



Étude de la production et de la caractérisation de composites bois-plastiques

Mémoire

Abir Mahfoudh

**Maîtrise en Génie Chimique
Maître ès sciences (M.Sc.)**

Québec, Canada

© Abir Mahfoudh, 2013

Résumé

L'objet de ce travail est de produire et de caractériser des composites à base de polyéthylène de très haut poids moléculaire (UHMWPE) et de fibres de bois. Tout d'abord, la préparation des échantillons renforcés avec de la poudre de bois provenant de sciure de bois obtenue d'une scierie s'est faite. Ce projet souligne l'utilisation des matières premières sous forme de poudre. Les échantillons sont préparés avec la technique du mélange à sec, avec un simple mélangeur, ensuite moulés par compression. Des teneurs en bois allant jusqu'à 30% en poids ont été employées à cette fin. L'étude de l'effet de la concentration de bois sur la morphologie, la densité, la dureté et sur les propriétés mécaniques (flexion, torsion et traction) est le moteur de cette recherche. On démontre que l'ajout de la farine de bois a augmenté significativement les modules (jusqu'à 97%). On montre aussi que l'adhésion et la dispersion des fibres de bois au sein de la matrice étaient bonnes et que l'ajout du bois améliore considérablement les caractéristiques mécaniques de ces composites.

Abstract

The aim of this study was to produce and characterize composites made from wood flour and Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE). Firstly, the composites were initially prepared with wood sawdust provided from a sawmill and this study highlights particularly the use of raw materials in a powder form. Composites were prepared by a simple dry mixing technique and then compression molded. The wood content was up to 30%wt. The effect of wood content on morphology, density, hardness, and mechanical properties (tensile, torsion and flexion) was investigated. The results show that wood flour addition increased substantially all the moduli (up to 97%). The results show also that good dispersion and adhesion were achieved and wood flour addition increased significantly the mechanical properties of the composites.

Table des matières

Résumé	III
Abstract.....	V
Table des Matières	VII
Liste des Figures	IX
Liste des Tableaux	XI
Liste des Abréviations	XIII
Liste des Symboles	XVII
Remerciement	XXI
Avant-Propos	XXIII
Chapitre 1: Introduction générale	1
1.1 Les matériaux composites.....	3
1.1.1 Les matrices organiques.....	4
1.1.1.1 Les thermodurcissables.....	5
1.1.1.2 Les thermoplastiques	6
1.1.2 Les fibres de renfort.....	8
1.1.2.1 Les fibres de renfort usuelles	8
1.1.2.2 Les fibres naturelles	10
1.2 Les composites bois-polymères.....	14
1.3 Les mousses polymères	16
1.3.1 Les agents moussants, agents de germination et additifs.....	18
1.3.1.1 Les agents gonflants.....	19
1.3.1.2 Les agents de germination	19
1.3.1.3 Les additifs.....	20
1.3.2 Les mousses structurales.....	20
1.4 Techniques de mise en œuvre	21
1.4.1 Extrusion.....	21
1.4.2 Compression	23
1.4.3 Injection	24
1.5 Objectifs du projet	28
Chapitre 2: Revue de la littérature	31
2.1 Composites thermoplastiques à base de fibres naturelles.....	33
2.1.1 Les composites à base de polypropylène.....	33
2.1.2 Les composites à base de polyéthylène	39
2.2 Composites thermoplastiques à base de bois.....	42
2.2.1 Composites polypropylène/bois.....	42
2.2.2 Composites polyéthylène/bois	46
2.3 Le polyéthylène de très haute masse moléculaire UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene).....	50
2.3.1 Généralités sur le UHMWPE.....	50

2.3.2	Les composites à base de UHMWPE.....	53
2.3.3	Les composites UHMWPE à base de fibres naturelles.....	53
2.4	Conclusion partielle.....	56
Chapitre 3:	Production and Characterization of UHMWPE/Wood Composites	57
3.1	Abstract	61
3.2	Résumé.....	63
3.3	Introduction	65
3.4	Materials and experimental methods.....	67
3.4.1	Materials.....	67
3.4.2	Composite preparation	68
3.4.3	Density	69
3.4.4	Hardness	69
3.4.5	Morphology.....	69
3.4.6	Tensile Properties.....	69
3.4.7	Flexural Modulus	70
3.4.8	Torsion Analysis	70
3.5	Results and discussion.....	70
3.5.1	Morphology.....	70
3.5.2	Density	73
3.5.3	Hardness.....	73
3.5.4	Tensile Properties.....	74
3.5.5	Flexural Modulus	77
3.5.6	Torsion analysis.....	77
3.6	Conclusion.....	79
Conclusion et Perspectives.....		81
4.1	Conclusion.....	83
4.2	Perspectives et recommandations.....	84
Références Bibliographiques		89

Liste des Figures

Figure 1: Classification des fibres naturelles et quelques exemples.....	11
Figure 2: Structure du bois avec des observations multi-échelles.....	13
Figure 3: Schémas de principe de composites, selon la forme des fibres employées.....	14
Figure 4: Schéma typique d'une extrudeuse.....	22
Figure 5: Schéma d'une presse à compression.....	24
Figure 6: Schéma d'une presse à injection.....	25
Figure 7: Schéma du moule d'une presse à injection.....	26
Figure 8: Schéma d'un écoulement en fontaine.....	26
Figure 9: Résistance à la traction pour les composites selon Hassan et al.....	35
Figure 10: Résistance à la flexion pour les composites selon Hassan et al.....	35
Figure 11: Viscosité complexe en fonction de la fréquence à 180°C et une déformation de 5% pour les différentes compositions de PP/Chanvre/MAPP.....	36
Figure 12: Les modules d'élasticité (G') et les modules de perte (G'') en fonction de la fréquence à 180°C et une déformation de 5% pour les différentes compositions de PP/Chanvre/MAPP.....	37
Figure 13: Effet de la teneur en chanvre et de l'ajout du MAPP sur la densité des composites.....	38
Figure 14: Les différentes caractéristiques mécaniques en fonction du type de fibres employés, avec ou sans agent couplant et avec 50% en masse de concentration en fibre: a) Résistance à la traction, b) Module de traction, c) Résistance à la flexion, d) Module de flexion et e) Résistance à l'impact; selon Bledzki et al.....	43
Figure 15: Effets de la teneur en bois sur les propriétés mécaniques: a) Énergie à l'impact, b) Résistance à la flexion maximale, c) MOE en flexion, d) MOE en tension.....	45
Figure 16: Effet du type de matrice sur le module d'élasticité (MOE) et sur le module de rupture (MOR), avec VPE (polymère vierge), RVPE (polymère vierge et recyclé 50/50), RPE (polymère recyclé) et WF (farine de bois), selon Najafi et al.....	47
Figure 17: Modules d'accumulation et de perte pour les différents composites selon la teneur en bois (de 0 à 60%), selon Erchiqui et al.....	48
Figure 18: Courbes contrainte-déformation du UHMWPE en traction uniaxiale.....	50
Figure 19: Comparaison de résistance à l'impact, selon la méthode Izod.....	51
Figure 20: Comparaison de la résistance à l'abrasion.....	51
Figure 21: Énergie totale absorbée par les échantillons lors des tests d'impact pour différents composites, en fonction de la teneur en CSP, selon Pradhan et al.....	54
Figure 22: Résistance à la compression pour les différents composites UHMWPE/CSP selon Pradhan et al.....	55
Figure 23: Particle size distribution for UHMWPE and wood flour.....	67
Figure 24: SEM micrographs of: a) neat UHMWPE and b) 10% wood filled UHMWPE (20X).....	71
Figure 25: SEM micrographs of: a) 10%, b) 15%, c) 20% and d) 30% wood filled UHMWPE (60X).....	72

Figure 26: SEM micrograph of 15% wood filled UHMWPE (200X). 72
Figure 27: Moduli as a function of wood content: (a) Young’s modulus, (b) Flexural
modulus and (c) Shear modulus G^* for a frequency of 5 rad/s..... 74
Figure 28: Tensile stress as a function of tensile strain of the composites. 76
Figure 29: Shear modulus (G^*) as a function of frequency for different wood contents. ... 78

Liste des Tableaux

Tableau 1: Caractéristiques des résines thermodurcissables les plus communes.....	6
Tableau 2: Caractéristiques des thermoplastiques les plus courants	8
Tableau 3: Caractéristiques mécaniques des fibres de verre, de carbone et de polyamide	9
Tableau 4: Quelques caractéristiques des fibres naturelles.	12
Tableau 5: Classification des mousses.....	18
Tableau 6: Propriétés en flexion du PP brut et des composites PP.....	34
Tableau 7: La composition des échantillons et leurs codes, selon Kakroodi et al.....	38
Tableau 8: Caractéristiques mécaniques des composites selon Kakroodi et al.	39
Tableau 9: Sommaire des propriétés mécaniques pour le HDPE vierge et les composites HDPE/RS avec des agents couplants individuels selon Yao et al	40
Tableau 10: Effet du ratio PE-g-MA/EPR sur les propriétés mécaniques des composites HDPE/RS modifiés selon Yao et al	41
Table 11: Sample coding with their molding conditions.	68
Table 12: Sample density and hardness.	73
Table 13: Tensile properties as a function of wood content.	75

Liste des Abréviations

ABS	Acrylonitrile-Butadiène-Styrène
BD-UHMWPE	<i>Biaxially Drawn Ultra High Molecular Weight Polyethylene</i>
CB	Noir de carbone (<i>Carbon Black</i>)
CCC	Composite carbone-carbone
CERMA	Centre de Recherche sur les Matériaux Avancés
CMC	Composite à matrice céramique
CNT	Nanotube de carbone (<i>Carbon Nanotube</i>)
CSP	Poudre de coquille de noix de coco (<i>Coconut Shell Powder</i>)
EPR	Copolymère éthylène/propylène (<i>ethylene/propylene copolymer</i>)
EPR-g-MA	Copolymère éthylène/propylène greffé d'anhydride maléique (<i>maleic anhydride grafted EPR</i>)
FB	Fibre de bois
H	Chanvre (<i>Hemp</i>)
HDPE	Polyéthylène de haute densité (<i>High Density Polyethylene</i>)
IMC	Composite à matrice intermétallique
LDPE	Polyéthylène de basse densité (<i>Low Density Polyethylene</i>)
LLDPE	Polyéthylène linéaire de basse densité (<i>Linear Low Density Polyethylene</i>)
LMDPE	Polyéthylène linéaire de densité moyenne (<i>Linear Medium Density Polyethylene</i>)
MAH-PP	Polypropylène-anhydride maléique (<i>Maleic anhydride-Polypropylene</i>)
MAPE	Polyéthylène maléaté (<i>Maleated Polyethylene</i>)
MAPP	Polypropylène maléaté (<i>Maleated Polypropylene</i>)
MMC	Composite à matrice métallique
MOE	Module d'élasticité (<i>Modulus of Elasticity</i>)

MOR	Module de rupture (<i>Modulus of Rupture</i>)
MWCNT	Nanotubes de carbone multi-couches (<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>)
NSERC	<i>Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada</i>
PCH	Hydrocarbure (<i>Hydrocarbon Polymer</i>)
PE	Polyéthylène
PE-g-MA	Polyéthylène greffé d'anhydride maléique (<i>maleic anhydride grafted PE</i>)
PET	Poly-éthylène téréphtalique
PF	Phénol-formaldéhyde
PFPE	<i>Perfluoropolyether</i>
PLA	Poly(acide lactique)
PMC	Composite à matrice polymère
pMDI	<i>Polymeric diphenyl methane diisocyanate</i>
PMMA	Poly-méthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PU	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
PVMA	<i>Terpolymer of polypropylene–vinylacetate–maleic anhydride</i>
RPE	Polyéthylène recyclé
RS	Pailles de riz (<i>Rice Straw</i>)
RVPE	Polyéthylène vierge et recyclé
SEM	Microscope à balayage électronique (<i>Scanning Electronic Microscope</i>)
SHSD	Fibres d'écoques de tournesol (<i>Sunflower Hull Sanding Dust</i>)
uEPR	Copolymère éthylène/propylène (<i>unfunctionalized ethylene/propylene copolymer</i>)
UF	Urée-formaldéhyde

UHMWPE	Polyéthylène de très haut poids moléculaire (<i>Ultra High Molecular Weight Polyethylene</i>)
VPE	Polyéthylène vierge
WF	Fibres/Farine de bois (<i>Wood Fiber/Flour</i>)
WPC	Composite bois-plastique (<i>Wood Plastic Composite</i>)

Liste des Symboles

E	Module de flexion
E_f	Module de flexion
f/p	Ratio fibre/poudre
G	Module de cisaillement
G'	Module d'élasticité
G''	Module de perte
G^*	Module de cisaillement (<i>Shear Modulus</i>)
G_c	Module de cisaillement
L/D	Facteur de forme d'une fibre
R_m	Résistance mécanique
T_F	Température du chauffage/refroidissement
T_G	Température de transition vitreuse
T_{max}	Température maximale d'utilisation
α_d	Coefficient de dilatation thermique
ν	Coefficient de Poisson
ρ	Masse volumique, densité
σ_f	Contrainte à la flexion
σ_r	Contrainte à la rupture

*Assez naturellement, je dédie ce travail
à ma défunte grand-maman,
à mes autres adorables grands-parents,
à mon frère et ma sœur que j'aime tant,
à mes cousines et cousins qui me manquent tellement,
à mes oncles et mes tantes que je chéris tant,
à mon chéri qui me soutient dans le meilleur et dans le pire,
et qui a su malgré tout me faire garder le sourire,
et surtout, à mes parents qui m'ont tant donné,
à mes parents qui m'ont tant aimée,
à mes parents à qui je voue toute ma fierté...*

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur Denis Rodrigue, pour m'avoir accueillie au sein de son unité, outre sa disponibilité et sa patience, qui m'a fait confiance et qui m'a donné une totale autonomie pour ce projet. Je lui exprime mes reconnaissances pour sa précieuse assistance, son soutien, ses prodigieux conseils et tout le savoir qu'il m'a communiqué. Je le remercie surtout pour m'avoir permis de profiter de ses connaissances dans le domaine des composites bois-plastique.

Je tiens à remercier aussi mon co-directeur, le Professeur Alain Cloutier pour avoir assisté et codirigé ce projet.

Mes vifs remerciements sont dirigés aussi pour les centres de recherche CERMA et NSERC pour leurs supports financiers et matériels, ainsi que pour tout le Département de Génie Chimique.

J'exprime toute ma gratitude à Yann Giroux, pour son écoute, sa patience, sa précieuse assistance et ses valeureuses aides qu'il m'a apportées.

Un grand merci à l'ensemble des autres membres du laboratoire, qui se sont montrés disponibles à tout moment surtout à Hojjat Mahi et Marie-Christine Godin, ainsi qu'aux autres étudiants présents.

Finalement, je remercie toute personne qui m'a orientée, encouragée, conseillée et soutenue durant toute cette période.

Avant-Propos

Ce mémoire de maîtrise inclut un article dans le troisième chapitre. Dans la première partie de ce mémoire, une introduction générale est présentée afin d'introduire certains sujets ayant fait l'objet ou non de cette étude et qui lui sont rattachés de près.

Par la suite, une deuxième partie sera consacrée à une revue de la littérature qui portera principalement sur les travaux les plus importants dans le domaine des composites à base de thermoplastiques et de fibres naturelles, ainsi que les procédés les plus répandus de mise en œuvre de ces derniers.

La troisième partie, qui comprend la partie expérimentale et la méthodologie de recherche, sera présentée sous forme d'un article:

Mahfoudh A., Cloutier A., Rodrigue D. Production and Characterization of UHMWPE/Wood Composites, *Polymer Composites*, 34(4), 510-516 (2013).

Dans cet article, l'effet de la teneur en bois (farine de bois) sur la morphologie (adhésion et dispersion), la densité, la dureté et sur les propriétés mécaniques (flexion, torsion et tension) a été étudié, ainsi que la méthode de mise en œuvre. Les résultats obtenus ont été présentés et comparés avec d'autres résultats de la littérature la plus pertinente à ce sujet. Une conclusion générale ainsi que des perspectives seront présentées à la fin de cette étude.

Chapitre 1: Introduction générale

1.1 Les matériaux composites

Les matériaux composites, appelés souvent composites, sont des matériaux solides et multiphasiques. Ils sont une combinaison de matériaux de composition ou de formes différentes et sont constitués d'au moins deux matériaux immiscibles aux caractéristiques complémentaires. La zone de contact entre chacun des matériaux constitue l'interface, dont la qualité est très influente sur les caractéristiques mécaniques et physiques du composite.^[1,2]

Le choix des constituants repose sur plusieurs critères. Le plus important est le fait que les matériaux associés ensemble doivent donner naissance à un composite ayant des propriétés plus intéressantes que celles de chaque matériau pris seul; et ce pour répondre aux exigences de conception, fabrication, résistance et sécurité.^[3]

Dans un matériau composite, différentes phases coexistent. On peut donc distinguer la matrice, le renfort et l'agent de remplissage. La matrice constitue la phase continue à l'intérieur du composite, alors que le renfort et l'agent de remplissage désignent la phase discontinue, dispersée d'une manière aléatoire. Il serait important de différencier entre le renfort et l'agent de remplissage. En effet, un renfort permet de promouvoir les propriétés mécaniques dans un composite, tandis qu'un agent de remplissage n'influence pratiquement pas ces dernières. Dans la plupart des cas, le recours à un agent de remplissage donne seulement lieu à une réduction de coûts de matière première, en substituant une fraction du matériau dispendieux par ce dernier.

En général, les propriétés chimiques et mécaniques de la matrice et du renfort sont très différentes. Le renfort forme le squelette, ou encore l'armature du composite. Il a pour fonction d'endosser l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite, alors que la matrice assure la liaison des renforts entre eux, leur protection du milieu extérieur et la répartition de la charge mécanique au sein du matériau.^[1,2,4] Les combinaisons donnant naissance aux meilleures propriétés (rigidité, résistance mécanique, légèreté, résistance à la corrosion, etc.), sont celles qui retiennent l'attention.

Il existe plusieurs types de matériaux composites. Cependant, deux grandes familles se

distinguent en fonction des caractéristiques de la matrice et des renforts:

- Les composites de grande diffusion, qui sont peu dispendieux et occupent une grande part du marché;
- Les composites à hautes performances, qui se trouvent le plus souvent renforcés par des fibres de carbone ou d'aramide, et sont surtout réservés à des secteurs de forte valeur ajoutée comme le secteur médical, l'aéronautique, les sports et les loisirs.^[2]

Les composites peuvent aussi être classés selon la nature de leur matrice, en cinq familles principales:^[5]

- Les composites à matrice céramique CMC (*Ceramic Matrix Composites*),
- Les composites à matrice métallique MMC (*Metal Matrix Composites*),
- Les composites à matrice intermétallique IMC (*Intermetallic Matrix Composites*),
- Les composites carbone-carbone CCC (*Carbon-Carbon Composites*),
- Les composites à matrice polymère PMC (*Polymer Matrix Composites*).

Les renforts utilisés en général, sont des fibres telles que les fibres de verre, de carbone ou d'aramide et les fibres naturelles.

1.1.1 Les matrices organiques

Les matrices jouent un rôle très important au sein des matériaux composites. Elles assurent définitivement la qualité de la cohésion du composite. Une matrice organique est formée par un ou plusieurs polymères. Ces derniers se subdivisent en deux grandes familles, à savoir les thermoplastiques (polypropylène PP, polyéthylène PE, polychlorure de vinyle PVC) et les thermodurcissables (époxy, polyuréthane PU, colles phénoliques). Ces familles se différencient entre elles, outre leurs propriétés chimiques, thermiques et mécaniques, par les méthodes de mise en œuvre ainsi que les propriétés obtenues dans les composites.^[1]

Après leur mise en œuvre, les thermodurcissables et les thermoplastiques forment un réseau tridimensionnel. Cependant, ils possèdent bel et bien des comportements différents à

l'échelle moléculaire. En effet, à l'intérieur de ce réseau, les molécules sont associées entre elles par des réticulations chez les thermodurcissables, tandis que chez les thermoplastiques, elles ne sont pas réticulées; elles sont donc soit linéaires, ou alors linéaires ramifiées. Ces différences de structure moléculaire font en sorte que les thermodurcissables acquièrent généralement une très haute résistance thermique, cependant, ils se retrouvent nettement moins résistants à l'impact.^[1] Les thermodurcissables enveloppent une très grande partie des composites à matrice organique, et ce, grâce à leur faible viscosité (avant réticulation) qui rend plus efficace le recouvrement des fibres. Par contre, une bonne maîtrise de l'étape de réticulation est requise afin de faciliter la mise en œuvre, sachant que cette dernière a lieu lors de la mise en œuvre. Les thermoplastiques quant à eux, possèdent la capacité d'être remis en forme une fois que la température requise est atteinte.^[1]

1.1.1.1 Les thermodurcissables

Les thermodurcissables représentent en grande partie les résines adhésives. Ils sont très utilisés pour le collage du bois, et comme colles dans les composites à base de fibres cellulosiques.^[6] Ces polymères assurent la liaison des fibres entre elles dans les panneaux composites afin d'assurer la cohésion de l'ensemble. Les thermodurcissables les plus utilisés sont l'urée-formaldéhyde (UF),^[7] les résines phénoliques (phénol-formaldéhyde PF) et les colles isocyanates.^[8,9] Le Tableau 1 dresse une liste des exemples de résines thermodurcissables et leurs caractéristiques mécaniques et thermiques.

Tableau 1: Caractéristiques des résines thermodurcissables les plus communes.^[10]

Résine	ρ (-)	E (GPa)	G (MPa)	ν (-)	σ_r (MPa)	T _{max} (°C)	α_d (10 ⁻⁵ K ⁻¹)
Époxyde	1,2	4,5	1600	0,4	130	90-200	0,3-1,6
Phénolique	1,3	3	1100	0,4	70	120-200	1,0-2,3
Uréthane	1,1	0,7-7			30	100	-
Polyester	1,2	4	1400	0,4	80	60-200	0,4-1,6
UF	1,2-1,5	6-10	-	-	40-80	140	0,7-1,1
PF	1,1-1,3	3-4	-	0,36	35-60	80-300	-
pMDI	1,24	-	-	-	-	230	-

Leur mise en œuvre, à haute température ou avec un agent durcisseur, représente un élément clé de la réticulation. En effet, la température, l'humidité et le temps affectent beaucoup la qualité des liaisons créées par réticulation.^[11-14] La formation d'un réseau tridimensionnel amorphe et irréversible s'en suit par la réticulation chimique. Il est important aussi de noter que l'humidité doit être prise en compte, bien que les effets de cette dernière diminuent avec l'augmentation de la température.

1.1.1.2 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se subdivisent en deux classes, à savoir les semi-cristallins et les amorphes.

Les polymères amorphes, composés d'une phase vitreuse, se caractérisent par leur état transparent à l'état solide, contrairement aux semi-cristallins. Les semi-cristallins, constitués en partie d'une phase amorphe, se caractérisent par leur capacité à cristalliser. En

effet, une partie des macromolécules se replie sur elle-même à des températures adéquates et s'assemble avec des chaînes voisines. C'est ainsi que se forme un réseau ordonné sous forme de cristallites. Une partie des macromolécules appartient donc à une ou plusieurs cristallites, mais aussi à la phase amorphe voisine. Il est à noter que ces structures ordonnées améliorent considérablement les propriétés mécaniques de ces thermoplastiques.^[15]

Les polymères thermoplastiques sont dérivés de monomères linéaires ou légèrement ramifiés. Ces monomères constituent le motif de base qui, répété plusieurs fois, forme ainsi la chaîne polymère. La chaîne élémentaire qui constitue la majorité des thermoplastiques vinyliques est sous forme d'un axe carbone-carbone. Ce sont les radicaux ou ramifications qui changent en fonction des différentes familles des thermoplastiques.^[2]

Sous l'action de la chaleur, la fusion du polymère a lieu, et mène progressivement à l'état liquide. Le polymère thermoplastique étant ramolli et les molécules étant excitées, certains mouvements dans les chaînes moléculaires s'ensuivent, sur des distances relativement grandes.^[2,3] Par refroidissement, le thermoplastique peut donc être solidifié en épousant la forme souhaitée. Les thermoplastiques se caractérisent par des propriétés de recyclage très intéressantes car ce processus de ramollissement par effet thermique et de durcissement par refroidissement peut être répété plusieurs fois.^[2] Même d'une manière indéfinie, il n'en résulte que très peu de modifications chimiques qui viennent altérer les thermoplastiques. S'il y a lieu, il s'agirait plutôt d'une modification de l'agencement intermoléculaire (volume libre). Cette aptitude à être recyclés distingue les thermoplastiques des thermodurcissables.

Parmi les thermoplastiques les plus importants, on peut citer la famille des polyoléfines (polyéthylènes, polypropylènes), les polystyrènes, les polymères à base de polychlorure de vinyle et les acryliques. Il est à noter aussi que certains polymères cellulosiques ayant fait l'objet de modification chimique, comptent parmi les thermoplastiques comme les acétates de cellulose.^[2] Le Tableau 2 donne quelques propriétés de certains thermoplastiques usuels.

Tableau 2: Caractéristiques des thermoplastiques les plus courants.^[16]

Polymère	T_G (°C)	T_F (°C)	ρ (-)	σ_t (MPa)	E (GPa)	α_d à 20°C (10⁻⁵ K⁻¹)
PP	5	165	0,92	30	1,2	9
HDPE	-100	134	0,95	28	1,1	3,4-4,0
PVC	75-105	160-220	1,39	58	2,9	1,6-7,7
PS	90-100	-	1,05	55	3,2	1,8-2,4
PET	70	255-265	1,30	47	2,6	-
ABS	90-120	-	1,05	50	2,5	-
PMMA	100	-	1,18	72-80	3,3	1,6-2,8

1.1.2 Les fibres de renfort

1.1.2.1 Les fibres de renfort usuelles

Il existe une multitude de types de fibres employées pour renforcer une matrice polymère. Cependant, les fibres les plus utilisées sont les fibres de verre, les fibres de carbone et les fibres de polyamide aromatique (Kevlar). Il existe d'autres fibres qui sont également commercialisées, mais elles restent peu fréquentes en raison de la complexité de leur mise en œuvre et de leur coût. On peut citer les fibres de bore, de carbure de silicium, d'alumine, de silice, de zircone, etc.^[4]

Les fibres de verre représentent les fibres les moins dispendieuses, mais ceci au dépend d'une extrême fragilité qu'elles possèdent. Un traitement d'ensimage est donc requis afin de limiter, dans la mesure du possible, la formation de microfissures en surface, même si elles conservent toujours un comportement fragile par la suite. La majorité des fibres de verre employées (environ 95%) sont des borosilicates d'aluminium (type E).^[3] Elles présentent néanmoins des propriétés mécaniques moyennes, telles que montrées dans le Tableau 3.

Tableau 3: Caractéristiques mécaniques des fibres de verre, de carbone et de polyamide.^[3]

Fibres	Module de flexion E (GPa)	Résistance mécanique R_m (GPa)
Verre	70	3,6
Carbone:		
- haut module	500	2,3
- haute résistance	230	4,0
Polyamide aromatique	131	2,8

Les fibres de carbone, quant à elles, sont synthétisées à partir de plusieurs précurseurs et diverses méthodes de mise en œuvre. Elles sont constituées essentiellement de graphite et possèdent des propriétés mécaniques moyennes, comme le montre le Tableau 3.

Le graphite est un matériau particulier possédant une structure cristallographique sous forme de feuillets, appelés des plans hexagonaux. Il présente des propriétés mécaniques très limitées lorsqu'il est sollicité dans une direction perpendiculaire aux plans hexagonaux. Cependant, ses propriétés mécaniques de résistance et de module sont très élevées dans le sens parallèle aux plans hexagonaux. Effectivement, les plans hexagonaux comprennent des liaisons carbone-carbone les plus fortes qu'elles soient, et l'idée réside, en fait, en l'alignement des plans hexagonaux avec la direction d'application de la charge, à partir d'un précurseur.

L'autre type de fibre couramment utilisée est la fibre de polyamide aromatique. Elle présente des propriétés mécaniques intermédiaires entre celles de la fibre de verre et celles de la fibre de carbone. Par contre, ses propriétés en compression sont très médiocres. Néanmoins, la fibre de Kevlar est souvent utilisée pour les applications à plus haute température, étant donné que des liaisons hydrogènes se répètent régulièrement le long des chaînes polymères, engendrant ainsi une cohésion significative entre les chaînes de Kevlar

qui les stabilise thermiquement.^[1]

Il est vrai que la synthèse de ces fibres émane d'une grande ingéniosité humaine. Cependant, grâce à des réactions de biosynthèse complexe, la nature crée des matériaux aux propriétés inimitables. Dans ces horizons, les fibres naturelles incitent beaucoup de curiosité et attirent beaucoup les chercheurs.

1.1.2.2 Les fibres naturelles

Aujourd'hui, la transition vers une économie durable et plus respectueuse de l'environnement s'effectue tout d'abord par un changement dans les cultures des plantes, la consommation alimentaire, la production d'énergie, la quête de ressources renouvelables, ainsi que l'incitation aux cultures non vivrières, afin de réduire la production pétrochimique et l'émission des gaz à effet de serre. C'est dans cette perspective que l'intérêt pour les fibres ligno-cellulosiques provenant de tissus végétaux s'est accru, tenant compte du fait qu'elles constituent des ressources renouvelables. Ces dernières se voient ainsi très prometteuses pour la transition vers une économie durable.

Le secteur textile est l'un des premiers qui s'est intéressé au marché des plantes textiles comme le coton, l'abaca, la fibre de coco, le jute et le sisal. Cependant, l'introduction des fibres synthétiques a dominé le marché, et les fibres naturelles ont subi une déclinaison sur ce marché. Toutefois, grâce à l'aspect écologique que présentent les fibres naturelles, de nombreux autres marchés ont fait apparition tels que les matériaux composites renforcés par des fibres naturelles pour l'industrie automobile, la construction, les géotextiles biodégradables et bien d'autres.^[4]

Une fibre est une matière très performante. Au fait, les modules d'élasticité et la résistance à la rupture d'une fibre extraite d'un matériau donné sont beaucoup plus significatifs que ceux du matériau brut. Il en résulte que l'assemblage des fibres engendre de meilleures propriétés que le même volume du matériau sous sa forme massive.^[17]

Les fibres naturelles peuvent être classées selon leur origine. Il est donc possible de distinguer trois grandes familles:^[18]

- Les fibres végétales: elles se subdivisent elles-mêmes selon leur provenance. On peut donc citer les fibres libériennes qui sont extraites de tiges de plantes (chanvre, lin, ramie, jute), les fibres dures qui sont extraites de feuilles, de troncs ou d'écorces de fruits (sisal, chanvre de Manille, noix de coco), et les fibres qui proviennent des poils séminaux de graines (coton, kapok);
- Les fibres animales: elles peuvent émaner des poils (toison animale) ou encore des sécrétions (soie);
- Les fibres minérales.

La Figure 1 illustre la classification des fibres naturelles.

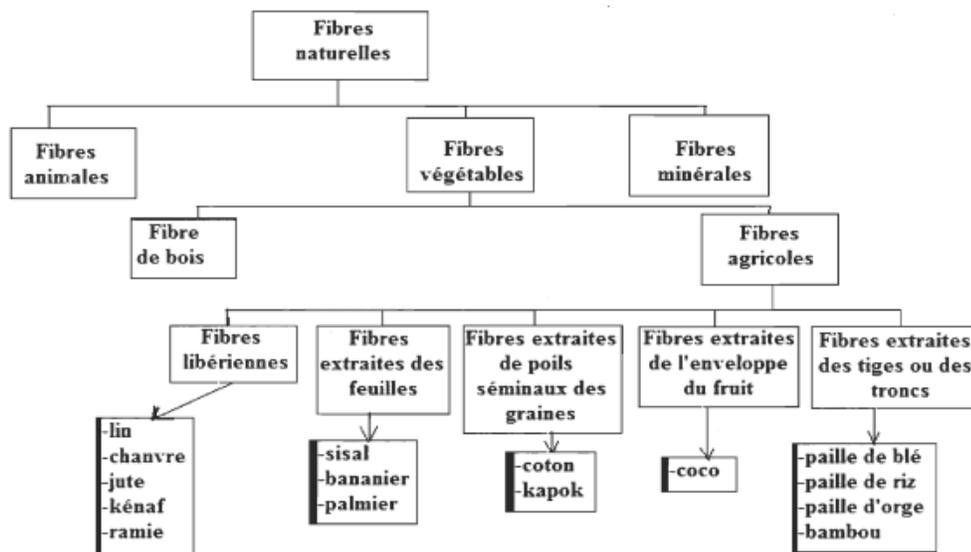


Figure 1: Classification des fibres naturelles et quelques exemples.^[19]

Les fibres naturelles, surtout les fibres végétales, sont très utilisées car elles sont très disponibles. Leur utilisation valorise donc les ressources locales d'un pays donné, tout en respectant l'environnement.

Les performances varient d'une fibre à une autre et il convient donc de noter que chaque type de fibres, dans ce cas les fibres végétales ou cellulosiques, possède des caractéristiques très variables, dues au caractère naturel.^[2] Le Tableau 4 dresse une liste des différentes fibres et les propriétés associées à chacune d'elles.

Tableau 4: Quelques caractéristiques des fibres naturelles.^[20]

Fibre	Longueur de la fibre technique (mm)	Diamètre (µm)	Facteur de forme L/D	Module de traction (GPa)	Déformation maximale (%)
Coton	25	12-25	2000	6,0-10,0	6,0-8,0
Lin	4,0-8,5	12-30	1500	50-70	1,3-3,3
Chanvre	5,0-40,0	16-50	550-960	30-60	1,7-2,7
Kénaf	2,5-4,5	14-33	-	60	1,7-2,1
Jute	2,5	5-25	110	20-55	1,5-2,0
Sisal	100-125	100-400	100	9-22	3,0-14,0
Banane	4,5-10	50-250	-	7-20	1,8-3,5
Abaca	60 et plus	50-280	-	-	2,1-2,4

Les fibres animales présentent elles aussi des propriétés intéressantes. En effet, les soies animales se caractérisent par un allongement à la rupture très important. Cette propriété explique le grand intérêt qui leur est porté, à savoir une absorption d'énergie mécanique exceptionnelle, comparée à celle des fibres synthétiques et des fibres naturelles.^[18]

Les fibres naturelles se composent principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Elles contiennent aussi des quantités faibles en protéines, extractibles et quelques composés inorganiques. Il existe différentes classifications de ces fibres. Les fibres dures, tel que le bois, forment un groupe à part entière qui représente environ 90% de la production mondiale.

La proportion de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine varie d'une espèce à une autre. À l'intérieur de chaque fibre, la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant la cellulose, qui est une structure très rigide.

La cellulose possède une structure en majeure partie cristalline, contrairement aux autres composantes des fibres qui présentent une structure amorphe. La cellulose cristalline se caractérise ainsi par un module d'élasticité très élevé, soit environ 136 GPa à comparer au 75 GPa de la fibre de verre. Cette rigidité émane d'un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné de la structure cristalline. Lors d'une elongation des fibres, cette structure particulière engendre un couplage torsion/traction qui peut avoir des incidences sur l'interface, sur la déformation ou sur les mécanismes de rupture d'un composite.^[21] La Figure 2 illustre la structure du bois.

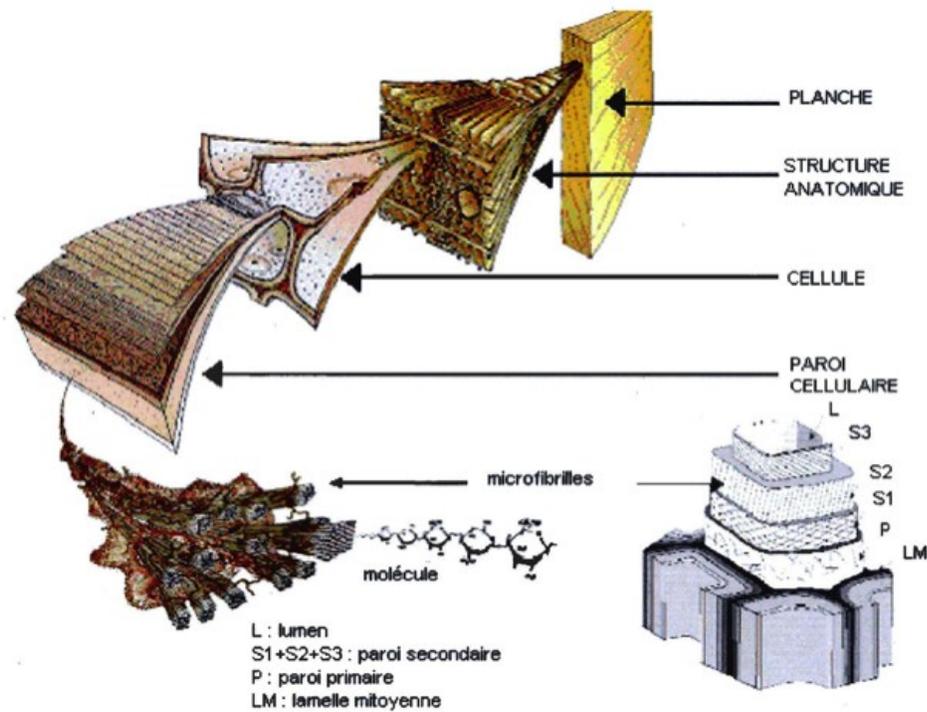


Figure 2: Structure du bois avec des observations multi-échelles.^[21]

L'utilisation de biocomposites, matériaux constitués de biopolymères (polymères biodégradables) et de biofibres (fibres biodégradables), est très avantageuse pour la préservation de l'environnement, et ceci grâce à la possibilité de les incorporer dans un compost en fin de vie.^[2]

1.2 Les composites bois-polymères

Les composites bois-polymère, ou encore bois-plastique, notés WPC (*Wood Polymer Composites*), résultent d'un mélange de fibres de bois et d'un ou plusieurs polymères thermoplastiques (voir Figure 3). Ils possèdent ainsi certaines caractéristiques tirées de ces deux ressources à savoir, l'apparence du bois et la performance du plastique en milieu humide. Ils sont souvent fabriqués à partir de matières recyclées, offrant ainsi la valorisation des résidus du bois et des plastiques de post-consommation.

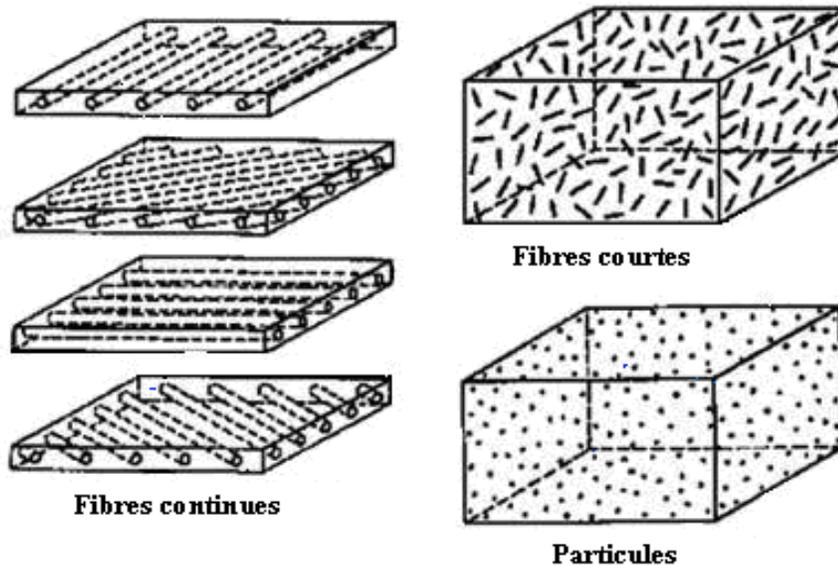


Figure 3: Schémas de principe de composites, selon la forme des fibres employées.^[2]

Un matériau composite renforcé de fibres naturelles se distingue, par rapport à un autre renforcé de fibres synthétiques ou autre, par un faible coût, une absence de toxicité, une faible densité, une absence d'abrasion sur les équipements et bien d'autres avantages du point de vue du développement durable.^[2]

De nos jours, l'actualité affirme que les réserves de pétrole sont en diminution progressive et des augmentations du prix du pétrole sont à prévoir. Heureusement, l'industrie du bois

(scierie, atelier de meuble, etc.) et celle des pâtes et papiers produisent souvent des rejets sous forme de fibres ou de poudre de bois ou de retailles de papier qui peuvent servir comme renforts dans certains composites. D'un point de vue économique, l'incorporation de fibres de bois est un choix judicieux, ces dernières étant moins chères et plus disponibles que les fibres synthétiques. D'autant plus qu'elles sont moins abrasives pour les équipements de mise en œuvre des composites et elles offrent par la même occasion l'amélioration de certaines propriétés mécaniques des polymères.^[22]

Historiquement, depuis plusieurs décennies déjà, plusieurs industries se sont intéressées aux matériaux composites bois-plastique. L'industrie automobile est l'une des premières qui a porté un grand intérêt aux composites bois-plastique et ce grâce à ce qu'ils offrent en terme d'avantages: réduction de poids et de coût, des propriétés mécaniques et acoustiques améliorées et un caractère recyclable.^[23,24] Même de nos jours, ces composites sont encore utilisés pour la production des pièces intérieures non-structurales des automobiles et leur développement attire l'attention de beaucoup de chercheurs dans divers domaines, au Québec et à l'échelle internationale.

L'utilisation des composites bois-plastique dans l'industrie automobile et dans plusieurs applications dans les matériaux de construction s'étend sur une large gamme, où la densité relativement faible des renforts naturels est un point majeur.^[25] Comme la légèreté des pièces attire beaucoup d'intérêt, le moussage des composites et les structures novatrices (conception et design) sont d'excellentes alternatives à ce sujet. C'est à ces fins que plusieurs entreprises entrent en production des WPC et les composites à base de fibres naturelles, et leur nombre se multiplie avec le temps.^[26] Cependant, l'utilisation de ces matériaux se concentre surtout pour des applications intérieures non-structurales à cause de leur résistance limitée à l'impact et à l'humidité. On peut citer parmi ces applications les meubles, armoires, rampes, portes, stores, fenêtres, etc.^[27] Néanmoins, certaines résines polymères possèdent un caractère fortement hydrophobe (polyoléfinés) et assurent donc la protection des fibres de l'eau. Ces composites sont alors utilisés pour usage extérieur aussi, tel que dans les ameublements de patio, mobiliers de jardin, planchers, bancs, tables de pique-nique, etc.

Le remplacement des fibres synthétiques par les fibres naturelles doit vraiment être pris au sérieux, car la plupart des fibres synthétiques ne répondent pas aux besoins environnementaux, en termes de recyclage et de développement durable.^[28] Les fibres naturelles, surtout dans le secteur du transport, offrent un poids très avantageux. En effet, cette diminution de poids participe à la lutte contre le réchauffement planétaire et par sa légèreté,^[26] les pièces automobiles à base de fibres naturelles réduisent le poids des véhicules, entraînant de la sorte une diminution de la consommation de carburant durant le transport.

La longueur des fibres de renforts est très importante dans les caractéristiques offertes. En effet, plus la fibre est courte, plus la résistance diminue. Cependant, certaines fibres ne sont pas disponibles sous forme continue; c'est le cas des fibres de bois. Par contre, l'emploi de fibres de bois est très intéressant car il permet d'utiliser les résidus industriels des firmes de transformation du bois (résidus de sciage par exemple). Le fait que ces fibres se trouvent sous forme raccourcie porte un grand avantage dans la mise en œuvre des WPC. En effet, les fibres de bois sont plus faciles à mettre en œuvre que les fibres longues ou tissées, car elles se répartissent de façon isotrope au cours de la mise en œuvre, alors que pour les fibres longues, des procédés spéciaux sont requis pour réaliser une orientation souhaitée.

Dans les composites à base de fibres de bois, un effort de traction est transféré aux fibres par un mécanisme de cisaillement entre les fibres et la matrice. Ainsi, quand la charge en traction est appliquée, la matrice polymère (moins rigide) tente à se déformer alors que les fibres de bois résistent mieux. La différence de déformation longitudinale entre les deux phases entraîne une distribution de contrainte de cisaillement le long des interfaces fibre-matrice. Cette distribution dépend de la qualité de l'adhésion entre ces dernières.^[22]

1.3 Les mousses polymères

Les mousses polymères résultent d'un mélange d'un agent gonflant, souvent additionné d'un agent de germination, avec un polymère fondu. Lors de la mise en œuvre, un gradient de

pression et/ou de température est appliqué à ce mélange, ce qui engendre un phénomène de nucléation responsable de la formation de bulles de gaz à l'intérieur de la matrice.^[29]

Historiquement, les premières mousses de polymère ont vu le jour vers la fin des années 1920 avec les mousses de latex.^[30] Le premier procédé développé fut le procédé Dunlop, ensuite il y a eu le procédé Talalay. Ils furent les deux méthodes principales dans la production industrielle de mousses.^[31]

Les agents gonflants, appelés aussi agents moussants, peuvent être classés en deux catégories: les agents gonflants chimiques qui se décomposent par réaction chimique libérant ainsi un gaz lors de la mise en œuvre; et les agents gonflants physiques souvent des gaz ou des liquides volatils.^[32]

Dans le début des années 1940, pour produire des mousses de polyéthylène, un procédé utilisant l'azote comme agent moussant physique a été développé par Johnston chez Dupont.^[33] L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent gonflant dans les mousses de polyéthylène, fut des premiers brevets publiés en 1945. Cependant, ces procédés n'ont pas vu de commercialisation réussie. Néanmoins, d'autres méthodes semblables qui ont eu recours à des solvants à bas point d'ébullition ou à des agents chimiques ont bien été acceptées sur le marché. Ce ne fût que dans les années 1950 que la production industrielle de polyéthylène moussé a été initiée dans des applications pour l'isolation des câbles électriques. Le polyéthylène était extrudé directement avec un agent gonflant chimique et atteignant ainsi une masse volumique de $0,5 \text{ g/cm}^3$.^[34] Depuis 1958, ce sont les polyéthylènes de basse densité qui ont dominé l'isolation en mousse de polyéthylènes. Cependant, l'introduction des polyéthylènes à haute densité a permis l'obtention de matériaux plus rigides, ce qui a incité au développement de nouvelles applications.^[35]

En presque 50 ans, plus de 1000 composés ont pu servir comme agents moussants chimiques, mais seulement une douzaine a pris place sur le marché industriel, parmi lesquels compte l'azodicarbonamide.^[36]

La nature et la concentration des agents moussants jouent un rôle important dans les performances des mousses produites, à savoir la masse volumique, les propriétés mécaniques et morphologiques.

Par ailleurs, la réduction de la densité qu'entraîne l'ajout d'agent gonflant, outre l'économie en matière de plastique, engendre une anisotropie des propriétés physiques du matériau. De ce fait, la morphologie des mousses polymères se trouve très intéressante pour l'isolation thermique et acoustique ainsi que d'autres applications où la légèreté des matériaux est cruciale tels que l'aéronautique, l'industrie automobile, les emballages, etc.

Dépendamment des cellules formées par les mousses, on retrouve, soit les mousses à cellules fermées, soit les mousses à cellules ouvertes. Pour les mousses à cellules fermées, les cavités ne sont ni brisées, ni perforées, et elles se trouvent bien distinctes les unes des autres. Cependant, pour les mousses à cellules ouvertes, c'est le cas contraire et les cavités forment une sorte de structure similaire à une éponge.^[37] De plus, selon le ratio taille/densité des cellules, les mousses se distinguent selon trois types comme l'indique le Tableau 5.

Tableau 5: Classification des mousses.^[38]

Type de mousses	Tailles des cellules (μm)	Densité des cellules ($\text{cellules}/\text{cm}^3$)
Conventionnelles	> 300	$<10^6$
À cellules fines	10-300	10^6-10^9
Microcellulaires	< 10	$>10^9$

1.3.1 Les agents moussants, agents de germination et additifs

L'ajout d'agent gonflant, d'agent de germination et divers autres additifs joue un rôle très important dans l'optimisation des performances des mousses développées.

1.3.1.1 Les agents gonflants

Comme décrit brièvement auparavant, on distingue deux grandes familles d'agents moussants: les agents gonflants chimiques et les agents gonflants physiques auxquels appartiennent les liquides volatils et les gaz non naturels que certains auteurs incluent dans une catégorie à part.^[32]

Les agents gonflants physiques les plus utilisés sont les gaz permanents tels que l'azote, l'air et le dioxyde de carbone. L'utilisation de l'hélium, de l'argon, ou de l'hydrogène et du méthane est très peu fréquente, et absente à l'échelle industrielle. Au niveau de la mise en œuvre, les gaz sont généralement comprimés et directement injectés dans le polymère fondu.

Les agents chimiques, quant à eux, constituent des composés chimiques de grande pureté et leur décomposition totale ou partielle a lieu lors de la mise en œuvre sous des conditions opératoires données.^[39] On retrouve parmi eux surtout le bicarbonate de calcium, le carbonate d'ammonium, les composés nitroso-aminés, et les composés azo et diazo.

L'azodicarbonamide figure parmi les agents chimiques les plus utilisés ces dernières années, grâce au bon nombre d'avantages qu'il compte, à savoir:

- le caractère inerte et la très grande quantité de gaz produits (azote, CO, CO₂);
- une température de décomposition modérée entre 200 et 225°C, et qui peut s'abaisser entre 165 et 180°C s'il est activé (avec un agent activant);
- une décomposition stable et très élevée (65%);
- un coût faible.

1.3.1.2 Les agents de germination

Les agents de germination, appelés aussi agents de nucléation, sont utilisés afin d'augmenter le taux de germination des bulles dans la matrice polymère en favorisant une nucléation hétérogène des cellules.^[40] La nucléation hétérogène est responsable d'une production plus importante de germes qui seront appelés à croître pour former des bulles de

gaz. Par contre, une nucléation homogène a lieu sans ajout de particules. Lors de cette nucléation hétérogène, l'agent de germination permet la création de sites de basses énergies, vers lesquels le gaz dissout dans le polymère migre et s'adsorbe pour donner naissance à un germe appelé à croître.^[39] Les agents de nucléation peuvent être ainsi classés en:

- agents de germination inorganiques (talc, carbonate de calcium, dioxyde de silicone, dioxyde de titane, stéarates de calcium, d'aluminium et de zinc, poudres de métaux, etc.);
- agents de germination accidentels (résidus d'agents gonflants chimiques, résidus de catalyseur, impuretés, lamelles de polymère fortement cristallisées, etc.);
- agents de germination additionnels provenant des additifs (pigments, fibres, antioxydants, stabilisants, etc.).

L'incidence de la nature et de la concentration d'un agent de nucléation dans la production des mousses a fait l'objet de plusieurs travaux.^[41,42]

1.3.1.3 Les additifs

Les additifs sont autant employés dans les polymères que dans les mousses de polymères. Il est possible de les classer selon les stabilisants, les antioxydants, les pigments, les plastifiants, les charges minérales, les agents de remplissage, les lubrifiants, les ignifugeants, les agents antimicrobiens, les antistatiques, et bien d'autres.^[43]

Ces additifs, bien qu'ils soient employés pour un rôle précis, peuvent aussi jouer le rôle d'agents de nucléation, ce qui rend difficile la maîtrise totale de la concentration en agent de germination.

1.3.2 Les mousses structurales

De nombreux procédés ont été développés dans le but de mettre en œuvre des mousses structurales. Au fait, ces mousses ont une structure de type sandwich qui comprend deux

parties: les peaux, appelées aussi semelles qui constituent une couche de polymères non moussés, et le cœur, appelé aussi âme, qui est constitué de polymères moussés. Les mousses structurales tirent profit de la rigidité mécanique qu'offrent les peaux et de la densité faible qu'offre le cœur.^[44,45]

Il est possible de subdiviser les mousses structurales selon l'épaisseur des couches, en mousses structurales symétriques et mousses structurales asymétriques. Les premières comprennent des peaux d'une même épaisseur, alors que pour les deuxièmes, les épaisseurs des peaux sont différentes.^[46]

Beaucoup d'industries se sont intéressées aux structures sandwichs parce que ces dernières offrent beaucoup d'avantages en termes de propriétés mécaniques spécifiques et de densité. Ce type de structure, tout comme les mousses simples, est très exploité dans diverses applications dans les secteurs de l'ameublement, l'automobile, l'aéronautique, l'aérospatial, l'isolation ou encore dans les emballages, les dispositifs de sport, les dispositifs flottants, etc. Plusieurs études ont démontré que les propriétés mécaniques des mousses polymères varient en fonction de leur densité.^[47-49] Cependant, deux mousses différentes, ayant la même densité, peuvent présenter des caractéristiques mécaniques très différentes. C'est alors que l'effet des paramètres morphologiques, tels que le profil de densité, la taille des cellules, la distribution des bulles, l'épaisseur de la peau, le ratio des épaisseurs de la peau et du cœur et la déformation des cellules, doit être pris en compte, mais il reste encore à cadrer.

1.4 Techniques de mise en œuvre

1.4.1 Extrusion

Une extrudeuse est constituée principalement d'une vis d'Archimède (hélice transporteuse) tournant en continu à l'intérieur d'un fourreau chauffé (Figure 4) et servant à faire des profilés. On peut aussi retrouver des modèles bi-vis. Dans ce cas, les vis peuvent être co-

rotatives ou contra-rotatives, intercalées ou pas. Le système se divise habituellement en trois zones, indépendamment de la géométrie: alimentation, compression et pompage. La zone d'alimentation a un grand entrefer et permet la plastification du polymère. Comme l'indique son nom, la zone de compression comprime le polymère fondu en réduisant l'entrefer et/ou le pas de la vis. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La filière (outil) représente la sortie de l'extrudeuse, et c'est elle qui donne la forme finale à l'extrudé à l'aide du profilé.^[50]

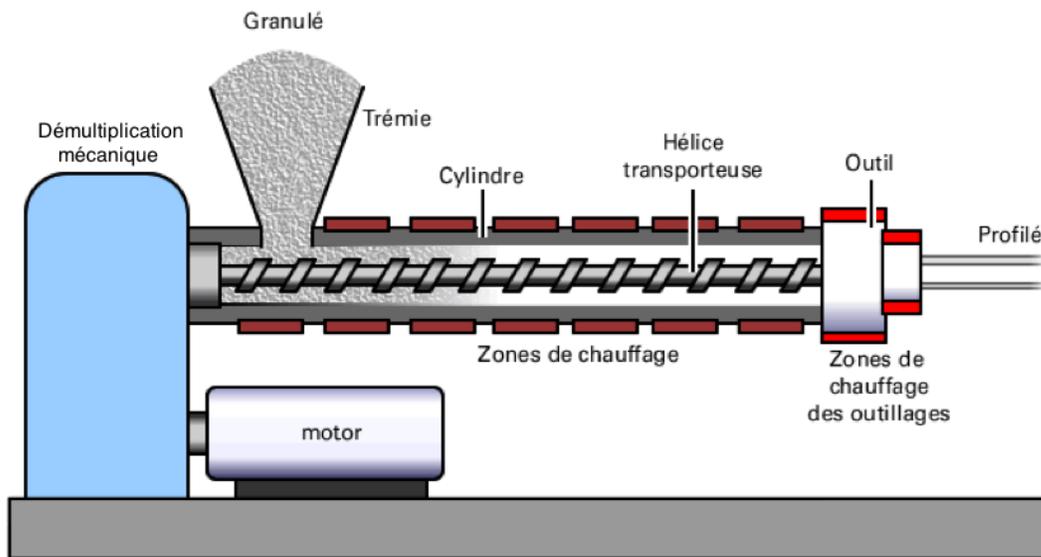


Figure 4: Schéma typique d'une extrudeuse.^[51]

Selon Kasliwal et Jones,^[52] un compoundage préliminaire adéquat doit être à la fois dispersif et distributif: un mélange dispersif sépare les agglomérations, tandis qu'un mélange distributif homogénéise la matrice. C'est dans ce but qu'un dédoublement de la vis est nécessaire pour l'extrusion des composites; une seconde trémie d'alimentation se retrouve dans la seconde zone d'alimentation de la vis. Ceci permettrait aux fibres ajoutées à un polymère d'avoir le temps nécessaire de s'immiscer au fondu, en minimisant les

contraintes mécaniques. Pour le cas des fibres de bois, la température doit être choisie de façon à minimiser la dégradation thermique, tout en assurant une bonne fluidité du composé.

L'extrusion de mousses composites est également possible. L'ajout de l'agent gonflant a lieu dans la seconde trémie. L'inclusion dans la première trémie entrainera un moussage précoce dans la seconde zone d'alimentation à cause de la chute de pression associée à l'accroissement de l'entrefer. Évidemment, le profil de température et la vitesse de rotation doivent être optimisés en fonction de la filière et des caractéristiques du profilé recherché.

1.4.2 Compression

Le moussage par compression nécessite un pré-mélange du polymère et du bois (et des additifs s'ils ont lieu) pour assurer une dispersion adéquate. Le composite est alors introduit entre deux plaques chauffantes et soumis à de grandes pressions (Figure 5). La température doit être choisie de façon à assurer la minimisation de la dégradation thermique de la fibre. Si un agent gonflant est ajouté, la température est choisie pour assurer aussi une décomposition adéquate de ce dernier. La température et la pression appliquées conduisent à la solubilisation du gaz ainsi produit. Le moussage n'aura lieu que suite au retrait de la pression, d'une manière brève et rapide et le moule doit être refroidi rapidement pour limiter la coalescence des cellules.

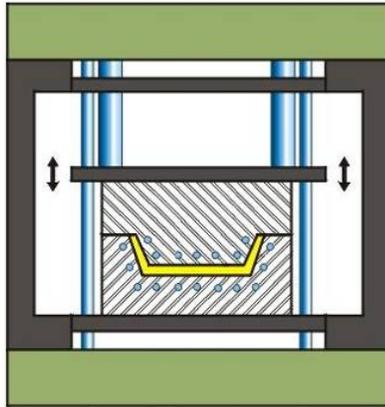


Figure 5: Schéma d'une presse à compression.^[50]

1.4.3 Injection

L'injection est un procédé semi-continu dans lequel un polymère fondu est injecté dans un moule tempéré, retenu sous pression et retiré lorsque le moule est refroidi et le polymère est solidifié. En fait, une presse à injection peut être représentée comme un hybride entre une extrudeuse et une presse à compression (Figure 6). Comme l'extrusion, le mélange est introduit dans une trémie et plastifié par une vis d'accumulation. La différence avec l'extrudeuse réside dans le fait que la vis de la presse recule à mesure que s'effectue la plastification; le polymère fondu et homogénéisé lors de la plastification s'entasse à l'avant de la vis dans la zone d'accumulation. Une fois que la quantité prédéterminée de polymère a été plastifiée, la vis agit comme un piston et injecte le mélange à haute pression vers le moule tempéré.

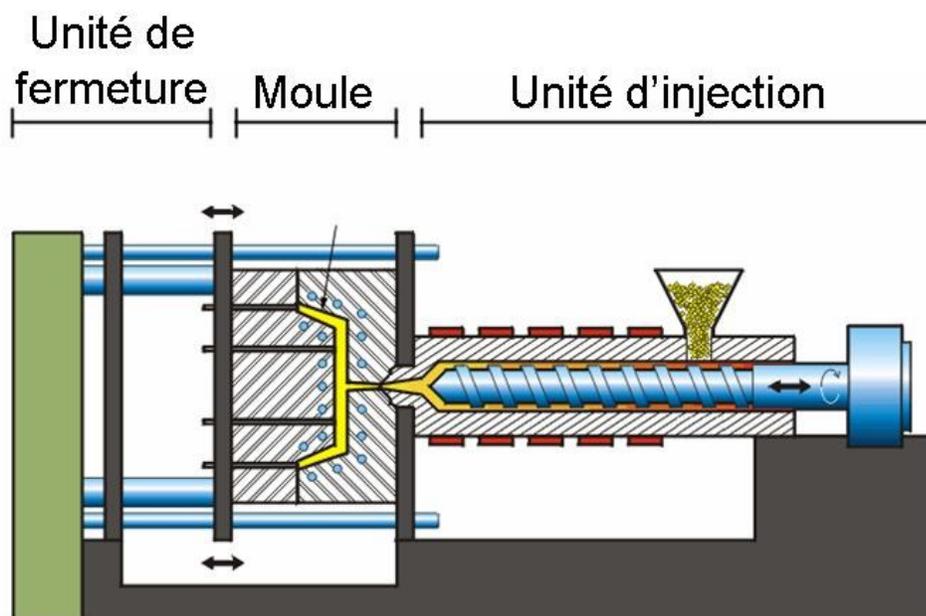


Figure 6: Schéma d'une presse à injection.^[50]

Avant d'atteindre les cavités, le mélange fondu traverse d'abord la carotte, les canaux d'alimentation et enfin les seuils des cavités. La carotte est formée d'un canal d'alimentation faisant le lien entre la buse de l'unité d'injection et les canaux proprement dits (Figure 7). Elle est perpendiculaire au plan d'ouverture du moule et est usinée avec un certain angle afin de permettre l'éjection. Le prolongement de la carotte dans la partie mobile assure l'emprisonnement du polymère refroidi. Les canaux d'alimentation, qui sont usinés dans le plan d'ouverture du moule, distribuent le fondu aux cavités et assurent une distribution dans le remplissage équilibrée. L'extrémité étroite du canal le rattachant à la cavité est dite seuil. Ce dernier facilite le détachement de la pièce et permet de bâtir un front d'écoulement. Sans une telle précaution, le polymère pourrait adopter une forme serpentine qui affecte les propriétés de la pièce. La pression d'injection est maintenue pendant un certain temps après l'étape de remplissage afin d'assurer une forme adéquate comme désirée. L'éjection de la pièce a lieu lorsqu'elle a été suffisamment refroidie.

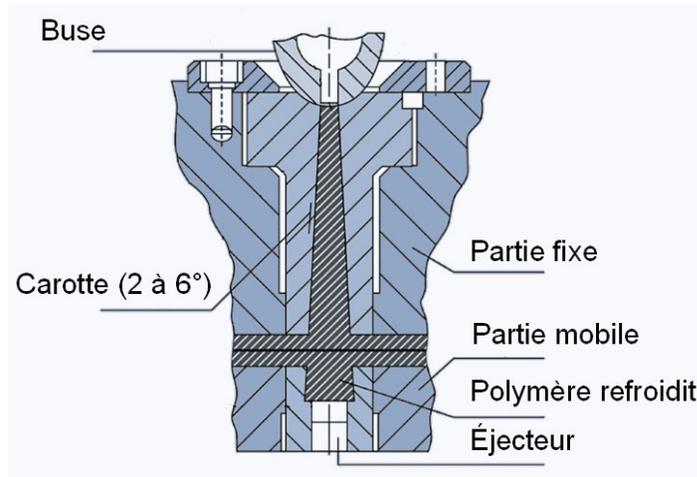


Figure 7: Schéma du moule d'une presse à injection.^[50]

L'écoulement normal du polymère, dit écoulement en fontaine, est schématisé dans la Figure 8-A.

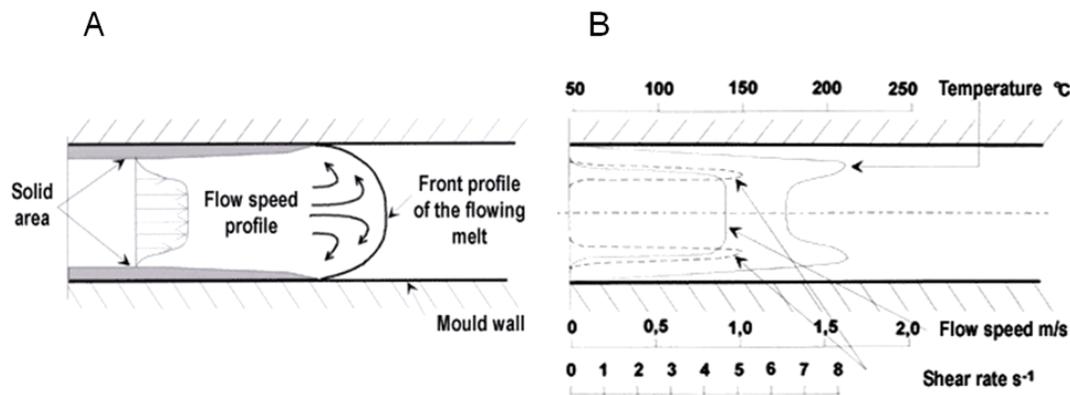


Figure 8: Schéma d'un écoulement en fontaine.^[50]

Le profil de vitesse de la résine est de type piston (*plug flow*). Ceci implique que la vitesse d'écoulement est maximale au cœur de la pièce et nulle près des parois. En fait, la solidification du polymère a lieu lors du contact avec les parois tempérées. Ce profil de vitesse engendre d'importantes contraintes de cisaillement aux abords des parois,

conduisant à une augmentation locale de la température (Figure 8-B). Ce cisaillement entraîne l'orientation des chaînes polymères, conférant au polymère des propriétés accrues. Ainsi, tant que la vitesse de remplissage demeure adéquate, le cisaillement limite la solidification précoce des canaux d'alimentation et permet un remplissage complet.

Le moussage des polymères ou des composites peut être effectué avec cette méthode d'injection. Pour ce faire, différentes manières peuvent être exploitées à cette fin. Pfannschmidt et Michaeli ont proposé trois méthodes d'incorporation du gaz dans le mélange fondu pour l'injection de mousses polymères.^[53] Il est donc possible soit de:

- mélanger à sec l'agent gonflant chimique avec le polymère avant l'introduction dans la trémie,
- précharger les granules d'un agent gonflant physique dans un autoclave avant l'introduction dans la trémie,
- injecter un gaz directement dans le fondu au niveau de la buse.

Cette dernière technique requiert d'importantes modifications. La présence de fibres aura peu d'effets sur ces méthodes de moussage puisqu'elles sont préalablement incorporées au polymère. Il est nécessaire de noter qu'un mélange préliminaire est toujours nécessaire lors de l'injection de composites afin d'assurer une bonne dispersion. Le moussage précoce d'une matrice thermoplastique saturée en gaz doit être évité et ceci conduira à la formation d'une mousse aux propriétés diminuées.

L'injection de mousses nécessite donc l'installation d'une valve à obstruction sur la buse de la presse, peu importe le type d'agent gonflant utilisé. Cette valve aura pour fonction d'empêcher l'expansion dans le fourreau en appliquant une contre-pression lors de la plastification sans causer de bavures.

Afin d'assurer la nucléation et la croissance cellulaires, une diminution de la pression à l'intérieur du moule est requise. Ceci peut être accompli de deux manières: l'injection de mousses à haute pression ou l'injection de mousses à basse pression. La première ressemble énormément à l'injection de pièces non-moussées, la différence réside dans le fait que le moule s'ouvrira pendant le refroidissement de la pièce afin de permettre la croissance

cellulaire à pression atmosphérique. Par contre, l'injection de mousses à basse pression ne nécessite pas l'utilisation d'un moule articulé; la chute de pression provient plutôt d'un remplissage partiel de la cavité (*short shot*). Le moussage ainsi amorcé comblera la portion de la cavité laissée vacante.

1.5 Objectifs du projet

Afin de faire face à la forte compétition, l'industrie des matériaux plastiques s'est résolue à optimiser, dans les moyens du possible, le ratio performance/coût de ses produits. Renforcer des thermoplastiques avec des fibres naturelles revient à économiser du polymère et à profiter du faible coût des fibres naturelles, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et une bonne apparence du produit fini.

Le renforcement des thermoplastiques avec des fibres de bois provenant d'une bande de sciure d'espèces mélangées (résidus ou déchets) est un sujet particulièrement intéressant, eu égard à la faible valeur commerciale qu'ont ces produits. Profiter de ces résidus de bois revient donc à contribuer au recyclage du bois et au développement durable et tirer profit de la disponibilité de ces matériaux au Québec et même ailleurs.

L'objectif principal du présent travail est donc d'étudier l'effet du renforcement des fibres de bois sur les propriétés mécaniques d'un polymère thermoplastique: l'UHMWPE.

Les échantillons produits doivent être uniformes et reproductibles, tout en ayant de bonnes propriétés mécaniques et morphologiques.

Le polymère utilisé dans cette étude est un produit commercial, employé tel que reçu, sous forme de poudre. La poudre de bois utilisée a été récupérée de résidus de bois d'espèces mélangées. Un mélange à sec des poudres dans un mélangeur simple (mixeur) a été effectué et la mise en forme des composites a été réalisée par compression à chaud. Les conditions de mise en œuvre seront décrites dans le troisième chapitre de ce mémoire. Par la suite, une caractérisation complète des échantillons moulés a été effectuée, en terme de morphologie, densité et propriétés mécaniques (flexion, tension et torsion). Aucun agent

couplant n'a été ajouté et aucun traitement préalable de la poudre de bois n'a été effectué afin de limiter l'étendue de cette étude.

Ce projet souligne la facilité de la mise en œuvre optée pour la fabrication de ces composites, de la capacité à tirer profit des caractéristiques qui revêtent le bois et l'UHMWPE, ainsi que le potentiel de combiner performance avec coût de production faible et intéressant.

Chapitre 2: Revue de la littérature

Dans ce chapitre, une revue de la littérature scientifique sur les composites à base de fibres naturelles et les composites à base de bois sera présentée. Par la suite, une revue sur les différents types de renforts utilisés pour le UHMWPE est présentée avant de s'attaquer au cas de ses composites à fibres naturelles. Les différentes techniques de fabrication, les caractérisations morphologiques et les propriétés mécaniques des différents composites seront rapportées.

2.1 Composites thermoplastiques à base de fibres naturelles

La littérature révèle que parmi les thermoplastiques, le polypropylène et le polyéthylène de haute densité représentent ceux qui sont les plus fréquents dans les recherches portées sur les composites thermoplastiques à base de fibres naturelles. Dans cette partie, des études seront présentées selon le type de thermoplastique utilisé.

2.1.1 Les composites à base de polypropylène

Sui et al. ont étudié le renforcement du polypropylène PP avec des fibres d'écorce de Tournesol en poudre (SHSD: *Sunflower hull sanding dust*) à 5% en masse.^[54] Ils se sont intéressés aux propriétés thermiques et mécaniques de ces composites et ils les ont comparées à leurs semblables avec de l'argile modifiée (*Organoclay*). Ils ont eu recours à l'extrusion pour produire les granulés de composites qui ont été par la suite mis en œuvre par compression. Le Tableau 6 représente les propriétés mécaniques obtenues dans cette étude.

Tableau 6: Propriétés en flexion du PP brut et des composites PP. ^[54]

	σ_f /MPa (Gain en pourcentage par rapport au PP brut)	E_f /GPa (Gain en pourcentage par rapport au PP brut)
PP brut	40.7 ± 0.7 (0%)	1.39 ± 0.12 (0%)
SHSD/PP	51.5 ± 2.1 (27%)	1.57 ± 0.09 (13%)
Organoclay/PP	49.4 ± 3.9 (21%)	1.51 ± 0.07 (9%)

Les auteurs ont constaté que les fibres de SHSD peuvent être dispersées uniformément dans la matrice PP avec l'extrusion. Cette étude a mené à la conclusion que les fibres de tournesol ont, en effet, augmenté les propriétés mécaniques des composites, comparées au polymère PP brut et au polymère renforcé avec de l'argile modifiée.

Il est à noter aussi que des composites à base de kaolin ont aussi été développés (de 0 à 60% en masse) et l'étude de leurs propriétés en flexion a été réalisée.^[55]

Wambua et al. ont étudié les propriétés balistiques des composites de polypropylène renforcés par des fibres de lin, de jute ou de chanvre. Afin d'étudier les propriétés balistiques, ils ont renforcé ces composites avec de l'acier mou.^[56]

Dans une autre recherche, Hassan et al. ont étudié les propriétés mécaniques du PP renforcé par de la paille de riz RS (*Rice Straw*) de 5 à 30% m/m. Ils ont en conclu que 20% de renfort en paille de riz avait donné les meilleures propriétés mécaniques que tout autre composition étudiée dans leur projet. Ils ont aussi rajouté à ces composites des algues et ont étudié aussi l'influence de ce renfort sur les caractéristiques mécaniques (tension, flexion et impact).^[57] Les Figures 10 et 11 présentent les résultats en tension qu'ils ont trouvés.

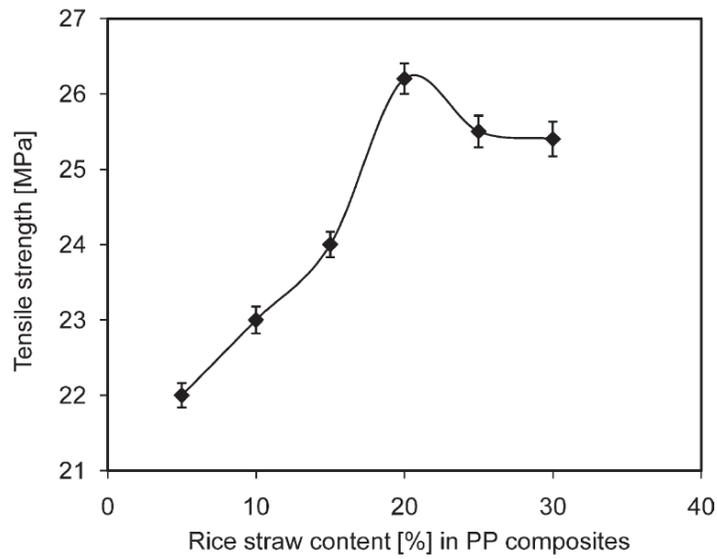


Figure 9: Résistance à la traction pour les composites selon Hassan et al. [57]

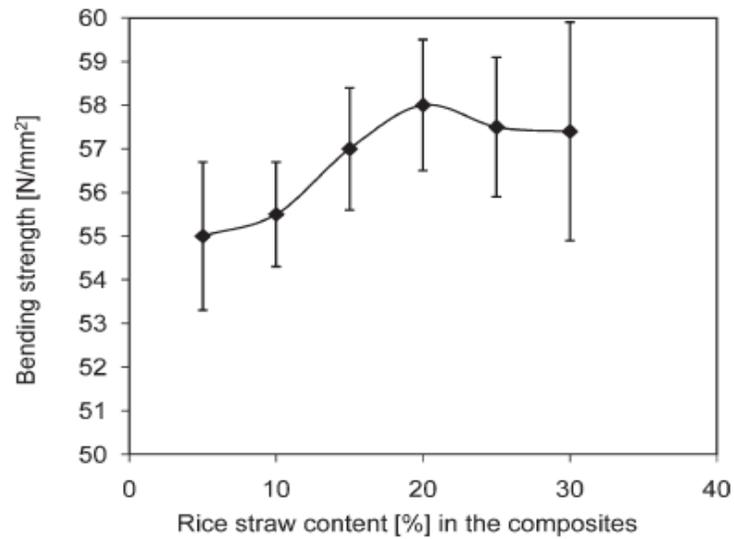


Figure 10: Résistance à la flexion pour les composites selon Hassan et al. [57]

Dans cette étude, une augmentation de la résistance en traction a été observée pour des concentrations en fibres allant de 5 à 20%. Cependant, au-delà de ces concentrations, une diminution de cette caractéristique est rapportée, mais elle n'est point significative. Ils ont

conclu que ceci est peut être dû à un manque de transfert de contrainte entre la matrice et les fibres.

Twite-Kabamba et al. ont étudié l'influence des fibres de chanvre ajoutées au PP (0 à 30% en masse), sur les propriétés rhéologiques (viscosité complexe, module de cisaillement, élongation, contrainte, etc.). Ils ont néanmoins utilisé un agent couplant de 0 à 0,06% en masse, qui est le polypropylène malaté MAPP (*Maleated Polypropylene*) afin d'étudier l'influence de ce dernier sur les propriétés mécaniques des composites PP/Chanvre.^[58]

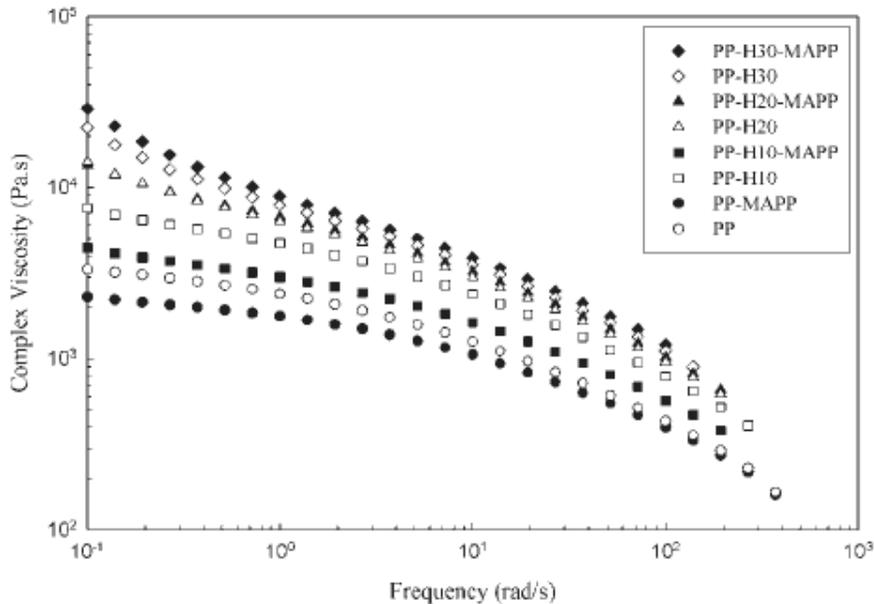


Figure 11: Viscosité complexe en fonction de la fréquence à 180°C et une déformation de 5% pour les différentes compositions de PP/Chanvre/MAPP.^[58]

Avec :

PP-H10-MAPP, PP-H20-MAPP et PP-H30-MAPP désignent respectivement les composites polypropylène, avec 10, 20 et 30% de fibres de chanvre (*Hemp*) avec du MAPP.

PP-H10, PP-H20 et PP-H30 désignent respectivement les composites polypropylène, avec 10, 20 et 30% de fibres de chanvre, sans ajout d'agent gonflant.

PP-MAPP désigne du polypropylène avec du MAPP seul et PP désigne du polypropylène brut.

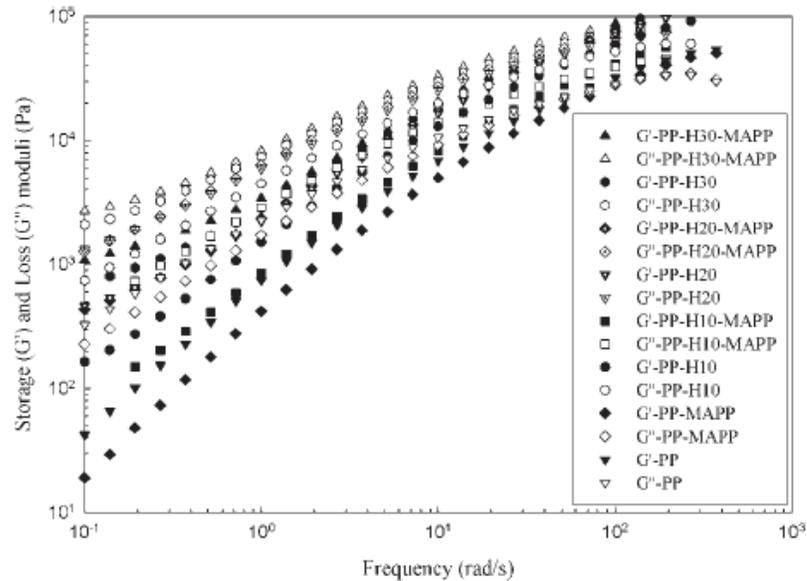


Figure 12: Les modules d'élasticité (G') et les modules de perte (G'') en fonction de la fréquence à 180°C et une déformation de 5% pour les différentes compositions de PP/Chanvre/MAPP.^[58]

Cette étude a mené à la conclusion que sous une contrainte de cisaillement, l'augmentation de la concentration en chanvre a renforcé le module de cisaillement (G_c) et la fréquence de composites sans agent couplant, alors que la présence du MAPP a renforcé les valeurs sauf pour une concentration en chanvre de 20% (PP-H20-MAPP). En utilisant le modèle de Carreau-Yasuda, la limite d'élasticité et la viscosité ont augmenté avec l'ajout du chanvre. Cependant, l'ajout du MAPP a diminué les valeurs des paramètres dans la région de la loi de puissance. La présence du MAPP est à l'origine de deux effets compétitifs: l'effet plastifiant de la matrice et l'effet améliorant l'adhésion entre fibre/polymère. La balance entre ces deux effets détermine le comportement final du composite. Ils ont conclu qu'une concentration critique en fibre de chanvre de 20% a été observée pour bien représenter ce compromis entre les deux effets sous les conditions étudiées.

Karkoodi et al. ont étudié l'influence de l'utilisation du PP recyclé, avec du chanvre (0 à 30% en masse), et l'influence du MAPP (0 à 5%), comme l'indique le Tableau 7, sur les caractéristiques mécaniques (tension, flexion, torsion et impact).^[59]

Tableau 7: La composition des échantillons et leurs codes, selon Kakroodi et al.^[59]

Sample code (-)	PP (wt %)	Hemp (wt %)	Fiber/Powder ratio	MAPP (wt %)
PP	100	0	-	0
h20f100	80	20	100/0	0
h20f80	80	20	80/20	0
h20f60	80	20	60/40	0
h20f33	80	20	33/67	0
h20f0	80	20	0/100	0
h30f100	70	30	100/0	0
h30f80	70	30	80/20	0
h30f60	70	30	60/40	0
h30f33	70	30	33/67	0
h30f0	70	30	0/100	0
h30f-3	70	30	100/0	3
h30f-5	70	30	100/0	5
h30p-3	70	30	0/100	3
h30p-5	70	30	0/100	5

Ils ont étudié l'influence du chanvre (fibre et poudre) et de l'agent couplant sur la densité (Figure 13). Ils ont constaté que l'augmentation de la concentration en chanvre et de l'agent couplant est suivie d'une augmentation de la densité.

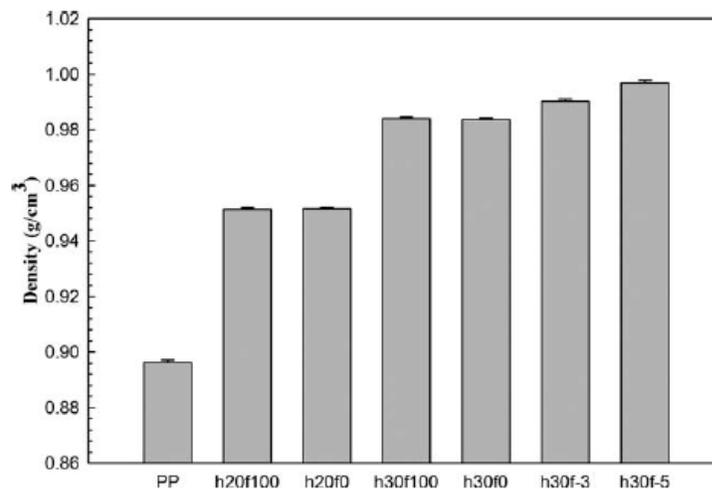


Figure 13: Effet de la teneur en chanvre et de l'ajout du MAPP sur la densité des composites.^[59]

Cette étude a mené à la conclusion que les propriétés mécaniques des composites dépendent en effet de la concentration en chanvre. Ils ont observé que la résistance en traction ainsi que les modules de tension, de flexion et de torsion ont augmenté avec l'augmentation de la concentration en chanvre. Cependant, l'élongation à la rupture, la ductilité et la résistance à l'impact ont diminué avec l'augmentation de la concentration en chanvre (voir Tableau 8). Des résultats intéressants ont été obtenus pour les composites hybrides. Les auteurs en sont arrivés à la conclusion qu'une déviation positive a été observée pour une concentration faible en chanvre (20%), alors que des déviations négatives ou absentes ont été observées pour des concentrations plus élevées (30%). En général, le ratio f/p (fibre/poudre) de 80/20 a révélé des propriétés optimales pour 20% en concentration totale en chanvre. Finalement, la meilleure concentration en agent couplant qui a été observée pour des résultats optimaux est de 3% en masse de chanvre.

Tableau 8: Caractéristiques mécaniques des composites selon Kakroodi et al.^[59]

Sample	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Ductility (MJ/m ³)	Flexural modulus (MPa)	Impact strength (J/m)	Torsion modulus (MPa)
PP	21.6 (0.5)	334 (37)	–	–	1454 (33)	28.3 (2.0)	477 (5)
h20f100	23.9 (0.5)	472 (21)	25.4 (4.8)	3.02 (0.18)	1746 (50)	18.5 (0.6)	620 (8)
h20f80	25.4 (0.6)	518 (26)	29.9 (4.6)	3.51 (0.14)	2273 (92)	16.4 (0.9)	713 (26)
h20f60	24.3 (0.7)	515 (17)	19.0 (1.5)	3.86 (0.23)	2076 (120)	17.5 (1.2)	654 (17)
h20f33	23.9 (1.6)	488 (23)	18.2 (2.2)	2.59 (0.14)	1897 (78)	15.3 (1.6)	596 (21)
h20f0	21.2 (0.8)	425 (40)	16.9 (1.9)	2.64 (0.24)	1856 (45)	11.9 (0.7)	624 (4)
h30f100	25.3 (0.8)	551 (34)	18.3 (2.6)	2.45 (0.21)	2575 (70)	16.5 (1.3)	754 (34)
h30f80	22.6 (1.0)	575 (31)	18.8 (3.1)	2.38 (0.12)	2138 (60)	15.7 (1.3)	793 (23)
h30f60	21.7 (1.0)	591 (40)	20.0 (1.9)	2.30 (0.26)	2142 (114)	14.7 (1.6)	740 (9)
h30f33	21.6 (0.8)	569 (28)	16.9 (1.7)	2.00 (0.21)	2138 (163)	15.2 (1.2)	738 (14)
h30f0	22.2 (1.1)	571 (11)	16.0 (1.4)	1.96 (0.19)	2049 (98)	11.0 (0.8)	719 (5)
h30f-3	25.9 (0.3)	612 (16)	17.9 (1.2)	2.51 (0.09)	2658 (126)	18.0 (0.9)	765 (20)
h30f-5	27.0 (0.9)	603 (20)	13.5 (0.5)	2.39 (0.14)	2682 (93)	18.3 (1.2)	770 (28)
h30p-3	23.7 (2.1)	590 (12)	15.0 (1.1)	1.97 (0.12)	2241 (228)	13.2 (0.8)	731 (16)
h30p-5	26.0 (0.7)	592 (14)	14.4 (1.8)	1.99 (0.28)	2192 (173)	12.7 (0.5)	730 (26)

2.1.2 Les composites à base de polyéthylène

Le polyéthylène de haute densité HDPE s'avère être le plus rapporté dans la littérature pendant la recherche sur les composites à matrice polyéthylène.

Des analyses chimiques, morphologiques et mécaniques ont été portées sur des composites de HDPE recyclé avec des cosses de riz (*Rice Husk*) comme renforts, après leur modification chimique afin d'augmenter l'adhésion avec la matrice de HDPE.^[60]

Dans une autre étude, des composites de HDPE renforcés par de la paille de riz (RS: *Rice Straw*) ont été produits par extrusion et moulés par compression. Cette recherche a eu comme objet l'étude de différents agents couplants (un copolymère éthylène/propylène uEPR (*unfunctionalized ethylene/propylene copolymer*), un copolymère éthylène/propylène greffé d'anhydride maléique EPR-g-MA (*maleic anhydride grafted EPR*) et du polyéthylène greffé d'anhydride maléique PE-g-MA (*maleic anhydride grafted PE*)) et leur influence sur les caractéristiques morphologiques et mécaniques des composites produits en terme de flexion, tension et impact.^[61] Les différentes compositions sont représentées dans le Tableau 9, avec les différentes propriétés mécaniques observées.

Tableau 9: Sommaire des propriétés mécaniques pour le HDPE vierge et les composites HDPE/RS avec des agents couplants individuels selon Yao et al.^[61]

System ^a	Compatibilizer content (wt %) ^b	Strength property			Modulus property	
		Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Impact strength (KJ/m ²)	Tensile modulus (GPa)	Flexural modulus (GPa)
Control group						
Virgin HDPE		18.9 (0.2)G ^{c,d}	21.3 (0.1)G	8.12 (0.21)A	0.26 (0.02)D	0.80 (0.01)H
HDPE/RS w/o compatibilizer		20.3 (0.4)E	31.7 (0.8)E	3.20 (0.14)FG	3.36 (0.10)B	2.72 (0.06)A
HDPE/RS/PE-g-MA						
	1.5	22.5 (1.2)C	38.8 (0.6)B	4.62 (0.29)C	2.72 (0.26)C	1.78 (0.04)E
	2.9	24.2 (0.5)B	41.7 (0.7)A	4.68 (0.14)C	2.70 (0.39)C	1.87 (0.07)E
	4.3	26.0 (0.5)A	41.3 (0.7)A	5.34 (0.13)B	2.75 (0.25)C	1.68 (0.05)F
HDPE/RS/uEPR						
	1.5	19.3 (0.6)FG	33.0 (0.8)D	3.01 (0.18)G	4.26 (0.35)A	2.59 (0.11)B
	2.9	18.7 (0.3)G	31.5 (0.7)E	3.27 (0.12)F	3.46 (0.15)B	2.54 (0.11)B
	4.3	19.8 (0.6)EF	30.1 (0.9)F	4.74 (0.17)C	2.72 (0.38)C	1.59 (0.07)G
HDPE/RS/EPR-g-MA						
	1.5	22.4 (0.4)C	33.7 (0.5)D	3.60 (0.10)E	3.32 (0.18)B	2.24 (0.02)C
	2.9	21.5 (0.1)D	35.6 (0.3)C	4.31 (0.18)D	3.30 (0.05)B	2.17 (0.07)CD
	4.3	22.9 (0.6)C	38.1 (0.4)B	5.12 (0.32)B	2.92 (0.20)C	2.14 (0.09)D

^a HDPE/RS = 60 : 40 (wt %) fixed for all composites.

^b The content of each compatibilizer was based on the total composite weight.

^c Mean values with the same capital letter for each property are not significantly different at the 5% significance level.

^d Numbers in the parenthesis are standard deviation based on five specimens.

Ils ont aussi testé l'effet de la combinaison de deux agents couplants en même temps comme l'indique le Tableau 10.

Tableau 10: Effet du ratio PE-g-MA/EPR sur les propriétés mécaniques des composites HDPE/RS modifiés selon Yao et al.^[61]

System ^a	Total compatibilizer content ^b (%)	PE-g-MA/EPR ratio	Strength property			Modulus property	
			Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Impact strength (KJ/m ²)	Tensile modulus (GPa)	Flexural modulus (GPa)
Control group							
		Virgin HDPE	18.9 (0.2)G ^{c,d}	21.3 (0.1)G	8.12 (0.21)A	0.26 (0.02)F	0.80 (0.01)J
		HDPE/RS without compatibilizer	20.3 (0.4)F	31.7 (0.8)F	3.20 (0.14)G	3.36 (0.10)AB	2.72 (0.06)A
		HDPE/RS/PE-g-MA/uEPR					
		2 : 1	21.5 (0.4)E	37.3 (0.7)D	3.82 (0.20)F	3.11 (0.56)BC	1.97 (0.08)G
	1.5	1 : 1	23.4 (0.5)CD	32.5 (0.9)F	3.83 (0.17)F	3.29 (0.38)B	2.20 (0.06)DE
		1 : 2	22.4 (1.1)DE	31.6 (0.6)F	2.89 (0.09)H	3.38 (0.11)AB	2.57 (0.07)B
		2 : 1	24.7 (0.8)B	38.3 (0.7)B	4.81 (0.31)D	2.67 (0.19)E	1.77 (0.01)I
	4.3	1 : 1	23.1 (1.4)CD	38.2 (0.9)BC	4.43 (0.28)E	2.83 (0.16)CDE	2.06 (0.06)F
		1 : 2	23.0 (0.3)CD	37.3 (0.7)D	4.41 (0.22)E	2.57 (0.06)E	2.29 (0.04)C
		HDPE/RS/PE-g-MA/EPR-g-MA					
		2 : 1	21.8 (0.4)E	37.6 (0.3)BCD	3.72 (0.20)F	3.05 (0.19)BCD	2.17 (0.03)DE
	1.5	1 : 1	23.9 (0.1)BC	36.1 (0.8)E	4.78 (0.11)D	2.90 (0.45)CDE	2.21 (0.03)D
		1 : 2	21.6 (0.5)E	35.7 (0.3)E	3.32 (0.09)G	3.66 (0.05)A	2.55 (0.04)B
		2 : 1	25.8 (1.4)A	40.6 (0.1)A	4.99 (0.10)CD	2.78 (0.07)CDE	1.87 (0.02)H
	4.3	1 : 1	26.4 (0.9)A	39.8 (0.4)A	5.50 (0.16)B	2.69 (0.11)DE	1.93 (0.05)HG
		1 : 2	25.6 (0.3)A	37.4 (0.4)CD	5.19 (0.15)C	2.64 (0.28)E	2.13 (0.03)E

^a HDPE/RS = 60 : 40 (wt %) fixed for all composites.

^b The content was based on the total composite weight.

^c Mean values with the same capitalized letter for each property are not significantly different at the 5% significance level.

^d Numbers in the parenthesis are standard deviation based on five specimens.

Cette étude a mené à la conclusion que l'ajout du PE-g-MA ou du EPR-g-MA seuls renforçait les résistances à la traction, à la flexion et à l'impact des composites, alors que l'uEPR a montré un effet négatif sur la résistance à la traction et à la tension, malgré un renforcement modéré de la résistance à l'impact. Les modules de flexion et de tension ont été diminués avec l'ajout de ces additifs individuellement. Les auteurs ont observé que lors de l'ajout combiné de PE-g-MA/EPR, le ratio optimal est de 2:1 alors que pour PE-g-MA/uEPR et PE-g-MA/EPR-g-MA il est de 1:1. Pour ces meilleures combinaisons d'agents couplants, les composites ont manifesté une meilleure résistance et des modules acceptables en comparaison avec ceux modifiés avec du uEPR ou EPR-g-MA seuls. Ils ont conclu que les composites modifiés avec les agents combinés PE-g-MA/EPR-g-MA ont montré une meilleure résistance à l'impact que ceux modifiés avec du PE-g-MA seul.

D'autres chercheurs se sont intéressés à employer la bagasse comme renfort pour des matrices de HDPE et de PVC vierges et recyclées et à l'étude mécanique de ces composites.^[62]

Il est à noter que d'autres polymères, hormis les thermoplastiques, telles que des résines époxy, ont été employés afin de produire des composites à base de fibres naturelles.^[2, 63, 64]

2.2 Composites thermoplastiques à base de bois

2.2.1 Composites polypropylène/bois

En 2003, des composites à base de fibres de bois (FB) ont été étudiés par Bledzki et al., avec des pourcentages en fibres de 50% en masse. Dans cette étude, différents types de fibres de bois ont été employés, à savoir des FB dures, souples (150 - 500 μm) et des FB longues (4 - 25 mm) et des copeaux de bois. Afin d'améliorer la surface matrice/fibre, un agent couplant a été ajouté, le MAH-PP à 5% en masse (polypropylène anhydride maléique (*maleic anhydride-polypropylene copolymer*)). Au terme de cette recherche, les propriétés mécaniques des composites (tension, flexion et impact) ont été exploitées en fonction de l'agent couplant et de la structure et longueur des fibres. Il a été démontré que la résistance à la traction et la flexion ont été renforcées de 65% et 50% respectivement, avec l'ajout de copeaux de bois et 5% de MAH-PP. Par contre, ce sont les composites PP-FB dures qui montrent les valeurs à l'impact les plus importantes. Les mélanges ont été préparés soit par extrusion (pour les FB dures et souples), soit dans un mélangeur à haute vitesse (pour les fibres longues et les copeaux de bois). Par la suite, la mise en œuvre des composites a été réalisée par injection.^[65] La Figure 14 regroupe les différentes propriétés mécaniques obtenues dans cette étude.

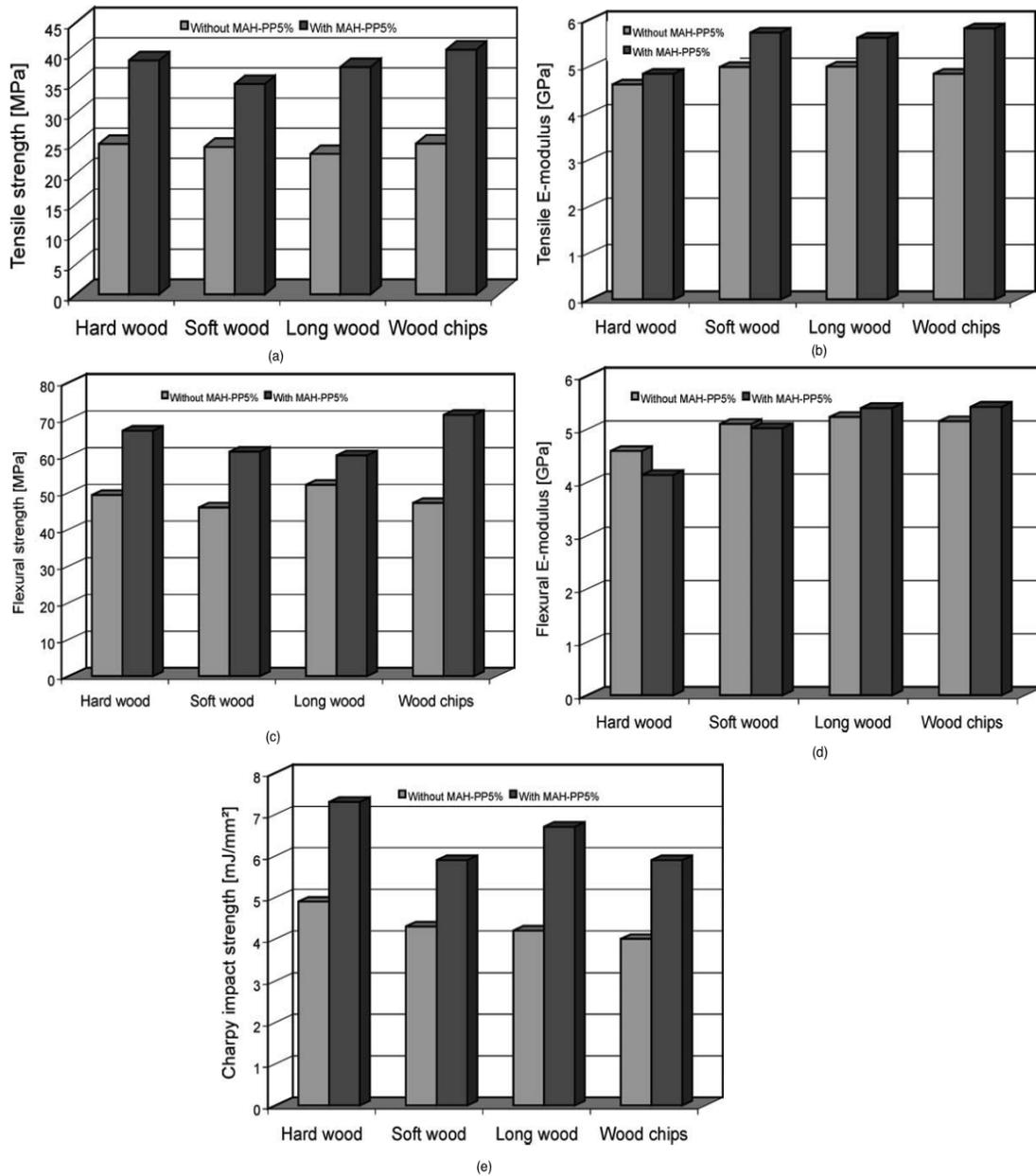


Figure 14: Les différentes caractéristiques mécaniques en fonction du type de fibres employés, avec ou sans agent couplant et avec 50% en masse de concentration en fibre: a) Résistance à la traction, b) Module de traction, c) Résistance à la flexion, d) Module de flexion et e) Résistance à l'impact; selon Bledzki et al.^[65]

Une autre étude comparative entre différents procédés de mise en œuvre a été menée par Bledzki et al. en 2004, employant le PP comme matrice et des fibres de bois comme renfort (FB dures et souples), ainsi que différents agents couplants: deux formes commerciales de MAPP et un PVMA (*Terpolymer of polypropylene–vinylacetate–maleic anhydride*). Les caractéristiques mécaniques de ces composites ainsi que l'absorption de l'eau ont été étudiées.^[66]

Dans une autre étude, des composites de PP renforcé par des fibres de bois (sciures) de 250 µm, avec des pourcentages allant de 0 à 40% en masse ont été développés. Ils ont aussi étudié l'effet de l'agent couplant MAPP sur les caractéristiques mécaniques de ces composites (tension, flexion impact Izod) et sur l'absorption en eau.^[67]

Une étude sur l'inflammabilité et les caractéristiques mécaniques de composites PP/farine de bois a été menée par Abu Bakar et al., avec l'ajout d'un agent couplant (MAPP) et d'un retardateur de l'inflammabilité.^[68]

Stark et al. ont étudié l'effet de la nature et de la taille des particules de bois dans les composites polypropylène/farine de bois.^[69, 70] Un mélange préliminaire des constituants a été effectué par extrusion. L'extrudé, refroidi dans un bain d'eau puis séché dans un four à 105°C, a été injecté à l'aide d'une presse standard. En premier lieu, l'effet de la concentration de bois sur les propriétés des échantillons a été étudié, avec des teneurs de bois (40 mesh) allant de 20 à 60%. Ils ont constaté que l'augmentation de la teneur en bois a en effet augmenté les modules en tension et en flexion, la densité, la température de déviation et l'énergie d'impact avec entaille, tandis qu'elle a diminué la résistance en traction, l'élongation en traction, le retrait, l'indice de fluidité et l'énergie d'impact sans entaille. Cependant, la résistance en flexion a atteint un optimum pour une teneur de 40% de bois, au-delà de cette teneur, une diminution a été observée. Les résultats en flexion, tension et impact sont illustrés dans la Figure 15.

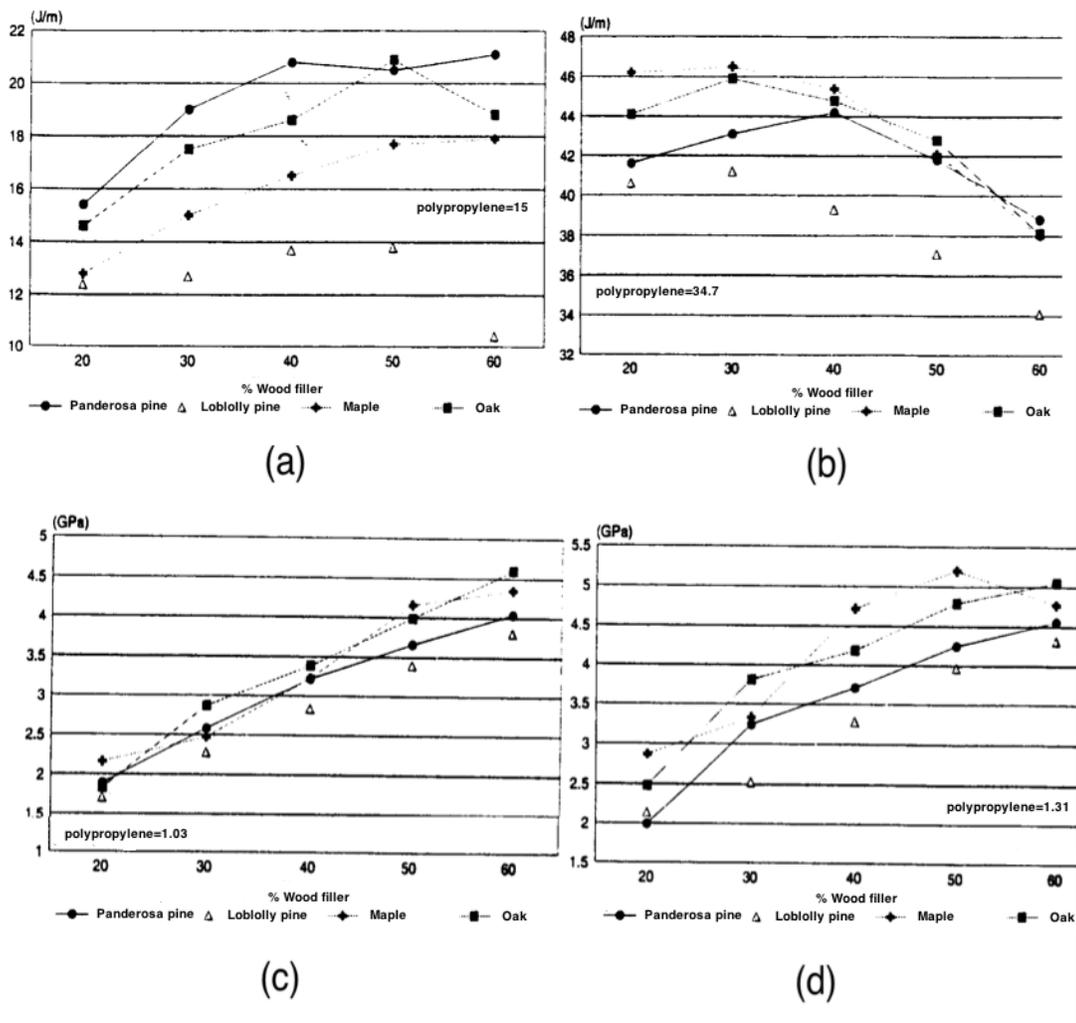


Figure 15: Effets de la teneur en bois sur les propriétés mécaniques: a) Énergie à l'impact, b) Résistance à la flexion maximale, c) MOE en flexion, d) MOE en tension.^[70]

Ils ont également vérifié l'effet de la nature de la farine de bois sur les composites, quatre types de bois ayant été expérimentés (Figure 15). En effet, deux types de pins, d'érables et de chênes ont été utilisés. De façon générale, les composites à base de feuillus présentent de meilleures propriétés en tension et en flexion que leurs contreparties à base de bois résineux. Enfin, ils ont étudié l'effet de la taille des particules sur les propriétés

mécaniques. Quatre distributions étroites de tailles de particules, entre 2 et 120 mesh (0,841 et 0,125 mm respectivement), ont été utilisées. Ces tests ont été effectués en maintenant la teneur en bois constante à 40% massique. L'augmentation de la taille de particules accroît l'indice de fluidité et l'énergie d'impact avec entaille, tandis qu'elle décroît l'énergie d'impact sans entaille. Pour des particules de taille inférieure à 0,25 mm, les modules en flexion et en tension augmentent avec l'accroissement de la taille des particules. Ils ont conclu aussi que la densité des échantillons est indépendante de la taille des particules.

Douglas et al. ont étudié le polychlorure de vinyle (PVC), le polypropylène (PP), et le polyéthylène de basse densité LDPE (*low density polyethylene*) renforcés par la farine de bois (sciure de 90-150 microns et 212-850 microns) de 20 à 60% en masse, avec l'ajout de deux agents couplants de 1 à 2% en masse. Les mélanges ont été préparés par extrusion, et les échantillons mis en œuvre par injection. L'étude des caractéristiques mécaniques réalisée sur les composites a montré que l'impact, la résistance à la rupture et le module de tension ont été les plus améliorés pour les composites de PP et de LDPE avec 1% d'agent couplant.^[71]

Une étude a porté sur des composites PP/farine de bois (70-150 μm) de 0 à 70% en masse, avec l'ajout d'agent couplant MAPP de 0 à 0,25% masse/masse du bois. La caractérisation mécanique de ces composites a été réalisée, et il a été démontré que le module de Young augmentait avec l'augmentation du pourcentage en fibres de bois.^[72]

2.2.2 Composites polyéthylène/bois

Najafi et al. ont étudié les composites HDPE/Fibre de bois. Ils ont eu recours à un mélange à sec de poudre de bois (60% en masse) et de poudre de HDPE, et les composites ont été moulés par compression. Ils ont étudié l'effet de la charge et du type du polymère (recyclé ou vierge) sur la flexion, les modules d'élasticité (MOE) et de rupture (MOR), ainsi que la déformation de fluage.^[73] La Figure 16 indique les résultats de MOE et MOR pour les différents types de HDPE utilisés.

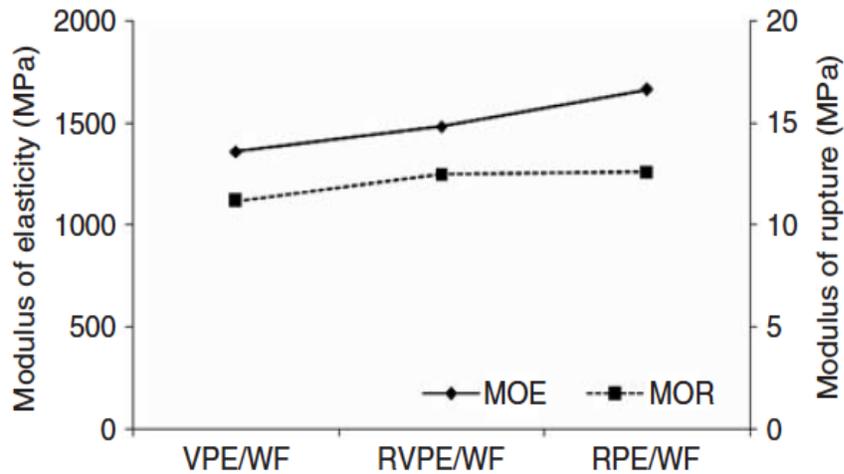


Figure 16: Effet du type de matrice sur le module d'élasticité (MOE) et sur le module de rupture (MOR), avec VPE (polymère vierge), RVPE (polymère vierge et recyclé 50/50), RPE (polymère recyclé) et WF (farine de bois), selon Najafi et al.^[73]

D'après cette étude, les chercheurs ont constaté que les modules des composites contenant du HDPE recyclé sont plus élevés que ceux des composites avec du HDPE vierge. Avec l'ajout de 40% de HDPE recyclé (RPE), les modules ont augmenté. Ils ont conclu que les composites contenant du HDPE vierge et de la farine de bois ont montré une déformation de fluage et des modules plus importants que ceux du polymère vierge, et que l'augmentation de la concentration en polymère recyclé a induit une diminution de la déformation de fluage, mais une augmentation des modules d'élasticité et de rupture.

Une autre étude menée par Kaboorani et al. a investigué l'effet du traitement de la fibre de bois (400 μm) par préchauffage sur la stabilité thermique des composites de HDPE/Farine de bois (25 et 50% en masse) avec un agent couplant MAPP (0 à 2% en masse).^[74]

Erchiqui et al. ont étudié les propriétés mécaniques et les propriétés de relaxation des composites HDPE/Fibres de bois (0 à 60% en masse), avec l'ajout d'un agent couplant MAPE. Les échantillons ont été fabriqués par extrusion ensuite par compression.^[75]

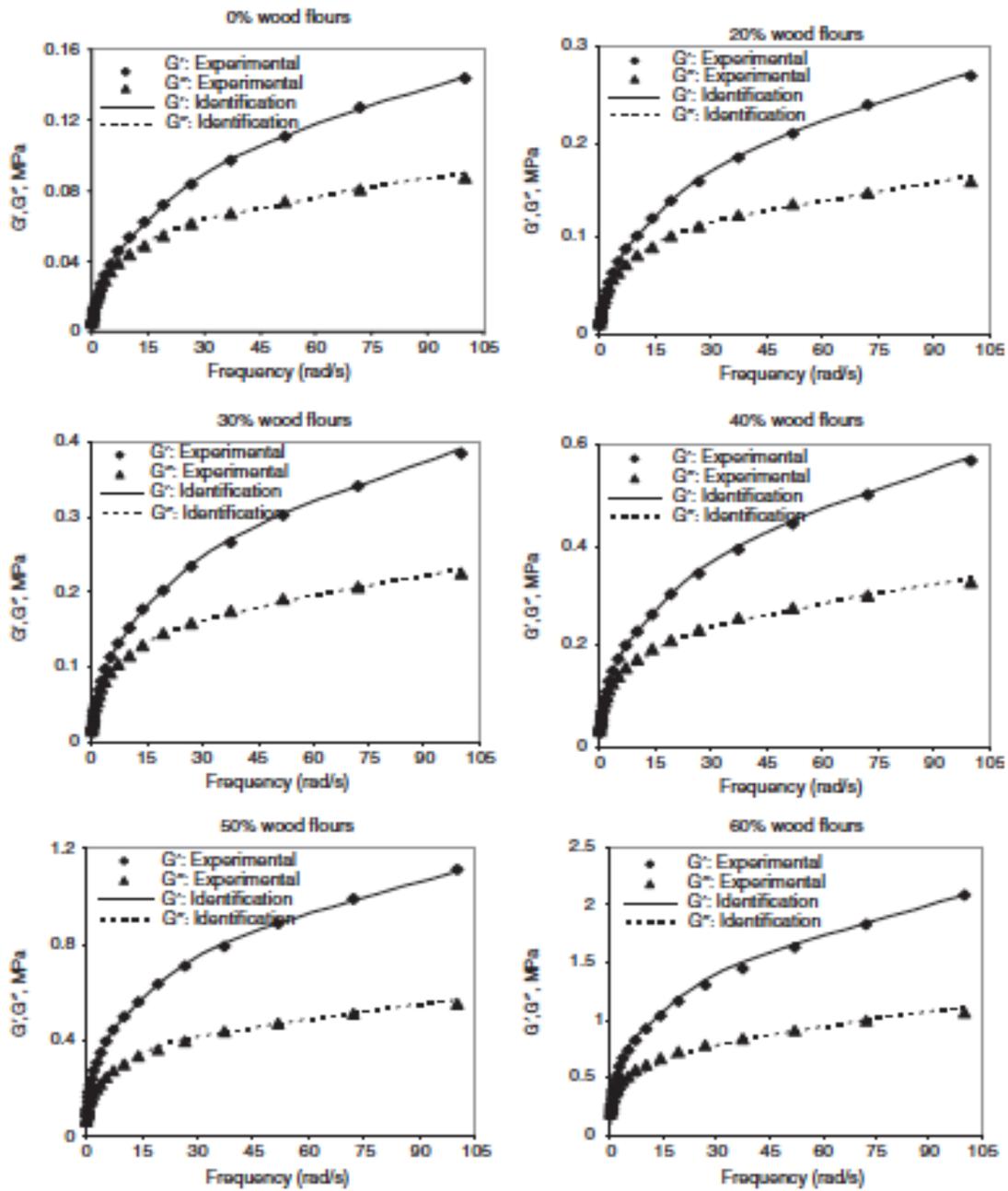


Figure 17: Modules d'accumulation et de perte pour les différents composites selon la teneur en bois (de 0 à 60%), selon Erchiqui et al.^[75]

D'après les résultats de cette étude, il convient de conclure que l'augmentation de la teneur en fibres de bois a amélioré les modules G' et G'' .

Des chercheurs se sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques (tension, flexion et compression) ainsi que la performance de durabilité et d'inflammabilité des composites HDPE/Fibres de bois (300-500 μm), avec l'emploi d'un agent couplant MAPE à 3% en masse.^[76]

D'autres études ont porté sur l'effet de l'ajout d'un agent couplant et le prétraitement des fibres de bois sur des composites HDPE à base de flocons de bois.^[77, 78]

D'autres recherches ont investigué l'effet du pourcentage en renfort, de la taille des particules et de la méthode du procédé de mise en œuvre (injection, extrusion ou compression) sur des composites HDPE/Fibres de bois (sciure), avec l'ajout du MAPE comme agent couplant. Des pourcentages de fibres de bois allant de 25 à 45% en masse ont été employés et trois gammes de taille de particules ont été choisies (150-300 μm , 300-425 μm et 600-850 μm). Ces études ont investigué les propriétés thermiques, la cristallinité, les propriétés mécaniques et physiques de ces composites.^[79-81]

Kuan et al. se sont intéressés aux propriétés rhéologiques et mécaniques des composites à base de farine de bois (60% en masse), utilisant une matrice de PP/HDPE, extrudée avec un agent couplant MAH.^[82] Une autre étude menée par Yao et al. s'est intéressée à l'influence de la teneur en bois et de l'épaisseur des couches de structures sandwichs de composites HDPE/LDPE à base de farine de bois, sur les propriétés mécaniques et l'absorption en eau.^[83]

Plusieurs autres études ont investigué la fibre de bois comme renfort, avec différentes autres matrices tels que le polyéthylène de basse densité LDPE (*low density polyethylene*),^[71,84] le polyéthylène linéaire de basse densité LLDPE (*linear low density polyethylene*)^[85] et le polyéthylène linéaire de densité moyenne LMDPE (*linear medium density polyethylene*).^[1]

Outre le polyéthylène, d'autres thermoplastiques ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs comme matrices pour des composites à fibres de bois tel que le poly(acide lactique) PLA, le PVC et le PS.^[86-89]

2.3 Le polyéthylène de très haute masse moléculaire UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene)

2.3.1 Généralités sur le UHMWPE

Le polyéthylène est un polymère semi-cristallin couramment utilisé dans l'industrie. Il convient de parler de polyéthylène de très haute masse molaire lorsque la masse molaire dépasse 3×10^6 g/mol, sachant que pour un polyéthylène de haute densité, la masse molaire est autour de 3×10^5 g/mol. Les UHMWPE sont des polyéthylènes linéaires qui possèdent une cristallinité importante, autour de 50% et jusqu'à 70% pour certaines poudres natives. La phase cristalline stable, généralement rencontrée dans le polyéthylène, est la phase orthorhombique. Deux autres phases métastables peuvent être observées: la phase monoclinique obtenue sous fortes déformations à froid ou lors de cristallisation à très basse température et la phase hexagonale qui peut être obtenue lors de cristallisation sous très fortes pressions.^[90,91]

Kurtz et al. ont rapporté que le comportement du UHMWPE en traction uniaxiale (Figure 18) se rapproche de celui du HDPE, avec un module de Young d'environ 700 MPa et une contrainte au seuil d'écoulement d'environ 15-20 MPa.^[92]

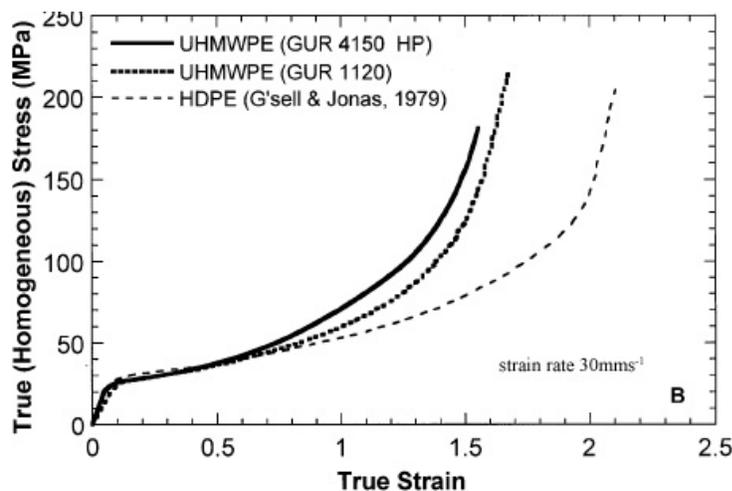


Figure 18: Courbes contrainte-déformation du UHMWPE en traction uniaxiale.^[92]

Le UHMWPE est présent sur le marché sous forme de poudre fine, avec une taille de particules entre 120 et 150 μm , sous forme brute ou contenant de faibles taux en additifs. La résine commerciale est disponible sous différentes masses molaires allant de 3×10^6 à 8×10^6 g/mol.^[93]

Le UHMWPE se caractérise par une résistance à l'abrasion et une grande résistance à l'impact, comparé à n'importe quel autre plastique. Les Figures 19 et 20 montrent une comparaison de la résistance à l'impact et de la résistance à l'abrasion entre le UHMWPE et d'autres matériaux.

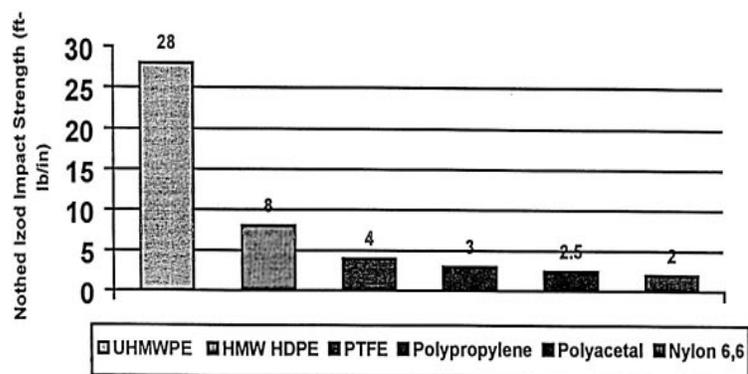


Figure 19: Comparaison de résistance à l'impact, selon la méthode Izod.^[93]

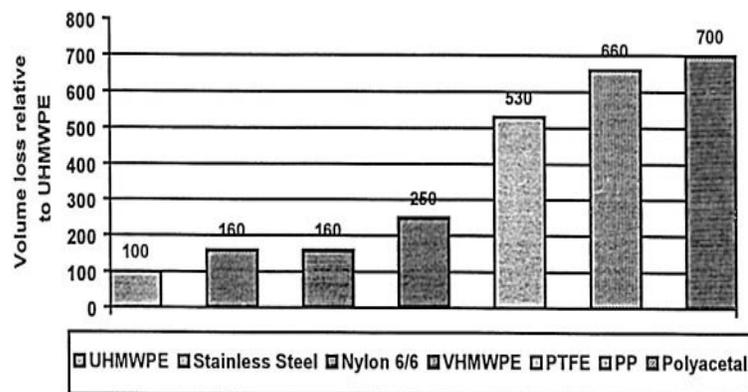


Figure 20: Comparaison de la résistance à l'abrasion.^[93]

Cette résistance à l'abrasion est due à la longueur des chaînes moléculaires de l'UHMWPE et de sa structure semi-cristalline. Grâce à sa très haute masse moléculaire qui fait de lui un matériau exceptionnel, le UHMWPE présente plusieurs caractéristiques:

- une résistance à l'abrasion exceptionnelle;
- une meilleure résistance à l'impact que tout autre plastique;
- un faible coefficient de friction;
- une surface antiadhésive et autolubrifiante;
- une bonne résistance chimique;
- une absorption négligeable en eau;
- une bonne résistance à la fissuration;
- une bonne énergie d'absorption sonore;
- une meilleure stabilité thermique que les polyéthylènes de plus bas poids moléculaire.^[93]

Néanmoins, à cause de cette très haute masse moléculaire, la mise en œuvre du 'UHMWPE reste délicate. En effet, il est un peu difficile de soumettre le UHMWPE aux méthodes d'injection ou d'extrusion à cause de sa forte viscosité à l'état fondu. Même à l'état thermodynamiquement fondu, l'UHMWPE ne présente point une viscosité suffisamment faible et se retrouve sous forme de pâte. Sa mise en œuvre se fait donc par des méthodes spécifiques, surtout par compression.

Grâce à sa masse molaire extrêmement élevée, le UHMWPE présente des propriétés exceptionnelles de résistance aux chocs et à l'usure, ce qui en fait un matériau très recommandé dans des applications spécifiques, surtout dans le domaine biomédical (arthroplastie) où il est employé, sous forme polymère ou composite, dans les prothèses de hanche et de genou principalement^[94-96] ou encore dans l'industrie automobile pour les séparateurs dans les batteries.^[93]

2.3.2 Les composites à base de UHMWPE

Dans la littérature, les composites UHMWPE/Carbone ont été beaucoup étudiés. Xi et al. ont étudié les propriétés électriques des composites UHMWPE/Nanotubes de carbone. Ils se sont intéressés aux nanotubes de carbone multi-couches, et à leur effet sur la conductivité.^[97]

Wood et al. ont étudié des composites UHMWPE/Fibres de carbone, en terme de caractérisation mécanique,^[98] tandis que Yeh et al. ont étudié leur caractéristiques thermiques, leur biréfringence, leur cristallinité, et leurs caractéristiques mécaniques en terme de tension, etc.^[99]

Une autre étude menée par Lu et al. sur des composites hybrides à base de fibres de UHMWPE et de fibres de carbone, s'est intéressée aux propriétés mécaniques en terme de flexion et d'impact, à la morphologie et à l'analyse mécanique dynamique de ces composites et l'effet de la charge en fibres de carbone sur ces derniers.^[100]

D'autres études reportent l'utilisation des fibres de carbone, du carbone noir ou du graphite comme renfort dans une matrice UHMWPE/HDPE.^[101,102] Sui et al. se sont intéressés surtout aux propriétés mécaniques, à la structure et au comportement en friction de ces composites UHMWPE/HDPE/nanofibres de carbone.^[101] Ils ont reporté que l'ajout des nanofibres de carbone à cette matrice a amélioré les propriétés mécaniques, mais qu'à des concentrations fortes en nanofibres de carbone (3% en masse), ces dernières ont diminué.

2.3.3 Les composites UHMWPE à base de fibres naturelles

Nombreux sont les composites thermoplastiques à base de fibres naturelles. Cependant, la littérature ne compte pas beaucoup de composites UHMWPE/fibres naturelles. En effet, à cause de sa forte viscosité, le UHMWPE ne se soumet pas aussi facilement que les autres thermoplastiques aux différentes méthodes de mise en œuvre telles que l'injection ou l'extrusion. Il est entendu donc que cet inconvénient porte à limiter l'utilisation de l'UHMWPE avec des fibres naturelles. Cependant, l'utilisation des fibres naturelles sous

forme de poudre peut apporter une meilleure facilité au processus de mise en œuvre. D'ailleurs, l'utilisation de l'amidon en poudre comme renfort pour le UHMWPE a été reportée par Nakashima et al.^[103,104] Ces études ont investigué la préparation de films étirés de composites UHMWPE/amidon, à partir d'une solution diluée de polymère, ayant recours à la méthode gélification/cristallisation pour la production de ces derniers. Ils se sont intéressés surtout à la biodégradabilité de ces composites.

Par ailleurs, Pradhan et al. ont porté leur étude sur le UHMWPE renforcé par de la poudre de coquille de noix de coco CSP (*Coconut Shell Powder*). Ces composites UHMWPE/CSP ont été fabriqués à partir de poudres. Le mélange à sec des deux matériaux s'est fait dans un broyeur à boulets (sans boulets) et la mise en forme à chaud a eu lieu par compression à l'aide d'une presse manuelle. Cette équipe de recherche s'est intéressée à la morphologie et à la caractérisation mécanique de ces composites: impact (Figure 21) et résistance à la compression (Figure 22). Ils ont reporté que les composites contenant 20 à 30% en CSP présentaient une bonne rigidité. Cependant, la résistance à la compression a diminué au-delà de 20% de CSP (Figure 22). Cette méthode a été très concluante quant aux bonnes propriétés mécaniques que représentent ces composites.^[105]

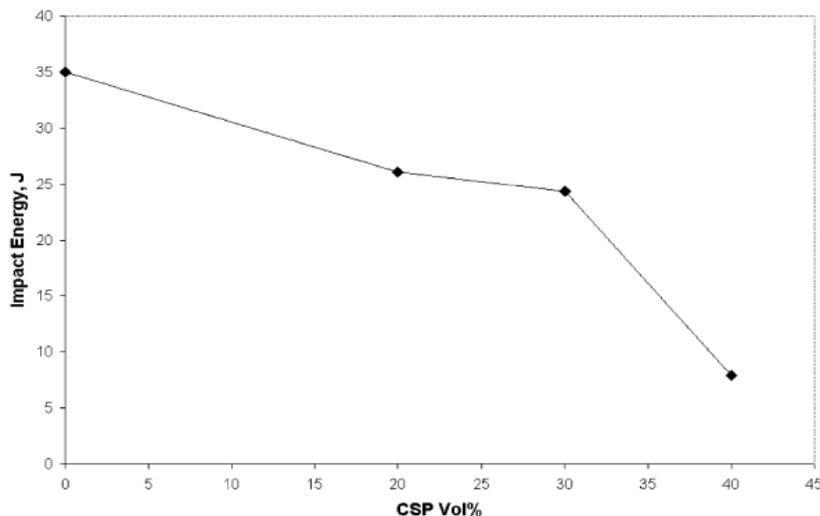


Figure 21: Énergie totale absorbée par les échantillons lors des tests d'impact pour différents composites, en fonction de la teneur en CSP, selon Pradhan et al.^[105]

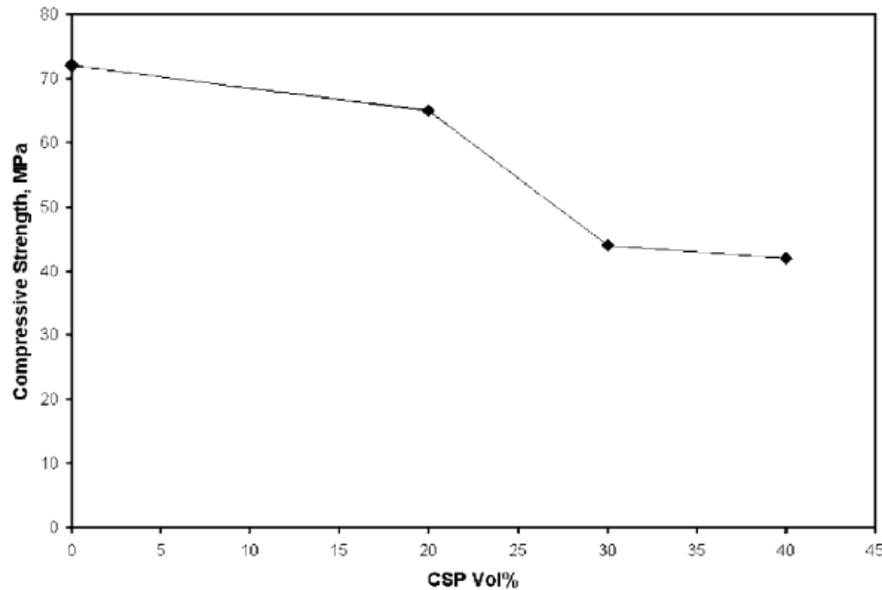


Figure 22: Résistance à la compression pour les différents composites UHMWPE/CSP selon Pradhan et al.^[105]

Comme reporté dans la partie précédente, le UHMWPE a été plus utilisé avec des fibres synthétiques, ou même encore comme renfort (fibres de UHMWPE) pour d'autres matrices, comme par exemple le polyuréthane,^[106] l'hydrocarbure PCH (*Hydrocarbon Polymer*) et le polyéthylène.^[107] Cependant, plusieurs autres recherches se sont menées à renforcer le UHMWPE avec des minéraux tels que des particules de quartz,^[108] des particules de CaCO_3 ,^[109] de l'argile,^[110] du zircon^[111] et de l'hydroxyapatite.^[112]

Outre le UHMWPE renforcé par des minéraux, la littérature mentionne quelques renforts métalliques tels que le cuivre^[113,114] et le fer.^[115]

En dépit de ces propriétés mécaniques élevées, le UHMWPE est moins exploité que les autres polyéthylènes dans les composites à base de fibres naturelles, encore moins dans les composites à base de bois. Très peu d'information est disponible dans la littérature sur les propriétés mécaniques de ces composites, comme le comportement en flexion, en torsion et en tension.

2.4 Conclusion partielle

Comme il a été présenté dans ce chapitre, il existe un grand nombre d'études qui ont investigué une très grande variété de procédés et de produits afin de renforcer les résines thermoplastiques. Il est convenu de conclure, à partir de tous ces articles, que l'ajout de différentes fibres comme renforts a apporté de meilleures propriétés mécaniques aux matrices. Il a même été démontré que l'augmentation de la concentration en fibres a bel et bien amélioré ces mêmes propriétés. Cependant, ces dernières varient en fonction du type de fibre employée d'une manière considérable. Pour des raisons écologiques et pour une économie durable, les fibres naturelles prennent de plus en plus de place parmi les fibres usuelles de renfort. C'est pour ces raisons et en faveur de leur abondance, les fibres naturelles ont attiré, ces dernières années, l'attention de nombreux chercheurs.

Diverses méthodes de mise en œuvre ont été procédées, mais il convient de dire que la compression se distingue par une facilité de processus remarquable par rapport aux autres, par une économie en terme d'énergie et de coût considérable aussi.

Toutes les études dénombrées précédemment relatent différents procédés de mélange, à savoir le mélange par extrusion, le mélange par broyage, le mélange à l'état sec, le mélange à l'état fondu, le mélange en solution, etc. Il en ressort que le simple mélange à sec peut être considéré comme la méthode la plus facile à adopter et la plus avantageuse en terme de coût et d'énergie.

C'est dans cette optique que des composites UHMWPE à base de poudre de bois ont été investigués dans la présente étude, moyennant un mélange à sec des poudres de bois et de polymère, et mis en forme par simple compression à chaud.

La partie qui suit se présente sous forme d'un article et décrit les matériaux utilisés, les méthodes de mise en forme et la caractérisation mécanique en termes de flexion, torsion et traction des différents composites en fonction de leur concentration en fibres de bois.

**Chapitre 3: Production and
Characterization of UHMWPE/Wood
Composites**

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF UHMWPE/WOOD COMPOSITES

Cet article a été publié comme:

Mahfoudh A., Cloutier A., Rodrigue D. Production and Characterization of UHMWPE/Wood Composites, *Polymer Composites*, 34(4), 510-516 (2013).

3.1 Abstract

In this study, composites made from wood flour and Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) were produced and characterized. In particular, the composites were initially prepared using a simple dry mixing technique and then compression molded. The effect of wood content on the mechanical properties was determined up to 30%wt. Characterization included scanning electron microscopy to investigate wood dispersion and interfacial bonding quality, while the mechanical tests included tensile, torsion and flexion. The results show that good dispersion and adhesion were achieved and wood flour addition increased substantially (up to 97%) all the moduli in the range of conditions tested. Finally, it was found that hardness increased by about 5 Shore D points by adding 30% wood flour in UHMWPE.

Keywords: UHMWPE, wood flour, composite, dry blending, mechanical properties, hardness.

3.2 Résumé

Dans cette étude, des composites à partir de farine de bois et du polyéthylène de très haut poids moléculaire (UHMWPE) ont été produits et caractérisés. En particulier, ces composites ont été initialement préparés à l'aide d'une simple technique de mélange à sec et par la suite moulés par compression. L'effet de la teneur en bois sur les propriétés mécaniques a été déterminé, pour des concentrations allant jusqu'à 30% en masse. La caractérisation inclut la microscopie à balayage électronique afin d'investiguer la dispersion du bois et la qualité de l'interface avec la matrice, alors que les tests mécaniques incluent la tension, la torsion et la flexion. Les résultats ont démontré qu'une bonne dispersion et une bonne adhésion ont été obtenues et que l'ajout de la farine de bois a augmenté considérablement les modules (jusqu'à 97%) sous les conditions opératoires employées. Finalement, il a été observé que la dureté avait augmenté d'environ 5 points Shore D avec l'ajout de 30% de farine de bois dans le UHMWPE.

Mots Clés: UHMWPE, farine de bois, composite, mélange à sec, propriétés mécaniques, dureté.

3.3 Introduction

In recent years, many innovative composites have been developed, but few have a potential comparable to that of wood/natural fiber-plastic composites (WPC).^[116] Natural fiber reinforcements are experiencing an impressive development, especially in improving the properties of both thermoset and thermoplastic matrices. WPC are known to have several advantages in terms of costs, environmental considerations,^[117] as well as chemical and mechanical properties.^[118] In fact, natural fibers offer high specific strength and modulus, low density, low processing costs, renewability, eco-friendly process and low health hazards.^[119]

Most of the time, additives must be added to WPC such as coupling agents, to promote a stronger bond at the wood-polymer interface.^[74] In other cases, blowing agents are added to decrease weight and increase thermal/acoustic insulation of the material.^[119] With optimized composition and processing conditions, natural fiber composites can be very cost effective for several applications such as building/construction, storage/handling devices, furniture, transportation, toys, etc.

For the moment, WPC based on several thermoplastic resins have been produced and studied. Some typical examples are polyethylene (PE), polypropylene (PP), and polyvinylchloride (PVC) as the most used polymers.^[120] Examples of polypropylene filled with sunflower hull and sanding dust,^[54] hemp,^[121] wood flour^[65,122] and flax^[65] are available. For HDPE, studies include wood sawdust,^[73] and wood flour with coupling agents.^[74,75] Other grades of polyethylene can be used like LDPE, LLDPE, LMDPE and UHMWPE.

Despite its high mechanical properties, UHMWPE is less used than others polyethylene since it is more difficult to process. Furthermore, UHMWPE has not been used much for composite production, but some specific applications can be found. UHMWPE composites based on starch ^[104] and coconut shell powder ^[105] can be found. Silverstein et al.^[123] addressed the wear properties of UHMWPE composites filled with polytetrafluoroethylene (PTFE) and their relationship to mechanical properties, while Yeh et al.^[99] used carbon

nanotubes (CNT) to take advantage of their remarkable physical characteristics. On the other hand, Xi et al.^[97] studied the electrical properties of UHMWPE filled with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) composites prepared using paraffin as solvent. A study of Lu et al.^[100] used UHMWPE fiber/carbon fiber hybrid composites prepared by inner-laminar and interlaminar hybrid ways. Puukilainen et al.^[124] studied lubricant-treated UHMWPE composites prepared by compression molding. Mixtures containing up to 5 wt% of solid lubricants (molybdenum disulfide (MoS₂) and carbon black (CB)) and liquid lubricant (perfluoropolyether (PFPE)) were used in this study. Tang and Teoh^[106] combined biaxially drawn UHMWPE (BD-UHMWPE) with aromatic and aliphatic polyurethane to significantly improve thermomechanical stability from 105°C to 135°C, transparency up to 40% and tensile properties by about 20 MPa compared to neat BD-UHMWPE, especially when using aliphatic polyurethane.

In other studies, it was suggested that the incorporation of various inorganic fillers such as metal and metal oxide can be used to increase the wear resistance of UHMWPE. UHMWPE/copper composites were investigated by Zhou and Yann,^[113] and polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-MAH) was added as a compatibilizer to reduce the melting point and increase crystallinity. Kerber et al.^[115] used iron particles and noted that crystallization rate decreases as UHMWPE content increased. Their investigations showed that iron filler dispersion influenced the morphology, stress-strain curves and relaxation properties of UHMWPE.

Nevertheless, not much information is available on the mechanical properties, such as flexural, torsion and tensile behavior, of UHMWPE-wood composite. Therefore, the main objective of the present study is to develop a simple method to produce highly filled wood flour-UHMWPE composites. From the materials produced, the effect of wood content on density, hardness, morphology and mechanical properties (flexural, torsion and tensile) is presented and discussed.

3.4 Materials and experimental methods

3.4.1 Materials

The polymer used in this study was an Ultra High Molecular Weight Polyethylene in a powder form: Himont 1900 UHMWPE (Himont, USA). Its weight-average molecular weight is 5.5×10^6 g/mole and the number-average molecular weight is 2.5×10^6 g/mol.^[125] Figure 23 presents the particle size distribution (amount of material retained on each sieve opening) for this UHMWPE where the average is between 180 and 250 μm . The wood particles used were sawdust obtained from softwood residues produced by a band saw mill. As a first step, the wood flour was sieved in order to keep only particles between 125 and 500 μm . The resulting particle size distribution is also presented in Figure 23 for comparison. In order to study the effect of wood content, five concentrations were used: 0, 10, 15, 20 and 30% by weight.

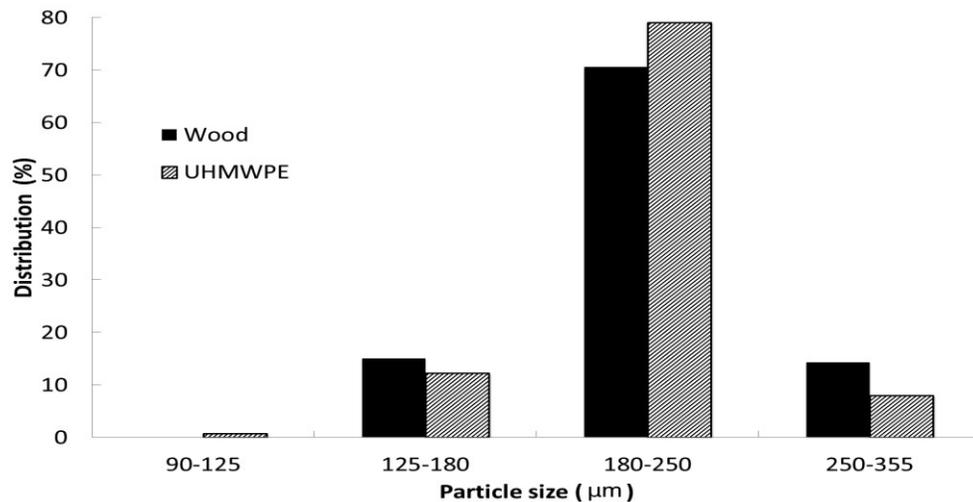


Figure 23: Particle size distribution for UHMWPE and wood flour.

3.4.2 Composite preparation

First, the wood flour was dried at 80°C for 24 h. To prepare the composites, 50g of UHMWPE powder and wood flour were dry-blended with a high shear mixer (food blender), BLACK & DECKER, model Cyclone, 18000 rpm, for 3 min to get a homogeneous blend. Then, a fixed amount of powder (45.0 g) was weighed and placed inside an aluminum mold having dimensions of 110 x 110 x 3 mm³. In order to manufacture the composite plates, the powder mixture was compression molded in an automatic Carver hydraulic press model Autoseries 3893 (Carver Inc., USA). To produce neat UHMWPE plates, compression molding was done at 200°C with a constant force of 6600 lb for 15 minutes and then cooled to 60°C by water circulation. For wood composites, molding was done at 210°C under 11000 lb for 20 minutes. Water recirculation was also used until the temperature dropped to 40°C before opening the mold. All the conditions used to produce the samples in this work are reported in Table 11 in terms of wood flour concentration and molding conditions with sample coding.

Table 11: Sample coding with their molding conditions.

Sample code	UHMWPE (wt.%)	Wood (wt.%)	Temperature (°C)	Force (kg)	Heating time (min)
<i>U-0</i>	100	0	200	2000	15
<i>U-10</i>	90	10	210	5000	20
<i>U-15</i>	85	15	210	5000	20
<i>U-20</i>	80	20	210	5000	20
<i>U-30</i>	70	30	210	5000	20

3.4.3 Density

Density was measured using a gas (nitrogen) pycnometer model Ultrapyc 1200^o (Quantachrome Instruments, USA). Four specimens were measured for each sample.

3.4.4 Hardness

Hardness measurements were performed by a Classic Durometer model 307L, according to ASTM D2240 to get the values on a Shore D scale. Four specimens were measured for each sample.

3.4.5 Morphology

To study the morphology of the composites, the structures were first exposed by cryogenic fracture (liquid nitrogen). Then, the surface was coated with a thin layer of Au/Pd prior to analysis. Finally, micrographs were taken on a JEOL JSM-840A scanning electron microscope (SEM). Magnifications of 20, 60 and 200X were used to identify the morphology at different scales for each sample.

3.4.6 Tensile Properties

Determination of the tensile modulus, tensile strength and strain at break was performed on an Instron model 5565 with a 500 N load cell. Dog bone shape samples were cut in the molded plates according to ASTM D638 (type IV). The measurements were carried out at a rate of 10 mm/min at room temperature (23°C). The values presented are the average of five measurements with their standard deviation.

3.4.7 Flexural Modulus

A universal mechanical tester from Instron model 5565 with a 500 N load cell was used to perform flexural analysis. The samples (80 mm in length, 12.7 mm in width and 3-4 mm in thickness) were directly cut in the molded plates according to ASTM D790. A three point bending fixture was used to carry out measurements at a rate of 10 mm/min and room temperature (23°C). The distance between supports (span) was fixed at 60 mm. Five specimens were measured for each sample to get the average and standard deviation.

3.4.8 Torsion Analysis

Torsion analysis was performed on an ARES Rheometer (TA Instruments, USA). Shear modulus of neat UHMWPE and UHMWPE-wood composites were measured using a torsion rectangular geometry. Samples were cut from the molded plates according to ASTM D5279. Dynamic strain sweep tests were performed at a frequency of 1 rad/s to determine the linear elastic zone of the material. Then, frequency sweep tests between 0.05 and 300 rad/s were performed at a strain of 0.05%, which corresponds to the linear viscoelastic zone. The results reported are the average and standard deviation of a minimum of 3 samples.

3.5 Results and discussion

3.5.1 Morphology

Figure 24 presents the surface of neat UHMWPE compared to a typical wood filled composite (10%). First, the surface on the neat polymer is smooth without defects (voids, cracks) showing that the molding conditions were able to produce good samples. On the other hand, the composite surface is rough due to the presence of wood particles. Second, for this magnification, no obvious wood agglomeration can be observed in the composites

indicating that the simple dry-blending technique was an effective method for dispersing the wood flour uniformly in the polymer matrix. At higher magnification (60X), Figure 25 shows that the same conclusions can be obtained for all the wood contents studied.^[54] Finally, although some incompatibility might exist between wood and polyethylene,^[74] Figure 26 (200X) shows that good interface quality is produced; i.e. good adhesion is observed (no voids). In this case, coupling agent addition might not be essential. This highly simplifies the processing of these composites, especially by limiting the number of components for the dry-blending step. Nevertheless, there is also the possibility to treat the wood particles before blending,^[78, 126, 127, 128] which will be studied in a future work.

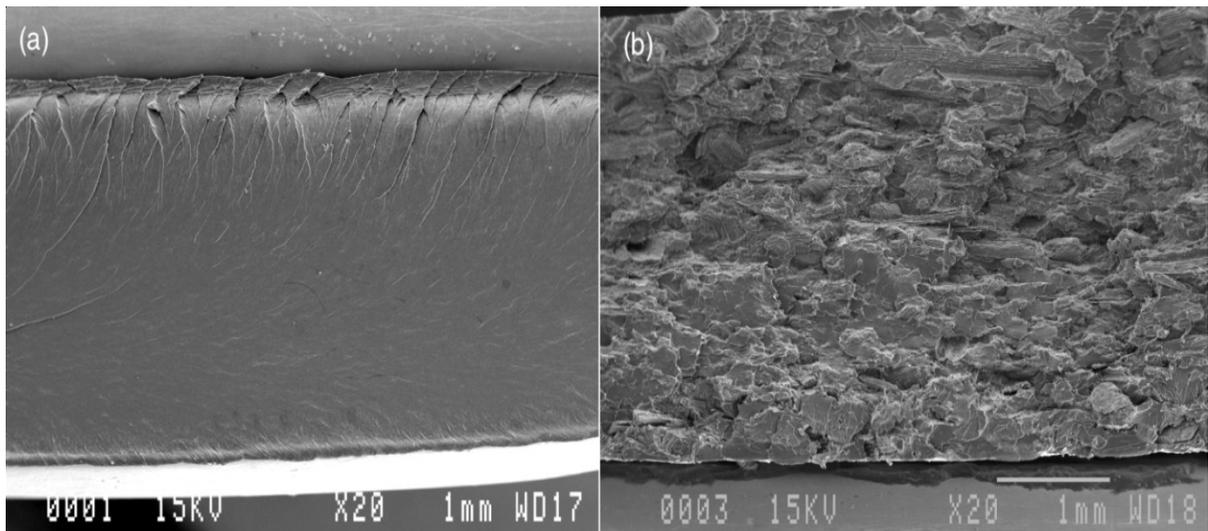


Figure 24: SEM micrographs of: a) neat UHMWPE and b) 10% wood filled UHMWPE (20X).

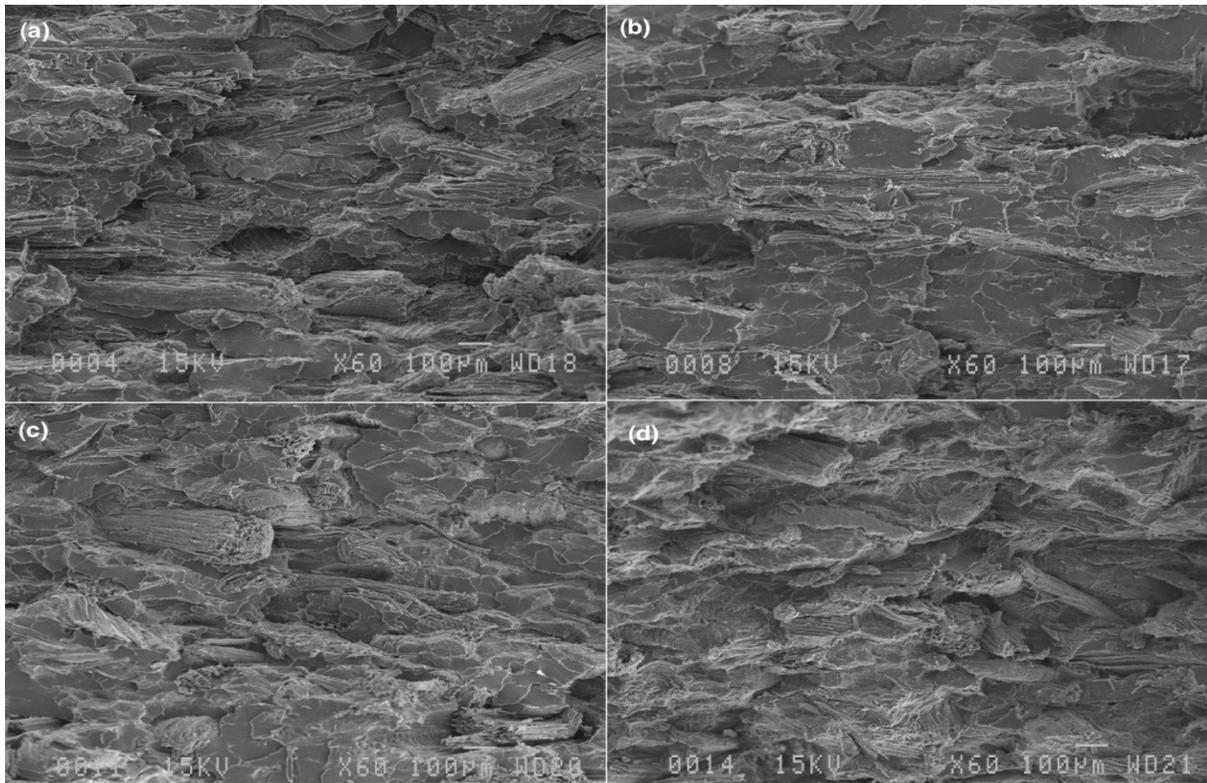


Figure 25: SEM micrographs of: a) 10%, b) 15%, c) 20% and d) 30% wood filled UHMWPE (60X).

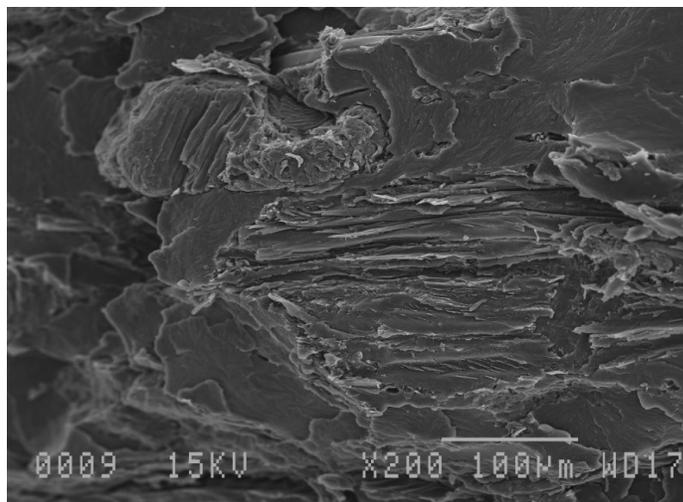


Figure 26: SEM micrograph of 15% wood filled UHMWPE (200X).

3.5.2 Density

Table 12 shows the effect of wood flour content on composite density. As expected, due to the fact that wood flour density (1315 kg/m^3) is higher than UHMWPE (928 kg/m^3), composite density increased with wood content for the range studied. Based on these results, it can be inferred that good contact between both phases was obtained as voids and/or defects should decrease the density of the composites. This was confirmed by computing the theoretical density of the composites which gave a maximum deviation of 1% with experimental data.

Table 12: Sample density and hardness.

Sample Code	Density (kg/m^3)	Hardness (Shore D)
<i>U-0</i>	928 ± 1	63.5 ± 0.6
<i>U-10</i>	960 ± 2	65.3 ± 0.5
<i>U-15</i>	976 ± 1	66.0 ± 0.8
<i>U-20</i>	995 ± 1	67.0 ± 0.8
<i>U-30</i>	1046 ± 2	68.5 ± 0.6

3.5.3 Hardness

Shore D hardness values for the composites are shown in Table 12. As expected from literature,^[129] increased hardness is in direct relation with the density results and reflects the

effect of polymer reinforcement by wood flour. In fact, according to Maiti and Singh,^[129] hardness of HDPE is improved when wood flour content increases. In our case, hardness increased by 5 Shore D points with the addition of 30% wood flour (from 63.5 to 68.5).

3.5.4 Tensile Properties

Figure 27 presents tensile modulus results as a function of wood content. As expected, Young's modulus increased linearly with wood content with a slope of 5.2 MPa/%. This results in a 91% increase in modulus at 30% wood.

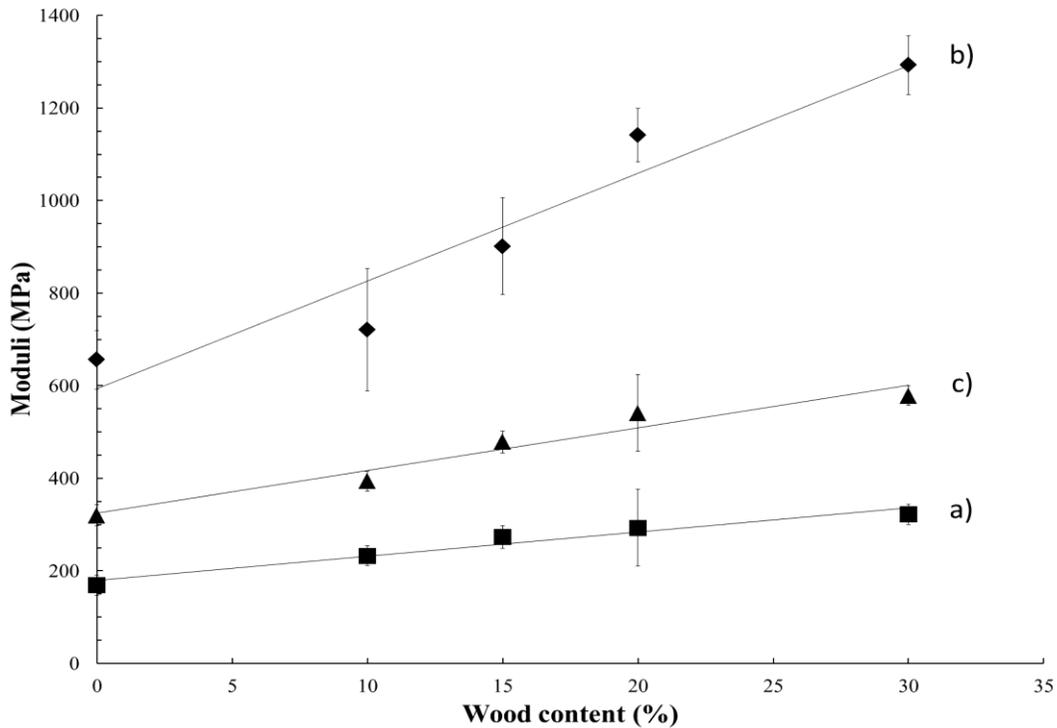


Figure 27: Moduli as a function of wood content: (a) Young's modulus, (b) Flexural modulus and (c) Shear modulus G^* for a frequency of 5 rad/s.

From the tensile stress-strain curve presented in Figure 28, Table 13 reports other important tensile properties, namely tensile stress and tensile strain at break. From these data it is obvious that while increasing wood concentration resulted in increased modulus, extensibility of the polymer reduced significantly by wood content: the strain at break decreased from 781% for neat UHMWPE to 17% at 30% wood flour.

Table 13: Tensile properties as a function of wood content.

Wood content (%)	Tensile stress at break (MPa)	Tensile strain at break (%)
0	41.6 ± 2.1	859.4 ± 92.8
10	23.5 ± 0.8	257.9 ± 13.9
15	20.8 ± 1.7	207.7 ± 13.5
20	14.5 ± 7.1	127.1 ± 46.9
30	8.4 ± 4.4	17.2 ± 4.1

Although UHMWPE draws and hardens with a yield strength of approximately 17 MPa taken at the yield point in the stress-strain curve, the composites behave quite differently exhibiting no clear yield point and reaching a stress plateau at which fracture occurs. Similar behaviors have been reported for other types of composites.^[130-133] In general, break-up properties like strain at break are decreasing with increasing filler content because more polymer-wood interface is created which facilitates crack initiation and propagation in the composite.^[121] Also, part of the strain reduction can be attributed to entropic forces.^[134] The strain-hardening phenomenon is mainly attributed to the reduction of

polymeric chains entropy while being deformed. Increasing the concentration of a rigid filler (wood flour) results in lower amounts of polymeric chains and consequently in a reduction of strain-hardening. Furthermore, at higher concentrations (20% and 30% wood flour), some interconnected networks can be created (particle-particle interaction) and consequently some of the polymeric chains can be shielded between the wood network and do not participate as efficiently in stretching. The presence of small aggregates can also reduce extensibility.

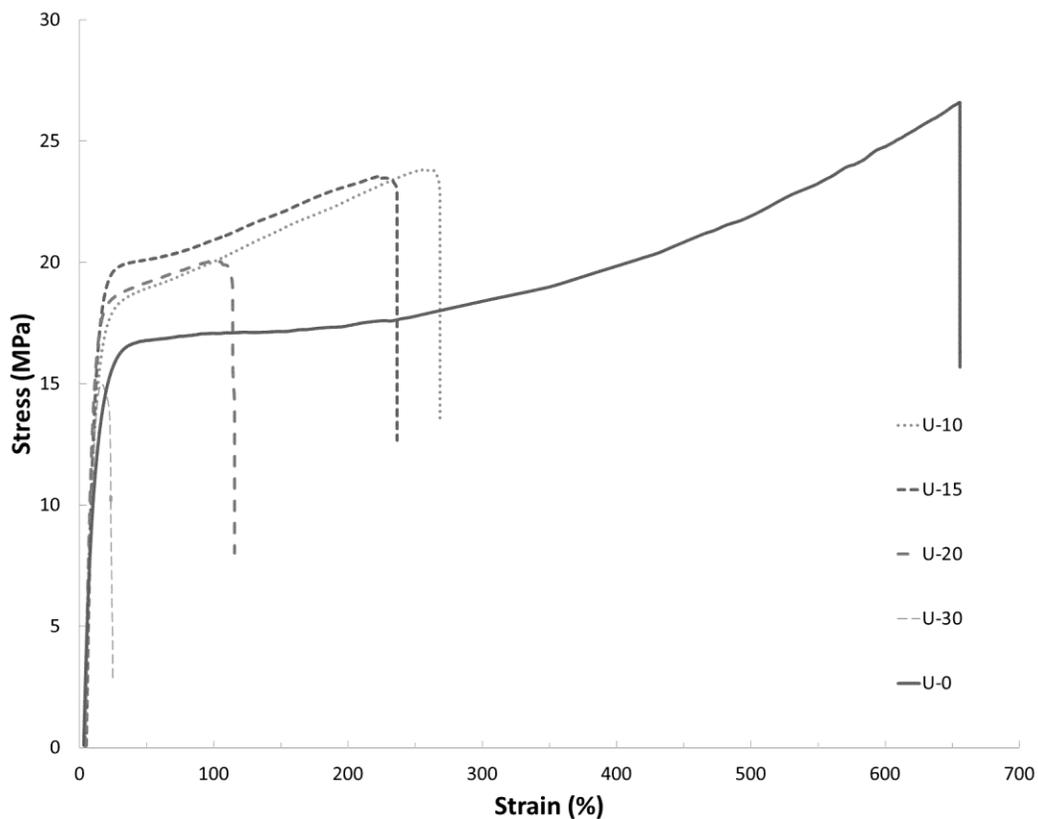


Figure 28: Tensile stress as a function of tensile strain of the composites.

3.5.5 Flexural Modulus

Figure 27 presents the results of three-point bending tests for neat UHMWPE and UHMWPE-wood composites. It can be observed that wood flour provides a significant reinforcing effect to the polymer matrix. Addition of wood flour produced a linear increase in flexural modulus giving a slope of 23.3 MPa/%. This results in an improvement of 97% in flexural modulus at 30% wood content. Gosselin et al.^[135] observed a similar behavior of flexural modulus for recycled HDPE / wood composites. In their case, the specific modulus increased by approximately 30 MPa/%. Furthermore, Balasuriya et al.^[77] showed that charging high viscosity HDPE with 30 and 40% wood flake improved the flexural modulus by 33% and 40%, respectively. However, higher wood contents (50, 60 and 70%) were found to be less effective by increasing the flexural modulus by only 30, 20 and 10%, respectively. These results indicate that our method is very effective to improve the flexural modulus.

3.5.6 Torsion analysis

Figure 29 describes the viscoelastic shear behavior of the composites with respect to wood content. An increase in shear modulus is clearly observed with increasing wood content. The presence of wood particle decreases UHMWPE macromolecular chains mobility and increases stress transfer throughout the matrix, thus producing a more rigid material. As reported in the literature,^[136] the curves are parallel to each other which enables a single frequency analysis to be performed. In this case, a frequency of 5 rad/s was selected and the results are presented in Figure 27. Once again, a linear increase between shear modulus and wood content is observed with a slope of 9.22 MPa/%. Actually, the shear modulus (G^*) increased from 320 MPa for neat UHMWPE to 578 MPa at 30% wood content, producing an 81% improvement in shear modulus. A similar behavior was also observed by Gosselin et al.^[135]

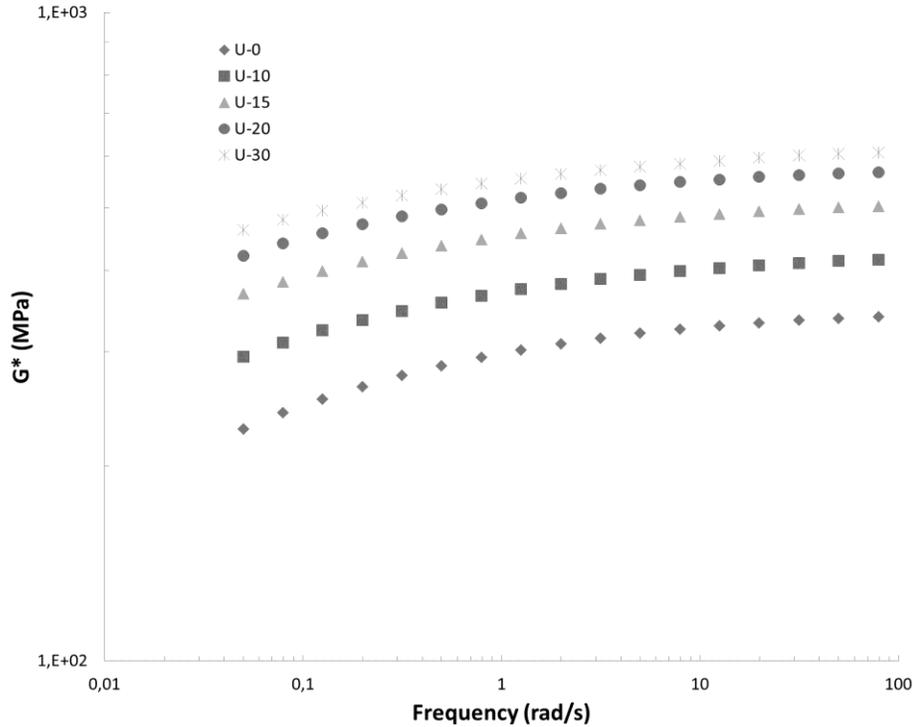


Figure 29: Shear modulus (G^*) as a function of frequency for different wood contents.

The mechanical results obtained show that the torsion modulus is improved by wood incorporation, but not as much as the flexion or tensile moduli. This can be related to the strain nature and direction of applied loads. Actually, in compression molding, as the blended compounds are introduced between two plates and then compressed, the process leads to a mostly orthotropic orientation of the wood in the plane. Due to the way the samples were cut into the molded plates, wood particle orientation would be mostly in the direction of applied load for tensile and flexural tests, producing thus longitudinal strain on the fibers and resulting on appropriate load transfer through the matrix. On the other hand, the applied load in torsion tests is not directly in the plane thus producing radial strain across fibers width and leading to less efficient stress transfer from the matrix to the wood.^[121] Nevertheless, the improvements obtained (between 81 and 97%) are very interesting for the limited range of wood added (30%wt.).

3.6 Conclusion

In this study, UHMWPE / wood flour composites were produced by compression molding. Since all the raw materials were in a powder form (polymer and wood), a simple dry-blending technique was used to produce homogeneous compounds. From the composites produced, density, hardness, morphology and mechanical properties were determined under torsion, tensile and flexural deformation. From the results obtained, several conclusions can be made.

First, it was shown that dispersion and adhesion of the wood particles inside the UHMWPE matrix was achieved for the range of conditions tested (up to 30%wt. of wood). Second, all the characterizations performed produced a linear relation with respect to wood content. The hardness of the composites increased from 63.5 to 68.5 Shore D, while density increased from 923 to 1050 kg/m³. On the mechanical side, the shear modulus increased from 320 to 578 MPa, while the tensile modulus increased from 169 to 322 MPa and the flexural modulus increased from 655 to 1292 MPa. The results obtained indicate that the flexural modulus was the most influenced by wood content, probably in relation with wood particle orientation with respect to the compression molding technique used to produce the composites (mostly in-plane orthotropic orientation). Although highly improved mechanical strength was obtained (up to 97% increase at 30% wood), future work will focus on surface treatment of the wood flour before mixing in the polymer matrix to determine if better improvement can be obtained by this simple, rapid and cost effective production technique (powder dry-blending + compression molding).

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Research Council of Canada (NSERC).

Conclusion et Perspectives

4.1 Conclusion

Le but principal de cette étude était de préparer des composites bois-plastique afin de favoriser le recyclage des résidus de bois tout en profitant des caractéristiques et propriétés qui revêtent cette fibre naturelle mais aussi qui caractérisent le thermoplastique employé. Un des points les plus importants à souligner et qui a incité au développement de cette recherche est le fait d'utiliser des techniques simples et peu coûteuses par rapport aux autres. En effet, au cours de cette étude, des échantillons ont été fabriqués à partir de la farine de bois et de la poudre de polyéthylène UHMWPE. La farine de bois n'a pas subi de traitement préalable, cependant elle a été séchée et conservée dans un contenant hermétique. La technique de mélange à sec a été adoptée pour la préparation des mélanges avant leur mise en œuvre. Les conditions de mélange ont été établies à travers des essais effectués au laboratoire. Différentes teneurs en bois ont été ajoutées au polymère, à savoir 0, 10, 15, 20 et 30% de la masse totale. Après chaque mélange, un moulage par compression s'en suivait. La fabrication des échantillons à l'aide d'une presse à compression manuelle a été entreprise, et les plaques formées ont servi pour la découpe des échantillons, selon le test mécanique à suivre. Toutes les plaques ont été produites sous les mêmes conditions afin d'assurer la reproductibilité des résultats.

Les échantillons fracturés à l'aide de l'azote liquide ont été exploités par la microscopie à balayage électronique, afin d'étudier l'adhésion et la dispersion des fibres de bois au sein de la matrice polymère. Les résultats observés ont mené à la conclusion qu'une bonne adhésion et une bonne dispersion ont eu lieu. Ceci conclut que le simple mélange à sec et que les conditions de moulage par compression s'avèrent être satisfaisants en termes d'adhésion et de dispersion. Par la suite, des tests de densité et de dureté ont été effectués sur les échantillons produits. Pour la densité, on a observé que l'augmentation de la teneur en bois correspondait à une augmentation de la densité des composites. Pour ce qui est de la dureté, l'ajout de la farine de bois a renforcé cette propriété chez les composites bois-UHMWPE. En effet, la dureté a été améliorée d'environ 5 points Shore D pour 30% de farine de bois (de 63.5 à 68.5).

La caractérisation mécanique en terme de flexion, torsion et traction a été effectuée. Pour les tests en tension, le module de Young a augmenté d'une façon linéaire en fonction de la teneur en bois avec une pente de 5,2 MPa/%. En effet, le module de tension a été amélioré de 91% pour une teneur en bois de 30%.

Pour les tests en flexion, il a été observé que le module de flexion a augmenté linéairement en fonction de la teneur en bois, avec une pente de 23,3 MPa/%. Ceci implique une amélioration de cette propriété d'environ 97% pour une teneur en bois de 30%.

Enfin, pour les tests en torsion, l'ajout de la farine de bois, à une teneur de 30%, a augmenté le module de cisaillement de 81% (de 320 MPa à 578 MPa). Le renforcement de ce module a lui aussi suivi une évolution linéaire en fonction de la teneur en bois (pente = 9,22 MPa/%). Cependant, malgré le renforcement considérable qu'a eu le module de cisaillement, il convient de conclure que le module de Young et le module de flexion ont subi une meilleure amélioration.

Pour conclure, l'ajout de farine de bois comme renfort à la matrice de polyéthylène UHMWPE s'est révélé très prometteur. Cet ajout permet de profiter des propriétés très intéressantes que confèrent ces composites, tout en obéissant aux exigences économiques et environnementales et en préservant le développement durable.

4.2 Perspectives et recommandations

Cette présente étude peut servir comme tremplin pour des études futures. En effet, il est possible d'investiguer surtout le traitement de la fibre de bois ou encore l'ajout d'agent couplant afin d'améliorer l'adhésion et la qualité de la dispersion des fibres de bois au sein de la matrice. Il convient aussi d'exploiter la durabilité de ces composites et l'effet du traitement de la fibre de bois sur cette dernière, ainsi que sur les propriétés mécaniques et l'adsorption en eau. Il est aussi possible de tester d'autres types de fibres naturelles avec l'UHMWPE tels que le chanvre, le jute ou le sisal. D'un autre côté, il est possible d'expérimenter la même farine de bois avec d'autres matrices polymères tels que le HDPE,

le LDPE, le LLDPE ou le LMDPE. Étant donné que ces derniers ont déjà été testés avec la fibre de bois, le potentiel de mousser les composites se voit très intéressant. Il serait convenable de faire une comparaison entre ces éventuels composites et ceux entrepris dans la présente étude. Il est aussi envisageable de produire des mousses structurales ou encore des panneaux sandwichs avec ces différentes matrices et la farine de bois. Dans cette perspective, la caractérisation mécanique et morphologique permettrait d'évaluer ces composites en termes de flexion, tension, torsion, impact et bien d'autres. Le profil de densité des différents composites produits peut ainsi être étudié. Il serait même intéressant d'investiguer la modélisation des différents modules mécaniques des composites moussés.

Références Bibliographiques

1. Vézeau B. (2010). *Caractérisation mécanique de composites LMDPE/bois en vue d'une application en rotomoulage* (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 152 p.
2. Bourai K. (2010). *Étude du comportement thermique d'un composite bois-polymère pour une application en rotomoulage* (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 128 p.
3. Bourban P.-É., Carlsson L., Mercier J.P., Månson, J.-A.E. (2004). *Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 233 p.
4. Prundus G.C. (2009). *Résines époxydes renforcées avec des fibres naturelles* (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec.
5. Clyne T.W., Hull D. (1996). *An Introduction to Composite Materials*, 2^e Ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK.
6. Gillespie R.H. (1984). *Adhesives for wood, research, applications and needs*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey.
7. Dunky M. (1998). Urea-formaldehyde, adhesive resins for wood, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 18, 95-107.
8. Kawai S., Sasaki H. (1986). Production technology for low-density particleboard I-Forming a density gradient and its effect on board properties, *Mokuzai Gakkaishi Journal of the Japan Wood Research Society*, 32, 324-330.
9. Zhuang J.M., Steiner P.R. (1993). Thermal Reactions of Diisocyanate (MDI) with Phenols and Benzylalcohols: DSC Study and Synthesis of MDI adducts, *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 47(5), 425-434.
10. Jodin P. (1994). *Le Bois, Matériau d'Ingénierie*, Edition Association pour la recherche sur le bois en Lorraine, Nancy, France, 433 p.
11. Harper D., Wolcott M.P., Rials T.G. (2001). Evaluation of the cure kinetics of the wood/pMDI bondline, *Int. J. Adhesion & Adhesives*, 21(2), 137-144.

12. Humphrey P.E., Ren S. (1989). Bonding kinetics of thermosetting adhesive systems used in wood-based composites: The combined effect of temperature and moisture content, *Adhesion Sci. Tech.*, 3(1), 397-413.
13. Pratt T.J., Johns W.E., Rammon R.M., Plagemann W.L. (1985). A novel concept on the structure of cured urea-formaldehyde resin, *J. Adhesion*, 17, 275-295.
14. Steiner P.R. (1987). Behavior of urea-formaldehyde wood adhesives during early stages of cure, *Forest Prod.*, 37(1), 20-22.
15. Pérez, J.M. (2001). *Matériaux non cristallins et science du désordre*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 557 p.
16. Michaud F. (2003). *Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique: aptitude au postformage* (thèse de Ph.D.), Université Laval/Université de Bordeaux 1, 256 p.
17. <http://www.wrap.org.uk>, dernière visite: 25 Février 2013.
18. Baley C. (2005). *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*, Ed. Techniques de l'Ingénieur.
19. Van Dam J.E.G., Bos H.L. (2004). *Consultation sur l'impact environnemental des fibres naturelles dans les applications industrielles*, Congrès de la FAO, Rome, Italie.
20. Rowell R.M., Young R.A., Rowell J.K. (1997). *Paper and composites from agro-based resources*, R.M. Rowell Ed., Lewis publishers, Boca Raton, USA.
21. Harrington J.J. (1998). *Micro Fibril Angle in Wood*. Ed. B.G Butterfield, IAWA/IUFRO, New Zealand.
22. Mallick P.K. (2008). *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing and design*, 3^e Ed., CRC Press, 619 p.
23. Mohanty A.K., Manjusri M., Lawrence T.D. (2005). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, Taylor & Francis Group.
24. Peijs T. (2002). Composites turn green!, *E-polymer*, T 002, 1-12.
25. Hristov V., Krumova M., Michler G. (2006). The influence of excess coupling agent on the microdeformation processes and mechanical properties of poly(propylene)/wood-flour

- composites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(6), 677-683.
26. Baillie C. (2004). *Green composites: polymer composites and the environment*, CRC Press, Woodhead Publishing Ltd, 308 p.
 27. Bledzki A.K., Sperber V.E., Faruk O. (2002). *Natural and wood fibre reinforcement in polymers*, *Rapra Review Reports*, 13(8), 144 p.
 28. Hatakeyama T., Hatakeyama H. (2004). *Thermal properties of green polymers and biocomposites*, Kluwer Academic Publishers, 331 p.
 29. Twite-Kabamba E. (2006). *Étude du recyclage des mousses de polyéthylène sur une ligne d'extrusion* (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec.
 30. Frisch K.C. (1981). History of science and technology of polymeric foams, *Journal of Macromolecular Science Chemistry*, A15(6), 1089-1112.
 31. Murphy E.A., Owen E.W.B. (1929). *Improvements in or relating to the manufacture of goods of rubber or similar material*, British Patent, 332,526.
 32. Khemani K.C. (1997). *Polymeric Foams*, Science & Technology, ACS Symposium Series 669, American Chemical Society, Washington, DC, Chap. 13.
 33. Johnston F.L. (1942). *Synthetic Spongy Material*, U.S. Patent 2,256,483.
 34. Higgins W.T. (1954). Cellular polyethylene by extrusion, *Modern Plastics Encyclopedia*, 31, 99-104.
 35. Pazinski H.J. (1965). *Foamed High-Density Polyethylene*, in *Handbook of Foamed Plastics*, R.J. Bender Ed., Lake Publishing Corp., Libertyville, Illinois.
 36. Lasman H.R. (1968). Foaming agents, *Modern Plastics Encyclopedia*, 45, 368-371.
 37. Khemani K.C. (1997). *Polymeric Foams*, Science & Technology, ACS Symposium Series 669, American Chemical Society, Washington, DC, Chap. 12.
 38. Naguib H.E. (2003). *Development of an Advanced Manufacturing Technology for the Production of Ultra Low Density polymeric Foams*, CERSIM Conference, Laval University, Quebec.

39. Shutov F.A. (1991). *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, D. Klemmner et K.C. Frisch Eds., Oxford University Press.
40. Yang H.H., Han C.D. (1984). Effects of Nucleating Agents on the Foam Extrusion Characteristics, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29(12), 4465-4470.
41. Rodrigue D., Gosselin R. (2002). *The effect of Calcium Carbonate Particle Size on LDPE Foam Morphology*, Proc. of the 4th International Blowing and Foaming Processes Conference 2002, RAPRA, 157-166.
42. Rodrigue D., Gosselin R. (2003). *The effect of Nucleating Agents on Polypropylene Foam Morphology*, Proc. of the 5th International Blowing and Foaming Processes Conference 2002, RAPRA, 169-178.
43. Zweifel H. (2001). *Plastics Additives Handbook*, 5^e Ed., Hanser Publisher.
44. Klemmner D., Frisch K.C. (1991). *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser, Munich.
45. Gibson L.J., Ashby M.F. (1997). *Cellular Solids: Structure and Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
46. Kaw A.K. (2006). *Mechanics of Composite Materials*, 2^e Ed., Taylor & Francis, USA, 444 p.
47. Throne J.L. (1996), *Thermoplastic Foams*, Sherwood Publishers, Hinckley, OH.
48. Shutov F.A. (1986). *Integral/Structural Polymer Foams: Technology, Properties and Applications*. Springer Verlag, Berlin.
49. Trantina G., Nimmer R. (1994). *Structural Analysis of Thermoplastic Components*, McGraw-Hill Inc., USA.
50. Gosselin R. (2005). *Injection de mousses composites bois-plastiques d'origine post-consommation* (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec.
51. <http://www.gealan.de/media/fr/extruder.gif>. Dernière visite: 1 Mai 2013.
52. Kasliwal S.G., Jones J.W. (2004). *Gentle compounding of natural fibre filled PVC composites*. Annual Technical Conference (ANTEC), Society of Plastics Engineers,

Brookfield, CT, USA, 283-287.

53. Pfannschmidt O., Michaeli W. (1999). *Foam injection molding of thermoplastics loaded with carbon dioxide prior to processing*, ANTEC Annual Technical Conference, 27.
54. Sui G., Fuqua M.A., Ulven C.A., Zhong W.H. (2009). *A plant fiber reinforced polymer composite prepared by a twin-screw extruder*, *Bioresource Technology*, 100, 1246-1251.
55. Maiti S.N., Lopez B.H. (1992). *Tensile Properties of Polypropylene/ Kaolin Composites*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 353-360.
56. Wambua P., Vangrimde B., Lomov S., Verpoest I. (2007). *The response of natural fibre composites to ballistic impact by fragment simulating projectiles*, *Composite Structures*, 77, 232-240.
57. Hassan M.M., Mueller M., Tartakowska D.J., Wagner M.H. (2011). *Mechanical Performance of Hybrid Rice Straw/Sea Weed Polypropylene Composites*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, 1843-1849.
58. Twite-Kabamba E., Mechraoui A., Rodrigue D. (2009). *Rheological properties of polypropylene/hemp fiber composites*, *Polymer Composites*, 30(10), 1401-1407.
59. Kakroodi A.R., Leduc S., Rodrigue D. (2012). *Effect of Hybridization and Compatibilization on the Mechanical Properties of Recycled Polypropylene-Hemp Composites*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 124, 2494-2500.
60. Fávaro S.L., Lopes M.S., Vieira de Carvalho Neto A.G., Rogério de Santana R., Radovanovic E. (2010). *Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites*, *Composites, Part A*, 41, 154-160.
61. Yao F., Wu Q., Liu H., Lei Y., Zhou D. (2011). *Rice Straw Fiber Reinforced High Density Polyethylene Composite: Effect of Coupled Compatibilizing and Toughening Treatment*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119, 2214-2222.
62. Xu Y., Wu Q., Lei Y., Yao F. (2010). *Creep behavior of bagasse fiber reinforced polymer composites*, *Bioresource Technology* 101, 3280-3286.
63. Sapuan S.M., Zan M.N.M., Zainudin E.S., Arora P.R. (2005). *Tensile and flexural strengths of coconut spathe-fibre reinforced epoxy composites*, *J. Tropical Agriculture*, 43(1-2), 63-65.

64. Srinivasa C.V., Bharath K.N. (2011). Impact and Hardness Properties of Areca Fiber-Epoxy Reinforced Composites, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2 (4), 351-356.
65. Bledzki A.K., Faruk O. (2003). Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Fibre Geometry and Coupling Agent on Physico-Mechanical Properties, *Appl. Comp. Mater.*, 10, 365-379.
66. Bledzki A.K., Letman M., Viksne A., Rence L. (2005). A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre-PP composites, *Composites, Part A*, 36, 789-797.
67. Trombetta E., Flores-Sahagun T., Satyanarayana K.G. (2010). Evaluation of Polypropylene/Saw dust Composites prepared with maleated propylene (MAPP) produced by reactive extrusion, *Revista Matéria*, 15(2), 345-355.
68. Abu Bakar M.B., Mohd Ishak Z.A., Mat Taib R., Rozman H.D., Mohamad Jani S. (2010). Flammability and Mechanical Properties of Wood Flour-Filled Polypropylene Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 2714-2722.
69. Stark N.M., Berger M.J. (1997). *Effect of species and particle size on properties of wood-flour- filled polypropylene composites*, Conference Proceedings: Functional Fillers for Thermoplastics and Thermosets, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, 1-16.
70. Stark N.M., Berger M.J. (1997). *Investigations of Species Effects in an Injection-Molding-Grade, Wood-Filled Polypropylene*, The Fourth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, Wisconsin, 19-25.
71. Douglas P., Murphy W.R., Billham M., McNally G.M. (2004). Effect of Coupling Agents and Weathering on the Mechanical Properties of Wood- Polymer Composites, *Dev. Chem. Eng. Mineral Process*, 12, 129-140.
72. Danyadi L., Renner K., Szabo Z., Nagy G., Moczo J., Pukanszky B. (2006). Wood flour filled PP composites: adhesion, deformation, failure, *Polym. Adv. Technol.*, 17, 967-974.
73. Najafi A., Najafi S.K. (2009). Effect of Load Levels and Plastic Type on Creep Behavior of Wood Sawdust/HDPE Composites, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 28, 2645-2653.
74. Kaboorani A., Faezipour M. (2009). Effects of Wood Preheat Treatment on Thermal Stability of HDPE Composites, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 28, 2945-2955.
75. Erchiqui F., Godard F., Koumba A., Vincent M., Kaddami H. (2009). Investigation of

- Relaxation Properties and Potentiality of the Thermoformability of HDPE Charged by Wood Flours, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 28, 1153-1168.
76. García M., Hidalgo J., Garmendia I., García-Jaca J. (2009). Wood-plastics composites with better fire retardancy and durability performance, *Composites, Part A*, 40, 1772-1776.
 77. Balasuriya P.W., Ye L., Mai Y.-W. (2001). Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix melt flow behaviour, *Composites, Part A*, 32, 619-629.
 78. Balasuriya P.W., Ye L., Mai Y.-W., Wu J. (2002). Mechanical Properties of Wood Flake-Polyethylene Composites. II. Interface Modification, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 2505-2521.
 79. Bouafif H., Koubaa A., Perré P., Cloutier A., Riedl B. (2008). Analysis of among-species variability in wood fiber surface using DRIFTS and XPS: Effects on esterification efficiency, *J. Wood Chem. Technol.*, 28(4), 296-315.
 80. Bouafif H., Koubaa A., Perré P., Cloutier A., Riedl B. (2009). Wood Particle/Composites: Thermal Sensitivity and Nucleating Ability of Wood Particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 593-600.
 81. Bouafif H., Koubaa A., Perré P., Cloutier A. (2009). Effects of fiber characteristics on physical and mechanical properties of wood plastic composites, *Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 41, 131-137.
 82. Gao H., Song Y.-M., Wang Q.-W., Han Z., Zhang M.-L. (2008). Rheological and mechanical properties of wood fiber-PP/PE blend composites, *J. Forest. Res.*, 19(4), 315-318.
 83. Yao F., Wu Q. (2010). Coextruded Polyethylene and Wood-Flour Composite: Effect of Shell Thickness, Wood Loading, and Core Quality, *J. Appl. Polym. Sci.*, 118, 3594-3601.
 84. Oksman K., Lindberg H. (1998). Influence of Thermoplastic Elastomers on Adhesion in Polyethylene–Wood Flour Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1845-1855.
 85. Kuan C.-F., Kuan H.-C., Ma C.-C.M., Huang C.-M. (2006). Mechanical, thermal and morphological properties of water-crosslinked wood flour reinforced linear low-density polyethylene composites, *Composites Part A*, 37, 1696-1707.
 86. Gaudin S., Commereuc S., Verney V., Guyonnet R., Govin A. (2006). *Durabilité de composites bois – polymères biodégradables*, 34^{ème} Journées d'Études des Polymères,

Septembre, Lorient, France, 1-2.

87. Gaudin S., Fraïsse F., Commereuc S., Verney V., Guyonnet R., Govin A. (2006). *Étude rhéologique de nouveaux biocomposites bois-polymères biodégradables*, 41^{ème} Colloque Annuel du Groupement Français de Rhéologie, Cherbourg, France.
88. Shah B.L., Matuana L.M. (2004). Online Measurement of Rheological Properties of PVC/Wood-Flour Composites, *J. Vinyl Add. Technol.*, 10(3), 121-128.
89. Barzegari M.R., Alemdar A., Zhang Y., Rodrigue D. (2012). Mechanical and Rheological Behavior of Highly Filled Polystyrene with Lignin, *Polym. Compos.*, 33(3), 353-361.
90. Philipps R.A. (1998). Morphology and melting behavior of nascent Ultra high molecular weight polyethylene, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 36, 495-517.
91. Cazenave J., Seguela R., Sixou B., Germain Y. (2006). Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance, *Polymer*, 47(11), 3904-3914.
92. Kurtz S.M., Pruitt L., Jewett C.W, Crawford R.P., Crane D.J., Edidin A.A. (1998). The yielding, plastic flow, and fracture behavior of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements, *Biomaterials*, 19(21), 1989-2003.
93. Wang L.C., Harvey M.K., Ng J.C., Scheunemann U. (1998). Ultra-high molecular weight polyethylene UHMW-PE and its application in microporous separators for lead/acid batteries. *J. Power Sources*, 73, 74-77.
94. Grupp T.M., Meisel H.-J., Cotton J.A., Schwiesau J., Fritz B., Blömer W., Jansson V. (2010). Alternative bearing materials for intervertebral disc arthroplasty, *Biomaterials*, 31, 523-531.
95. Berzen J., Bimkraut H. W., Brdun G. (1978). Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHMW-PE): Application in Artificial Joints, *British Polym. J.*, 10, 281-287.
96. Lewis G. (1997). Polyethylene Wear in Total Hip and Knee Arthroplasties, *J. Biomed. Mater. Res.*, 38(1), 55-75.
97. Xi Y., Yamanaka A., Bin Y., Matsuo M. (2007). Electrical Properties of Segregated Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Multiwalled Carbon Nanotube Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 2868-2876.
98. Wood W.J., Maguire R.G., Zhong W.H. (2011). Improved wear and mechanical properties

- of UHMWPE-carbon nanofiber composites through an optimized paraffin-assisted melt-mixing process, *Composites: Part B*, 42, 584-591.
99. Yeh J.-T., Lai Y.-C., Liu H., Shu Y.-C., Huang C.-Y., Huang K.-S., Cheng K.-N. (2011). Ultradrawing properties of ultrahighmolecular-weight polyethylene/carbon nanotube fibers prepared at various formation temperatures, *Polym Int.*, 60, 59-68.
100. Lu S.-H., Liang G.-Z., Zhou Z.-W., Li F. (2006). Structure and Properties of UHMWPE Fiber/Carbon Fiber Hybrid Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 1880-1884.
101. Sui G., Zhong W.H., Ren X., Wang X.Q., Yang X.P. (2009). Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers, *Mater. Chem. Phys.*, 115, 404-412.
102. Thongruang W., Balik C.M., Spontak R.J. (2002). Volume-Exclusion Effects in Polyethylene Blends Filled with Carbon Black, Graphite, or Carbon Fiber, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 40, 1013-1023.
103. Nakashima T., Nagasaki S., Ito H., Xu C., Bin Y., Matsuo M. (2002). Biodegradation of Biaxially Stretched Polyethylene-Starch Composite Films, *Polym. J.*, 34 (3), 234-241.
104. Nakashima T., Ito H., Matsuo M. (2002). Biodegradation of High-Strength and High-Modulus PE-Starch Composite Films Buried in Several Kinds of Soils, *J. Macromol. Sci., Part B*, 41(1), 85-98.
105. Pradhan S.K., Dwarakadasa E.S., Reucroft P.J. (2004). Processing and characterization of coconut shell powder filled UHMWPE, *Mater. Sci. Eng. A*, 367, 57-62.
106. Tang Z.G., Teoh S.H. (2004). Thermomechanical Analysis of the Biaxially Drawn Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene-Reinforced Polyether Polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3088-3095.
107. Devaux E., Cazé C. (1999). Composites of UHMW polyethylene fibers in a LD polyethylene matrix. I. Processing conditions, *Comp. Sci. Tech.*, 59, 459-466.
108. Xie X.L., Tang C.Y., Chan K.Y.Y., Wu X.C., Tsui C.P., Cheung C.Y. (2003). Wear performance of ultrahigh molecular weight polyethylene/quartz composites, *Biomaterials*, 24(11), 1889-1896.
109. Suwanprateeb J. (2000). Binary and ternary particulated composites: UHMWPE/CACO₃/HDPE, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75(12), 1503-1513.

110. Howard E.O., Lipscomb R.D., MacDonald R.N., Glazar B.L., Tullock C.W., Collette J.W. (1981). Homogeneous Composites of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and Minerals. 1. Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20(3), 421-428.
111. Park H.-J., Kwak S.-Y., Kwak S. (2005). Wear-Resistant Ultra High Molecular Weight Polyethylene/Zirconia Composites Prepared by in situ Ziegler-Natta Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 945-950.
112. Fang L., Leng Y., Gao P. (2006). Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE Nanocomposites, *Biomaterials*, 27(20), 3701-3707.
113. Zhou J., Yan F. (2004). Effect of Polyethylene-graft-Maleic Anhydride as a Compatibilizer on the Mechanical and Tribological Behaviors of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene/Copper Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 948-955.
114. Li J., Guo Z., Hua M., Qin X., Wen S. (2004). Tribological characteristics of UHMWPE composite and relationship with its compressive behavior, *Science in China Ser. G Physics, Mechanics & Astronomy*, 47, 79-87.
115. Kerber M.L., Ponomarev I.N., Lassova O.A., Grinenko E.S. (1997). Crystallization and Stress-Strain Properties Of Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene Gels Filled With Iron Particles, *Polym. Eng. Sci.*, 37(8), 1359-1366.
116. Wolcott M.P., Pierre-Laborie M., Smith P., Damohapatra S., McDonald A., Yang H., Chowdhury S., Yadama V., McGraw D., Smith T. (2007). *Navy Report: Durable Wood Composites for Naval Low-Rise Buildings*, Pennsylvania, USA, 765 p.
117. Chtourou H., Riedl B., Ait-Kadi A. (1992). Reinforcement of recycled polyolefins with wood fibers, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 11(2), 372-394.
118. Fabiyi J.S., McDonald A.G., McIlroy D. (2009). Wood Modification Effects on Weathering of HDPE-Based Wood Plastic Composites, *J. Polym. Environ.*, 17(1), 34-48.
119. Tissandier C., Hucault C., Rodrigue D. (2011). *Tensile Behavior of Symmetric and Asymmetric Structural Composite Foams*, Proc. of ANTEC, 2807-2811.
120. Malkapuram R., Kumar V., Yuvraj S.N. (2008). Recent development in natural fibre reinforced polypropylene composites, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 28(10), 1169-1189.

121. Mechraoui A., Riedl B., Rodrigue D. (2007). The effect of fibre and coupling agent content on the mechanical properties of hemp/polypropylene composites, *Compos. Interf.*, 14, 837-848.
122. Bledzki A.K., Zhang W., Faruk O. (2005). Microfoaming of Flax and Wood Fibre Reinforced Polypropylene Microfoamed Composites, *Holz als Roh. Werkst.*, 63, 30-37.
123. Silverstein M.S., Breitner J. (1995). A polytetrafluoroethylene filled ultra-high molecular weight polyethylene composite: Mechanical and wear property relationships, *Polym. Eng. Sci.*, 35 (22), 1785-1794.
124. Puukilainen E., Saarenpaa H., Pakkanen T.A. (2007). *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 1762-1768.
125. Wang J., Smith Jr. K.J. (1999). The breaking strength of ultra-high molecular weight polyethylene fibers, *Polymer*, 40(26), 7261-7274.
126. Kalia S., Kaith B.S., Kaur I. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review, *Polym. Eng. Sci.*, 49(7), 1253-1272.
127. Arni P.C., Gray J.D., Scougall R.K. (1961). Chemical modification of wood. I use of trifluoroacetic anhydride in the esterification of wood by carboxylic acids, *J. Appl. Chem.*, 11(5), 157-163. ,
128. Arni P.C., Gray J.D. Scougall R.K. (1961). Chemical modification of wood. II. Use of trifluoroacetic acid as catalyst for the acetylation of wood, *J. Appl. Chem.*, 11 (5), 163-170.
129. Maiti S.N., Singh K. (1986). Influence of wood flour on the mechanical properties of polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32(3), 4285-4289.
130. Woodhams R.T., Thomas G., Rodgers D.K. (1984). Wood fibers as reinforcing fillers for polyolefins, *Polym. Eng. Sci.*, 24(15), 1166-1171.
131. Raj R.G., Kokta B.V. (1991). Reinforcing high-density polyethylene with cellulosic fibres: Effect of additives on fibre dispersion and mechanical properties, *Polym. Eng. Sci.*, 31(18), 1358-1362.
132. Raj R.G., Kokta B.V., Daneault C. (1990). A comparative study on the effect of aging on mechanical properties of LLDPE–glass fiber, mica, and wood fiber composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 645-655.

133. Mutje P., Vallejos M.E., Girones J., Vilaseca F., Lopez A., Lopez J.P., Mendez J.A. (2006). Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 833-840.
134. Mahi H., Rodrigue D. (2012). *Rheol. Acta*, 51, 127-142.
135. Gosselin R., Rodrigue D., Riedl B. (2006). Injection Molding of Postconsumer Wood-Plastic Composites II: Mechanical Properties, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 19, 659-669.
136. Barzegari M.R., Rodrigue D. (2009). Prediction of the Shear Modulus of Polymer Structural Foams, *J. Cell. Plast.*, 45(6), 555-576.