé lors de l'emploi de matrice polypropylène est le polypropylène modifié à l'anhydride maléique (MAPP) (Ashori, 2008). Son ajout dans le composite bois-polymère améliore la résistance en

traction. En revanche, le résultat le plus marquant se situe dans l'absorption d'eau. Les composites avec ajout du MAPP présentent une moindre teneur en eau surtout pendant les 200 à 300 premiers jours. Ceci signifie une meilleure adhésion entre les fibres et la matrice en éliminant le caractère hydrophile de la fibre lignocellulosique (Bledzki, 2005). Des recherches visant à augmenter le taux de renfort en fibres lignocellulosiques dans des composites à matrice thermoplastique ont été effectuées. Yao et al. (2008) ont démontré que l'ajout de 30% de renfort avec différents types de fibres réduit les propriétés mécaniques en traction ainsi que la résistance à l'impact pour les composites à matrice de polyéthylène haute densité (HDPE) (Yao et al., 2008). D'autres chercheurs se sont intéressés à l'influence de l'agent de couplage sur les propriétés des CBP et ont conclu que son emploi améliore les modules en flexion et en traction jusqu'à 500% comparés au polymère pur (Q. Yuan et al., 2008).

1.7. Matrice thermodurcissable PUR renforcée de bois

1.7.1. Interaction fibre-matrice

L'un des facteurs primordiaux dans la production de composites renforcés par des fibres ou particules de bois est l'interaction entre fibres/matrice. Il est important de comprendre que la majeure partie du renforcement dans un composite réside dans la capacité de l'interface de transférer l'effort de la matrice vers le renfort qui en général possède de meilleures propriétés mécaniques. De plus, l'interface elle-même, grâce aux réactions entre la fibre et la matrice, possède une certaine résistance aux contraintes mécaniques et thermiques (Chang, 2014). Plusieurs facteurs affectent cette interaction entre le renfort et la matrice. La première étant chimique, par exemple les fibres lignocellulosiques étant généralement hydrophiles ne possèdent pas une grande affinité avec des polymères thermoplastiques ayant un caractère hydrophobe (Park et al., 2019). Ceci est l'une des raisons du choix de fibre de bois sous différentes formes pour le renforcement de mousse polyuréthane qui elle aussi est hydrophile en quelque sorte puisque l'isocyanate est très réactive vis-à-vis des produits contenant des liaisons

hydroxyyles (Leng & Pan, 2019). L'aspect chimique du renfort n'est pas le seul facteur interagissant dans la qualité de l'adhésion entre fibre et matrice. La longueur de la fibre et le caractère amorphe pour le renforcement de mousses polyuréthane sont une propriété à ne pas négliger lors du choix du renfort. En effet, la longueur de la fibre et son diamètre influencent l'interaction avec la matrice (Tang et al., 2019). Une fibre trop courte ne jouera pas son rôle de renforcement, mais plutôt le rôle d'un agent de nucléation (Banik & Sain, 2008). Bien que bénéfique pour la création de plus de cellules, il peut être néfaste pour l'intégrité de la mousse et peut aboutir ainsi à la coalescence de petites cellules en gros microvides. Des renforts avec une longueur plus importante pourraient certes avoir une moindre surface spécifique, cependant ils joueront plus le rôle d'extension de chaîne ce qui confère au composite une meilleure résistance mécanique. Pour ce qui est des traitements visant à améliorer l'interface entre les fibres lignocellulosiques et la matrice polyuréthane peu de recherche s'y en attarde vu la réactivité naturelle existante entre les groupements NCO des isocyanates et les groupements OH du bois. Cependant, une augmentation de la rugosité de surface, ou encore une modification dans certaines composantes tel que la lignine ou l'hémicellulose pourrait améliorer l'adhésion entre fibre et matrice (Fornasieri et al., 2011). Ceci est d'autant plus intéressant en sachant que la cellulose présente les meilleures propriétés mécaniques par rapport aux autres composés présents dans la fibre de bois.

1.7.2. Valorisation du bois dans les composites à matrice PUR

L'utilisation du bois en tant que renfort dans les matrices PUR est généralement associée dans la littérature à l'utilisation d'un polyol issu d'une source naturelle (Aranguren et al., 2012; Casado et al., 2009; Kurańska et al., 2015). Certaines études ont évalué l'effet de l'ajout de cellulose dans ce type de mousses, par exemple, sur une mousse utilisant un polyol à base de soja. Les résultats de cette étude ont révélé que l'ajout de microfibrilles de cellulose obtenues par défibrage mécanique et de nano argiles

dans la composition a diminué la taille des cellules et augmenté le pourcentage de cellules à petite taille par rapport aux larges cellules. Ceci s'est traduit par une augmentation dans la résistance en compression. D'un autre côté, on a observé une légère augmentation de la température de dégradation de la mousse obtenue (Zhu et al., 2012). Cependant, cette étude s'est limitée à un ajout de 2 % de cellulose dans les formulations.

Une autre étude (Gu & Sain, 2013) s'est penchée sur l'effet de l'ajout de fibre de bois issue de pâte de papier sur les propriétés de la mousse polyuréthane issue d'huile de soja. Les résultats obtenus ont démontré que la mousse renforcée de fibres de bois présente une meilleure résistance en compression pour des déformations inférieures à 6%. Cependant, la résistance thermique a diminué, mais de façon minime ce qui n'influencerait pas l'utilisation de cette mousse dans la construction en tant qu'isolant. Casado et al. 2009 ont introduit de la farine de bois avec une granulométrie $<64 \mu\text{m}$ dans une mousse polyuréthane produite à base de l'huile de Tung, appelé aussi huile de bois de Chine. Les proportions de 0, 15, 20 et 30% en bois et leur effet ont été étudiés. Le résultat obtenu montre que pour des proportions de 20%, l'adhésion entre matrice et fibre est très forte. Les liaisons OH présentes dans les fibres de bois se lient aux isocyanates et forment ainsi des liaisons intimes qui améliorent l'adhésion. Ils ont aussi observé une augmentation de 70% de la résistance à l'impact pour un ajout de 30% en fibre. Ceci s'explique notamment par la bonne interface entre fibre et matrice dans ce cas, mais aussi par la structure du composite qui gêne la propagation de la fissure.

Rials et al. (2001) ont utilisé la fibre de bois issue du procédé de mise en pâte thermomécanique (TMP) et de recyclage de papier journal dans la production de composites en polyuréthane. Ils ont trouvé que les fibres TMP permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques que celle de papier journal. Leur module de rupture en flexion (MOR) est 2,5 fois plus grand que ceux des fibres issues de recyclage de

papier journal. Cependant, un intérêt particulier a été prêté à la quantité d'isocyanate ajoutée, vu la grande variation de l'indice hydroxyle (I_{OH}) des deux types de fibres. Cet indice représente la quantité de groupement hydroxyle capable de réagir avec l'isocyanate.

Pour leur part, Fornasieri et al., (2011) ont utilisé du bois issu de recyclage des industries de production de meuble au Brésil en tant que renfort de composite polyuréthane. Les deux granulométries utilisées étaient 400 et 100 microns. Un traitement de macération a été effectué dans le but de nettoyer la surface des fibres de bois et d'exposer les liaisons OH pour une meilleure adhésion à la matrice. Le bois a ensuite été mélangé avec l'isocyanate puis avec le polyol. Ils ont conclu qu'un pourcentage de 10% donne la meilleure performance mécanique en traction. L'explication de cette augmentation est la production de bois ayant des terminaisons de NCO qui facilite la réaction avec le polyol. Au-delà de ce pourcentage, l'équilibre des réactions entre bois/polyol et isocyanate / polyol est perdu d'où la diminution des propriétés mécaniques (Fornasieri et al., 2011).

Le tableau 1.6 résume quelques résultats de recherches antérieures utilisant des renforts lignocellulosique pour la production de mousses polyuréthanes renforcées.

Tableau 1.6 *Récapitulatif de recherches antérieures*

Étude réalisée	Résultats	Référence
Effet d'ajout de cellulose	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution de la taille des cellules - Une plus large distribution des tailles de cellules 	Zhu et al., (2012)
Effet des fibres de bois issues de pâte de papier sur les propriétés de la mousse polyuréthane issue d'huile de soja	<ul style="list-style-type: none"> - Légère amélioration des propriétés mécaniques - Légère diminution des résistances thermiques 	Gu, Sain, & Konar, (2013)
Introduction de la farine de bois avec une granulométrie <64 µm dans une mousse polyuréthane produite à base de l'huile de Tung	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure résistance à l'impact à 30% de renfort - Bonne adhésion entre fibre et matrice 	Casado et al., (2009)
Ajout de fibre issue du procédé TMP et de résidus de recyclage de papier journal	<ul style="list-style-type: none"> - Les fibres issues du TMP présentent un MOR 2,5 fois plus grand que celle de recyclage de papier journal 	Rials et al., (2001)
Effet des fibres issues des déchets d'industrie de production de meuble et leur de leur traitement	<ul style="list-style-type: none"> - Pour des granulométries de 0,106 et 0,400 mm, une proportion de 10% donne les meilleures propriétés en compression. - Au-delà de ce pourcentage, le module et la résistance en compression diminuent. 	Fornasieri et al., (2011)

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, la méthodologie adoptée sera décrite ainsi que les différentes caractérisations effectuées sur les mousses et les fibres utilisées en tant que renfort. L'optimisation et les modifications apportées au procédé de production des mousses renforcées seront aussi mentionnées.

2.1. Préparation des mousses polyuréthanes renforcées de bois

2.1.1. Matériel

Les copeaux de bois utilisés dans cette étude ont été fournis par le centre de recherche sur les matériaux renouvelables de l'Université Laval. Les copeaux d'épinette noire sont sous forme de sciures et de fines de bois avec des granulométries très variés. Le bois incorporé dans la formulation des mousses PURs a été broyé pour avoir des granulométries plus homogènes. Trois types de fibres avec différents traitements ont été aussi employées : les fibres de la pâte chimique kraft, la cellulose microcristalline (CMC) et les fibres de bois traitées au laboratoire par macération à l'acide acétique et au peroxyde d'hydrogène. La résine (Résine énerthane 1142) a été fournie par ENERLAB 2000 Inc. Il s'agit d'un mélange de polyols représentant 50-80 %, d'agent gonflant (Hydrofluorocarbures) 15-30 %, de catalyseur diméthylclohexylamine 0,5-2 % et un retardateur de feu avec une proportion de 15-20%. Le second polyol a été utilisé pour avoir des mousses polyisocyanurate (PIR). L'isocyanate utilisé dans cette étude provient du même fournisseur et il est constitué d'un mélange de diisocyanate de diphenylméthane, isomères et homologues et 4,4'-diisocyanate de diphenylméthane (4,4' -MDI). Le tableau 2.1 résume la composition de la mousse PUR utilisée.

Tableau 2.1 *Composition du polyol et isocyanate utilisés*

	Composition	Pourcentage (%)
	Polyol	50 - 70
Composante A (Polyol + additifs)	Diméthylclohexylamine	0,5 - 2
	Hydrofluorocarbures	15 - 30
	Retardateur de feu	15 - 20
Composante B (Isocyanate)	Mélange de MDI	100

2.1.1.1. Préparation des fibres

Les copeaux sous différentes tailles ont été broyés avec un broyeur Retsch avec une grille de 4 mm, 2 mm puis 1 mm. Le produit du broyage a été tamisé pour aboutir aux classes suivantes ; fine (<0,106 mm), moyenne (0,1-0,3 mm) et grossière (0,3-0,5 mm). Les 3 classes ont été obtenues avec des pourcentages de 10, 20 et 40%, respectivement. La figure 2.1 montre le tamiseur utilisé et les différentes granulométries. Avant leur ajout dans la formulation de mousses, toutes les fibres ont été traitées au four à 60 °C degrés pendant 24h pour réduire et stabiliser leur humidité (3-7%).



Figure 2.1 *Tamiseur utilisé et différentes granulométries de renfort utilisées*

2.1.1.2. Préparation des mousses polyuréthanes

La préparation des mélanges pour la production de la mousse s'effectue en deux parties. C'est un mélange entre une composante A (résine Énerthane 1142) et B (isocyanate) dans un verre en carton. Pour les mousses renforcées de fibres de bois, la première partie inclut le mélange de la résine qui est un mélange de polyols et différents additifs avec le renfort. Les différents pourcentages de renfort représentent le pourcentage massique par rapport à la masse de polyol (pcp). Le polyol est pesé et versé en premier puis on ajoute graduellement la quantité de renfort calculée tout en mélangeant manuellement.

Le temps de mélange a été fixé à 5 minutes ce qui donne un mélange visiblement homogène avec une vitesse manuelle supposée constante. L'étape finale est d'ajouter la quantité d'isocyanate avec un ratio massique 1:1 par rapport au polyol. Le mélange de polyol/fibre et isocyanate est mélangé pendant 10 à 15 secondes. Le temps de mélange entre polyol et isocyanate est fixé par le fournisseur à 10 secondes. Il s'agit du temps qu'il faut pour que le mélange devienne plus visqueux et que l'émulsion débute. Au-delà de ce temps, on commence à observer les bulles de gaz ce qui signifie la fin de la première phase de formation de la mousse.

La méthode employée est appelée « free-rising, one shot method » c'est-à-dire que tous les additifs sont mélangés dans le polyol ensuite on ajoute l'isocyanate d'un coup. Les mousses ont été laissées gonfler d'elles-mêmes sans apport de chaleur externe vu que la réaction est exothermique. Le durcissement de la mousse s'est effectué à température ambiante pendant 72 heures dans les verres en carton. Une fois durcies, les mousses sont découpées en cube de 5x5x5cm pour les tests de densité et de compression. Des petites plaques fines ont aussi été découpées pour les tests de microscopie. Les cubes sont conditionnés pendant 48h selon la norme ASTM D1621 avant d'être caractérisés.

La figure 2.2 montre une photographie des échantillons découpés pour la caractérisation.



Figure 2.2 *Échantillons pour les tests de densité et de compression*

2.1.1.3. Optimisation du pourcentage et granulométrie des renforts

Afin de trouver les conditions optimales qui permettent de minimiser la densité et maximiser la résistance en compression, un plan d'expérience de type plan composite a été choisi. Ce type de plan permet d'estimer les coefficients d'un modèle de second degré ce qui tiendra compte de l'interaction entre les deux facteurs. Il est donc appliqué dans la méthodologie des surfaces de réponses pour la recherche d'optimum. Il s'agit d'un plan séquentiel qui peut être mis en œuvre en deux étapes. Dans la première, un plan factoriel à 2 niveaux permettra d'estimer les coefficients des termes du premier degré. Si le test de validation montre que ce modèle est insuffisant, on continue l'étude en ajoutant dans le modèle des termes carrés en réalisant des expériences supplémentaires. Le modèle mathématique s'écrit alors :

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1.X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad [2.1]$$

Le tableau 2.2 présente les deux facteurs étudiés, la valeur au centre, le pas de variation et les 3 niveaux -1, 0 et 1 :

Tableau 2.2 *Domaine expérimental*

	X ₁	X ₂
Facteur	Pourcentage en fibre (pp)	Granulométrie
Unité	%	µm
Centre	20	250
Pas de variation	10	150
Niveau -1	10%	100 µm
Niveau 0	20%	250 µm
Niveau 1	30%	400 µm

Les données des résultats de compression et de densité ont été traitées avec le logiciel NEMROD à l'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax. Après validation du modèle, les surfaces d'iso réponse seront étudiées. Ces surfaces permettent une visualisation schématique et tridimensionnelle de la réponse en fonction des facteurs pris en considération. La projection de ces surfaces résulte en des courbes d'iso réponse permettant une meilleure lecture du graphique. La matrice d'expérience utilisée dans cette analyse est représentée dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 *Matrice d'expérience utilisée*

N°Exp	X ₁ (Pourcentage)	X ₂ (granulométrie)	Y ₁ (Résistance à la compression)
1	-1	-1	101,00
2	-1	-1	112,00
3	1	-1	77,00
4	1	-1	75,00
5	-1	1	84,00
6	-1	1	78,00
7	1	1	90,00
8	1	1	84,00
9	-1	0	90,00
10	-1	0	105,00
11	1	0	106,00
12	1	0	103,00
13	0	-1	97,00
14	0	-1	102,00
15	0	1	60,00
16	0	1	62,00
17	0	0	113,00
18	0	0	132,00

2.1.2. Optimisation du procédé de production des mousses renforcées

En vue des résultats préliminaires, deux modifications majeures ont été apportées à la formulation des mousses PUR. La première portant sur le type de la fibre utilisée et la deuxième portant sur le procédé de mélange polyol/renfort.

2.1.2.1. Différentes fibres traitées proposées

La farine de bois, obtenue par broyage des copeaux d'épinette noire fournis par le centre de recherche sur les matériaux renouvelables de l'Université Laval, avec les granulométries fine et moyenne, a été traitée afin de modifier leur structure chimique. Le but étant d'améliorer leur adhésion avec la matrice. Le choix de ces granulométries a été fait à cause de leur surface spécifique plus importante. Le traitement consiste à immerger le renfort dans de l'acide acétique glacial, du peroxyde d'hydrogène et de l'eau avec un ratio respectif de 50 :38 :12 à 60 °C avec une agitation continue. Les fibres sont ensuite neutralisées avec de l'eau distillée jusqu'à un pH de 7 et séchées. Le séchage des fibres a été effectué sous un flux d'air chaud pour éviter la formation d'agrégats. Deux autres fibres traitées industriellement ont été utilisées, des fibres papetières kraft et de la cellulose microcristalline (CMC) afin d'en évaluer l'effet sur les propriétés des mousses PUR.

2.1.2.2. Modification du procédé de mélange des mousses

La deuxième modification porte sur le procédé de préparation du mélange. Le mélange polyol/additif/fibre a subi un mélange mécanique avec une vitesse constante de 150 tr/min et un temps de résidence de 10 minutes. Pour ce faire, un mélangeur Caframo stirrer BDC3030 a été utilisé. Ces facteurs sont tirés d'une étude antérieure visant à optimiser et étudier leur effet sur les propriétés des mousses PUR renforcées (Chang, 2014). La figure 2.3 présente le dispositif utilisé pour le mélange mécanique. Le reste des étapes de préparation des mousses était les mêmes que pour les tests préliminaires. Ceci consiste à mettre le mélange (polyol, additif et renfort) dans un verre en carton auquel est ajouté l'isocyanate en un coup. Le milieu réactionnel obtenu est ensuite mélangé pendant 10 à 15 secondes. Après le gonflement de la mousse, elle est gardée à température ambiante pour la phase de maturation pendant 48h avant d'être découpée. Les échantillons pour les essais de compression ont été découpés en forme de cylindre de 7 cm de diamètre au centre des mousses.



Figure 2.3 *Dispositif utilisé pour le mélange mécanique du mélange polyol-renfort*

Après optimisation des formulations des mousses polyuréthanes, des mousses à base de polyisocyanurate, présentées dans le tableau 2.4, ont été produites. La préparation des mousses PIR est la même que pour le PUR avec une majeure différence dans le temps de mélange entre isocyanate et polyol qui est réduit à 5 secondes.

Tableau 2.4 *Formulation utilisée*

Matière première	Composition	Proportion par rapport au
Polyol	-	100
Isocyanate	Mélange de MDI	Ratio poly/iso 60/100
Renfort	ÉpINETTE noire (trois granulométries)	10

2.1.3. Nomenclature

Les mousses préparées seront désignées par la nomenclature PU_XY pour les mousses polyuréthane et PI_XY pour les mousses PIR telles que X et Y représentent la nature et le pourcentage en renfort, respectivement. La nature X désigne la granulométrie pour les fibres non traitées et le type de traitement pour les fibres traitées. Le tableau 2.5 donne ces différentes significations. Y désignera les pourcentages de fibres utilisés qui sont 10, 20 et 30% de fibres de bois en partie par cent grammes de polyol (pcp). Les mousses sans renfort seront notées PU0 et PIR0. Les mousses avec des mélanges mécaniques auront la nomenclature PUM_XY.

Tableau 2.5 *Signification de X pour la nomenclature utilisée*

PU/PIR_X	Signification
X (Formulation avec des fibres non traitées)	
01	< 0,106 mm
03	0,1 - 0,3mm
05	0,3 - 0,5mm
X (Formulation avec des fibres traitées)	
MA	Fibre macérée
KR	Fibre kraft
MC	Cellulose microcristalline

2.2. Caractérisation des mousses

2.2.1. Masse volumique apparente

Les mousses obtenues ont été découpées selon la norme ASTM D 1622 et conditionnées à 23 °C et 50% d'humidité relative pendant 48h dans une chambre de conditionnement. Les masses des différents échantillons ont été mesurées avec une balance avec une précision de $\pm 0,01$ g, et les dimensions avec un pied à coulisse avec une précision de $\pm 0,02$ mm. Cinq échantillons par formulation ont été mesurés.

2.2.2. Test de compression

La résistance à la compression est l'une des propriétés les plus étudiées pour les mousses polyuréthane. Le test consiste à comprimer l'échantillon entre deux plaques l'une fixe et l'autre mobile comme le montre la figure 2.4.

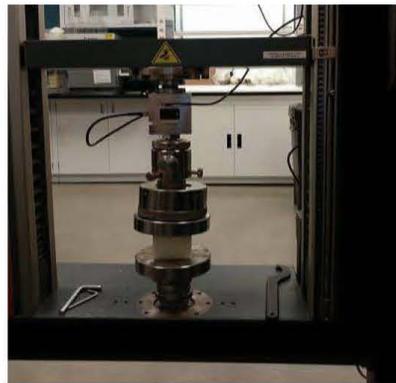


Figure 2.4 *Essai de compression pour les mousses polyuréthanes*

Les échantillons ont été découpés en cubes ($50 \times 50 \times 50$ mm) pour les tests préliminaires et des cylindres de 7cm de diamètre pour le reste des échantillons. Tous les essais ont été effectués en utilisant la machine Zwick Z020 à une vitesse de compression égale à 10% de l'épaisseur de l'échantillon par minute. Cinq répétitions ont été effectuées pour chaque essai. L'essai est arrêté après avoir atteint au moins 15%

de déformation. La résistance à la compression a été calculée à 10% de déformation ou au point de déflexion comme indiqué dans la norme ASTM D1621. La résistance spécifique a aussi été étudiée notée R_{sp} en $\text{kPa}\cdot\text{m}^3/\text{Kg}$ qui est égal à :

$$R_{sp} = R_c / \rho \quad [2.2]$$

Où ρ : Masse volumique apparente (kg/m^3)

2.2.3. Microscopie confocale

Le microscope confocal au laser (Keyence VK-X150 series 100) du laboratoire de biomatériaux de l'UQAT (Figure 2.5) a été utilisé pour la caractérisation de la morphologie des cellules et comprendre l'effet de l'ajout du renfort en bois et de sa granulométrie sur la mousse polyuréthane. Le microscope confocal a été choisi pour son principe de fonctionnement. En effet, en utilisant ce microscope la visualisation ne se fait pas de façon directe. Les images obtenues sont une recombinaison bidimensionnelle prise à différentes profondeurs et reconstituée par ordinateur. Ceci permet d'éviter le problème des fines coupes obligatoire pour le microscope optique. Ce test permet de comprendre l'interaction entre le renfort et la matrice polyuréthane en analysant la taille et la forme des cellules de la mousse.

Par ailleurs, la paroi des fibres de bois sera analysée ainsi que son interaction et emplacement dans les différentes cellules de la mousse. Une coloration au bleu de toluidine a été utilisée permettant ainsi une meilleure visibilité des fibres dans la mousse. Une solution de faible concentration a été préparée dans laquelle les échantillons à analyser sont introduits pendant 15 minutes. Avant observation sous microscope, les échantillons sont lavés à l'eau distillée et séchés.



Figure 2.5 *Microscope confocal utilisé pour les observations de la morphologie des mousses et des interactions renfort-matrice*

2.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a pour but de retrouver les pics caractéristiques de la mousse polyuréthane ainsi que les groupements fonctionnels et leur variation avec l'addition des différents renforts en fibre et leur granulométrie. Les analyses ont été faites sur le spectroscope infrarouge Shimadzu IRTracer-100 spectromètre (Figure 2.6). Les spectres des mousses de référence et renforcées ont été obtenus sur une plage de nombre d'onde entre $400\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} et 64 scans par échantillon. Les différentes fibres ont également été analysées afin d'évaluer l'effet qu'elles pouvaient avoir sur l'adhésion avec la matrice.



Figure 2.6 *Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier*

2.2.5. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) renseigne sur le processus de dégradation du matériau en fonction de la température. Ceci permet d'évaluer les températures pour lesquelles on assiste à une perte de masse. Les tests de ATG ont été effectués sur les différentes formulations de mousses afin d'évaluer l'influence du renfort en bois sur les températures de début et fin de dégradation des mousses PUR et PIR. Le dispositif utilisé dans cette étude est le TA instrument modèle Q50 (Figure 2.7) avec un balayage de température de 25 à 600 °C et une vitesse de chauffe de 20 °C/min sous atmosphère d'azote. Les courbes ATG et DTG seront analysées, elles représentent la perte de masse et le dérivé de la perte de masse en fonction de la température, respectivement.



Figure 2.7 *Test d'analyse thermogravimétrique*

2.2.6. Calorimètre à cône

Pour ce test des moules démontables ont été utilisés afin d'obtenir des mousses avec des dimensions (100 x 100 x 50mm). Les mousses ont été mélangées dans les verres en carton et versées dans les moules. Après une période de durcissement de 72h, les mousses sont démoulées et découpées en plaque de dimensions (100 x 100 x 8mm). Tous les échantillons ont subi un polissage afin d'assurer une épaisseur constante. Ce test comprend plusieurs configurations, celle utilisée dans cette étude simule un feu largement développé dans un environnement fermé avec un flux de 50 kW/m². Les plaques en mousse sont exposées aux flux de chaleur et brûlées. Des propriétés relatives au comportement aux feux des mousses sont récupérées telles que le flux de chaleur dégagé, le dégagement de dioxyde de carbone (CO₂) et de monoxyde de carbone (CO) ainsi que la consommation en oxygène. Différentes propriétés peuvent être calculées avec le test de cône, comme le résume le tableau 2.6.

Tableau 2.6 *Propriétés calculées pour le test de cône*

Abréviation	Signification
THR	Flux de chaleur maximal dégagé
TOC	Consommation totale en oxygène
MCOY	Moyenne de CO dégagé
TSR	Fumée totale dégagée
PHRR	Taux de dégagement de chaleur maximal
MARHE	Flux de chaleur cumulatif maximal

2.2.7. Conductivité thermique

Le pouvoir isolant est l'une des caractéristiques les plus importantes pour les mousses polyuréthanes pour leur utilisation en tant que matériau d'isolation. Le calcul de la conductivité thermique permet de quantifier ce pouvoir. Le test consiste à placer l'échantillon à caractériser entre deux plaques avec une différence de température entre

les deux surfaces. Le test a été réalisé selon la norme ASTM E1530 en utilisant un appareil *DTC300 de TA Instruments*. Les échantillons sont sous forme de disque de 50 mm de diamètre et 15 mm de hauteur. Le résultat de ce test est la conductivité thermique (λ).

2.2.8. Analyse statistique

Une analyse de variance ANOVA a été effectuée à l'aide du logiciel R pour étudier les effets des différents facteurs à l'étude et de leurs interactions sur les propriétés mesurées. Les facteurs étudiés sont la granulométrie (fine, moyenne, grossière), le pourcentage (0, 10, 20, 30), le type de fibres (non traitée, macérée, kraft, CMC) ainsi que le procédé de production des mousses (manuel, mécanique). Le tableau 2.7 présente les différents facteurs et les niveaux considérés pour chacun. L'analyse statistique a rassemblé tous les résultats obtenus lors des différentes expériences qui sont divisés en trois parties principales : 1) L'étude de l'effet de la granulométrie et du pourcentage, 2) L'étude de l'effet du mélange mécanique, 3) L'étude de l'effet du traitement.

Tableau 2.7 *Facteurs étudiés*

Facteur	Niveaux
Pourcentage (X_1)	0
	10
	20
	30
Granulométrie (X_2)	< 0,106 mm
	0,1 -0,3mm
	0,3-0,5mm
Traitement (X_3)	Non traitée
	Fibre macérée
	Fibre kraft
	Fibre cellulose microcristalline
Mélange (X_4)	Manuel
	Mécanique

Les réponses étudiées sont la masse volumique (ρ), la résistance à la compression (R_c) et la résistance spécifique à la compression (R_{sp}). L'équation du modèle est traduite dans l'équation 4 :

$$Y = \mu + X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_1X_2 + X_1X_4 + X_2X_3 + X_2X_4 + \varepsilon \quad [2.3]$$

Où Y représente la réponse étudiée (ρ , R_c et R_{sp}), l'intercepte (μ), X_iX_j représente l'interaction entre les facteurs i et j et l'erreur résiduelle (ε). Il est à noter que pour chaque réponse seules les interactions significatives ont été prises en considération.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre se penchera sur les résultats obtenus pour les différentes mousses préparées. Une première partie sera consacrée à la faisabilité du renforcement des PUR par ajout de renfort en farine de bois issus de copeaux en forme d'aiguille et leur comportement au feu. Ensuite l'optimisation de la formulation en termes de procédé de fabrication et traitement de fibres sera évaluée pour enfin aboutir à l'évaluation de ces formulations sur mousse PIR.

3.1. Étude préliminaire

Cette partie est consacrée à réaliser des tests préliminaires pour la fabrication de mousses PUR renforcées où l'effet de variation de la granulométrie et du pourcentage de renfort est étudié.

3.1.1. Effet de l'ajout de renfort sur la masse volumique

La variation de la masse volumique des mousses selon différents pourcentages et granulométries a été étudiée et représentée en histogramme sur la figure 3.1. Les résultats ont montré qu'une légère variation dans la masse volumique entre la mousse sans renfort (référence) et les mousses contenant des renforts de bois peut être observée. La tendance générale est une légère diminution de cette dernière.

Pour ce qui est de l'effet de la granulométrie, les mousses PU_01 (granulométrie fine) et PU_05 (granulométrie grossière) ne présentent pas de variation de la masse

volumique avec l'augmentation du taux de renfort de 10% à 30%. En effet, les mousses PU_01 et PU_05 ont une valeur de masse volumique presque constante et égale à 32 kg/m³.

En revanche, la différence est plus marquée pour les mousses produites avec une granulométrie moyenne (0,1-0,3 mm). En effet, il y a une augmentation de 21% avec une masse volumique de 32 kg/m³ pour 10% de renfort qui atteint 39 kg/m³ lors de l'ajout de 30% de renfort.

La diminution de la masse volumique pour les mousses PU_01 et PU_05 par rapport à la mousse sans renfort pourrait être expliquée par le fait que le bois est une sorte de nuisance pour la réaction principale entre le polyol et l'isocyanate. Ceci vient s'accorder avec une autre recherche qui a estimé que le renfort de bois avec une granulométrie fine agissait comme site de nucléation dans la mousse. Ceci crée donc plus de cellules et par la suite plus de micros vides réduisant ainsi les propriétés des mousses obtenues telles que la masse volumique (Khazabi et al., 2011). Les groupements hydroxyles présents dans le bois réagiraient avec l'isocyanate au dépend de la réaction avec le polyol formant les molécules d'uréthane. Pour la granulométrie la plus fine, la surface spécifique est très élevée ce qui pourrait donc induire un nombre hydroxyle plus important réduisant ainsi les interactions entre le polyol et l'isocyanate.

L'augmentation de la masse volumique pour les mousses PU_03 (granulométrie moyenne) pourrait signifier que cette granulométrie présente une surface spécifique permettant aux fibres de contribuer aux réactions avec l'isocyanate sans toutefois nuire aux réactions de réticulation (polyol-isocyanate). Les variations peuvent aussi être corrélées à l'interaction des fibres avec l'isocyanate en réduisant la vitesse de gonflement contribuant à l'augmentation de la masse volumique.

Yuan & Shi (2009) ont démontré que l'indice hydroxyle du polyol affecte les réactions de réticulation dans la mousse polyuréthane. Pour un indice plus grand, on obtient plus

de réticulation. Ceci vient rejoindre ce qui a été précédemment supposé dans le sens où la quantité d'isocyanate n'est pas suffisante pour réagir avec le polyol et le bois à la fois. La réaction de l'isocyanate avec le bois pourrait simuler l'utilisation d'un polyol avec moins de liaisons hydroxyles. En effet, une partie des réactions ne se produiront pas vu qu'il n'y a pas assez d'isocyanate libres. De plus des résidus de fibres broyées étaient présents dans la partie inférieure des échantillons. Ceci est expliqué par la masse volumique plus importante des copeaux par rapport à la mousse.

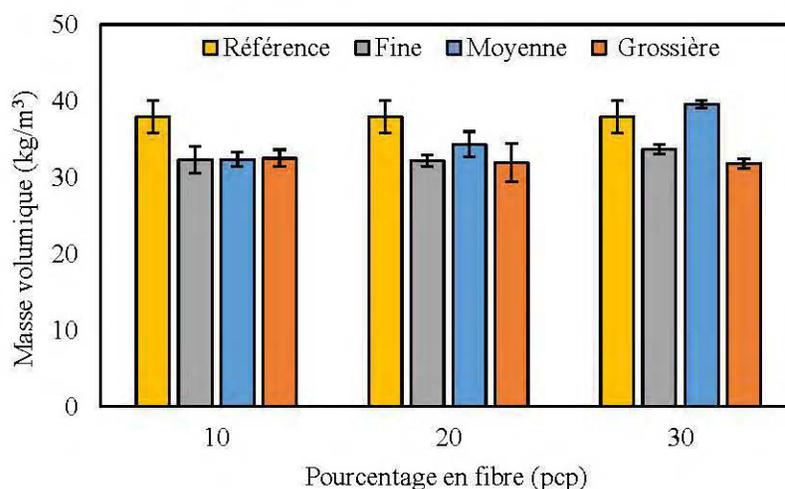


Figure 3.1 Effet de l'ajout de renfort avec différentes granulométries sur la masse volumique des mousses PUR : Fine ($<0,106$ mm) ; Moyenne (0,1-0,3 mm) ; Grossière (0,3–0,5 mm)

3.1.2. Évaluation du renforcement mécanique des mousses PUR

La résistance en compression des mousses diminue clairement avec l'addition de renfort en bois pour toutes les granulométries (Figure 3.2). Ce résultat est attendu, en effet Chang (2014) a démontré que pour 10% de renfort en bois non traité, on observe une diminution de la résistance à la compression des mousses PUR renforcées de bois. Cependant, cette étude vise à évaluer en parallèle l'effet de la granulométrie et du

pourcentage sur les propriétés de la mousse. Les données reproduites dans la figure 3.2 montrent que selon la granulométrie, l'effet du pourcentage en renfort sur la résistance à la compression des différentes mousses effectuées change. On peut distinguer trois comportements : 1) Une diminution en fonction du pourcentage de renfort pour la granulométrie fine ; 2) un maximum à 20% de renfort pour les PU_03 ; 3) un minimum pour 20% de renfort avec une granulométrie grossière.

Pour les mousses PU_01, la résistance à la compression (R_c) diminue avec l'augmentation du pourcentage en renfort. En effet R_c passe de 103 kPa pour PU_01-10 à 83 kPa pour PU_01-30. Ceci s'explique de la même manière que la masse volumique, en tenant compte de la surface spécifique qui augmente avec le pourcentage de renfort ajouté. Le bois joue le rôle de site de nucléation, mais inhibe les réactions entre polyol et isocyanate. Ceci est causé en grande partie par la viscosité du mélange ce qui le rend moins réactif.

Le renfort avec une granulométrie moyenne (0,1-0,3mm) montre un comportement différent à l'augmentation de la proportion en renfort. Cette granulométrie présente la meilleure résistance pour un pourcentage de 20% qui atteint presque 120 kPa. Ceci est la meilleure résistance en compression obtenue pour toutes les granulométries. Cependant, cette résistance diminue pour PU_03-30 pour atteindre 104 kPa. Ce résultat est compréhensible vu que le mélange polyol/fibre devient trop visqueux. Cette augmentation de la viscosité a un effet d'autant plus négatif que le temps de mélange entre isocyanate et polyol est réduit à une quinzaine de secondes. Au bout de ce temps de mélange, les bulles de gaz commencent à apparaître et la mousse commence à gonfler. Cette étape est primordiale dans l'intégrité de la structure tridimensionnelle de la mousse et interférer avec cette phase réduit les propriétés des mousses et pourrait même contribuer à l'effondrement de la mousse.

Les mousses avec des renforts de granulométrie grossière présentent les résistances les plus faibles et suivent un autre comportement. En effet, la R_c diminue en passant de PU_05-10 à PU_05-20, mais augmente pour la mousse avec 30% de renfort.

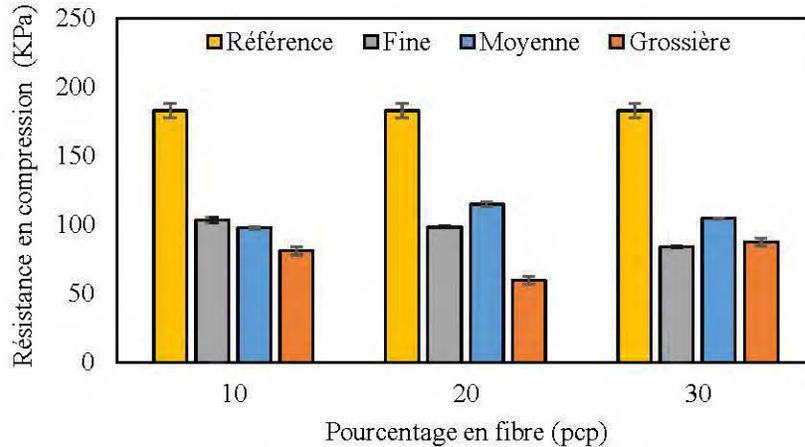


Figure 3.2 Effet de l'ajout de renfort sur la résistance à la compression des mousses PUR : Fine (<0,106 mm) ; Moyenne (0,1-0,3 mm) ; Grossière (0,3–0,5 mm)

Dans la deuxième partie, l'effet de la masse volumique sera pris en compte. On notera ici la résistance spécifique à la compression. Cette approche est intéressante vu la corrélation entre la masse volumique de la mousse et sa résistance à la compression.

$$R_{sp} = \frac{R_c}{\rho} \quad [2.2]$$

La figure 3.3 montre cette variation pour les différentes granulométries et pourcentages en renfort de bois. Pour les pourcentages de 10 et 20%, la variation reste la même. En effet, la granulométrie donnant les meilleures résistances spécifiques est celle de (0,1-0,3mm). Ceci est principalement dû au fait que la masse volumique pour ces pourcentages ne montre pas une grande variation. Cependant, pour 30% de renfort, la tendance change. En effet, la mousse PU_05-30 présente la meilleure résistance

spécifique. Thirumal et al. (2008) ont montré que la résistance à la compression est corrélée à la masse volumique et qu'elle augmente proportionnellement.

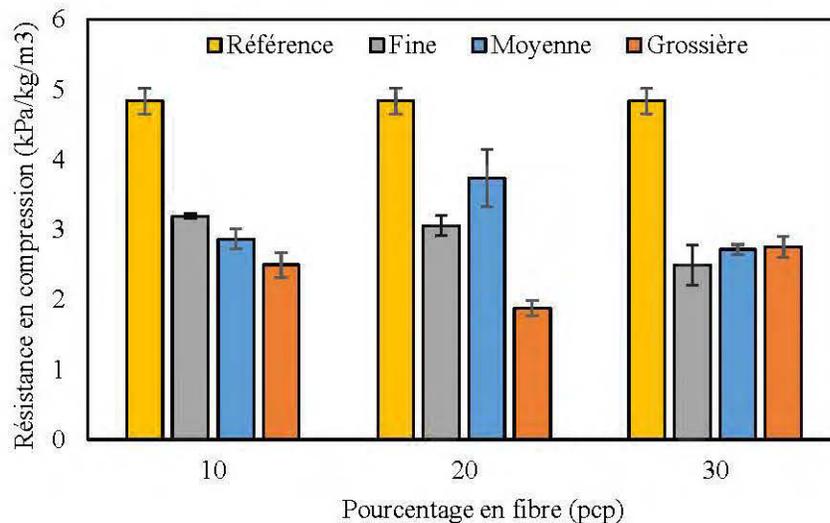


Figure 3.3 Variation de la résistance spécifique en compression selon les différentes formulations des mousses PUR : Fine (<0,106 mm) ; Moyenne (0,1-0,3 mm) ; Grossière (0,3-0,5 mm)

3.1.3. Optimisation par plan d'expérience

Cette partie vise à établir une formulation adéquate en termes de granulométrie et pourcentage de renfort afin d'aboutir aux meilleures résistances mécaniques possible avec ce procédé de fabrication. L'analyse des résultats par le logiciel NEMROD a abouti à l'équation suivante :

$$y = 109,667 - 2,917X_1 - 8,833X_2 + 9,125X_1 \cdot X_2 - 2,25X_1^2 - 23b_{22}X_2^2$$

Où X_1 présente le pourcentage et X_2 la granulométrie de renfort.

L'effet des différents facteurs n'est pas significatif sur la masse volumique. Ils sont considérés de l'ordre de l'erreur expérimentale. L'analyse a été effectuée sur la deuxième réponse, à savoir la résistance à la compression à 10% de déformation. Le tableau 3.1 présente l'effet des différents facteurs sur la réponse. Le facteur pourcentage de fibres de bois n'a pas d'effet significatif sur la résistance en compression. En revanche, l'effet de la granulométrie et de son interaction avec X_1 est significatif. Ceci pouvait être prédit à cause de l'augmentation de la viscosité à partir de 10% de renfort. Cependant, selon la granulométrie, la viscosité augmentait avec les renforts ayant de plus grands diamètres (Mosiewicki et al., 2009).

Tableau 3.1 *Effet du pourcentage et granulométrie sur la résistance en compression*

Nom	Coefficient	Pr(>F)
b1	-2,917	NS
b2	-8,833	0,142 **
b1-1	-2,250	NS
b2-2	-23,000	< 0,01 ***
b1-2	9,125	0,408 **

$R^2=0,686$, niveau de signification '****' 0,001 '**' 0,01 '*' 0,05

La figure 3.4 présente la courbe d'iso réponse qui a été étudiée afin de déterminer les paramètres optimums pour avoir une résistance à la compression convenable. Selon les normes utilisées pour les mousses isolantes (R_c) doit avoir une valeur de 110 kPa pour être utilisé dans la construction. La courbe montre que la granulométrie présente une limite à ne pas dépasser dans les 300 μ m, quel que soit le pourcentage d'ajout de renfort (Figure 3.4). La partie hachurée donne une idée sur la plage de granulométrie acceptable. Pour une granulométrie entre 300 et 125 μ m, quel que soit le pourcentage entre 10 et 30 % la R_c est acceptable. La valeur maximale de R_c est obtenue pour une

granulométrie située entre 125 et 25 μm et des pourcentages inférieurs à 15% comme le montre la partie colorée.

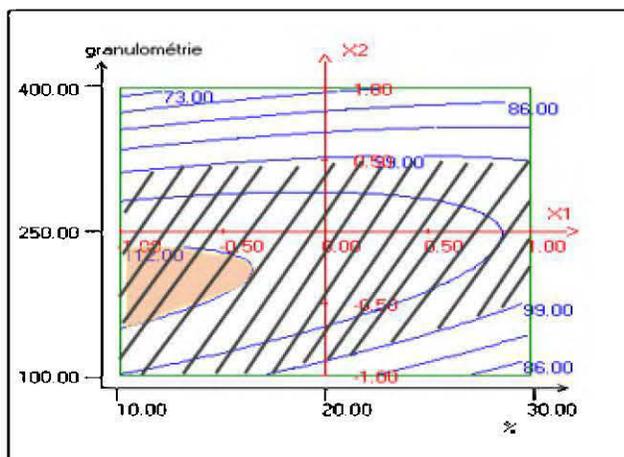


Figure 3.4 Courbe d'iso réponses pour la réponse Résistance en compression

3.1.4. Étude morphologique

La figure 3.5 montre la différence entre les cellules des mousses avec et sans renfort. Il est clair que pour la mousse sans renfort (PU0) les cellules sont assez régulières avec des tailles similaires. L'ajout de farine de bois dans la formulation de la mousse se traduit par une irrégularité dans la forme et la taille des cellules. Ces résultats sont en concordance avec la littérature qui stipule que l'introduction du bois dans la mousse PUR induit une déformation des cellules (Chang, 2014).

Les mousses renforcées avec 30% de fibres de granulométrie grossière (PU_05-30) possèdent des cellules avec des tailles plus grandes par rapport à 10 et 20% de renforcement. Ce qui est en accord avec les travaux de (Khazabi et al., 2011) qui stipule que l'augmentation du pourcentage en renfort contribue à l'augmentation de la taille des cellules. Différentes tailles de cellules ont été observées dépendamment de la taille des particules et leur pourcentage dans le composite. Cependant, il n'était pas possible d'avoir des micrographies démontrant clairement ces changements vu le grand nombre

de cellules difforme dans la structure des mousses. Ceci est dû principalement au procédé de production des mousses employé qui n'est pas exempt de défauts ainsi qu'au caractère très complexe du processus de gonflement de la mousse. Une étude plus approfondie avec des outils de microscopie plus précis pourrait élargir la compréhension et l'effet de cette incorporation sur la morphologie de la mousse.

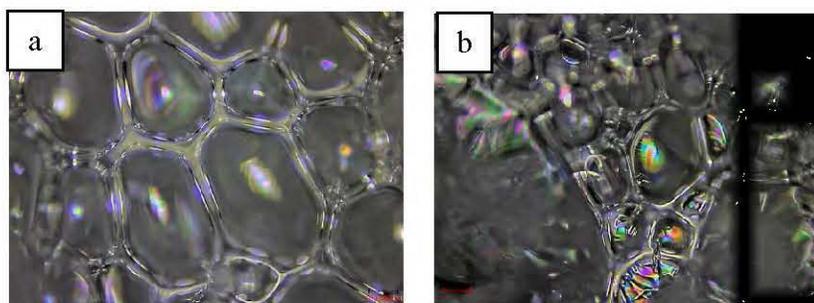


Figure 3.5 *Morphologie des cellules : a) Mousse sans renfort, b) Mousse avec renfort*

Pour la deuxième partie de cette analyse, l'interaction entre le renfort et la matrice a été étudiée. La figure 3.6 montre les différentes constatations pour les mousses PU_05. Le diamètre et la longueur de la fibre sont bien trop grands pour être logés dans les parois cellulaires de la mousse, ceci pourrait expliquer les résultats de la masse volumique où le bois vient perturber le réseau de polyuréthane et aboutit à une moindre densité. La figure 3.6 a) montre une fibre qui n'est pas enrobée de matrice, ceci pourrait expliquer la grande diminution des propriétés en compression de cette mousse. Cependant, dans d'autres parties de la même formulation, certaines fibres semblent être enrobées par la matrice (Figure 3.6b). Ceci prouve l'interaction possible entre isocyanate et fibre de bois, mais n'exclut en rien le fait que cette granulométrie soit trop grande pour espérer être logée dans la paroi de la cellule sans la déformer. Ces images microscopiques confirment qu'il y a une interaction partielle entre la fibre et la matrice. Les fibres présentent des sites de nucléation, mais leur taille provoque une

certaine interférence avec la réaction principale entre polyol et isocyanate réduisant ainsi les propriétés de la mousse.

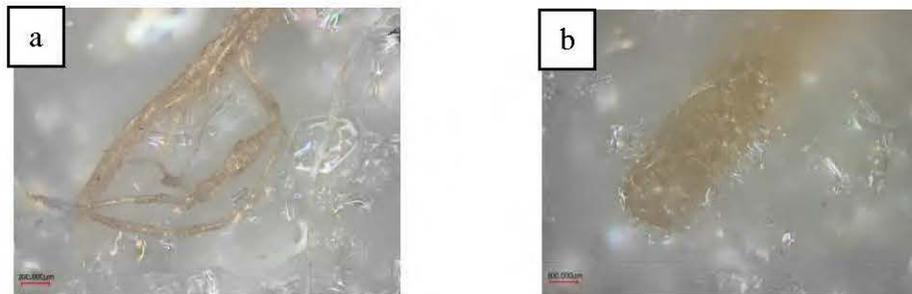


Figure 3.6 Interaction entre renfort et mousse PU_05 (granulométrie grossière) :
a) Fibre libre sans adhésion et b) Fibre enrobée de matrice

Pour la granulométrie la plus fine, les pertes de résistance peuvent être corrélées au fait que la fibre trop rigide venait perforer les parois de la cellule (Figure 3.7). La fibre pénètre dans la paroi de la cellule (Figure 3.7 a). Une partie réagit avec la matrice et l'autre reste dans la cavité, c'est-à-dire, à l'intérieur de la cellule. Certes ceci représente une faiblesse pour la mousse, mais des fibres avec des tailles très petites étaient emprisonnées à l'intérieur de la paroi de la cellule (Figure 3.7 b). Bien que présentes ces fibres avec une adhésion quasi parfaite étaient des occurrences particulières et la plupart des fibres étaient isolées avec des interactions partielles avec la matrice.

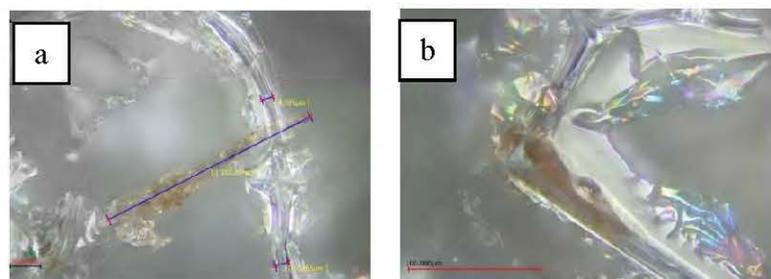


Figure 3.7 Interaction entre renfort et matrice pour les mousses PU_01 (granulométrie fine) : a) Fibre perforant la paroi et b) Fibre emprisonnée dans la cellule

En conclusion, l'addition de copeaux de bois broyés comme renfort dans la matrice bien que non-traité induit tout de même une certaine adhésion entre matrice et renfort.

3.1.5. Effet du renfort en bois sur la chimie de surface des mousses

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée dans le but de caractériser les différents pics caractéristiques de la mousse et d'évaluer l'effet de l'ajout de renfort sur le spectrogramme. L'addition de renfort en fibres non traitées ne présente pas la présence de nouveaux pics par rapport aux mousses sans renfort. Cependant, certaines variations peuvent être notées notamment le pic à 2276 cm^{-1} (Figure 3.8) représentant les isocyanates non réagis (Da Silva et al., 2013). Il est constatable que la mousse sans renfort présente l'intensité la plus importante pour ce pic par rapport aux mousses renforcées. Ceci stipule que le renfort en farine de bois démontre une affinité à la réaction avec les isocyanates (Hakim *et al.*, 2011). L'une des liaisons les plus importantes dans la structure chimique des mousses polyuréthanes est celle des amines (NH) constituant la base des différents composés provenant de la réaction entre groupements hydroxyle (OH) et isocyanate (NCO). Les pics caractéristiques se présentent à 3300 cm^{-1} et 1520 cm^{-1} représentant respectivement l'étirement des hydrogènes liés aux NH et aux liaisons NH issu de la réaction entre isocyanate et uréthane (Silva et al., 2010). Il est à noter que les variations dans le pic à 3300 cm^{-1} peuvent aussi être attribuées aux liaisons hydroxyles contenues dans le bois, mais on ne remarque pas d'augmentation considérable dans ce pic. Ceci confirme la réactivité du bois par rapport à l'isocyanate et la conversion des groupements hydroxyles présents dans le bois comme le montre le spectrogramme des fibres utilisées (Figure 3.8). En contrepartie ceci peut être confirmé par le décalage du pic à 1520 cm^{-1} vers les 1510 cm^{-1} stipulant une certaine modification chimique dans ces liaisons NH (Kurańska et al., 2015). Le large pic entre 1700 et 1730 cm^{-1} est caractéristique des groupements des uréthanes libres (Jiao et al., 2013). Les pics à 1215 et 1068 cm^{-1} sont caractéristiques des esters aromatiques quant aux pics dans la région

600 à 800 cm^{-1} représentent les déformations des groupements CH. Les pics entre 2850 et 2930 cm^{-1} sont attribués à l'étirement des liaisons CH (Gu et al., 2012). Le tableau 3.2 présente les différents pics et le groupement qu'ils représentent.

En conclusion, le caractère semi-quantitatif de la spectroscopie infrarouge permet seulement de déduire qu'il existe une affinité des fibres de bois avec les isocyanates compte tenu de l'absence d'un large pic intense relié aux groupements hydroxyles contenu dans le bois. D'autre part, l'addition de renfort dans la formulation des mousses ne gêne pas la formation des réactions caractéristiques des polyuréthanes.

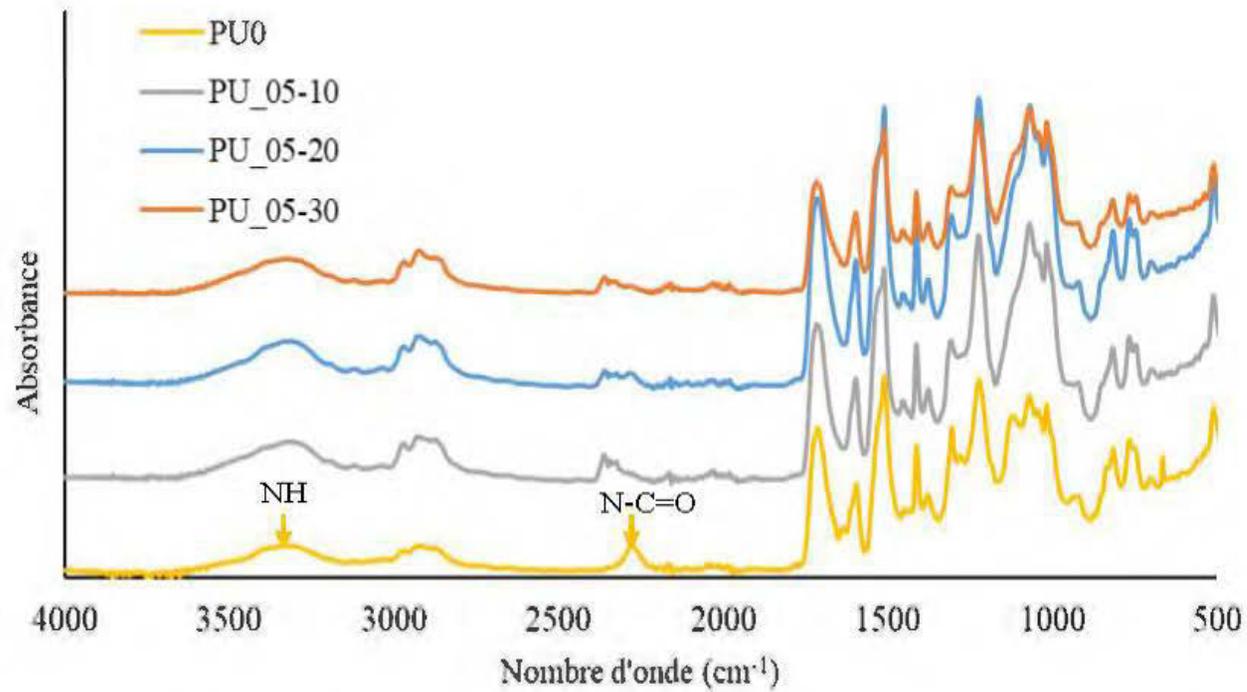


Figure 3.8 Spectrogramme des mousses sans renfort (PU0) et renforcées avec des granulométries grossières pour les différents pourcentages en fibre (PU_05-10/20/30)

Tableau 3.2 *Pics caractéristiques des mousses PUR*

Nombre d'onde cm^{-1}	Groupement	Référence
3480	NH libre	Pereira et al., (2010)
3320	NH lié avec une liaison hydrogène	Chen et al., (2000)
2979	Elongation CH (CH_3)	Jiao et al., (2013)
2929	Elongation CH (CH_2)	Ruijun et al., (2011)
2873	Elongation CH (CH_2)	Jiao et al., (2013)
2270	N=C=O libre	Rashmi et al., (2013)
1720	Elongation Uréthane libre	Rashmi et al., (2013)
1700	C=O / uréthane libre	Chen et al., (2000)
1660	Elongation urée libre	Chen et al., (2000)
1513	NH	Kurańska et al., (2015)
1150	Elongation -C-O-C-	Pereira et al., (2010)
1045	Elongation C-O	Pereira et al., (2010)

3.1.6. Effet du renfort sur la dégradation thermique des mousses

La figure 3.9 montre les courbes de dérivé de perte de masse en fonction de la température des mousses préparées avec des renforts de granulométrie grossière (0,3-0,5 mm) à différents pourcentages. La littérature stipule que la dégradation des mousses polyuréthanes formées avec du MDI comme dans cette étude est une décomposition qui commence dans les 270 °C représentant la dégradation des uréthanes (Madden et al., 1971). Lee et al. (2002) stipule que la température de dégradation des mousses dépend de la nature de l'isocyanate et du polyol utilisé. D'autres recherches ont trouvé des dégradations de polyuréthane à base de MDI et polyéther à 350 °C (Thirumal et al., 2008a). Dans cette étude pour la mousse sans renfort, on observe deux dégradations une dans les 235 °C et une deuxième à 340 °C ce qui correspond à la dégradation en deux étapes des mousses polyuréthane. La première étant reliée à la dégradation des

uréthanes et la deuxième correspond à la dégradation du squelette du polyol utilisé. Les liaisons uréthanes qui forment les mousses sont relativement instables et leur température de dégradation se situe autour des 220°C (S. H. Lee et al., 2002).

Il est à noter qu'une nouvelle dégradation est présente dans les courbes avec des renforts de bois pour toutes les granulométries qui se situe entre 150-200 °C. Selon la littérature, Orfao et al. (1999) ont démontré que la température de dégradation de la cellulose commence à des températures de l'ordre de 225 °C et l'hémicellulose à environ 160 °C. Ceci pourrait expliquer le pic entre 150 et 200 °C dans les courbes des mousses avec renfort en bois. Toutes les mousses étudiées dans cette section présentent ce même comportement thermique. Le tableau 3.3 résume différentes valeurs des températures de dégradation maximales, la température à 50% de perte de masse (T_{50}) et les résidus à 600 °C.

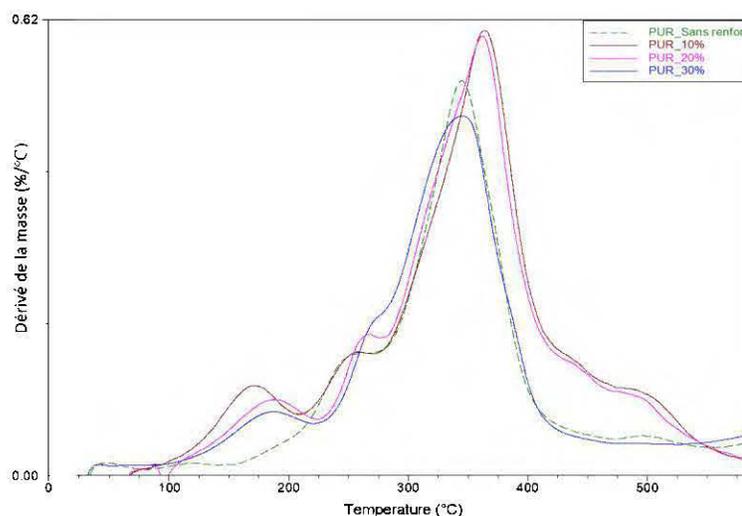


Figure 3.9 *Dérivé des courbes ATG pour les mousses avec différents pourcentages de renfort de granulométrie (0,3-0,5)*

Plusieurs études ont été effectuées sur des mousses polyuréthane avec des conditions proches à ce travail. Cependant, les résultats et leur interprétation diffèrent. Mahfuz et

al. (2004) a affirmé la possibilité d'évaluer la stabilité thermique de la mousse avec la température à 5-10% de perte de masse. Néanmoins, ils ont jugé qu'une perte de masse de 50% représentait mieux la dégradation de la mousse. Madden et al. (1971) ont évalué la stabilité de la mousse en calculant le pourcentage de masse perdu à 350°C. Une dernière approche a corrélé la stabilité thermique avec les températures correspondant à des pertes de masse de 70% à cause de la similarité observée entre les mousses à des pertes de masse inférieures à 50%.

Tableau 3.3 *Variations des températures de dégradation et pourcentage des résidus pour les mousses renforcées par différentes Fibres : PU_01 (<0,106 mm) ; PU_03 (0,1-0,3 mm) ; PU_05 (0,3-0,5 mm)*

Mousses	PU_01			PU_03			PU_05		
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
% renfort									
T₅ (°C)	197	178	175	200	195	162	166	180	187
T₅₀ (°C)	365	369	368	368	364	358	363	364	367
T_{max} (°C)	352	341	355	359	353	344	363	361	345
Résidus (%)	14	21,74	15,24	15,87	27,52	29,9	13,37	16,13	32,55

T₅/T₅₀: Température de dégradation à 5 et 50% de perte de masse. T_{max}: Température de taux perte de masse maximale

3.1.7. Étude du comportement au feu des mousses renforcées

Le test de calorimétrie à cône représente une estimation à l'échelle laboratoire du comportement d'un matériau lors d'un incendie (Kurańska et al., 2015). Les résultats de cet essai permettent de s'assurer que les mousses obtenues ne représentent pas un danger lors de leur utilisation. Les résultats des mousses renforcées sont comparés à celle de la mousse sans renfort comme référence. Plusieurs paramètres peuvent être

tirés des tests de calorimètre à cône, mais dans cette partie l'accent est mis sur l'aspect sécuritaire de l'emploi de ces mousses dans le bâtiment. Les valeurs du THR, TOC, MCOY, MCO₂Y, TSR et MARHE décrit précédemment seront étudiés afin d'évaluer l'effet de l'ajout de renfort en bois sur les mousses PUR (Usta, 2012). La figure 3.10 présente les résultats du THR et TOC, qui suivent la même tendance avec une valeur qui diminue avec l'ajout de renfort de bois pour toutes les formulations excepté pour les mousses avec 30% de renfort de granulométrie fine et moyenne. Ces facteurs sont importants dans une situation réelle d'incendie car il nous informe sur le flux total avec lequel le matériau contribue au développement du feu (THR) et la quantité d'oxygène consommée par les flammes (TOC). La diminution de la quantité d'oxygène consommée lorsque les mousses renforcées sont brûlées présente un atout au niveau de la sécurité réduisant les risques d'asphyxie.

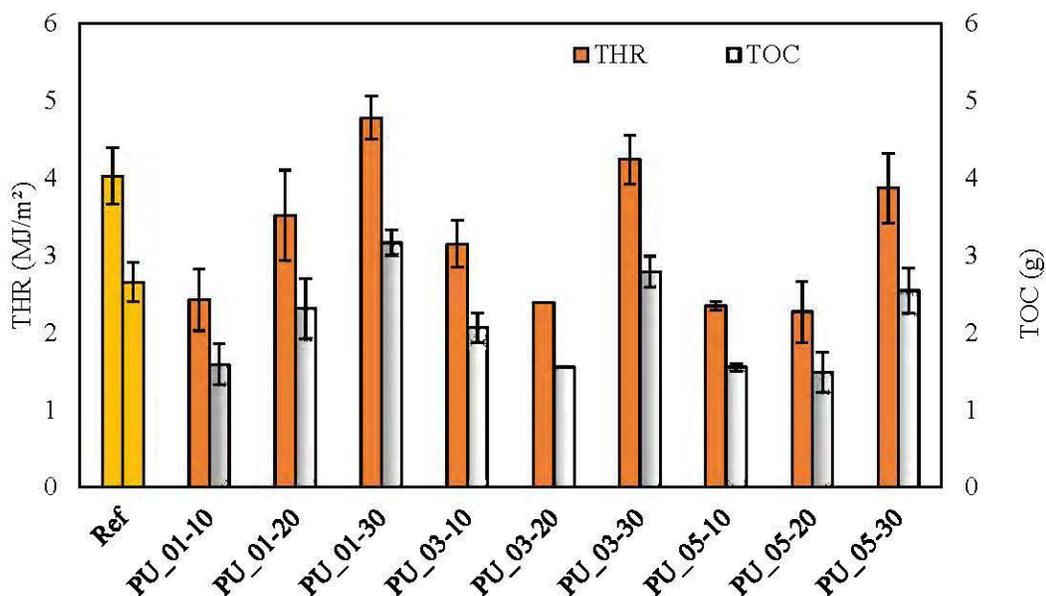


Figure 3.10 Effet de l'ajout de renfort sur la consommation totale en oxygène (TOC) et le taux de chaleur dégagé (THR) des mousses renforcées par 10, 20 et 30% de fibres PU_01 (fine), PU_03 (moyenne) et PU_05 (grossière)

Le tableau 3.4 présente le reste des résultats étudiés lors du test de cône. Le TSR, MCOY, MCO₂Y et MAHRE représentent respectivement la fumée totale dégagée, la quantité moyenne de CO et CO₂ libérée et la valeur maximale de flux de chaleur cumulatif. Ces résultats donnent une idée sur le danger d'intoxication que représente la mousse lors d'un incendie. Plus le matériau dégage ces gaz plus le risque de suffocation et de perte de connaissance sont élevés. Les valeurs montrent que l'ajout de fibre de bois dans les mousses PUR réduit ce risque avec une diminution de la quantité de fumée et de CO dégagée pour toutes les formulations avec 10 et 20% de renfort. Cependant, le taux de CO₂ augmente légèrement pour les mousses renforcées, ceci est probablement dû à la combustion du bois dégageant du CO₂. Pour ce qui est de la quantité totale de fumée dégagée, toutes les mousses renforcées montrent une diminution à part la mousse PU_01-30 avec une légère augmentation. Le MAHRE renseigne sur la tendance naturelle qu'a le matériau à développer un feu. Les mousses PU_01 (granulométrie fine) présentent une augmentation de cette valeur en fonction du pourcentage de renfort en passant de 70 à 109 kW/m² dépassant ainsi la mousse sans renfort (96,63 kW/m²). Toutes les autres formulations en revanche présentent des valeurs inférieures à celle de PU0. Ceci prouve que l'ajout de renfort en bois diminue la contribution de la mousse au développement d'un incendie. L'une des explications de ces résultats réside dans le fait que sous une atmosphère oxydant certaines composantes du bois comme la lignine et la cellulose se dégrade à des températures plus élevées. Il a déjà été prouvé que la lignine par exemple lorsqu'elle est soumise à des hautes températures se liquéfie et peut former une sorte de couche protectrice. De plus, le bois pourrait contribuer à former une couche de charbon qui protège la mousse des radiations produites par le feu. Une dernière explication pour l'amélioration de la tenue au feu des mousses renforcées se présente dans l'interaction du bois avec l'isocyanate créant de nouvelles liaisons uréthane. Ces derniers ralentissent ainsi la propagation de la flamme lors de la décomposition de la mousse qui dégage des gaz non combustibles.

Tableau 3.4 *Variation des propriétés de comportement au feu des mousses PUR en fonction de la granulométrie et pourcentage du renfort*

Propriétés Mousse	TSR (m²/m²)	MCOY (kg/kg)	MCO₂Y (kg/kg)	MAHRE (kW/m²)
Référence	120,84 ± 35,42	0,085 ± 0.0000481	1,05 ± 0,072	96,63 ± 2,86
PU_01-10	62,87 ± 19,08	0,078 ± 0,016	1,24 ± 0,096	70,73 ± 7,70
PU_01-20	95,72±25,27	0,078 ± 0,009	1,20±0,096	90,57 ± 12,82
PU_01-30	127,3 ± 28,60	0,088 ± 0,007	1,15 ± 0,003	109,88 ± 10,18
PU_03-10	91,59 ± 7,85	0,079 ± 0,001	1,10 ± 0,068	86,12 ± 3,74
PU_03-20	65,95	0,064	1,14	84,41
PU_03-30	100,18 ± 10,04	0,072 ± 0,006	1,14 ± 0,053	87,50 ± 3,86
PU_05-10	67,53 ± 3,45	0,065 ± 0,006	1,06 ± 0,085	81,52 ± 2,92
PU_05-20	66,82 ± 9,96	0,067 ± 0,007	1,12 ± 0,133	74,92 ± 2,41
PU_05-30	105,717 ± 18,88	0,075 ± 0,004	1,15 ± 0,089	93,29 ± 7,80

PU **Granulométrie** (01 fine, 03 moyenne, 05 grossière) – **Pourcentage** (10, 20, 30)
TSR (fumée totale dégagée), MCOY (moyenne de CO dégagé), MCO₂Y (moyenne de CO₂ dégagé), MAHRE (flux de chaleur cumulatif)

En conclusion, l'ajout de renfort en farine de bois issu des copeaux sous forme d'aiguilles dans la formulation des mousses PUR a été effectué jusqu'à 30% sans présence de défauts majeurs. De plus, l'ajout de ce type de renfort a induit une légère amélioration du comportement au feu assurant ainsi que les mousses renforcées ne présentent pas de danger pour l'utilisation dans l'isolation. Une optimisation est cependant nécessaire afin d'atteindre l'objectif de cette étude étant l'amélioration des performances mécaniques des mousses renforcées.

3.2. Effet du mélange mécanique et du traitement des fibres sur les propriétés des mousses

Dans cette partie de l'étude, l'accent sera mis sur les différentes propriétés des mousses polyuréthanes renforcées avec différents types de fibres ainsi que l'effet du mélange mécanique. Les fibres utilisées sont la fibre kraft et la cellulose microcristalline (CMC) pour leur teneur en cellulose plus importante avec une majeure différence de cristallinité. De plus, une macération a été effectuée sur les fibres de granulométrie fine et moyenne qui présentaient les meilleures performances en tant que renfort. Le procédé de mélange employé est mécanique ce qui a contribué à l'amélioration des propriétés des mousses selon Chang, 2014. Pour des soucis de comparaison, les fibres kraft et CMC ont été choisies avec des granulométries similaires. L'analyse de chaque résultat dans ce chapitre sera divisée en deux parties : une première visant à évaluer l'effet du mélange sur les propriétés de la mousse, une deuxième consacrée aux variations produites par le traitement des fibres.

3.2.1. Caractérisation des fibres traitées et de leur morphologie

Les courbes FTIR représentées dans la figure 3.11 sont celles des différentes fibres utilisées dans cette partie de l'étude. La principale différence entre ces spectres et ceux des fibres non traitées est l'absence des pics caractéristiques de la lignine telle que 1600, 1508 et 1265 cm^{-1} (Migneault et al., 2011). La large bande à 3344 cm^{-1} correspond au chevauchement des pics correspondant aux liaisons O-H (Koubaa et al., 2012). L'intensité de cette bande est plus importante pour les fibres traitées comparées à celle sans traitement. Le pic à 1740 cm^{-1} stipule la présence d'hémicellulose dans la fibre non traitée et macérée, cependant il n'a pas été observé pour les fibres kraft et CMC (Yang et al., 2007). Cela est la cause principale pour l'emploi de ces fibres dans la formulation des mousses PUR. En effet, l'hémicellulose a des chaînes assez courtes qui ne représentent pas de gros avantages pour le renforcement de la matrice. D'un

autre côté, les groupements hydroxyles dans la lignine sont moins accessibles du fait des contraintes stériques (Khazabi, 2015).

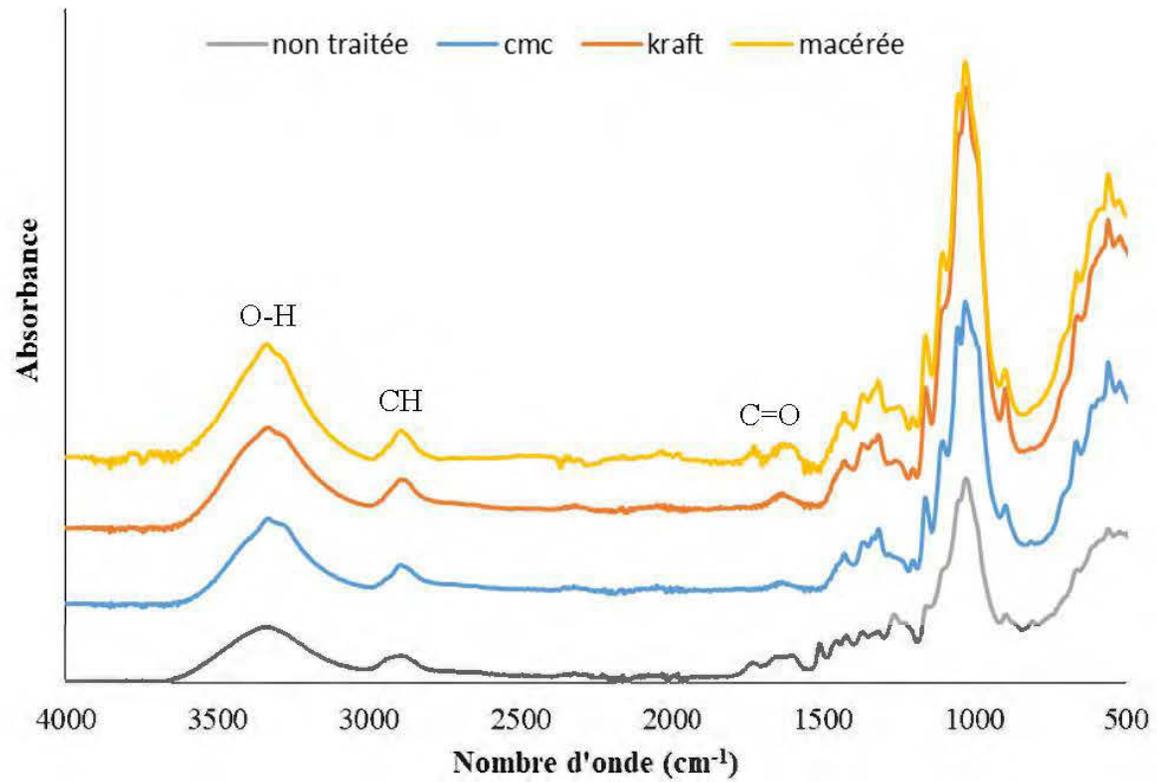


Figure 3.11 Spectrogramme FTIR des différentes fibres utilisées

Pour cette partie, le microscope confocal a été utilisé dans le but de comparer la structure entre les fibres kraft, CMC et macérée. La figure 3.12 représente les microscopies de ces différentes fibres. Pour la fibre kraft, les fibres présentent un diamètre constant avec des longueurs variées. Ce qui est intéressant ici c'est la dispersion des fibres et l'absence d'agrégats. Pour ce qui est des fibres macérées et CMC, elles sont sous forme de sphère avec des fibres entremêlées pour la plupart. La différence réside dans la taille de ces agrégats de fibres. En effet, la taille pour la CMC est de l'ordre de 50 μm et elle est 5 à 10 fois plus grande pour les fibres macérées. Ceci se traduira par des comportements différents pendant la production des mousses. Notamment, lors du mélange avec le polyol où la fibre kraft était très mouillable et réactive avec le polyol, alors que les deux autres types de fibres l'étaient beaucoup moins. De plus, la forme et la taille des fibres contribueront notamment à la modification des propriétés mécaniques et physiques des mousses renforcées.

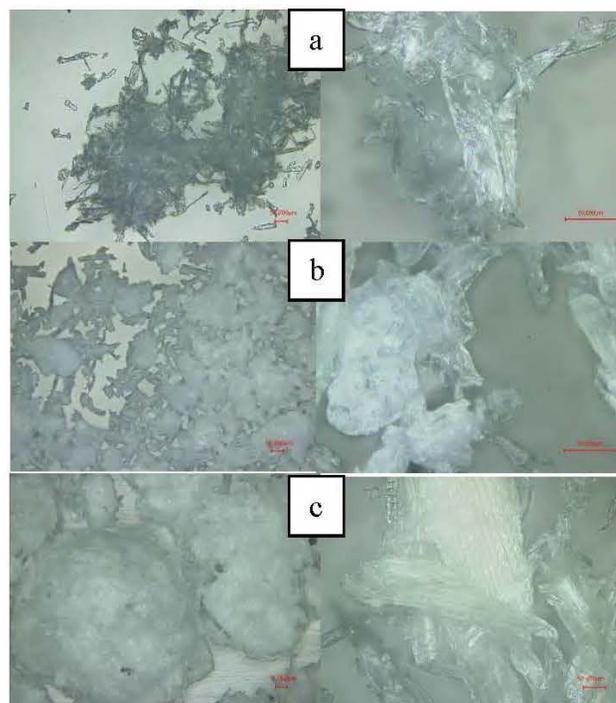


Figure 3.12 *Micrographies des fibres utilisées (a) fibres kraft, (b) fibres CMC et (c) fibres macérées*

3.2.2. Effet du mélange mécanique sur les propriétés des mousses

3.2.2.1. Effet sur la masse volumique

L'histogramme 3.13 présente la variation des masses volumiques avec mélange mécanique pour les différentes formulations de mousse renforcées par les fibres non traitées ($PUM_X_{(granulométrie)} - Y_{(Pourcentage)}$). L'augmentation dans la masse volumique dans le cas du mélange mécanique prouve une meilleure dispersion du renfort. En effet, pour le mélange manuel, presque toutes les mousses ne présentent pas une augmentation de la masse volumique par rapport à la mousse sans renfort qui est de l'ordre de 40 kg/m^3 . Ceci est peut-être dû au fait que les échantillons étudiés étaient découpés au milieu de la mousse et que la farine de bois ayant une masse volumique supérieur à celle du polyol ait subi une décantation. Cette affirmation se joint au fait que l'observation des fibres dans ces échantillons était ardue au milieu de la mousse, mais plus abondante lors d'observation à niveau inférieur de la mousse. Une fois le mélange mécanique introduit au procédé de production des mousses, une variation importante dans la masse volumique a été observée (Figure 3.13). En effet, une augmentation du taux de renfort est accompagnée par une masse volumique plus importante. Cette augmentation est due principalement au ralentissement du gonflement de la mousse (Gu & Sain, 2013). Pour les mousses avec des renforts de granulométrie fine (PUM_01), une augmentation de 26% a été enregistrée entre 10 et 30%. Pour ce qui est de la granulométrie, et ce quel que soit le pourcentage de renfort, les mousses avec un renfort de granulométrie fine présentent la plus grande masse volumique. On remarque par exemple que pour 30% de renfort, la masse volumique diminue de 103 à 81 kg/m^3 pour les granulométries fine et grossière, respectivement. Il est à noter que ces résultats sont d'autant plus importants que la masse volumique affecte directement les propriétés mécaniques.

De plus, les résultats ont montré que la variation dans la masse volumique est plus marquée à 30% de renfort pour toutes les granulométries. Ces résultats peuvent être

expliqués par l'augmentation de la viscosité du mélange polyol/fibre avec l'addition de renfort, ceci ralentit le processus de formation de la mousse et aboutit ainsi à une mousse avec un volume réduit et donc une plus grande masse volumique (Yuan & Shi, 2009). De plus la masse volumique des renforts utilisés est supérieure à celle de la mousse. Les groupements hydroxyles contenus dans le renfort présentent des sites de nucléation et contribuent à la formation de plus de cellules augmentant ainsi la masse volumique (Banik & Sain, 2008; Faruk et al., 2014). Les renforts de taille fine possèdent une plus grande surface spécifique ce qui explique que les mousses effectuées avec ce type de renfort aboutissent aux plus grandes masses volumiques (Yuan & Shi, 2009). En effet, l'augmentation de la surface spécifique augmente le nombre de cellules créées, cependant la quantité d'agents gonflants est restée la même ce qui procure moins de gaz pour leur expansion.

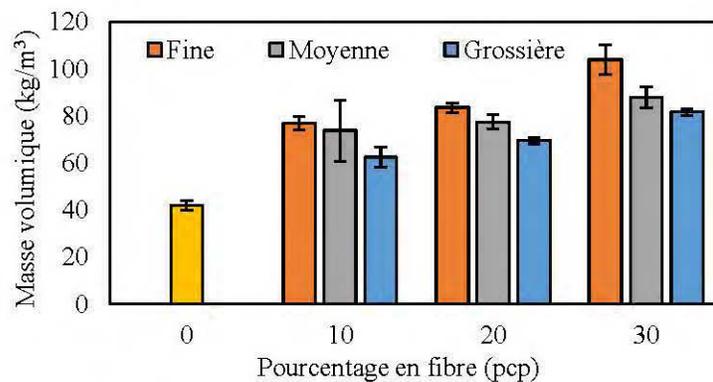


Figure 3.13 Effet du pourcentage et granulométrie des renforts sur la masse volumique des mousses PUR préparées avec un mélange mécanique : fine ($<0,106$ mm) ; moyenne (0,1-0,3 mm) et grossière (0,3–0,5 mm)

3.2.2.2. Effet du mélange sur la résistance à la compression

L'un des facteurs les plus importants dans la production de composites est l'homogénéité des mélanges renfort-matrice afin d'assurer une bonne dispersion et transfert de contrainte. C'est sur cette base qu'un mélange mécanique a été effectué.

Le choix des paramètres de mélange tel que la vitesse de rotation et la durée du mélange ont été choisies en se basant sur une étude qui s'est penchée sur leur optimisation. Dans un premier lieu, son effet sur les résistances en compression est mis en évidence comme le montre la figure 3.14 qui présente la variation de la résistance en compression avec un mélange mécanique sur les mousses renforcées de fibres non traitées avec les différentes granulométries et pourcentages.

La première observation effectuée est l'augmentation considérable de la résistance en compression lors de l'introduction du mélange mécanique (Figure 3.14) par rapport au mélange manuel (Figure 3.2). En effet, la résistance maximale est passée pour les mousses PUM_01-10 de 120 kPa pour les mousses renforcées avec mélange manuel à 400 kPa une fois mélangées mécaniquement. Ce résultat est prévisible si l'on considère la viscosité du mélange polyol-renfort assez importante et ainsi un mélange mécanique permet une meilleure homogénéité et mouillabilité du renfort par le polyol (Chang, 2014). Pour les différents pourcentages de renfort, les mousses avec la granulométrie la plus fine présentent les meilleures propriétés mécaniques. Il est à noter que l'augmentation dans la résistance en compression à 30% de renfort s'explique par la masse volumique importante de ces mousses. En effet les propriétés mécaniques des mousses polyuréthane sont fortement corrélées à leur masse volumique (Ruijun et al., 2011). Cette tendance est présente pour toutes les granulométries avec l'exception des mousses préparées avec des granulométries grossières ou la résistance en compression diminue pour 30 % de renfort. Ceci était prévisible lors de la préparation de ces composites à cause de la viscosité du mélange polyol-renfort qui malgré un mélange mécanique restait coller sur les parois du verre rendant ainsi l'incorporation de l'isocyanate non uniforme. Deux types de renforcement peuvent être établis lors de l'incorporation de particules ou fibres dans les mousses polyuréthanes. Ceci est dépendant de la taille et la longueur du renfort. Une première hypothèse traduit le comportement des fibres avec des tailles inférieures à l'épaisseur des parois cellulaires de la mousse. Ces fibres seraient implantées à l'intérieur soit des parois des cellules

soit dans les joints reliant les parois cellulaires. Pour les fibres avec des tailles moyennes, la fibre se place à l'intérieur du vide de la cellule formant une sorte de pont entre ses parois renforçant ainsi la matrice.

Enfin, pour des renforts très longs, vu l'impossibilité qu'elles soient emprisonnées à l'intérieur des cellules et parois cellulaires, le renforcement s'effectue avec leur participation dans le transfert de contrainte et leur résistance propre à la compression. Cela jouera un rôle primordial dans le renforcement de la mousse (Hussain, 2014). Afin de permettre au renfort de jouer ces différents rôles, il faut passer par un milieu réactionnel homogène et l'ajout de renfort ne doit pas interférer de manière destructive sur la formation spontanée de la mousse. Un mélange mécanique contribue à la facilité de la mise en forme et la bonne tenue de la mousse. En effet, les différentes réactions entre polyol-renfort, isocyanate et additifs sont facilitées ce qui se traduit par un meilleur équilibre entre les différentes réactions se produisant lors de l'expansion de la mousse.

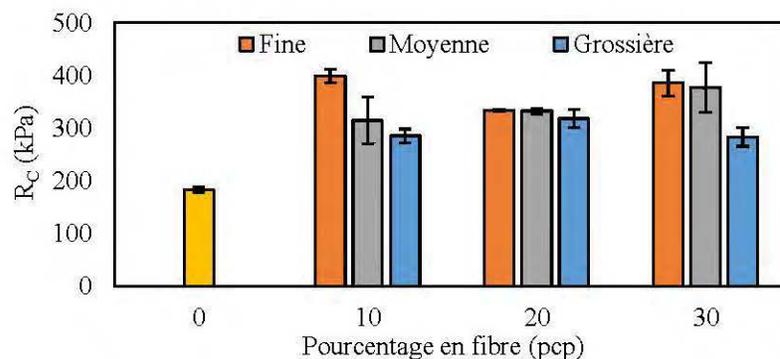


Figure 3.14 Effet du pourcentage et granulométrie des renforts sur la résistance à la compression des mousses : fine ($<0,106$ mm) ; moyenne (0,1-0,3 mm) et grossière (0,3–0,5 mm)

Dans cette étude, l'augmentation des résistances en compression se manifeste dans la dispersion plus uniforme des fibres lors de la mise en œuvre de la mousse. Ceci se

traduit dans le produit fini par l'absence d'agrégat de renforts même avec des pourcentages de 30%. De plus la présence d'agrégation de renfort provoque des défauts structuraux réduisant les propriétés des mousses (Zhu et al., 2012). La résistance importante des mousses avec des renforts de granulométrie fine pourrait être expliquée par le fait que les particules les plus fines exhibent une plus grande surface spécifique, interagissent donc plus avec les groupements isocyanates et formant plus de cellules en agissant comme agent de nucléation. Les fibres fines peuvent s'introduire dans les parois cellulaires avec le moins d'effet sur la structure de la mousse lui octroyant ainsi les meilleures résistances. Pour les renforts avec des tailles moyenne et grossière, ceci est impossible et leur incorporation perturbe la production de cellules. Un autre phénomène expliquant la réduction des résistances par rapport aux renforts fins est la diffusion de gaz le long de la fibre créant des micros vides et bouleversant l'intégrité de la mousse.

En conclusion, aucune tendance linéaire n'a été observée reliant l'augmentation de la taille des renforts utilisés ou de leur pourcentage avec la résistance à la compression de la mousse. Les raisons de cette variation presque arbitraire des résistances sont dues aux différents facteurs affectant la structure de la mousse telles que le taux de gaz dégagé, le temps de gonflement et la viscosité du milieu réactionnel. Ceci représente un défi certes pour l'emploi de ces renforts, mais cela implique une large gamme de produits potentiellement exploitable pour différentes applications. La modification du taux et type de surfactant et catalyseur serait le moyen le plus efficace pour l'obtention d'une mousse avec une résistance et densité bien spécifique à son application. Une étude d'optimisation de ces facteurs pourrait aboutir à des résultats plus homogènes.

Afin de prendre en compte les modifications apportées aux masses volumiques des mousses, la résistance spécifique par unité de densité a été étudiée. Ceci est censé permettre une analyse qui va au-delà de l'effet sur la masse volumique. Les résistances spécifiques résumées dans la figure 3.15 démontrent une variation différente de celle

de la résistance en compression. L'objectif étant de normaliser la résistance par rapport à la densité pour en éliminer l'effet (Zhu et al., 2012). La tendance pour les 3 granulométries est une diminution de la R_{sp} avec l'augmentation du pourcentage de renfort. Cette diminution ne pourrait pas être causée par une différence de la structure chimique puisque les trois fibres sont identiques. Cependant le changement de taille du renfort est certainement la cause de cette variation. L'ajout du pourcentage de renfort avec de hautes teneurs détériore certes la structure de la mousse, mais l'augmentation de la viscosité du mélange polyol/fibre aboutit à une plus grande densité et compense ainsi l'effet négatif de l'ajout de renfort afin d'avoir une meilleure résistance en compression. Pour 10 % de renfort, cette propriété de nucléation de la fibre fine est bénéfique, mais avec l'augmentation du renfort elle l'est de moins en moins. Ceci explique les variations à 20 et 30%. En effet la participation excessive de ces fibres aux réactions avec l'isocyanate interfère dans les réactions principales. Cela sera expliqué plus en détail lors de l'étude morphologique des mousses. La résistance spécifique des mousses PUM_01-20/30 est inférieure à celle des autres formulations et ceci est principalement causé par le fait que la masse volumique de ces mousses était beaucoup plus importante et c'est en grande partie ce qui a contribué à l'amélioration des résistances en compression à 10% de déformation.

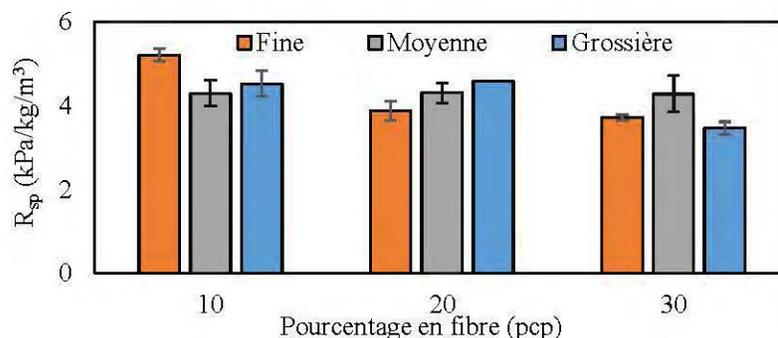


Figure 3.15 Effet du pourcentage et de la granulométrie sur les résistances spécifiques des mousses : fine ($<0,106$ mm) ; moyenne (0,1-0,3 mm) et grossière (0,3-0,5 mm)

3.2.2.3. Morphologie et interaction fibre matrice

Il est important de préciser que les fibres utilisées dans les deux cas sont identiques et que les modifications dans les mécanismes d'interaction sont un effet direct de la modification de la procédure employée lors du mélange renfort/polyol. Bien que le mélange fût bien plus homogène, l'incorporation des renforts en farine de bois conduit néanmoins à la détérioration de l'aspect des cellules et crée des cellules irrégulières avec des tailles hétérogènes comme le montre la figure 3.17.

L'incorporation du mélange mécanique dans le procédé de fabrication des mousses a eu un impact significatif sur les résistances en compression et ceci s'est traduit dans les interactions entre fibre et matrice. Pour cette deuxième partie de l'étude, une coloration a été effectuée afin d'avoir une idée plus précise de l'emplacement des fibres qui étaient pratiquement toutes enrobées de polyuréthane et de ce fait assez difficiles à distinguer parmi les cellules. La figure 3.16 présente les résultats trouvés avec le microscope confocal. Comme mentionné ci-dessus, l'occurrence de fibres n'ayant pas réagi est presque inexistante surtout pour les mousses PUM_01. Les cellules se présentent dans les parois cellulaires et attribuent un renforcement de la paroi cellulaire. Ceci représente une différence considérable comparée au mousse préparé avec un mélange manuel.



Figure 3.16 *Différentes dispositions des fibres dans les parois cellulaires des mousses polyuréthane renforcées de renfort fin*

Il est à noter que dans quelques mousses, bien que rares, certaines fibres ont une tendance à créer des agglomérations comme le montre la figure 3.17. Ceci simule une

fibre de plus gros diamètre ayant une influence négative sur la structure de la mousse. En effet, pour ces fibres de grand diamètre on observe soit des cellules difformes soit brisées (Khazabi et al., 2011) avec une taille très variable.

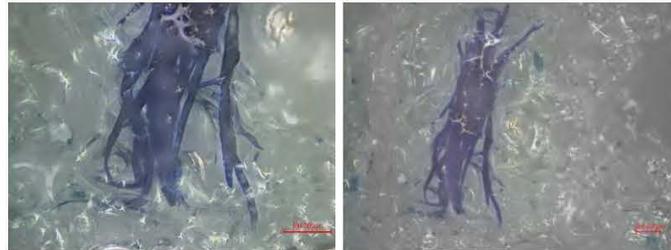


Figure 3.17 *Agglomération de renfort de granulométrie fine dans les mousses*

Pour les granulométries moyennes et grossières, certaines fibres ayant des diamètres trop importants perturbent la structure de la mousse (Figure 3.18). Ceci n'empêche en rien la présence d'une interaction entre ces fibres et la mousse polyuréthane comme le démontre la figure 3.18 (b) où la fibre est complètement enrobée par la matrice. Il est cependant clair qu'à cette taille de particule, la présence de renfort influence le gonflement et la formation des cellules de la mousse.

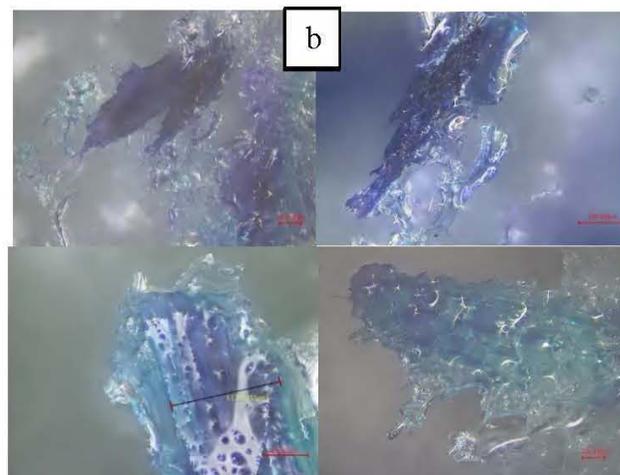


Figure 3.18 *Interaction entre fibre et matrice avec mélange mécanique (PUM) : (a) PUM_03 (granulométrie moyenne) et (b) PUM_05 (granulométrie grossière)*

Les mousses PUM_01-Y présentent la meilleure adhésion avec des fibres ayant une excellente interaction avec la matrice. Ceci vient se joindre à l'augmentation de la masse volumique et des résistances en compression accrue par une meilleure adhésion. En effet, l'adhésion entre fibre et matrice est l'un des facteurs primordiaux dans le transfert d'effort et l'amélioration des propriétés des composites.

Une visualisation à l'œil nu des mousses renforcées démontre aussi l'influence macroscopique de l'ajout de renfort sur la morphologie des PUR. La figure 3.19 démontre l'effet de l'augmentation du pourcentage de renfort sur la structure de la mousse. Il est clair que la taille des cellules est bien plus petite pour 10% de renfort. Pour 30 % de renfort, les mousses contiennent un nombre important de cellules ouvertes avec des tailles beaucoup plus grandes et des formes hétérogènes. Ces résultats ont été enregistrés pour les différentes granulométries utilisées.

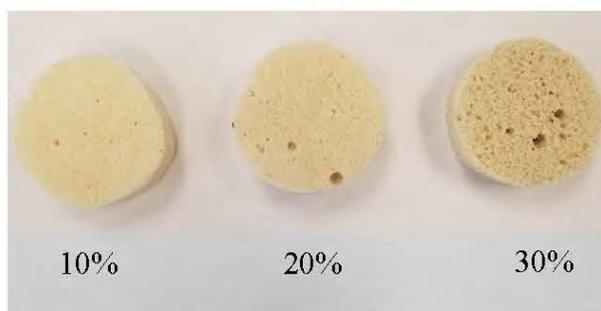


Figure 3.19 *Effet du pourcentage sur la morphologie des mousses renforcées*

3.2.2.4. Effet sur la chimie de surface

La figure 3.20 présente les spectres infrarouges des mousses PUM_03 avec les différents pourcentages de renfort et PU0. Le mélange mécanique ne semble pas influencer la chimie de surface des mousses. En effet, les mêmes modifications du spectre ont pu être observées pour les mousses préparées avec un mélange mécanique et manuel. Les variations dans le pic des isocyanates libres à 2270 cm^{-1} avec notamment, un maximum d'intensité pour la mousse sans renfort. Les spectres

présentent tout de même tous les pics caractéristiques de la mousse PUR. D'autres modifications au niveau des pics entre 2800 et 2950 cm^{-1} ont été mises en évidence. L'augmentation de l'intensité de ces pics caractéristique des liaisons CH pourrait être due à la présence de fibre de bois sur la surface de la mousse. D'autre part, on ne remarque pas de gros changements dans la large bande à 3330 cm^{-1} ce qui stipule que les liaisons hydroxyles présentes dans la fibre de bois participent activement dans les réactions de la mousse.

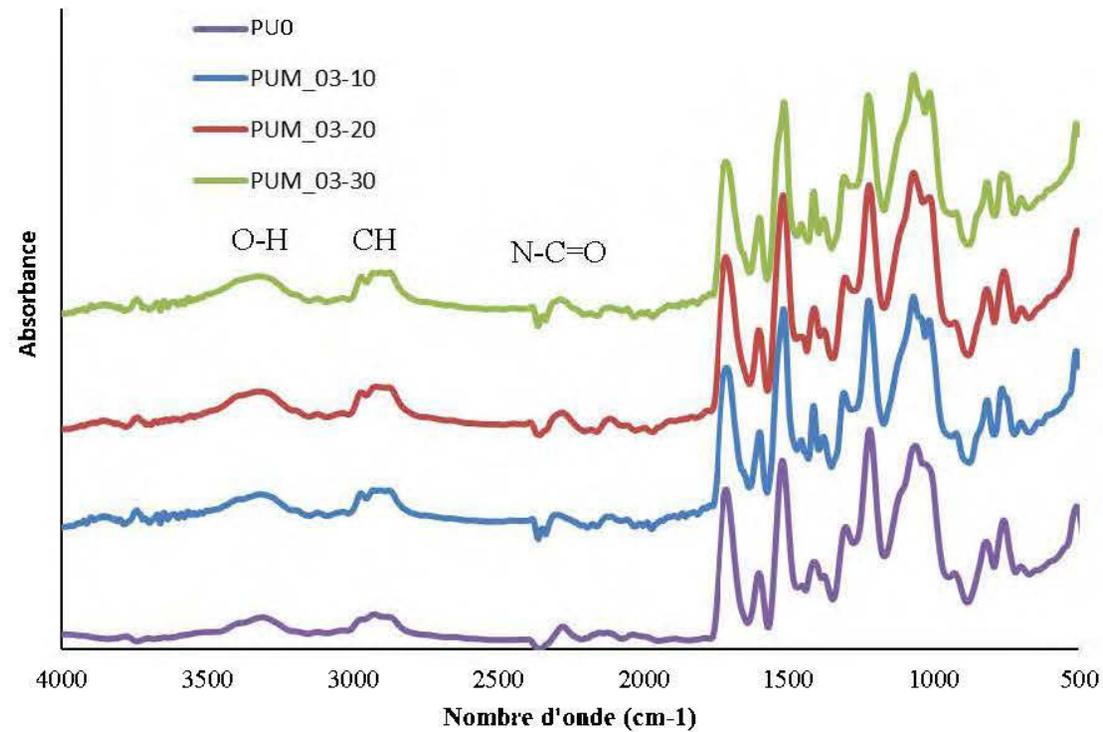


Figure 3.20 *Spectre infrarouge des mousses référence et renforcées avec 10, 20 et 30% de renfort avec granulométrie moyenne avec un mélange mécanique*

3.2.3. Effet du traitement des fibres sur les propriétés des mousses

3.2.3.1. Effet sur la masse volumique

L'histogramme (Figure 3.21) présente les masses volumiques des mousses renforcées avec les fibres traitées. L'incorporation des fibres traitées est suivie d'une augmentation des masses volumiques pour toutes les mousses. Ce changement de masse volumique est d'autant plus visible pour la mousse PUM_MA-30 en passant de 55,4 pour 20 % de renfort à 100kg/m³ pour 30 %. Ceci est largement dû au gonflement de la mousse avec cette teneur en renfort. En effet, pour ce pourcentage la mousse ne gonfle pas autant que les autres formulations et ceci pourrait être causé à la fois par l'agglomération des fibres et par la viscosité trop importante du mélange polyol/renfort aboutissant à un gonflement très réduit de la mousse. À des taux de renfort de 10 et 20 %, la mousse avec les fibres kraft (PUM_KR) présente les plus grandes masses volumiques. Le type de fibre n'a pas largement affecté la masse volumique, en particulier pour des taux de renfort de 10 et 20 %. Ceci est dû à la similarité entre les fibres utilisées. La comparaison avec les résultats renfort sans traitement qui démontraient une plus grande augmentation de la masse volumique pourrait être expliquée par le fait que les fibres traitées étant plus réactives avec l'isocyanate inhibant ainsi les réactions du polyol avec l'isocyanate. De plus, la présence d'un plus grand nombre de liaisons hydroxyles pourrait contribuer à l'agglomération des fibres (Banik & Sain, 2008). En effet, la complexité des réactions de dégagement de gaz octroyant le gonflement de la mousse ainsi que les réactions secondaires avec l'isocyanate des différents additifs pourraient avoir été perturbée par l'implication de renfort avec des indices hydroxyles trop importants. Une modification des additifs, en particulier le catalyseur pourrait pallier ceci et permettrait à l'isocyanate de réagir en premier lieu avec les différents composants principaux de la mousse et en second avec les liaisons hydroxyles des renforts. Les fibres non traitées semblent donc être plus

appropriées aux renforcements de la mousse utilisée dans cette étude. Cela dit des études plus poussées tenant compte des additifs en particulier le surfactant et le catalyseur pourrait approfondir la compréhension des phénomènes observés et aboutirait à des mousses plus stables (Cao et al., 2005).

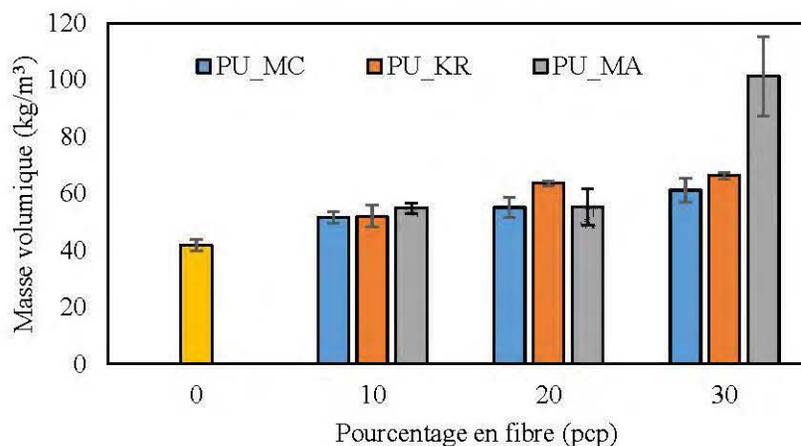


Figure 3.21 Effet des différentes fibres traitées sur la masse volumique des mousses : PU_MC (fibre de cellulose microcristalline), PU_KR (fibre kraft), PU_MA (fibre macérée)

3.2.3.2. Effet sur la résistance en compression

La résistance à la compression à 10 % de déformation a été évaluée pour les différentes mousses renforcées de fibres traitées (Figure 3.22). On remarque ici que l'augmentation de la résistance par rapport à la mousse sans renfort (180 kPa) est moindre comparée aux mousses renforcées de fibres non traitées. Ce résultat correspond avec l'augmentation des masses volumiques. L'augmentation de la masse volumique stipule une amélioration des propriétés mécaniques de la mousse (Khazabi & Sain, 2014). Cependant, on assiste à une diminution assez importante pour PUM_KR-30 à 149 kPa. Ceci pourrait être dû à la tendance des fibres à s'agglomérer pour ce taux de renfort ce qui crée des inclusions dans la structure de la mousse et réduit ses performances en compression (Khazabi & Sain, 2015). Pour les mousses

PUM_MC, la résistance en compression diminue avec l'augmentation du pourcentage de renfort avec une réduction de 15% entre PUM_MC-10 et PUM_MC-30. Ceci contredit les variations de masse volumique. L'explication de ce phénomène sera traitée avec les résultats de microscopie confocale.

Concernant la mousse renforcée de fibres macérées, il n'y a pas de tendance reliant le pourcentage de renfort et la résistance en compression (les valeurs d'écart type sont assez importantes). Lors de la production de ces mousses, la tendance des fibres à s'agglomérer induit des mousses avec des masses volumiques, des gonflements et des résistances très variables. Une amélioration du procédé de traitement des fibres pourrait réduire ces variations dans les résultats et ainsi permettre une meilleure interprétation de leur effet sur les mousses polyuréthanes. Cependant, l'augmentation brusque de la résistance pour PUM_MA-30 est probablement corrélée à l'augmentation de la masse volumique de cette mousse.

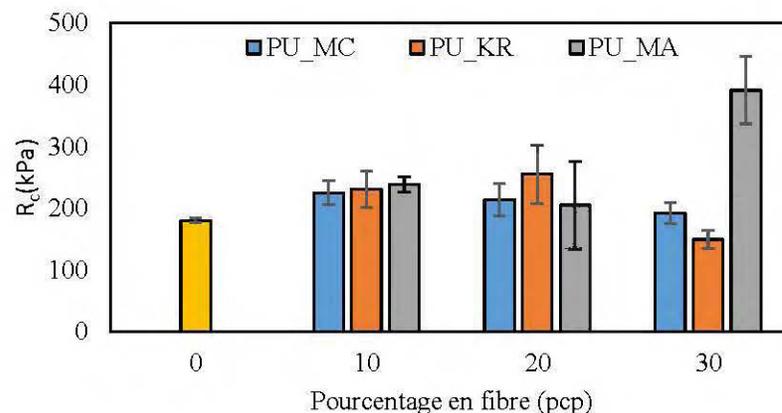


Figure 3.22 Effet des différentes fibres traitées sur résistance en compression des mousses : PU_MC (fibre de cellulose microcristalline), PU_KR (fibre kraft), PU_MA (fibre macérée)

Pareillement aux résultats précédents, la résistance spécifique a été calculée et résumée sur le graphique 3.23. Les résultats montrent une corrélation entre le pourcentage et la

résistance spécifique avec une diminution de celle-ci avec l'augmentation du pourcentage de renfort. Pour un taux de renfort faible (10%), la variation entre les trois fibres est négligeable. Cependant, avec l'augmentation du taux de renfort, les différences deviennent de plus en plus marquantes avec différente tendance. Jusqu'à 20% de renfort, les meilleures propriétés sont obtenues pour la mousse PUM_KR avec une valeur de 4,415 (kPa.m³/kg) suivie par PUM_MC et enfin PUM_MA avec une résistance spécifique de 2,846 kPa.m³/kg. Cela dit pour les mousses avec 30% de renfort, on observe un maximum de résistance pour la fibre macérée ensuite CMC et un minimum pour la fibre kraft. L'explication de cette variation réside sûrement dans l'interaction entre chaque type de fibre et le milieu réactionnel. La fibre kraft qui démontrait la meilleure mouillabilité avec le polyol forme des mousses avec plus de réactions de réticulation améliorant le transfert d'effort entre fibres et matrice (Khazabi & Sain, 2015). Cet effet devient nuisible à la résistance des mousses pour de hautes teneurs en inhibant la réaction entre polyol et isocyanate. Les mousses PUM_MC présentent une fluctuation moindre des résultats en fonction du pourcentage de renfort causé par le manque de réactivité avec le polyol. Elles influencent moins les réactions spontanées de la mousse, mais la présence de ces fibres dans les joints reliant différentes cellules crée des points de concentration de contraintes et bouleverse la structure tridimensionnelle de la mousse ce qui sera détaillé dans l'analyse morphologique. Le comportement pour les mousses effectuées avec des renforts de fibres macérées est relié aux caractères hétérogènes de dispersion des fibres qui influence de façon aléatoire les valeurs de résistance de la mousse tout comme pour la masse volumique.

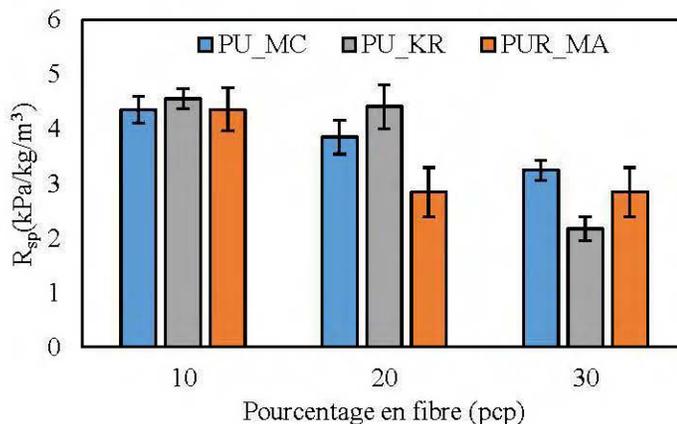


Figure 3.23 Effet du traitement des fibres sur la résistance spécifique (R_{sp}) des mousses renforcées : PU_MC (fibre de cellulose microcristalline), PU_KR (fibre kraft), PU_MA (fibre macérée)

3.2.3.3. Morphologie et interaction fibre matrice

La figure 3.24 présente les différentes interactions entre fibre et matrice pour les trois types de fibres. L'adhésion entre fibre et matrice est remarquable pour tous les types de renfort. Cependant, les fibres macérées ont des diamètres trop grands pour s'introduire dans les parois des cellules de la mousse ce qui pourrait expliquer les résistances moindres de ces formulations.

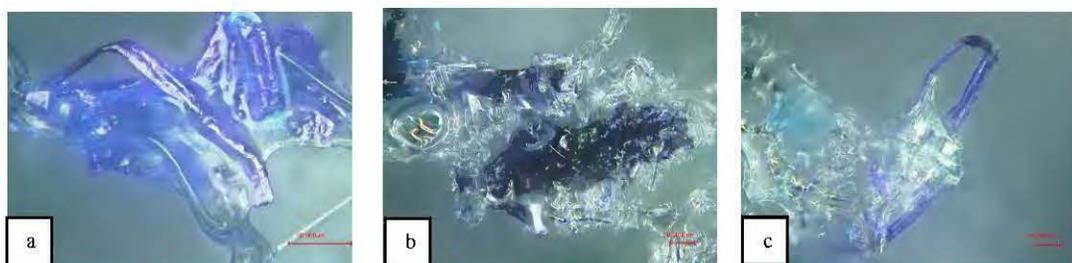


Figure 3.24 Différentes interactions entre les fibres traitées et la matrice (a) PUM_KR (fibre kraft), (b) PUM_MA (fibre macérée) et (c) PUM_MC (fibre de cellulose microcristalline)

Certaines différences marquantes peuvent cependant être citées, notamment au niveau des PUM_MC où la plupart des fibres contrairement aux autres formulations viennent s'introduire et former des agglomérats sur les parois joignant les cellules (Figure 3.25). Le caractère hydrophobe des fibres cellulosiques pourrait expliquer ce comportement à cause de la non-mouillabilité avec le polyol. Ces fibres réagissent néanmoins avec l'isocyanate puisqu'elles sont tout de même recouvertes de polyuréthane. L'absence de phase amorphe dans la CMC élimine une partie de l'interaction de la fibre avec la matrice. Cela couplé à la petite taille des particules expliquent le fait qu'ils agissent comme agent de nucléation et ne participent pas aux réactions de réticulations aboutissant en fin de compte à des mousses avec une moindre résistance en compression.



Figure 3.25 *Interactions des fibres de cellulose microcristalline avec les mousses polyuréthane*

Pour conclure cette étude sur le comportement des renforts dans les mousses polyuréthane, les fibres traitées et non traitées présentent une bonne adhésion avec la matrice polyuréthane. Cependant, les fibres courtes et à faible diamètre jouent le rôle d'un agent de réticulation et s'introduisent dans les parois cellulaires et les joints entre cellules. L'augmentation de la longueur des fibres favorise la réticulation et agit comme agent d'extension de chaîne (Khazabi et al., 2011). Pour ce qui est des diamètres du renfort, la meilleure interaction est obtenue pour des particules assez fines pouvant s'introduire dans les parois des cellules. Cette étude s'est intéressée en particulier au diamètre des renforts. Les renforts de fibres non traités possèdent des longueurs variées,

quant aux fibres traitées la distribution de longueur était plus uniforme. Ceci pourrait impliquer que les fibres avec des longueurs variées contribuent plus aux renforcements de la mousse. Notamment, cela peut être possible avec les différentes interactions de réticulation, renforcement des parois et nucléation en créant plus de cellules.

3.2.3.4. Effet sur la dégradation thermique

Les courbes de DTG des mousses PUM_MC/MA/KR-20 sont présentées dans la figure 3.26. Comme pour les mousses renforcées de fibres non traitées, la courbe montre le début de dégradation dans la plage 100-200 °C associée à la dégradation de la cellulose (Orfao et al., 1999) contenue dans les fibres utilisées comme renfort. La dégradation en deux phases est toujours présente pour les mousses renforcées, mais elle est moins prononcée comme le montrent les courbes de DTG. Ceci pourrait être affecté par l'implication des différents renforts dans la production de liaisons uréthane, les rendant ainsi légèrement plus stables.

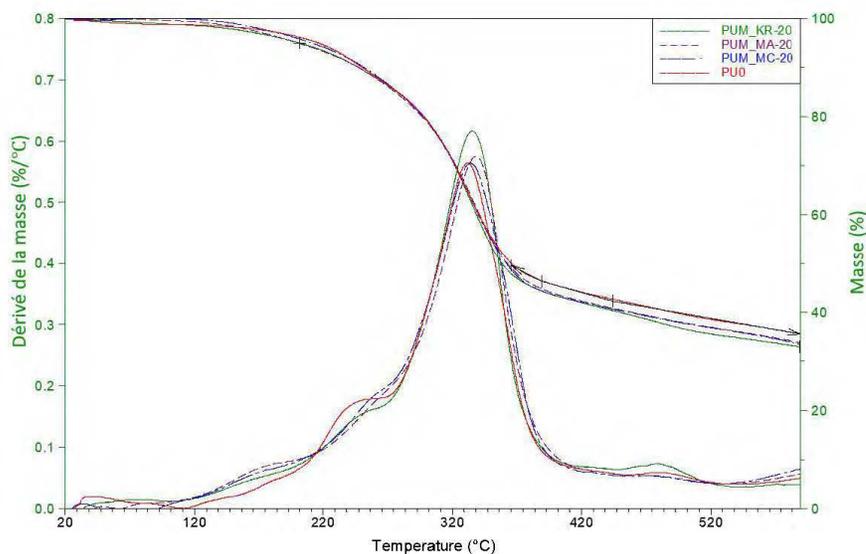


Figure 3.26 Thermogramme des mousses mélangées mécaniquement renforcées avec les différentes fibres traitées à 20 pcp de renfort : PUM_KR (fibre kraft), PUM_MA (fibre macérée), PUM_MC (fibre de cellulose microcristalline)

Différentes températures de dégradation ont été tirées de ces courbes notamment T_5 , T_{50} et T_{max} résumées dans le tableau 3.5. Ces températures ne montrent qu'une légère variation par rapport à la mousse sans renfort. Néanmoins la température de dégradation maximale a augmenté avec l'incorporation de fibre traitée dans la formulation de la mousse. Pour ce qui est des températures à 5% et 50% de perte de masse, elles ont diminué, mais les variations ne sont pas assez importantes pour conclure une dégradation des propriétés thermiques des mousses renforcées.

Tableau 3.5 *Variations des températures de dégradation pour les mousses renforcées avec différentes fibres traitées à 20 pcp de renfort : PUM_KR (fibre kraft), PUM_MA (fibre macérée), PUM_MC (fibre de cellulose microcristalline)*

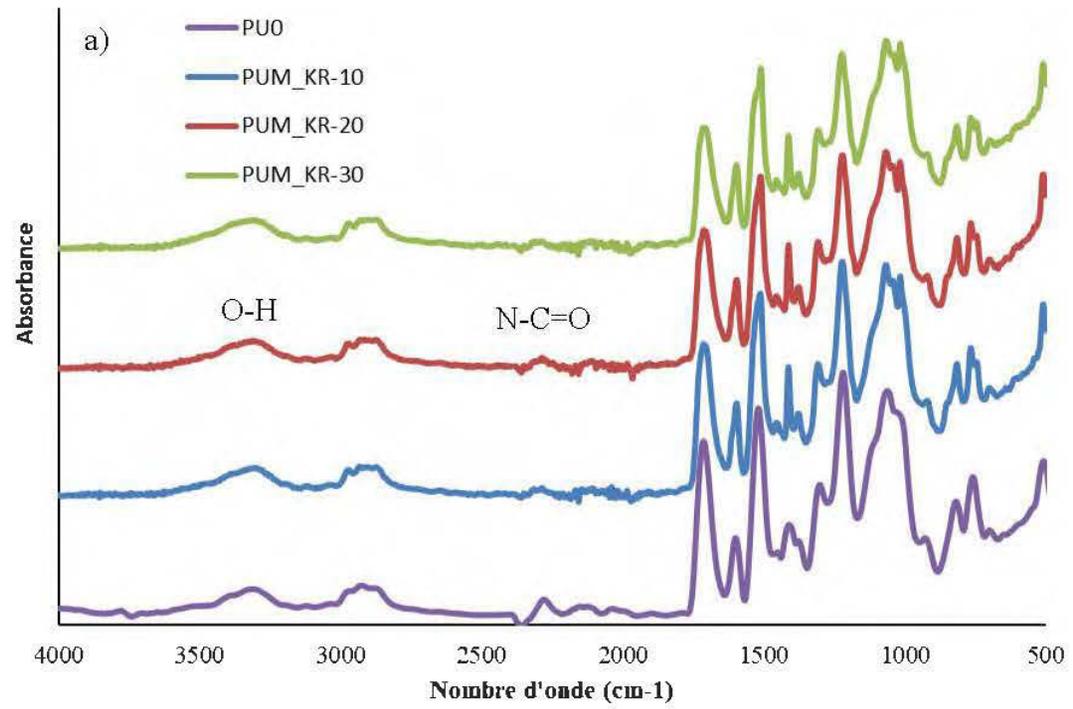
	PU0	PUM_KR-20	PUM_MA-20	PUM_MC-20
T_5 (°C)	216,39	201,51	200,12	211,19
T_{50} (°C)	365,71	358,37	362,42	361,82
T_{max} (°C)	332,09	335,27	338,44	334,47
Résidu (%)	35,57	32,96	33,75	33,42

En conclusion, l'introduction de fibres traitées chimiquement modifie légèrement les propriétés thermiques rapportées par l'analyse ATG, mais ces changements ne sont pas significatifs et n'induisent pas un comportement thermique différent de la mousse.

3.2.3.5. Effet sur la chimie de surface

Les résultats de spectroscopie infrarouge pour les mousses renforcées avec des fibres traitées présentent les mêmes résultats que pour le mélange mécanique. La figure 3.27 résume les résultats obtenus pour les PUM_KR et PUM_MC en sachant que les mousses PUM_MA présentent les mêmes variations de spectre. En effet, certaines variations dans les pics caractéristiques peuvent être observées. En particulier, ces

changements concernent le pic d'isocyanates non réagis à 2270 cm^{-1} (Rashmi et al., 2013) avec une diminution pour les mousses renforcées par rapport à PU0. Bien que semi-quantitative l'analyse de ce pic indique une plus grande diminution par rapport aux mousses renforcées de fibres non traitées. Cela confirme l'implication des fibres traitées dans les réactions avec l'isocyanate. Le pic caractéristique des liaisons NH à 1700 cm^{-1} s'est décalé vers les 1710 cm^{-1} stipulant une certaine modification dans les liaisons entre NH et C=O dans la mousse renforcée de fibre traitée (Luo et al., 2012).



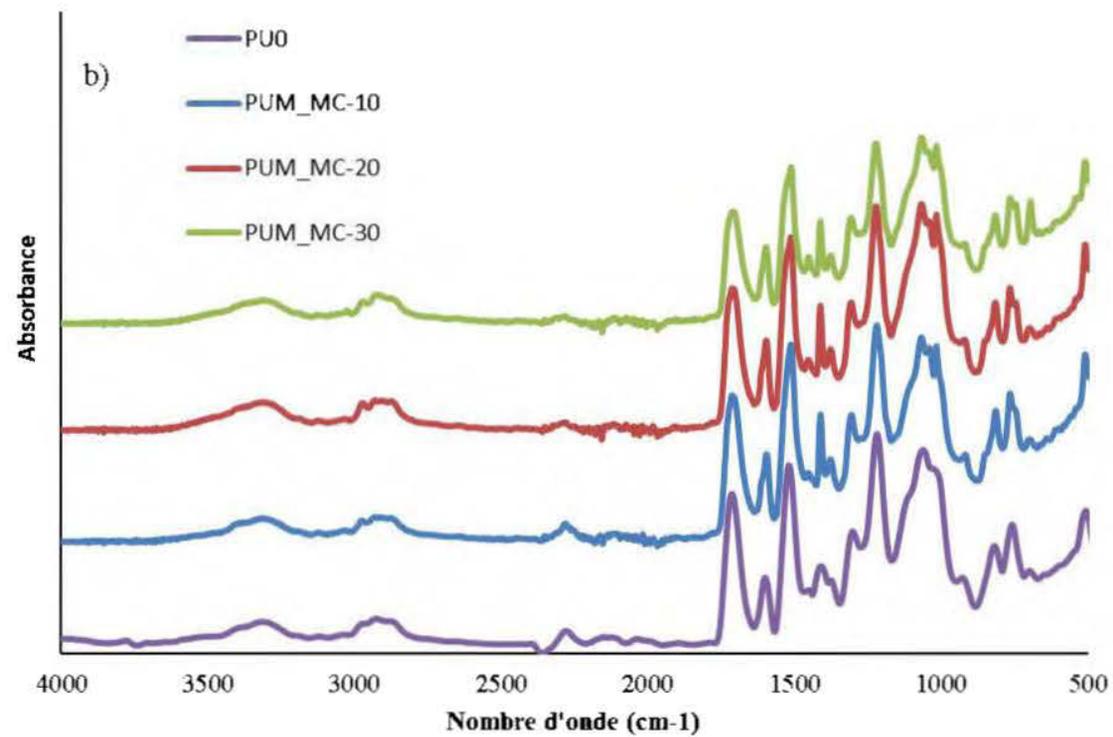


Figure 3.27 Spectre infrarouge de la mousse sans renfort PU0 et a) PUM_KR (kraft), b) PUM_MC (cellulose microcristalline) avec 10/20 et 30 % de fibre

3.2.4. Effet des différents facteurs sur la masse volumique et la résistance à la compression

Le logiciel R a été utilisé afin d'analyser la significativité des différents facteurs et leurs interactions. Le tableau 3.6 résume ces résultats.

Tableau 3.6 Effet des facteurs sur les différentes réponses Résistance en compression (R_c), Masse volumique et Résistance spécifique (R_{sp})

Facteur	Pr(>F)		
	R_c	Masse volumique	R_{sp}
Pourcentage (X_1)	P < 0,05 *	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***
Granulométrie (X_2)	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***
Traitement (X_3)	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***	NS
Mélange (X_4)	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***
X_1X_2	NS	NS	P < 0,01 **
X_2X_4	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***
X_1X_3	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***	P < 0,001 ***
X_2X_4	NS	P < 0,001 ***	NS
R^2	0,8967	0,9655	0,9154

Niveau de confiance '***' 0,001, '**' 0,01, '*' 0,05, 'NS' non significatif

3.2.5. Effet du pourcentage de renfort sur la conductivité thermique

Le test de conductivité thermique permet de prévoir le pouvoir isolant d'un matériau. Malgré l'importance de la résistance mécanique et le comportement de dégradation des mousses polyuréthane, la conductivité thermique représente la propriété essentielle dans le fonctionnement de la mousse vu son utilisation dans l'isolation thermique. Pour les mousses polyuréthanes, cette propriété est corrélée à deux facteurs principaux : la

morphologie des cellules (cellules ouvertes ou fermées, taille des cellules et leur répartition) et à l'agent gonflant utilisé. Dans cette étude, l'agent gonflant utilisé est le même pour toutes les formulations. Ceci suppose que tout changement aux propriétés de résistance thermique est dû à la morphologie des mousses. Ce test a été effectué pour les mousses ayant les meilleures propriétés mécaniques (PUM_01). D'après les résultats de microscopie et l'étude morphologique, il était clair que le pourcentage de renfort est le facteur le plus influant sur la taille et forme des mousses renforcées. Les conductivités thermiques des mousses avec renfort de granulométrie fine pour les différents pourcentages (10, 20 et 30%) ont été mesurées afin d'en déduire l'effet de l'ajout de renfort sur les propriétés thermiques de la mousse. Les résultats présentés dans le tableau 3.7 démontrent une légère variation de la conductivité des mousses avec l'ajout de renfort. En effet, une augmentation d'environ 8% est observée pour la mousse PUM_01-30 par rapport à PU0. Bien qu'il n'y ait pas de tendance linéaire reliant le pourcentage en renfort avec la conductivité thermique, l'incorporation de renfort en fibre de bois réduit légèrement le pouvoir isolant des mousses. Il est à noter que ces résultats ne sont pas concordants avec les changements radicaux de la morphologie des mousses. En effet, la taille irrégulière des cellules et la présence de gros micro vide dans les mousses avec 30% de renfort devraient affecter négativement la résistance thermique (Kuranska & Prociak, 2012). Les tests prouvent en revanche que l'augmentation de la conductivité thermique n'est pas très importante. Ceci pourrait insinuer que le renfort a un effet négatif sur le pouvoir isolant de la mousse, mais ce phénomène ne peut être confirmé que par des études plus poussées traitant les variations dans la structure de la mousse en termes de taille et épaisseur des parois cellulaires.

En conclusion, l'ajout de renfort de bois influe négativement sur les propriétés d'isolation des mousses renforcées en modifiant leur structure. Néanmoins les changements à la conductivité thermique ne sont pas très importants. Une optimisation du procédé de production des mousses pourrait induire une morphologie plus

homogène avec des tailles de cellules ayant une meilleure répartition et aboutir ainsi à de meilleures résistances thermiques. Ceci vient s'accorder avec le fait que les mousses produites commercialement ont des résistances beaucoup plus importantes que celles préparées au laboratoire et ceci est largement dû au procédé de production et à la taille et forme des cellules (Kuranska & Prociak, 2012).

Tableau 3.7 *Variation de la conductivité thermique en fonction du pourcentage de renfort (10, 20 et 30pcp) : PU0 (sans renfort), PUM-01 (fibre fine)*

Formulation	Nombre d'échantillons	Pression	Conductivité thermique (W/m.K)
PU0	3	5	0,155 ± 0,02
PUM_01-10	3	20	0,164 ± 0,001
PUM_01-20	3	20	0,159 ± 0,0125
PUM_01-30	3	5	0,167 ± 0,0055

3.3. Étude comparative des mousses PIR

L'effet renforçant des fibres de bois non traités ayant fait ses preuves pour les mousses polyuréthane. Des essais complémentaires ont été effectués avec une matrice polyisocyanurate aussi utilisée dans l'isolation thermique. Dans cette partie de l'étude, un pourcentage de 10 pcp sera utilisé avec les 3 granulométries à cause de la réactivité de ce type de mousse. En effet, un ajout de plus de 10% aboutit à un mélange trop visqueux et ainsi à l'effondrement de la mousse lors de son gonflement.

3.3.1. Effet de la granulométrie du renfort sur la masse volumique

L'effet du diamètre de renfort en fibres non traitées sur la masse volumique des différentes mousses PIR est rapporté dans la figure 3.28. Un ajout de 10% de renfort présente une importante augmentation dans la masse volumique. En effet, l'augmentation la plus importante est enregistrée pour le PIR_05-10 avec une

augmentation de plus de 50 % en passant de 41 kg/m³ pour PIR0 à 62 kg/m³. Ces résultats sont attendus vu les variations observées avec les mousses PUR. La viscosité du mélange polyol/renfort est la principale raison des changements de masses volumiques en inhibant en partie le gonflement de la mousse. De plus, le renfort en fibres de bois a une masse volumique supérieure à celle du polyuréthane ce qui induit à une augmentation globale de la masse volumique du composite. Malgré la rapidité et réactivité du PIR par rapport aux mousses polyuréthanes, l'ajout du renfort en fibre de bois induit le même comportement au niveau de la masse volumique. Pour ce qui est des différences apportées par le changement de la taille du renfort, la masse volumique augmente avec l'augmentation de la taille du renfort. Ces résultats diffèrent par rapport aux mousses PUR, principalement, à cause de la morphologie des mousses PIR qui présente généralement des tailles de cellules plus petites. En effet, la mousse PIR préconise les réactions de réticulation avec un catalyseur permettant les réactions entre isocyanate pour créer des liaisons isocyanurates. De plus, la formulation des mousses PIR contient un excès assez important d'isocyanate.

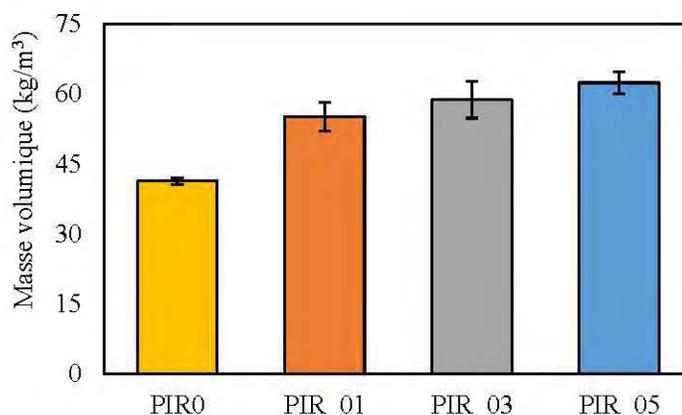


Figure 3.28 Effet de la granulométrie de renfort sur la masse volumique des mousses polyisocyanurates (PIR) renforcées à 10 % : PIR0 (sans renfort), PIR_01 (<0,106 mm), PIR_03 (0,1-0,3 mm), PIR_05 (0,3-0,5 mm)

3.3.2. Effet de la granulométrie du renfort sur les résistances en compression

La figure 3.29 présente les résistances en compression à 10% de déformation pour les mousses PIR sans et avec renfort. Les changements apportés aux mousses PIR à la suite de l'ajout de renfort en bois non traité sont similaires à la mousse PUR. La résistance en compression est passée de 230 kPa pour PIR0 à 439 kPa pour PIR_05-10. Ce renforcement vient se joindre aux résultats de masse volumique qui a subi la même variation et c'est d'ailleurs cette augmentation de la masse volumique qui explique en grande partie le renforcement de la mousse PIR.

Cependant, il existe une différence dans le comportement par rapport aux mousses PUR ou l'augmentation de la taille du renfort a eu un effet néfaste sur les propriétés mécaniques de la mousse à 10 % de renfort. En effet, on remarque que pour la mousse PIR, une légère augmentation de R_c pour les renforts de taille grossière par rapport aux renforts de taille moyenne. Cette variation n'est cependant pas significative. Les mousses PIR et PUR se ressemblent certes au point de vue chimique, mais du point de vue morphologique et cinétique, elles sont très différentes.

En effet, la mousse PIR est bien plus réactive avec un temps de mélange entre isocyanate et polyol de 5 secondes avant que la mousse commence à gonfler. L'ajout de renfort n'a que légèrement affecté la cinétique de réaction de la mousse contrairement au PUR. Ceci pourrait expliquer l'absence de l'effet de la taille du renfort sur les propriétés mécaniques. En effet, l'isocyanate va naturellement réagir avec les groupements hydroxyles présents dans le polyol en priorité pour ensuite réagir avec ceux présents dans le renfort de bois. La rapidité du gonflement de la mousse ne laisse apparemment pas assez de temps pour que le bois influence la cinétique naturelle de la mousse et ainsi l'effet de la taille du renfort sera moins visible. L'effet sur la morphologie des mousses sera étudié dans la partie étude morphologique, mais les changements des résistances en compression sont probablement corrélés à l'augmentation des masses volumiques des mousses suite à l'incorporation de renfort.

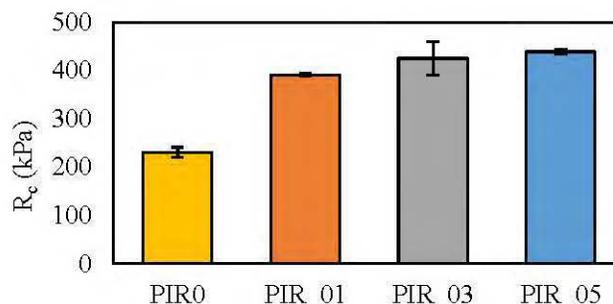


Figure 3.29 Effet de la granulométrie sur la Résistance en compression des mousses polyisocyanurates (PIR) renforcées à 10% de renfort : PIR0 (sans renfort), PIR_01 (<0,106 mm), PIR_03 (0,1-0,3 mm), PIR_05 (0,3-0,5 mm)

La résistance spécifique a aussi été calculée et présentée dans la figure 3.30. D'une manière similaire à la R_c , la R_{sp} montre une augmentation assez nette avec l'ajout de 10 % de renfort à la formulation de la PIR. Cela signifie dans un premier lieu que la masse volumique n'est pas le seul facteur affectant l'amélioration de la résistance à la compression des mousses renforcées. D'un autre côté, l'effet de la taille du renfort diffère pour la R_{sp} avec une légère diminution pour des renforts grossiers par rapport aux renforts fins.

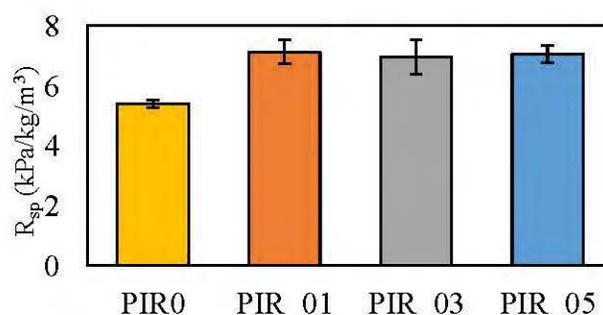


Figure 3.30 Effet de la granulométrie sur la résistance spécifique (R_{sp}) des mousses polyisocyanurates PIR renforcées à 10 % : PIR0 (sans renfort), PIR_01 (<0,106 mm), PIR_03 (0,1-0,3 mm), PIR_05 (0,3-0,5 mm)

3.3.3. Étude morphologique des mousses PIR renforcées

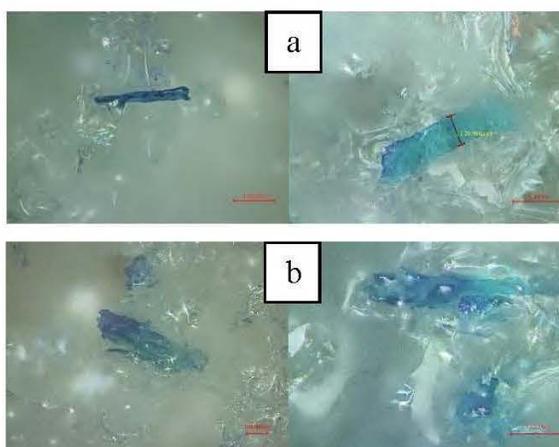
L'étude morphologique des mousses PIR a été effectuée à l'aide du microscope confocal dans le but d'évaluer l'effet du renforcement sur la forme générale des cellules ainsi que les mécanismes d'adhésion entre renfort et matrice. La mousse PIR présente des cellules plus petites par rapport à la mousse PUR avec des parois cellulaires plus larges, mais l'uniformité des formes de cellules est une caractéristique commune pour les deux types de mousse. Les tailles des cellules et l'épaisseur de leurs parois ne peuvent pas être calculées avec précision avec l'équipement utilisé.

L'étude se concentre donc plus sur la forme des cellules et l'interaction entre fibre et matrice. Différentes interactions peuvent être observées lors de l'incorporation de renfort en farine de bois de différentes granulométries. L'utilisation du mélange mécanique semble avoir le même effet observé pour les mousses PUR et PIR. En effet, les renforts et ce quel que soit la granulométrie présente une affinité avec la matrice PUR. Ce résultat était attendu vu la similarité dans la réactivité de l'isocyanate utilisé pour les deux mousses. Cependant, une différence majeure existe entre ces deux types de mousses principalement la rapidité du gonflement de la mousse et la nature des réactions régissant la production des mousses. En effet, la mousse polyisocyanurate ayant une formulation avec un excès en isocyanate et un catalyseur favorisant les réactions de cyclotrimérisation pour la formation d'isocyanurate aux dépend des réactions uréthane. Ceci affecte l'effet qu'apporte l'incorporation du renfort dans la mousse puisqu'il va réagir avec l'isocyanate pour former des liaisons uréthane. Cela s'est traduit dans les résistances en compression par une tendance différente de celle des mousses PUR lors de l'augmentation de la granulométrie du renfort.

Les micrographies (Figure 3.31) montrent des cellules avec des tailles bien plus petites que celle rencontrée dans les PUR. Ceci va éliminer la présence de fines fibres à l'intérieur des parois des cellules, en effet même des fibres de diamètre 20 μm sont trop larges pour s'introduire dans la cellule. Cela, couplé à la rapidité de la réaction des PIR,

réduit l'effet du renfort comme agent de réticulation. En effet, il n'existe pas de grandes différences dans les tailles et les formes des cellules lors de l'ajout de renfort. Ce qui nous amène à conclure que les fibres dans la mousse PIR participent au renforcement de la mousse non pas par la création de nouvelles cellules, mais plutôt par le transfert d'effort et la formation de ponts entre les cellules. Ceci expliquerait alors l'augmentation de la résistance à la compression avec l'augmentation de la taille du renfort. Bien que les renforts avec des granulométries grossières ont une moindre surface spécifique, ils participeront plus dans le transfert d'effort avec la matrice grâce à leur grande taille. Cela est surtout le cas lorsque le renfort joue le rôle d'extension de chaîne, plus la fibre est de grande taille, mieux elle jouera ce rôle.

Par comparaison, des fibres de petite taille permettent une meilleure nucléation. Il est clair que les mousses PIR et PUR ne réagissent pas de la même manière face à l'ajout de renfort principalement à cause de la différence dans la cinétique de réaction et les groupements obtenus après le gonflement des mousses. Cependant, l'interaction entre les fibres lignocellulosiques et l'isocyanate est toujours mise en évidence, mais avec des mécanismes différents où la taille de la fibre n'affectait pas de façon significative la structure tridimensionnelle de la mousse.



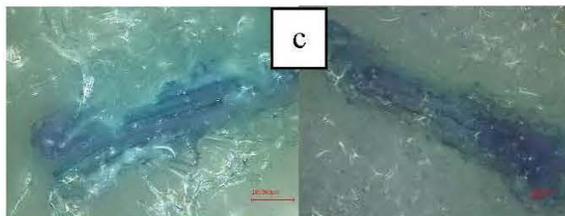


Figure 3.31 *Différentes interactions entre fibres et matrice selon la granulométrie (a) PIR_01 (<0,106 mm), (b) PIR_03 (0,1-0,3 mm), (c) PIR_05 (0,3-0,5 mm)*

3.3.4. Effet de la granulométrie du renfort sur la conductivité thermique

Les résultats ont montré que la conductivité thermique des mousses PIR est légèrement inférieure à celle des mousses PUR. En effet, cela peut être expliqué par la taille réduite des cellules et leur plus grand nombre ainsi que par la rapidité de solidification des parois cellulaires permettant l'emprisonnement d'une plus grande quantité de gaz dans les cellules.

L'effet de la granulométrie a été étudié et les résultats de la conductivité thermique pour les différentes formulations ont été résumés dans le tableau 3.8. Les mousses PIR_01/05-10 présentent une augmentation de 16% de la conductivité thermique passant de 0,147 W/m.K pour PIR0 à 0,171 W/m.K pour PIR_05-10. Pour ce qui est des mousses avec une granulométrie moyenne de renfort, la conductivité a baissé légèrement. Il est clair qu'à seulement 10% de renfort le changement dans la conductivité n'affecte pas largement le pouvoir isolant de la mousse. Cependant, une modification au niveau de la formulation utilisée pourrait permettre un plus haut pourcentage de renforcement. Cela peut être confirmé par des essais calculant le pourcentage de cellules ouvertes dans la mousse pourrait en dire plus sur l'effet que peut apporter l'addition de fibres lignocellulosiques en tant que renfort pour les mousses PIR.

Tableau 3.8 *Effet de la granulométrie du renfort sur la conductivité thermique des mousses PIR0 (sans renfort), PIR_01 (<0,106 mm), PIR_03 (0,1-0,3 mm), PIR_05 (0,3-0,5 mm)*

Formulation	Nombre d'échantillons	Pression	Conductivité thermique (W/m.K)
PIR0	3	5	0,147 ± 0,0005
PIR_01-10	3	20	0,168 ± 0,003
PIR_03-10	3	20	0,143 ± 0,002
PIR_05-10	3	20	0,171 ± 0,0055

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

L'objectif de ce projet était de trouver une voie de valorisation pour les copeaux de bois sous forme d'aiguilles dans le renforcement de mousses polyuréthane pour l'isolation thermique. Les copeaux ont été broyés et tamisés afin de les diviser en trois classes de granulométrie en tenant compte de leur diamètre. Les fibres obtenues ont été conditionnées au four pour réduire et stabiliser leur humidité. Une étude préliminaire a permis de trouver la plage de granulométrie donnant les meilleures propriétés mécaniques. Un mélange mécanique a substitué le mélange manuel pour le reste des formulations. Son effet et celui du traitement des fibres ont été ensuite étudiés. Finalement, pour comparer les résultats trouvés avec la mousse PUR, des mousses à matrice polyisocyanurate ont été effectuées avec 10% de renfort en fibres non traitées.

L'étude préliminaire a abouti à deux résultats principaux. Le premier, a validé l'interaction entre la fibre de bois et la matrice polyuréthane et sa participation dans la réaction avec l'isocyanate. Le deuxième concerne la granulométrie optimale donnant les meilleures propriétés mécaniques. Un mélange manuel s'est révélé inefficace pour renforcer les mousses PUR. Ceci a conduit à l'incorporation d'un mélangeur mécanique dans le procédé de production de la mousse pour assurer une meilleure homogénéité du milieu réactionnel. Les mousses renforcées ont été caractérisées en termes de résistance à la compression, de masse volumique apparente, de température de dégradation (ATG), de chimie de surface (FTIR). La microscopie confocale a permis de définir les différentes interactions entre la fibre et la matrice. Les résultats, en employant le mélange mécanique, présentent une majeure amélioration des résistances en compression de la mousse ainsi qu'une meilleure adhésion et dispersion du renfort

dans la matrice. Des fibres traitées par macération ainsi que des fibres kraft et CMC ont été utilisées dans le but d'améliorer les propriétés des mousses. En effet l'élimination de la lignine et des hémicelluloses de la fibre devait accroître l'interaction avec la matrice. Cependant, les résultats ont démontré que les fibres non traitées présentent un meilleur renforcement de la mousse. Finalement, afin d'évaluer la possibilité d'employer ce renfort pour d'autres mousses avec une matrice différente, des mousses polyisocyanurate ont été préparées avec 10 % de renfort pour les différentes granulométries. Leurs résistances à la compression, masse volumique et conductivité thermique ont été évaluées.

En conclusion, l'incorporation des copeaux en forme d'aiguilles a été effectuée et a contribué à l'amélioration de la résistance mécanique de la mousse PUR et PIR. Le comportement au feu des mousses renforcées n'a pas été affecté par l'incorporation du renfort et les températures de dégradation ont légèrement diminué. Les fibres lignocellulosique ont démontré une bonne adhésion avec la matrice PUR et PIR. Un pourcentage de 30% a pu être atteint pour les mousses PUR sans effondrement de la mousse ni perturbation des réactions chimiques qui occurred lors de sa formation. L'incorporation de fibres traitées a également amélioré la résistance à la compression, mais à des degrés inférieurs à ceux des fibres non traitées causé surement par les agglomérations apparues dans les microscopies.

Perspectives et recommandations

Comme perspectives en vue de la continuité de cette recherche, un broyage encore plus fin pourrait être utilisé en vue d'atteindre une taille inférieure à celle des parois cellulaires de la mousse. Les fibres traitées pourraient apporter une amélioration des propriétés de la mousse avec la modification de sa formulation en termes d'agent gonflant et catalyseur pour pallier l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel. L'emploi de renfort lignocellulosique pourrait aussi être couplé à l'utilisation de polyol biosourcé dans le but d'atteindre un matériau biodégradable.

RÉFÉRENCES

- Adler, E. (1977). Lignin chemistry—past, present and future. *Wood science and technology*, 11(3), 169-218.
- Allen, H. G. (2013). *Analysis and design of structural sandwich panels*. London, England : Pergamon Press, 300p.
- Aranguren, M., González, J., & Mosiewicki, M. (2012). Biodegradation of a vegetable oil based polyurethane and wood flour composites. *Polymer Testing*, 31(1), 7-15.
- Ashida, K. (2006). *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*. London, England : Taylor & Francis, 154p.
- Ashori, A. (2008). Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource technology*, 99(11), 4661-4667.
- Banik, I., & Sain, M. M. (2008). Structure of glycerol and cellulose fiber modified water-borne soy polyol-based polyurethane foams. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27(16-17), 1745-1758.
- Berthier, J.-C. (2009). Polyurethane PUR. *Techniques de l'ingénieur. AM*, 3(4).
- Bledzki, A. L., M;Viksne, A;Rence, L. (2005). A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre—PP composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(6), 789-797.
- Boerjan, W., Ralph, J., & Baucher, M. (2003). Lignin biosynthesis. *Annual review of plant biology*, 54(1), 519-546.
- Bomberg, M. T. et Lstiburek, J. W. (1998). *Spray polyurethane foam in external envelopes of buildings*. London, England : CRC press. 339p.
- Bradburn, K. (2014). *Cambio report on the status of bioenergy in Canada*. Forest Products Association of Canada, 89p.

- Caceres Cuadros, C. (2016). Influence de la qualité du bois sur les dimensions des copeaux produits par une équarrisseuse-fragmenteuse. Thèse de doctorat. Université Laval, 204p.
- Campanella, A., Bonnaillie, L., & Wool, R. (2009). Polyurethane foams from soyoil-based polyols. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(4), 2567-2578.
- Cao, X., Lee, L. J., Widya, T., & Macosko, C. (2005). Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. *Polymer*, 46(3), 775-783.
- Casado, U., Marcovich, N., Aranguren, M., & Mosiewicki, M. (2009). High-strength composites based on tung oil polyurethane and wood flour: Effect of the filler concentration on the mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, 49(4), 713-721.
- Chan, C. M., Vandi, L.-J., Pratt, S., Halley, P., Richardson, D., Werker, A., & Laycock, B. (2018). Composites of wood and biodegradable thermoplastics: A review. *Polymer Reviews*, 58(3), 444-494.
- Chang, L.-C. (2014). Improving the mechanical performance of wood fiber reinforced bio-based polyurethane foam. Thèse de doctorat. Université de Toronto, 101p.
- Chen, T.-K., Tien, Y.-I., & Wei, K.-H. (2000). Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer*, 41(4), 1345-1353.
- Correia, J., Garrido, M., Gonilha, J., Branco, F., & Reis, L. (2012). GFRP sandwich panels with PU foam and PP honeycomb cores for civil engineering structural applications: effects of introducing strengthening ribs. *International Journal of Structural Integrity*, 3(2), 127-147.
- Da Silva, V. R., Mosiewicki, M. A., Yoshida, M. I., Da Silva, M. C., Stefani, P. M., & Marcovich, N. E. (2013). Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: synthesis and physical chemical characterization. *Polymer Testing*, 32(2), 438-445.
- Dányádi, L., Móczó, J., & Pukánszky, B. (2010). Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(2), 199-206.
- Dusek, K., Spirkova, M., & Havlicek, I. (1990). Network formation of polyurethanes due to side reactions. *Macromolecules*, 23(6), 1774-1781.

- Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., Peijs, T. (2009). Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45(1), 1.
- Elvers, B. (2016). *Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes*. Hamburg, Allemagne : Wiley-vch verlag gmbh & company kga, 1934p.
- FAO. (1993). *Les Panneaux à base de bois*. Rome, Italie : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. 50p.
- Faruk, O., Sain, M., Farnood, R., Pan, Y., & Xiao, H. (2014). Development of Lignin and Nanocellulose Enhanced Bio PU Foams for Automotive Parts. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(3), 279-288.
- Fornasieri, M., Alves, J. W., Muniz, E. C., Ruvolo-Filho, A., Otaguro, H., Rubira, A. F., & de Carvalho, G. M. (2011). Synthesis and characterization of polyurethane composites of wood waste and polyols from chemically recycled pet. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(2), 189-195.
- FRASER, W. (2018). *Annual report 2017 : Including Annual Information Form Dated: February 14, 2018*. Vancouver, Canada : West Fraser Timber Co Ltd, 112p.
- Ghazali, S., Islam, M., Akindoyo, J. O., Beg, M., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. (2017). Polyurethane types, synthesis and applications—a review. *Royal society of chemistry*, 6, 114453-114482.
- Gómez-Fernández, S., Ugarte, L., Calvo-Correas, T., Peña-Rodríguez, C., Corcuera, M. A., & Eceiza, A. (2017). Properties of flexible polyurethane foams containing isocyanate functionalized kraft lignin. *Industrial Crops and Products*, 100, 51-64.
- Gu, R., Konar, S., & Sain, M. (2012). Preparation and characterization of sustainable polyurethane foams from soybean oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(11), 2103-2111.
- Gu, R., & Sain, M. M. (2013). Effects of wood fiber and microclay on the performance of soy based polyurethane foams. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 30-38.
- Harrington, J., Astley, R., & Booker, R. (1998). Modelling the elastic properties of softwood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56(1), 37-41.

- Hazel, D. W., & Bardon, R. E. (2008). Evaluating wood energy users in North Carolina and the potential for using logging chips to expand wood fuel use. *Forest products journal*, 58(5).
- He, Z., Zhang, Y., & Wei, W. (2012). Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels. *Building and Environment*, 47, 197-204.
- Hussain, S. (2014). Understanding and Improving the Elastic Compressive Modulus of Fibre Reinforced Soy-Based Polyurethane Foams. Thèse de doctorat, Université de Toronto. 160p.
- Ichazo, M., Albano, C., Gonzalez, J., Perera, R., Candal, & MV. (2001). Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Composite structures*, 54(2-3), 207-214.
- Ionescu, M. (2005). *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Shrewsbury, Royaume-Uni : iSmithers Rapra Publishing, 586p.
- Javni, I., Zhang, W., & Petrović, Z. (2004). Soybean-oil-based polyisocyanurate rigid foams. *Journal of Polymers and the Environment*, 12(3), 123-129.
- Jiao, L., Xiao, H., Wang, Q., & Sun, J. (2013). Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. *Polymer degradation and stability*, 98(12), 2687-2696.
- Khazabi, M. (2015). *Investigation of biopolyol spray foam insulation modified with natural fibers*. Thèse de doctorat. Université de Toronto. 113p.
- Khazabi, M., Gu, R., & Sain, M. (2011). Fiber reinforced soy-based polyurethane spray foam insulation. Part 1: Cell morphologies. *BioResources*, 6(4), 3757-3774.
- Khazabi, M., & Sain, M. (2014). Morphological and physico-thermal properties of soy-based open-cell spray polyurethane foam insulation modified with wood pulp fiber. *Adv. Petrol. Explor. Dev.*, 7, 1-6.
- Khazabi, M., & Sain, M. (2015). Morphological and thermo-mechanical characterization of open-cell spray polyurethane foamed wall insulation modified with cellulose fiber. *Adv. Petrol. Explor. Dev.*, 9, 13-21.
- Kollár, L. P., et Springer, G. S. (2003). *Mechanics of composite structures*. New York, États-Unis : Cambridge university press, 480p.

- Koubaa, A., Riedl, B., Nadji, H., Deng, J., & Zhang, S. T. (2011). Binderless fiberboard made from primary and secondary pulp and paper sludge. *Wood and Fiber Science*, 43(2), 180-193.
- Koubaa, A., Ding, W. D., Chaala, A., & Bouafif, H. (2012). Surface properties of methyl methacrylate hardened hybrid poplar wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(3), 1428-1436.
- Kuranska, M., & Prociak, A. (2012). Porous polyurethane composites with natural fibres. *Composites science and technology*, 72(2), 299-304.
- Kurańska, M., Prociak, A., Cabulis, U., & Kirpluks, M. (2015). Water-blown polyurethane-polyisocyanurate foams based on bio-polyols with wood fibers. *Polimery*, 60(11-12), 705--712.
- Labouze, E., & Le Guern, Y. (2005). *Bilan environnemental du chauffage domestique au bois. Rapport technique*. Angers, France : ADEME. 14p.
- Lamba, N. M., Woodhouse, K. A., & Cooper, S. L. (1997). *Polyurethanes in biomedical applications*. Florida, États-Unis : CRC press. 288p.
- Landrock, A. H. (1995). *Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture and applications*. New Jersey, États-Unis : Elsevier. 509p.
- Lapointe, J. (1979). Domtar classifier accurately measures thickness and length of wood chips. *Pap Trade J*, 8, 28-30.
- Lee, S.-T., Park, C. B., et Ramesh, N. S. (2006). *Polymeric foams: science and technology*. New York, États-Unis : CRC press, 220p.
- Lee, S. H., Teramoto, Y., & Shiraishi, N. (2002). Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(7), 1482-1489.
- Lee, S. M. (1992). *Handbook of composite reinforcements*. California, États-Unis : John Wiley & Sons, 732p.
- Leng, W., & Pan, B. (2019). Thermal insulating and mechanical properties of cellulose nanofibrils modified polyurethane foam composite as structural insulated material. *Forests*, 10(2), 200.
- Lewis, B. (2013). *To: building code users*. Ontario, Canada : Ministry of Municipal Affairs Building and Development Branch. 106p.

- Liu, C., Long, Y., Xie, J., & Xie, X. (2017). Towards green polyurethane foams via renewable castor oil-derived polyol and carbon dioxide releasing blowing agents from alkylated polyethylenimines. *Polymer*, *116*, 240-250.
- Losier, M., & Samson, R. (Ministère des Ressources Naturelles). (2012). Production et utilisation des sous-produits générés par les entreprises de deuxième transformation du bois du Québec en 2011. Québec, Canada : Gouvernement du Québec. 37p.
- Lu, J. Z., Wu, Q., & McNabb, H. S. (2007). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science*, *32*(1), 88-104.
- Lubin, G. (2013). *Handbook of composites*. New York, États-Unis : Springer Science & Business Media, 786p.
- Luo, X., Mohanty, A., & Misra, M. (2012). Water-blown rigid biofoams from soy-based biopolyurethane and microcrystalline cellulose. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *89*(11), 2057-2065.
- Lynd, L. R., Weimer, P. J., Van Zyl, W. H., & Pretorius, I. S. (2002). Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiology and molecular biology reviews*, *66*(3), 506-577.
- Madden, J., Baker, G., & Smith, C. (1971). A study of polyether-polyol-and polyester-polyol-based rigid urethane foam systems. Missouri, États-Unis : AlliedSignal Inc. 14p.
- Mahfuz, H., Rangari, V. K., Islam, M. S., & Jeelani, S. (2004). Fabrication, synthesis and mechanical characterization of nanoparticles infused polyurethane foams. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *35*(4), 453-460.
- Maier, U., Wirtz, H.-g., Fietz, J., Frahm, A., & Rub, T. (2004). Polyurethane Processing Systems. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, *214*, 93-94.
- Maloney, T. (1996). The family of wood composite materials. *Forest products journal*, *46*(2), 19-26.
- Matsumura, S., Soeda, Y., & Toshima, K. (2006). Perspectives for synthesis and production of polyurethanes and related polymers by enzymes directed toward green and sustainable chemistry. *Applied microbiology and biotechnology*, *70*(1), 12.

- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46.
- MFFP (Ministère des Forêts, de la faune et des parcs). (2017). Chiffres-clés du québec forestier. Québec, Canada. Gouvernement du Québec. 6p. <https://mffp.gouv.qc.ca/wp-content/uploads/chiffres-cles.pdf>
- Mills, N. (2007). *Plastics engineered product design: engineering and biomechanics applications and design guide*. Vermont, États-Unis : Elsevier, 562p.
- Miranda Carreño, R., Bobu, E., Grossmann, H., Stawicki, B., & Blanco Suárez, Á. (2010). Factors influencing a higher use of recovered paper in the European paper industry. *Cellulose Chemistry and Technology*, 44(10), 419-430.
- Mosiewicki, M., Dell'Arciprete, G., Aranguren, M., & Marcovich, N. (2009). Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour. *Journal of composite materials*, 43(25), 3057-3072.
- Ndiaye, D., Fanton, E., Morlat-Therias, S., Tidjani, A., & Gardette, J.-L. (2008). Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties. *Composites science and technology*, 68(13), 2779-2784.
- O'sullivan, A. C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4(3), 173-207.
- Obernberger, I., & Thek, G. (2010). *The pellet handbook: the production and thermal utilisation of pellets*. London, Angleterre. Earthscan, 592p.
- Oksman, K. (1996). Improved interaction between wood and synthetic polymers in wood/polymer composites. *Wood science and technology*, 30(3), 197-205.
- Orfao, J., Antunes, F., & Figueiredo, J. L. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. *Fuel*, 78(3), 349-358.
- Ota, W., Amico, S., & Satyanarayana, K. (2005). Studies on the combined effect of injection temperature and fiber content on the properties of polypropylene-glass fiber composites. *Composites science and technology*, 65(6), 873-881.
- Park, C.-W., Han, S.-Y., Seo, P.-N., Youe, W.-J., Kim, Y. S., Choi, S.-K., . . . Lee, S.-H. (2019). Property Comparison of Thermoplastic Starch Reinforced by Cellulose Nanofibrils with Different Chemical Compositions. *BioResources*, 14(1), 1564-1578.

- Pereira, I. M., Gomide, V., Oréfice, R. L., Leite, M. d. F., Zonari, A. A., & Goes, A. d. M. (2010). Proliferation of human mesenchymal stem cells derived from adipose tissue on polyurethanes with tunable biodegradability. *Polimeros*, 20(4), 280-286.
- Pulkki, R. (1991). *A literature synthesis on the effects of wood quality in the manufacture of pulp and paper*. Québec, Canada : Institut canadien de recherches en génie forestier. 8p.
- Rashmi, B. J., Rusu, D., Prashantha, K., Lacrampe, M. F., & Krawczak, P. (2013). Development of water-blown bio-based thermoplastic polyurethane foams using bio-derived chain extender. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(1), 292-303.
- Rials, T. G., Wolcott, M. P., & Nassar, J. M. (2001). Interfacial contributions in lignocellulosic fiber-reinforced polyurethane composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(4), 546-555.
- Rojek, P., & Prociak, A. (2012). Effect of different rapeseed-oil-based polyols on mechanical properties of flexible polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(4), 2936-2945.
- Ross, R. J. (2010). Wood handbook: wood as an engineering material. *USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, General Technical Report FPL-GTR-190, 2010: 509 p. 1 v., 190.*
- Rowell, R. M., Petterson, R., Han, J. S., Rowell, J. S., Tshabalala, M. A., (2012). "Cell Wall Chemistry", dans Rowell, R. M., *Handbook of wood chemistry and wood composites*. New York, États-unis: Taylor & Francis, p. 37-72.
- Ruijun, G., Khazabi, M., & Sain, M. (2011). Fiber reinforced soy-based polyurethane spray foam insulation. Part 2: thermal and mechanical properties. *BioResources*, 6(4), 3775-3790.
- Saha, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 279-291.
- Salmon, D., (2017). Ressources Et Industries Forestières Du Québec, Portrait Statistique. Québec. Canada : Gouvernement du Québec. 114p.
- Sarkanen, K. V., & Ludwig, C. H. (1971). *Lignins. Occurrence, formation, structure, and reactions*. New York, États-Unis : John wiley and Sons .inc. 916p.

- Sekiya, A., & Misaki, S. (2000). The potential of hydrofluoroethers to replace CFCs, HCFCs and PFCs. *Journal of Fluorine Chemistry*, 101(2), 215-221.
- Silva, M., Takahashi, J., Chaussy, D., Belgacem, M., & Silva, G. (2010). Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(6), 3665-3672.
- Sonnenschein, M. F. (2014). *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends* (Vol. 11). New Jersey, États-Unis : John Wiley & Sons. 432p.
- Stark, N. M., & Rowlands, R. E. (2003). Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and fiber science*. Vol. 35, no. 2 (2003): Pages 167-174.
- Stirling, R. A. (2005). *Detection and evaluation of decay in pulp and paper fibre supplies*. Thèse de doctorat : University of British Columbia. 238p.
- Szycher, M. (1999). *Szycher's handbook of polyurethanes*. New York, États-Unis : CRC press. 696p.
- Tang, Q., Lu, F., & Guo, W. (2019). Effects of bamboo fiber length and loading on mechanical, thermal and pulverization properties of phenolic foam composites. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 4(1), 51-59.
- Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B., & Naik, Y. (2008a). Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(5), 2586-2594.
- Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B., & Naik, Y. (2008b). Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(3), 1810-1817.
- Tremblay, S. (2012). *Pertinence de l'implantation de la filière granulé de bois pour le Québec*. Mémoire de maîtrise. Université du Québec à Chicoutimi. 145p.
- Tuwair, H., Hopkins, M., Volz, J., ElGawady, M. A., Mohamed, M., Chandrashekhara, K., & Birman, V. (2015). Evaluation of sandwich panels with various polyurethane foam-cores and ribs. *Composites Part B: Engineering*, 79, 262-276.
- Usta, N. (2012). Investigation of fire behavior of rigid polyurethane foams containing fly ash and intumescent flame retardant by using a cone calorimeter. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(4), 3372-3382.

- Walker, J. C. (2006). *Primary wood processing: principles and practice*. Christchurch, New Zealand : Springer Science & Business Media, 596p.
- Wood, J. (2008). The top ten advances in materials science. *Materials today*, 11(1-2), 40-45.
- Xue, B.-L., Wen, J.-L., & Sun, R.-C. (2014). Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp fiber: synthesis and characterization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(6), 1474-1480.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., & Xu, Y. (2008). Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading. *Industrial Crops and Products*, 28(1), 63-72.
- Yuan, J., & Shi, S. Q. (2009). Effect of the addition of wood flours on the properties of rigid polyurethane foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(5), 2902-2909.
- Yuan, Q., Wu, D., Gotama, J., & Bateman, S. (2008). Wood fiber reinforced polyethylene and polypropylene composites with high modulus and impact strength. *Journal of thermoplastic composite materials*, 21(3), 195-208.
- Zhang, X., Macosko, C., Davis, H., Nikolov, A., & Wasan, D. (1999). Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam. *Journal of Colloid and Interface Science*, 215(2), 270-279.
- Zhu, M., Bandyopadhyay-Ghosh, S., Khazabi, M., Cai, H., Correa, C., & Sain, M. (2012). Reinforcement of soy polyol-based rigid polyurethane foams by cellulose microfibrils and nanoclays. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6), 4702-4710.