



Composites microcellulaires: production et caractérisation de structures asymétriques

Thèse

Cédric Tissandier

Doctorat en génie chimique

Philosophiæ Doctor (Ph.D.)

Québec, Canada

© Cédric Tissandier, 2014

Résumé

Cette thèse traite principalement de la compréhension des propriétés morphologiques et mécaniques de composites moussés en injection avec un agent moussant chimique exothermique (azodicarbonamide).

Dans la première partie, des structures symétriques et asymétriques sont obtenues, à partir de polyéthylène de haute densité (HDPE) et de fibres naturelles (agave), en appliquant différents gradients de température au moule. Leurs propriétés morphologiques (épaisseur des peaux et du cœur, diamètre et densité cellulaires) et mécaniques (traction, flexion, torsion) sont présentées.

Dans la deuxième partie, la caractérisation morphologique de composites microcellulaires à base de HDPE et de fibre de lin est approfondie. En plus des informations relatives au diamètre cellulaire et à la densité cellulaire, les profils de densité des composites moussés sont introduits. Leurs analyses révèlent la présence de zones de transition entre le cœur et les peaux. L'utilisation de ces profils de densité offre un accès rapide, simple et efficace aux épaisseurs des peaux, du cœur et de ces zones de transition ainsi qu'à la masse volumique du cœur moussé.

Enfin, la troisième partie examine les comportements mécaniques (résistance et module en traction, flexion, torsion et impact) de composites microcellulaires à base de HDPE et de fibre de lin. Les profils de densité préalablement présentés permettent de prédire avec précision (2 à 6% d'erreur) les modules mécaniques des composites moussés.

Abstract

This thesis is related to the understanding of the morphological and mechanical properties of composites foamed by injection molding with an exothermic chemical foaming agent (azodicarbonamide).

In the first part, symmetric and asymmetric structures are obtained from high density polyethylene (HDPE) and natural fibers (agave) by applying different temperature gradients in the mold. Morphological (skin and core thicknesses, cell diameter and cell density) and mechanical (tensile, bending, torsion) properties are presented.

In the second part, the morphological characterization of microcellular composites based on HDPE and flax fibre is further evaluated. In addition to information relating to cell diameter and cell density, the density profiles of foamed composites are introduced. Their analyses reveal the presence of transition zones between the core and the skins. The density profiles also provide a quick, easy and efficient access to different thicknesses (skin, core, and transition zones), as well as the density of the foamed core.

The third part examines the mechanical behavior (strength and tensile modulus, flexion, torsion and impact) of microcellular composites based on HDPE and flax fibre. Density profiles previously presented are used to predict with high precision (2 – 6% deviation) the mechanical moduli of foamed composites.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Table des matières	vii
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures	xv
Nomenclature	xix
Abréviations	xix
Symboles.....	xx
Remerciements	xxv
Avant-propos	xxvii
Chapitre 1 Introduction	1
1.1. Matériaux composites renforcés par des fibres naturelles.....	1
1.1.1. Enjeux.....	1
1.1.2. Fibres naturelles.....	3
1.1.2.1. Propriétés mécaniques.....	4
1.1.2.2. Composition chimique.....	5
1.1.3. Matrices thermoplastiques.....	6
1.1.4. Composites	7
1.1.4.1. Mise en œuvre	7
1.1.4.2. Propriétés mécaniques.....	8
1.1.4.3. Applications.....	9
1.1.4.4. Limitations et perspectives	12
1.2. Mousses microcellulaires thermoplastiques	14
1.2.1. Mise en œuvre par injection	14
1.2.2. Agent moussant	15
1.2.2.1. Agent moussant physique.....	15
1.2.2.2. Agent moussant chimique	16
1.2.3. Mousse structurale.....	17

1.2.3.1.	Structure symétrique	17
1.2.3.2.	Structure asymétrique	18
1.3.	Composites microcellulaires	20
1.3.1.	Étapes menant aux composites microcellulaires.....	20
1.3.1.1.	Formation d'une solution polymère-gaz.....	20
1.3.1.2.	Nucléation cellulaire	21
1.3.1.3.	Contrôle de la croissance cellulaire	21
1.3.1.4.	Stabilisation de la structure microcellulaire.....	22
1.3.2.	Injection de composites microcellulaires.....	22
1.3.2.1.	Faisabilité de la mise en œuvre en injection	22
1.3.2.2.	Efficacité de l'injection face à l'extrusion et à la compression	23
1.3.2.3.	Influence des paramètres d'injection	25
1.3.2.4.	Influence de l'indice de fluidité de la matrice	26
1.3.2.5.	Influence de la concentration en fibre.....	27
1.3.2.6.	Influence de la géométrie des fibres	28
1.3.2.7.	Influence de la nature de l'agent moussant chimique.....	28
1.3.2.8.	Influence de la concentration en agent moussant chimique.....	29
1.4.	Problématique et objectifs.....	30
1.5.	Structure et organisation de la thèse	31
	Chapitre 2 Microcellular agave fibre-high density polyethylene composites produced by injection molding.....	33
	Résumé	34
	Abstract	35
2.1.	Introduction.....	36
2.2.	Materials and Methods.....	38
2.2.1.	Material	38
2.2.2.	Sample Production	38
2.2.3.	Characterizations.....	39
2.2.3.1.	Morphology.....	39
2.2.3.2.	Density	41
2.2.3.3.	Tensile Properties.....	41
2.2.3.4.	Three Point Bending	41
2.2.3.5.	Torsion	41
2.3.	Results and Discussion.....	42
2.3.1.	Morphology.....	42

2.3.2. Density.....	48
2.3.3. Tensile Properties	49
2.3.4. Three Point Bending.....	53
2.3.5. Torsion.....	55
2.4. Conclusion	56
Acknowledgements.....	57
Chapitre 3 Asymmetric microcellular composites: Morphological properties.....	59
Résumé.....	60
Abstract.....	61
3.1. Introduction	62
3.2. Materials and Methods	65
3.2.1. Materials	65
3.2.2. Sample Production.....	65
3.2.3. Characterizations	66
3.2.3.1. Morphology.....	66
3.2.3.2. Apparent density.....	67
3.2.3.3. Density profile.....	68
3.2.3.4. Model for density profile.....	68
3.3. Results and Discussion	70
3.3.1. Layer thicknesses.....	72
3.3.2. Cell size and cell density	75
3.3.3. Apparent density.....	78
3.3.4. Density Profile.....	80
3.4. Conclusion.....	87
Acknowledgments	88
Chapitre 4 Asymmetric microcellular composites: Mechanical properties and modulus prediction	89
Résumé.....	90
Abstract.....	91
4.1. Introduction	92
4.2. Materials and Methods	96
4.2.1. Materials	96
4.2.2. Sample Production.....	96
4.2.3. Characterizations	97
4.2.3.1. Flexion.....	97

4.2.3.2.	Tension.....	97
4.2.3.3.	Torsion	97
4.2.3.4.	Impact	98
4.3.	Results and Discussion.....	98
4.3.1.	Flexion	98
4.3.2.	Tensile.....	101
4.3.3.	Torsion	104
4.3.4.	Impact	106
4.4.	Mechanical models theory	107
4.4.1.	Models for symmetric structural foam.....	109
4.4.1.1.	Flexural modulus theory	110
4.4.1.2.	Tensile modulus theory.....	111
4.4.1.3.	Torsion modulus theory	111
4.4.2.	Predictions of asymmetric structural foams moduli	114
4.4.2.1.	I-beam Model.....	114
4.4.2.2.	Density Profile Model.....	116
4.4.3.	Input data	119
4.4.4.	Output data.....	120
4.5.	Results and Discussion.....	122
4.6.	Conclusion	126
	Acknowledgments.....	128
	Chapitre 5 Conclusion et recommandations.....	129
5.1.	Conclusion générale.....	129
5.1.1.	Le contexte et les enjeux.....	129
5.1.2.	Mise en œuvre de structures asymétriques	130
5.1.3.	Morphologie.....	130
5.1.3.1.	Diamètre et densité cellulaires	131
5.1.3.2.	Épaisseurs des peaux et du cœur.....	131
5.1.4.	Comportement mécanique	132
5.2.	Recommandations pour de futurs travaux	133
	Bibliographie.....	137
	Annexe A	151
A.1.	Extrusion	151
A.1.1.	HDPE-agave (Mexique).....	151

A.1.2. HDPE-lin (Canada).....	151
A.2. Injection	152
A.2.1. HDPE-agave (Mexique).....	152
A.2.2. HDPE-lin (Canada).....	152
Annexe B.....	155
B.1. Extractibles.....	155
B.1.1. Mélange éthanol anhydre-toluène	155
B.1.2. Eau chaude.....	156
B.2. Détermination de la cellulose	156
B.3. Détermination de la lignine	156
B.3.1. Lignine Klason	156
B.3.2. Lignine soluble à l'acide.....	157
B.4. Détermination de l'hémicellulose (pentosanes)	157
B.5. Test de cendres	157
Annexe C.....	159

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Propriétés des fibres naturelles et synthétiques usuelles [Li et al. 2007; Forest Products Laboratory 1999].	4
Tableau 1.2 Composition chimique de quelques fibres naturelles [Rowell et al. 1997].	6
Tableau 1.3 Classification des thermoplastiques [Biron 2013].	7
Tableau 1.4 Comportement mécanique typique de différents composites en fonction de leur concentration en fibres courtes.	10
Tableau 1.5 Influence de la méthode de mise en forme des composites microcellulaires sur les propriétés mécaniques [Bledzki et Faruk 2006a].	25
Tableau 1.6 Masse volumique et résistances des composites en fonction de l'indice de fluidité de la matrice [Bledzki et Faruk 2005a].	27
Tableau 1.7 Effet de la taille des fibres de bois sur les propriétés mécaniques des composites microcellulaires PP-fibre de bois (30% de fibre, 2% d'agent moussant exothermique) [Bledzki et Faruk 2006c].	28
Tableau 1.8 Effet de la nature de l'agent moussant sur la masse volumique et les propriétés mécaniques de composites renforcés par 30% de fibres de bois [Bledzki et Faruk 2005a, 2005b, 2006d].	29
Table 2.1 Effect of mold temperature on skin thickness ratio (<i>SR</i>) for symmetric and asymmetric foamed composites.	46
Table 3.1 Effect of mold temperature on skin thickness ratio (<i>SR</i>) for symmetric and asymmetric foamed composites.	75
Table 3.2 Comparison between the model and experimental data for the relative foamed sample density.	83
Table 3.3 Values of skins, core and transition thicknesses determined from density profiles (see Figures 3.9 and 3.10).	84
Table 3.4 Values of the parameters in Equation (3.5) fitted to density profiles (see Figures 3.9 and 3.10).	85

Table 3.5 Comparison of skin thickness ratio and deviation with image analyses.	86
Table 4.1 Morphological parameters of foamed composites [Tissandier et al. 2014].	95
Table 4.2 Mold temperature conditions.	96
Table 4.3 Flexural moduli ratio (F_1/F_2) for unfoamed and foamed composites.	100
Table 4.4 Torsional parameter k for rectangular cross-section dimensions.	113
Table 4.5 Values of the density obtained for the quadratic power-law [Tissandier et al. 2014].	118
Table 4.6 Values of the model parameters obtained for the I-beam model [Tissandier et al. 2014].	119
Table 4.7 Values of the model parameters obtained for the density profile model [Tissandier et al. 2014].	120
Table 4.8 Elastic moduli obtained in flexion (F_1 : load applied on the thicker skin side; F_2 : load applied on the thinner skin side), tensile (E) and torsion (G).	121
Table 4.9 Experimental data and relative flexural modulus (F_1) deviation of asymmetric structural composites.	122
Table 4.10 Experimental data and relative flexural modulus (F_2) deviation of asymmetric structural composites.	123
Table 4.11 Experimental data and relative Young's modulus deviation of asymmetric structural composites.	124
Table 4.12 Experimental data and relative shear modulus deviation of asymmetric structural composites.	125
Tableau B.1 Composition chimique (% massique) des fibres naturelles (40 – 60 mesh)..	155
Tableau C.1 Température de fusion et taux de cristallinité pour le HDPE.	161
Tableau C.2 Température de fusion et taux de cristallinité pour le HDPE moussé.	162

Liste des figures

Figure 1.1 Évolution du nombre d'articles traitant des composites à fibres naturelles publiés dans des journaux scientifiques. Source: apps.webofknowledge.com; Mots-clefs: <i>natural, fibre, composite</i>	2
Figure 1.2 Exemples d'applications commerciales ou envisageables pour les composites: matrices thermoplastiques renforcées par des fibres naturelles ou de bois.	11
Figure 1.3 Cliché SEM illustrant l'incompatibilité des fibres d'agave (40% massique) avec un LDPE [Leduc et al. 2008].	13
Figure 1.4 Évolution de la morphologie lors de la mise en œuvre des mousses microcellulaires par injection. Adapté de Klempner et Sendijarevic [2004]; Kim et Pal [2010].	15
Figure 1.5 Effet de la température et de la concentration en agent moussant (FA) sur la morphologie des mousses structurales d'après (a) Rodrigue et Leduc [2003] et (b) Tovar-Cisneros et al. [2008].	18
Figure 1.6 Degré d'asymétrie des mousses microcellulaires en fonction de la température de la partie mobile du moule – la température de la partie fixe du moule étant maintenue à 80°C [Tovar-Cisneros et al. 2008].	19
Figure 1.7 Clichés de composites à 40% de fibres de bois obtenus (a) en microscopie optique et (b) en microscopie à balayage électronique [Bledzki et Faruk 2002a, 2002b].	23
Figure 1.8 Effet de la mise en forme d'une même structure composite microcellulaire PP/fibres de bois (70/30) avec 2% d'agent moussant exothermique. Les mises en formes ont été obtenues par (a) injection, (b) extrusion et (c) compression. Les clichés (d), (e) et (f) représentent respectivement un agrandissement double des clichés (a), (b) et (c) [Bledzki et Faruk 2006a].	24
Figure 2.1 Measurements of skins (solid lines) and core (dashed lines) thicknesses.	40

Figure 2.2 Micrographs of foamed composites with 1% FA (symmetric mold temperatures $T = 80^{\circ}\text{C}$). (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% and (d) 20% of agave fibre.	42
Figure 2.3 Micrographs of foamed composites with 1% FA (asymmetric mold temperatures $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$). (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% and (d) 20% of agave fibre.	42
Figure 2.4 Influence of mold temperatures (symmetric structures) on the unfoamed skins and foamed core thickness of composites with: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% and (d) 20% of agave fibre. Black (bottom), white (middle) and gray (top) sections represent respectively the unfoamed skin layer in contact with the fixed part of the mold, the foamed core layer, and the unfoamed skin layer in contact with the moving part of the mold.	43
Figure 2.5 Influence of mold temperatures (asymmetric structures) on the unfoamed skins and the foamed core thickness of composites with: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% and (d) 20% of agave fibre. Black (bottom), white (middle) and gray (top) sections represent respectively the unfoamed skin layer in contact with the fixed part of the mold, the foamed core layer, and the unfoamed skin layer in contact with the moving part of the mold.	45
Figure 2.6 Cell diameter of (a) symmetric and (b) asymmetric structures.	47
Figure 2.7 Cell density of (a) symmetric and (b) asymmetric structures.	47
Figure 2.8 Molded part density of (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric temperatures.	48
Figure 2.9 Typical fibre-matrix interface showing possible voids in composites having (a) 5%, (b) 10% and (c) 20% agave fibres molded with $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$	49
Figure 2.10 Young's modulus of (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric temperatures.	50
Figure 2.11 Elongation at break of (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric temperatures.	51
Figure 2.12 Tensile strength of (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric temperatures.	53
Figure 2.13 Flexural modulus ($\omega = 5\text{ rad/s}$) for (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with different structures: (a, b) symmetric, (c, d) asymmetric tested on the thickest skin and (e, f) asymmetric tested on the thinnest skin.	54

Figure 2.14 Shear modulus ($\omega = 5$ rad/s) for (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with different structures (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric.	56
Figure 3.1 Measurements of skins (solid lines) and core (dashed lines) thicknesses.	67
Figure 3.2 Typical density profile with nomenclature used.	70
Figure 3.3 SEM micrographs (25 \times) of foamed composites with (left) 0.5% and (right) 1% foaming agent with (top) 0%, (middle) 15% and (bottom) 30% flax fibres (symmetric mold temperature: $T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$).	71
Figure 3.4 Typical fibre-matrix interface showing possible microvoids in a composite having 30% flax fibre and injected with 0.5% of foaming agent (symmetric mold temperature: $T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$).	72
Figure 3.5 Skins and foamed core thicknesses of composites molded with different mold temperatures ($T_1 - T_2$): (a) 60 - 60 $^\circ\text{C}$, (b) 30 - 60 $^\circ\text{C}$, (c) 60 - 90 $^\circ\text{C}$ and (d) 30 - 90 $^\circ\text{C}$. Black (bottom), white (middle) and gray (top) sections represent the unfoamed skin layer in contact with the fixed part of the mold, the foamed core layer, and the unfoamed skin layer in contact with the moving part of the mold, respectively.	73
Figure 3.6 Cell size and cell density of foamed HDPE composites molded with different mold temperatures ($T_1 - T_2$): (a) 60 - 60 $^\circ\text{C}$, (b) 30 - 60 $^\circ\text{C}$, (c) 60 - 90 $^\circ\text{C}$ and (d) 30 - 90 $^\circ\text{C}$ with different compositions: circles: 0%, squares: 15%, and triangles: 30% of flax fibres. Open symbols are 0.5% foaming agent and filled symbols are 1% foaming agent.	76
Figure 3.7 Typical flax fibres-gas cells interactions showing nucleating effect at the fibre-matrix interface in a composite having 15% flax fibre and 1% of foaming agent (symmetric mold temperature: $T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$).	78
Figure 3.8 Density of unfoamed and foamed composites.	79
Figure 3.9 Density profiles of (a) composites, (b) foamed HDPE, (c) foamed composites as a function of flax fibre content and (d) foamed composites as a function of foaming agent content (symmetric mold temperature: $T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$). The lines are curves fitting to Equation (5) with the parameters reported in Tables 3.3 and 3.4.	81
Figure 3.10 Typical density profile and determination of the skin, intermediate and core region thicknesses.	82

Figure 4.1 Typical SEM micrograph (25x) of a foamed composite (30% flax fibres; 1% foaming agent; T1 = T2 = 60°C) [Tissandier et al. 2014].	94
Figure 4.2 Flexural modulus of unfoamed and foamed composites performed on (a) the thicker skin side (F_1) and (b) the thinner skin side (F_2).	99
Figure 4.3 Flexural strength of unfoamed and foamed composites performed on (a) the thicker skin side and (b) the thinner skin side.	101
Figure 4.4 Young's modulus of unfoamed and foamed composites.	102
Figure 4.5 Tensile strength of unfoamed and foamed composites.	103
Figure 4.6 Elongation at break of unfoamed and foamed composites.	104
Figure 4.7 Shear modulus ($\omega = 5$ rad/s) of unfoamed and foamed composites.	105
Figure 4.8 Notched Charpy impact strength of unfoamed and foamed composites.	106
Figure 4.9 Typical density profiles of symmetric and asymmetric foamed specimens.	108
Figure 4.10 Rectangular cross-section with dimensions for torsion tests.	112
Figure 4.11 Different density profiles used for asymmetric structural foams: (a) the original foam, (b) the I-beam approximation and (c) the density profile approximation.	115
Figure C.1 Nomenclature utilisée pour identifier les différentes coupes.	160

Nomenclature

Abréviations

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
ATF	Fibre d'agave tequilana
CFC	Chlorofluorocarbure
DMA	Analyseur mécanique dynamique
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
FA	Agent moussant
FF	Fibres de lin
GMR	Règle des mélanges
HCFC	Hydrochlorofluorocarbure
HDPE	Polyéthylène haute densité
LCP	Polymère à cristaux liquides
LDPE	Polyéthylène basse densité
MFI	Indice de fluidité de la matrice à l'état fondu
NFC	Composites thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles
PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
PE	Polyéthylène
PEEK	Polyétheréthercétone
PEI	Polyéther imide
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PP	Polypropylène
PP ₁₀	Polypropylène avec un indice de fluidité de 10 g/10 min
PP ₉₀	Polypropylène avec un indice de fluidité de 90 g/10 min
PPS	Poly(sulfure de phénylène)
PS	Polystyrène
PUR	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
SEM	Microscopie électronique à balayage
WPC	Composites thermoplastiques renforcés par des fibres de bois

Symboles

A	Surface exacte (cm ²)
AOI	Zone d'intérêt (cm ²)
b	Largeur de l'échantillon (mm)
d	Épaisseur de l'échantillon (mm)
E	Module de Young (MPa)
E_f	Module de Young de l'échantillon moussé (MPa)
E_s	Module de Young des peaux (MPa)
E_x	Module de Young local (MPa)
f	Taux de vide (-)
F	Module de flexion (MPa)
F_f	Module de flexion de l'échantillon moussé (MPa)
F_s	Module de flexion des peaux (MPa)
F_x	Module de flexion local (MPa)
F_1	Module de flexion lorsque l'essai est réalisé sur la peau la plus épaisse (MPa)
F_2	Module de flexion lorsque l'essai est réalisé sur la peau la plus mince (MPa)
F'	Module d'accumulation en flexion (MPa)
G	Module de torsion (MPa)
G_f	Module de torsion de l'échantillon mousse (MPa)
G_s	Module de torsion des peaux (MPa)
G_x	Module de torsion local (MPa)
G'	Module d'accumulation en torsion (MPa)
G''	Module de perte en torsion (MPa)
G^*	Module complexe en torsion (MPa)
h	Profondeur de l'échantillon (mm)
I	Moment d'inertie géométrique (N.m)
J	Rigidité en torsion (m ⁴)
L	Distance entre les points de support (mm)
L/D	Rapport longueur/diamètre (-)
m	Paramètre du modèle de profil de densité
m	Pente de la partie linéaire de la courbe contrainte/déformation (N/mm)
m_1	Paramètre du modèle de profil de densité
m_2	Paramètre du modèle de profil de densité
M	Propriété mécanique quelconque
M	Moment de flexion (N.m)
M_f	Propriété mécanique de l'échantillon moussé
M_s	Propriété mécanique des peaux
M_T	Moment de torsion (N.m)
n	Nombre de cellules (-)
n	Paramètre du modèle de profil de densité
N	Nombre de valeurs dans un ensemble de données
N_F	Densité cellulaire (cellules/cm ³)

p	Paramètre de la règle des mélanges
P	Pression (Pa)
q	Inverse de p
r_c	Épaisseur relative du cœur (-)
r_f	Épaisseur relative de l'échantillon moussé (-)
r_s	Épaisseur relative des peaux (-)
R_c	Masse volumique relative du cœur (-)
R_f	Masse volumique relative de l'échantillon moussé (-)
R_s	Masse volumique relative des peaux (-)
R_x	Masse volumique relative locale (-)
S	Rigidité en flexion (N.m ²)
S	Charge maximale supportée par l'échantillon (N)
SR	Rapport des épaisseurs des peaux (-)
T	Température (°C)
$\tan \delta$	Facteur d'amortissement (-)
T_m	Température de fusion (°C)
T_1	Température de la partie fixe du moule (°C)
T_2	Température de la partie mobile du moule (°C)
V	Fraction volumique (-)
ΔH_m	Enthalpie de fusion (J/g)
ΔH°	Enthalpie de fusion du HDPE 100% cristallin (J/g)
ΔT	Gradient de température (°C)
δ	Largeur de l'échantillon (mm)
δ_c	Épaisseur du cœur (%)
δ_f	Épaisseur de l'échantillon moussé (%)
δ_s	Épaisseur des peaux (%)
δ_{s1}	Épaisseur de la peau la plus épaisse (%)
δ_{s2}	Épaisseur de la peau la plus mince (%)
ε_b	Allongement à la rupture (%)
θ	Angle unitaire de torsion (rad/m)
ρ_c	Masse volumique du cœur (kg/m ³)
ρ_f	Masse volumique de l'échantillon moussé (kg/m ³)
ρ_s	Masse volumique des peaux (kg/m ³)
ρ_x	Masse volumique locale (kg/m ³)
σ_f	Résistance à la flexion (MPa)
σ_t	Résistance à la traction (MPa)
χ	Taux de cristallinité (%)
ω	Fréquence (rad/s)

*« Le tout, c'est pas d'y faire, c'est d'y penser ;
mais, le difficile, c'est pas d'y penser,
c'est d'y faire. »
Sagesse lyonnaise*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Denis Rodrigue, mon directeur de thèse, pour sa disponibilité, ses conseils judicieux et sa perspicacité dans les différents aspects du projet. Je le remercie de m'avoir donné l'occasion de poursuivre ce doctorat ainsi que l'opportunité et la chance de me rendre au Mexique. Mes remerciements vont aussi au professeur Rubén González-Núñez, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir accueilli à Guadalajara. J'y ai appris plus que je ne saurai le dire.

Ces années n'auraient jamais pu être les mêmes sans les gens que j'ai côtoyés jour après jour au laboratoire. Je tiens à remercier Yann Giroux pour sa formation sur les différents équipements. Je remercie Jorge et Milton pour nos conversations et vos conseils pertinents. Je ne saurai que trop remercier Roberto, Alejandra, Horacio, Hojjat, Mme Chen, ainsi qu'Abraham, Adel, Arlette, Fernanda, Hajar, Jaime, Jean-Luc, Justine, Luc, Nicolas, Paridokht, Uriel, Wendy et Yasamin.

Je me dois de remercier les centres de recherches ainsi que les organismes subventionnaires liés au projet. Ainsi, merci au Centre de Recherche sur les Matériaux Avancés (CERMA), au Groupe des Systèmes Polymériques Multiphasiques (GSPM), au Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR), ainsi qu'au Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), au Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (NSERC-CRSNG), au Conseil National en Science et Technologies (CONACyT) du Mexique et au Groupe de Travail Québec-Mexique (GTQM).

En dernier lieu, mais non des moindres, je tiens à remercier tous les membres de ma famille et plus particulièrement mes parents pour leur amour, leur patience et leurs encouragements. Un merci tout spécial à ma chère et tendre conjointe, Julie, pour son aide constante, ses encouragements et la compréhension dont elle a fait part.

Avant-propos

Le premier chapitre de cette thèse, qui est divisée en cinq chapitres, est une introduction aux composites (thermoplastiques renforcés par des fibres lignocellulosiques), aux mousses (thermoplastiques) et aux composites microcellulaires. Les différents facteurs influençant les propriétés morphologiques et mécaniques, ainsi qu'une revue de littérature essentiellement relative aux composites microcellulaires, sont présentés. Par la suite, les chapitres 2 à 4 présentent les résultats du projet publiés dans des revues scientifiques.

Le chapitre 2 traite de l'effet de la concentration en fibre (0 à 20%), de la température du moule (30 à 80°C) et du gradient de température dans le moule (0 à 50°C) sur les propriétés morphologiques (épaisseur des peaux et du cœur, diamètre et densité cellulaires) et mécaniques (traction, flexion, torsion) de composites (HDPE-fibres d'agave) moussés. Il décrit comment produire par injection des structures symétriques et asymétriques de manière simple et industrialisable. Il ressort que des structures multicouches (un cœur moussé entre deux peaux non-moussées) et microcellulaires ont été produites. De plus, les propriétés mécaniques sont fortement influencées par la teneur en fibre et la présence ou non d'agent moussant. Cet article a été publié comme:

Tissandier C, Vazquez Fletes RC, González-Núñez R et Rodrigue D (2012) *Microcellular agave fibre-high density polyethylene composites produced by injection molding*. Journal of Materials Science and Engineering A 11: 677-692.

Le chapitre 3 étudie l'influence de la concentration en fibre (0 à 30%) et en agent moussant (0 à 1%), ainsi que celle de différents gradients de température sur les propriétés morphologiques (épaisseur des peaux et du cœur, diamètre et densité cellulaires) de composites (HDPE-fibres de lin) moussés. De plus, la détermination des profils de densité et l'utilisation d'un modèle simple ont été présentées afin d'obtenir les paramètres morphologiques de manière précise. Cet article a été publié comme:

Tissandier C, González-Núñez R et Rodrigue D (2014) *Asymmetric microcellular composites: Morphological properties*. Journal of Cellular Plastics 50: 449-473.

Le chapitre 4 étudie l'influence de la concentration en fibre (0 à 30%) et en agent moussant (0 à 1%), ainsi que celle de différents gradients de température sur les propriétés mécaniques (traction, flexion, torsion, impact) de composites (HDPE-fibres de lin) moussés. Par ailleurs, le modèle décrivant les profils de densité a été utilisé pour prédire efficacement les modules élastiques de ces composites microcellulaires (2 à 6% d'écart avec les données expérimentales). Cet article a été accepté comme:

Tissandier C, González-Núñez R et Rodrigue D (2014) *Asymmetric microcellular composites: Mechanical properties and modulus prediction*. Journal of Cellular Plastics.

Enfin, le cinquième chapitre est une conclusion générale ouvrant sur des perspectives de ce travail.

Comme premier auteur pour tous ces articles, ma contribution a été de produire et caractériser les échantillons, puis de traiter les données expérimentales avant de rédiger la première version de chaque article. Ceux-ci ont par la suite été révisés par l'ensemble des co-auteurs.

Chapitre 1

Introduction

1.1. Matériaux composites renforcés par des fibres naturelles

Les matériaux composites sont exploités par l'homme depuis la nuit des temps. Dès le néolithique, le torchis – un mélange d'eau, d'argile et de fibres naturelles – était utilisé pour ses qualités de remplissage et d'isolation thermique des bâtiments à ossature en bois [Dewulf 2007; Inrap 2009; PAIR 2012].

Grâce aux développements technologiques et industriels des derniers siècles, de nouvelles générations de matériaux composites sont apparues. De nos jours, la plupart des matériaux courants sont considérés comme étant des matériaux composites. De manière générale, un tel matériau est défini comme étant un assemblage de deux (ou plusieurs) composants élémentaires. Autrement dit, un matériau composite naît de l'association d'un renfort et d'un liant. Il résulte de cette union une structure cohérente et fonctionnelle dont le renfort est l'armature de la structure assurant une résistance aux efforts et une rigidité. Pour sa part, le liant maintient les renforts et répartit les sollicitations subites tout en assurant une protection chimique. Leur association confère à l'ensemble des propriétés synergiques qu'aucun des composants pris séparément ne possède, tout en conservant leurs identités distinctes.

1.1.1. Enjeux

Les composites à fibres naturelles ont dans un premier temps été développés:

- i. dans les pays en développement afin de valoriser une ressource locale (généralement un déchet ou un sous-produit agricole),

- ii. dans les pays industrialisés afin de développer de nouveaux matériaux permettant de réduire l'impact des activités humaines sur l'environnement.

Par ailleurs, les remarquables propriétés mécaniques des fibres synthétiques et/ou artificielles (fibres de verre, d'aramide, de carbone) ont permis leur démocratisation au cours des dernières décennies. Toutefois, la Figure 1.1 illustre clairement l'intérêt croissant suscité par les fibres naturelles depuis la fin des années 1990 avec notamment la signature du Protocole de Kyoto (en décembre 1997) ainsi que de la directive 2000/53/CE du Parlement Européen et du Conseil relatif aux véhicules hors d'usage (en septembre 2000). Ainsi, la combinaison des fibres et des polymères permet d'allier performances et coûts dans le but de remplacer les fibres de verre, classiquement employées comme renfort [Bledzki et al. 2006a].

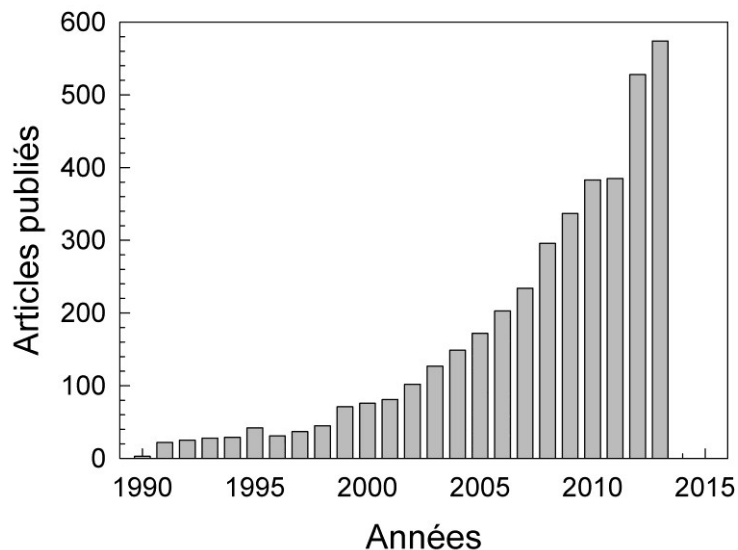


Figure 1.1 Évolution du nombre d'articles traitant des composites à fibres naturelles publiés dans des journaux scientifiques.

Source: apps.webofknowledge.com; Mots-clefs: *natural, fibre, composite*.

Puisque les fibres naturelles sont renouvelables, biodégradables et abondantes avec une production mondiale estimée à plus de 4 milliards de tonnes [Pickering 2008; Kim et Pal 2010], elles sont toutes indiquées pour répondre aux exigences imposées par les nouvelles réglementations sur les émissions de gaz à effet de serre et sur le traitement des déchets.

Ainsi, une grande diversité de fibres naturelles est utilisée de part et d'autre du monde avec une volonté de concevoir des matériaux composites respectant les principes du développement durable, c'est-à-dire en favorisant l'utilisation de ressources locales et renouvelables ainsi qu'en valorisation des déchets.

Par exemple, l'agave bleu (agave Tequilana Weber var. Azul) est utilisé pour la production de la Tequila. La zone de plantation des agaves est un site d'environ 35 000 ha s'étendant du pied du volcan Tequila jusqu'au canyon du Rio Grande [Unesco 2006]. Bénéficiant d'une appellation d'origine contrôlée, seules certaines municipalités des États suivants peuvent cultiver cette variété d'agave et produire de la Tequila: Jalisco (toutes, 124), Nayarit (8), Michoacán (30), Guanajuato (7) et Tamaulipas (11) [Jacques et al. 2003, Tequila.net 2008]. En constante progression, la production de Tequila s'élevait en 2011 à 261 millions de litres [Tequila.net 2011]. Les grandes étapes de la production de la Tequila sont la cuisson, le broyage, la fermentation et la distillation. L'étape de broyage génère un sous-produit appelé bagasse (résidu fibreux), qui représente environ 40% du poids total de l'agave broyé sur une base de poids humide [Jacques et al. 2003].

Autre exemple, celui du lin au Canada. Depuis 1994, le Canada est le plus important producteur et exportateur de lin oléagineux au monde [Flax Council of Canada¹]. En 2013, le Canada a cultivé près de 420 000 ha et produit 712 000 tonnes de graines de lin dans les provinces de la Saskatchewan (82%), de l'Alberta (10%) et du Manitoba (8%). La culture du lin oléagineux génère également un sous-produit, appelé paille – résidu principalement constitué de fibres (13 – 18%), d'anas (60 – 75%) et de poussière (7 – 27%). Pour chaque hectare cultivé 500 à 1200 kg de paille sont produits [Braun et al. 2005].

1.1.2. Fibres naturelles

Au sens large du terme, les fibres naturelles sont des fibres organiques classiquement subdivisées en trois groupes selon leurs origines [Mishra et al. 2004]:

- i. les fibres végétales comprenant les fibres libériennes extraites des tiges (lin, chanvre, jute, ramie, kénaf), les fibres dures extraites de feuilles (sisal, henequen),

¹ sans date

les fibres issues des poils séminaux de graines (coton, kapok) ou d'enveloppes de fruits (noix de coco ou coir), les fibres céréalières (maïs, blé, riz) et les fibres extraites d'herbe (bambou, pousse d'herbe, herbe à éléphant) [Mohanty et al. 2002],

- ii. les fibres animales provenant des poils (toison animale, sécrétions comme la soie),
- iii. les fibres minérales (basalte, amiante).

Pour des raisons de disponibilités et de coûts, les fibres libériennes et celles issues des feuilles sont les plus couramment rencontrées dans les applications composites à fibres naturelles [Williams et Wool 2000]. Par ailleurs, les fibres de bois (avec plus de 10 000 espèces différentes) sont également très répandues dans ce type de matériaux [John et Anandjiwala 2007].

Tableau 1.1 Propriétés des fibres naturelles et synthétiques usuelles [Li et al. 2007; Forest Products Laboratory 1999].

Fibres	Masse volumique (g/cm ³)	Module de Young (GPa)	Résistance à l'étirement (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Libériennes				
Lin	1,4 – 1,5	28 – 80	345 – 1 500	1,2 – 3,2
Jute	1,3 – 1,5	10 – 30	390 – 800	1,5 – 1,8
Chanvre	1,5	70	550 – 900	1,6
Ramie	1,5	2,0 – 3,8	220 – 940	45 – 130
Feuilles				
Sisal	1,3 – 1,5	9 – 38	400 – 700	2 – 14
Graines				
Coton	1,5 – 1,6	5,5 – 12,6	290 – 600	3 – 10
Bois				
Feuillus	0,3 – 0,9	5,2 – 15,6	50 – 120	-
Conifères	0,3 – 0,6	3,6 – 14,3	45 – 110	-
Synthétiques/artificielles				
Verre (type E)	2,5	70	2 000 – 3 500	2,5 – 3,0
Verre (type S)	2,5	86	4 750	2,8
Aramide	1,4	63 – 67	3 000 – 3 150	3,3 – 3,7
Carbone	1,4	230 – 240	4 000	1,4 – 1,8

1.1.2.1. Propriétés mécaniques

La substitution des fibres de verre par des fibres naturelles n'est viable que si les propriétés mécaniques des fibres naturelles sont similaires ou supérieures à celles de verre. Le

Tableau 1.1 présente donc un ordre de grandeur des principales caractéristiques mécaniques de quelques fibres naturelles et des fibres synthétiques. Il ressort que les fibres naturelles présentent des propriétés mécaniques assez proches de celles des fibres de verre en particulier au regard du module de Young et de l'allongement à la rupture. De plus, la masse volumique et le prix de vente des fibres naturelles sont largement inférieurs à ceux des fibres de verre. Les fibres de verre ont une masse volumique d'environ $2,5 \text{ g/cm}^3$ pour un prix compris entre 1,30 et 2,00\$/kg, alors que les fibres de lin, par exemple, ont une masse volumique approchant les $1,5 \text{ g/cm}^3$ et un prix au kilogramme d'environ 0,22 à 1,10\$ [Joshi et al. 2004]. Bien que les fibres de bois soient moins performantes que les fibres naturelles [Forest Products Laboratory 1999; Sobczak et al. 2012], elles sont toutefois largement utilisées pour tirer profit de leur faible masse volumique. La variabilité des caractéristiques mécaniques des fibres s'explique notamment par la variation de leurs compositions au sein même d'une espèce donnée.

1.1.2.2. Composition chimique

Individuellement, une fibre naturelle est un biopolymère composite tridimensionnel composé principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, ainsi que de quelques composés secondaires tels que de l'eau, des sucres, de l'amidon, des protéines et des extractibles [Faruk et al. 2012]. Toutefois, la composition d'une fibre naturelle est fonction de nombreux paramètres liés à la plante dont elle est issue, tels que la variété, le lieu de croissance, les conditions climatiques ainsi que la maturité au moment de la récolte [Faruk et al. 2012]. La composition chimique des principales fibres naturelles est donnée dans le Tableau 1.2 où chaque espèce possède des propriétés uniques, mais variables.

Contrairement aux fibres de verre, les fibres naturelles, de par leur composition, présentent une faible stabilité thermique au-delà de 230°C constituant une limitation à leur mise en œuvre avec certains polymères techniques [Mukhopadhyay et Fanguero 2009]. Yao et al. [2008] ont montré que pour la majorité des fibres naturelles couramment employées par les industries, environ 60% de la dégradation thermique a lieu dans une plage de températures comprise entre 215 et 310°C . Ainsi, seuls les thermoplastiques avec une température de mise en œuvre inférieure à 230°C peuvent être adoptés sans risquer une dégradation avancée des fibres.

Tableau 1.2 Composition chimique de quelques fibres naturelles [Rowell et al. 1997].

Fibres	Cellulose (%)	Lignine (%)	Pentoses (%)	Cendres (%)
Libériennes				
Lin	43 – 47	21 – 23	24 – 26	5
Kénaf	44 – 57	15 – 19	22 – 23	2 – 5
Jute	45 – 63	21 – 26	18 – 21	0,5 – 2
Chanvre	57 – 77	9 – 13	14 – 17	0,8
Ramie	87 – 91	-	5 – 8	-
Feuilles				
Abaca	56 – 63	7 – 9	15 – 17	3
Sisal	47 – 62	7 – 9	21 – 24	0,6 – 1
Graines				
Cotton	85 – 90	0,7 – 1,6	1 – 3	0,8 – 2
Bois				
Feuillus	38 – 49	23 – 30	19 – 26	< 1
Conifères	40 – 45	26 – 34	7 – 14	< 1

1.1.3. Matrices thermoplastiques

Les polymères sont répartis en trois grandes familles en fonction de leurs caractéristiques thermomécaniques: à savoir les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Parmi eux, plusieurs peuvent être utilisés dans la confection des composites renforcés par des fibres naturelles. Mais tenant compte de la limitation thermique imposée par les fibres naturelles, seuls certains thermoplastiques sont couramment utilisés pour la réalisation de pièces composites.

Les thermoplastiques sont habituellement classés en trois groupes en fonction de leur prix et de leur volume de production (Tableau 1.3) [Kausch et al. 2001; Biron 2013]. En raison de leur faible coût et de leur forte consommation, les thermoplastiques de commodité sont donc certainement les plus fréquemment rencontrés dans des applications composites.

La température de fusion élevée du PS, et par conséquent celle de mise en forme, sont nettement supérieures à la température limite de dégradation des fibres naturelles [Wypych 2012]. De plus, les températures de transition vitreuse du PS et du PVC leur confèrent un caractère fragile à température ambiante. Ainsi, seules quelques études présentent le PS ou le PVC comme matrices renforcées par des fibres naturelles [Faruk et al. 2012].

Tableau 1.3 Classification des thermoplastiques [Biron 2013].

Thermoplastique	Exemple de matrice	Prix (\$/kg)	Production annuelle (millions de tonnes)
Commodité	HDPE, LDPE, PP, PVC, PS	1,5 – 3	180
Technique	ABS, PA, PET, PUR, PC	2 – 5	10
Spécialité	PPS, PEEK, PEI, LCP	10 – 100	< 1

Les polyoléfines sont donc préférées pour des applications composites puisque leurs températures de fusion sont parfaitement adaptées à leur mise en forme avec des fibres naturelles [Faruk et al. 2012]. Toutefois, à cause de sa température de transition vitreuse avoisinant les -15°C , le PP est peu propice au marché canadien où le climat local est susceptible de le rendre fragile. Le HDPE est faiblement branché (quasi linéaire) et présente une cristallinité, une rigidité et une résistance supérieure à son homologue de basse densité [Mark 2007]. Le HDPE est donc tout indiqué pour la réalisation de pièces à vocation structurale.

1.1.4. Composites

La grande variété de combinaisons fibres-matrices envisageables, ainsi que les différentes méthodes de production, ont permis la démocratisation des composites de sorte que les matériaux composites sont de plus en plus présents dans notre environnement quotidien.

1.1.4.1. Mise en œuvre

Les fibres naturelles présentent aussi l'avantage d'être non-abrasives pour les outillages [Georgopoulos et al. 2005], ainsi que d'être non-irritables et non-toxiques lors de leur manipulation [Jawaid et Abdul Khalil 2011]. De plus, lors des processus de fabrication des composites, les fibres naturelles sont généralement enrobées par la matrice et ainsi protégées temporairement lorsqu'elles sont exposées à une forte chaleur, ce qui permet la mise en forme rapide des composites à des températures légèrement supérieures à 200°C [Mohanty et al. 2000]. De la sorte, il est tout à fait commun de mettre en forme ce type de matériau avec les mêmes méthodes classiques de mise en œuvre des matrices thermoplastiques de commodité telles que l'extrusion [Morán et al. 2007; Araújo et al. 2008; Kraiem et al. 2013], la compression [Mechraoui et al. 2007; Mukhopadhyay et

Srikanta 2008; Ramezani Kakroodi et al. 2013] ou encore l'injection [Tajvidi et al. 2006; Pickering et al. 2007; Leduc et al. 2008; Pimenta et al. 2008]. Ainsi, en Europe en 2010, 172 et 190 mille tonnes de composites à base de fibres naturelles et de bois ont été respectivement produites par extrusion-injection et par compression [Carus 2012].

Néanmoins, de par leur caractère hydrophile, les fibres naturelles absorbent jusqu'à environ 20% d'humidité naturellement présente dans l'atmosphère ambiante [Mohanty et al. 2005]. Or les molécules d'eau agissent comme un agent séparateur à l'interface fibre-matrice [Bledzki et Gassan 1999] affectant négativement et considérablement les propriétés mécaniques, notamment en traction [Chow et al. 2007]. Par ailleurs, les températures des processus de mise en œuvre des composites se situent largement au-dessus de la température d'évaporation de l'eau. Ainsi, la présence d'humidité résiduelle dans les fibres peut favoriser l'émission de vapeur d'eau contribuant à la création de porosités dans la matrice [Bledzki et Gassan 1999]. La présence de ces porosités entraînerait également un affaiblissement des propriétés mécaniques des fibres en favorisant la propagation des fissures à travers le matériau. Afin que les fibres naturelles puissent être considérées comme des renforts viables, il est recommandé de sécher les fibres naturelles avant toute mise en forme.

1.1.4.2. Propriétés mécaniques

Les comportements des composites en traction, en flexion et en impact sont les propriétés mécaniques les plus couramment étudiées de ces matériaux. Outre ces propriétés, les performances à long terme (fluage), le comportement mécanique dynamique ou encore les propriétés de compression sont également étudiés [Faruk et al. 2012].

Le Tableau 1.4 présente le comportement mécanique typique de polyéthylène à haute densité renforcé par différentes fibres naturelles (sisal, chanvre). Il apparaît que les modules de traction et de flexion, ainsi que la résistance à la traction et à la flexion, sont significativement améliorés grâce à la présence de fibres naturelles. Bien que Lu et Oza [2013] ne fournissent pas d'écart-type ou d'incertitude quant à leurs mesures, les propriétés maximales ont été obtenues pour une teneur en fibre de 30%. Au-delà de cet optimum, les interactions fibre-fibre augmentent, la matrice ne transfère plus aussi efficacement les

efforts aux fibres et les propriétés mécaniques commencent à chuter. Toutefois, cet optimum varie avec la nature de la matrice et des fibres. En effet, la chute des propriétés mécaniques n'a pas été observée dans le cas de polypropylène renforcé par 40% de chanvre [Mutjé et al. 2007] et 50% de kénaf [Wambua et al. 2003].

Parallèlement, Wambua et al. [2003], ainsi que Mutjé et al. [2007], se sont intéressés au potentiel des fibres naturelles (coir, sisal, chanvre, jute, kénaf) en remplacement des fibres de verre dans des matrices de polypropylène. Les excellentes résistances en traction et flexion du composite PP-fibres de verre obtenues par Wambua et al. [2003] s'expliquent par l'organisation des fibres de verre sous forme de mat. Néanmoins, les modules de Young et de flexion des composites renforcés par le chanvre sont supérieurs à ceux observés avec les fibres de verres. Mutjé et al. [2007] ont également obtenu avec 40% de chanvre un module de Young rivalisant avec celui obtenu avec 30% de fibre de verre. Les composites à fibres naturelles ont donc un potentiel certain pour remplacer les fibres de verre dans de nombreuses applications.

1.1.4.3. Applications

Si en termes de composites biosourcés, le marché nord-américain est particulièrement demandeur en fibres de bois pour le secteur de la construction, les fibres naturelles sont essentiellement utilisées dans le secteur de l'industrie automobile sur le marché européen [Luncitel 2011].

Aux USA en 2005, 465 mille tonnes de composites à fibres de bois ont été produit à base de PE (90%) ou de PP et PVC (10%) [Klyosov 2007]; confirmant le HDPE dans sa position de matrice la plus répandue en Amérique du Nord pour des applications composites [Patterson 2001; Keener et al. 2004]. En 2010, la production des composites à fibres de bois a augmenté de plus de 220% pour atteindre pas moins de 1,5 millions de tonnes [Carus 2012]. Entre 2010 et 2015, des croissances de 5 et 13% sont respectivement prévues pour la demande en thermoplastiques et celle en composites à fibres de bois [Freedonia Group 2012, 2013]. Ces derniers sont destinés au domaine de la construction et notamment pour la production de plancher (48%), de moulures décoratives (26%) et de clôtures (12%) [Freedonia Group 2012].

Tableau 1.4 Comportement mécanique typique de différents composites en fonction de leur concentration en fibres courtes.

Composite	Concentration en fibre (%)	Traction		Flexion		Référence
		Module (MPa)	Résistance (MPa)	Module (MPa)	Résistance (MPa)	
HDPE-sisal	0	860 (0,3)	26,0 (0,5)	928 (0,3)	37,0 (0,8)	Choudhury 2008
	5	952 (2,3)	28,5 (1,9)	1 131 (2,7)	40,7 (1,5)	
	10	1 086 (3,7)	30,7 (1,8)	1 194 (3,7)	43,2 (1,2)	
	15	1 107 (3,3)	32,0 (2,3)	1 354 (2,9)	45,0 (1,9)	
	20	1 219 (3,4)	32,8 (2,8)	1 468 (3,5)	46,7 (1,9)	
HDPE-chanvre	0	339	18,7	598	17,1	Lu et Oza 2013
	20	645	18,2	1 586	36,3	
	30	1 376	46,0	2 009	37,1	
	40	1 324	39,6	1 597	32,6	
PP-sisal	40	5 363 (460)	33,7 (5,4)	1 700 (238)	25,0 (4,1)	Wambua et al. 2003
PP-chanvre	40	6 867 (970)	52,4 (1,8)	4 975 (541)	54,1 (2,4)	
	30	5 768 (738)	26,1 (1,2)	-	-	
PP-kénaf	40	6 846 (501)	27,9 (1,2)	2 240 (116)	28,1 (4,2)	
	50	7 122 (483)	33,9 (0,3)	-	-	
PP-verre (mat)	40	6 200 (140)	88,6 (7,8)	4 380 (380)	60 000 (550)	
PP-chanvre	0	1 135 (58)	27,6 (0,5)	-	-	Mutjé et al. 2007
	20	2 133 (59)	29,5 (0,7)	-	-	
	30	2 618 (208)	32,9 (0,5)	-	-	
	40	3 498 (281)	32,8 (0,9)	-	-	
PP-verre	30	3 258 (196)	57,5 (0,3)	-	-	

L'écart-type est indiqué entre parenthèses.

En Europe en 2012, 50 mille tonnes de fibres naturelles – essentiellement du coton (39%), du lin (30%) et du kénaf (13%) – ont été utilisées pour la confection de 90 mille tonnes de composites directement destinés à l’industrie automobile, notamment pour la réalisation de garnitures de portières et de tableaux de bord des voitures et camions [Nova-Institut 2013]. Si l’utilisation des fibres naturelles est encore précoce dans le secteur des biens de consommation, celle-ci devrait se démocratiser puisque Nova-Institut prévoit, dans le cadre d’une politique favorable, une croissance de 55% du marché des composites à fibres entre 2010 et 2020 en Europe [Carus 2012].



Figure 1.2 Exemples d’applications commerciales ou envisageables pour les composites: matrices thermoplastiques renforcées par des fibres naturelles ou de bois.

Ainsi, il est progressivement possible de retrouver ces matériaux dans de nombreuses applications comme (Figure 1.2):

- la construction (plancher, moulure, lambris d'intérieur/extérieur, balustrade),
- le transport (garnitures de portières, support de moquette, grille d'aération),
- l'ameublement (chaise, banc de jardin, table),
- la décoration (pot de fleurs, cadre photo),
- le sport (canoë, planche de surf),
- les instruments de musique (guitare, basse, violon).

1.1.4.4. Limitations et perspectives

Pour améliorer les performances à un niveau optimal, encore beaucoup de travail doit être fait compte tenu de la variabilité de la fibre, de l'interface fibre-matrice ou encore de la dispersion des fibres [Faruk et al. 2012]. De plus, le potentiel des fibres naturelles comme renforts dans des matrices thermoplastiques est limité par leur fragilité (faible allongement à la rupture), leur faible résistance à l'impact et leur masse volumique élevée comparativement à celles des plastiques purs.

Ces inconvénients sont dus au fait que l'efficacité de ces composites dépend de l'interface fibre-matrice et de sa capacité à transférer les contraintes de la matrice aux fibres. Les principaux obstacles à l'utilisation des fibres naturelles dans les matières plastiques sont donc liés à la mauvaise compatibilité existante entre les renforts et le liant. Par ailleurs, l'absorption d'humidité peut entraîner des variations dimensionnelles des fibres, conduisant alors à la microfissuration du composite et à la dégradation des propriétés mécaniques [Mohd Edeerozey et al. 2007].

Cette incompatibilité des fibres naturelles est directement liée à leur nature hydrophile, les rendant intrinsèquement incompatibles avec les thermoplastiques hydrophobes tels que les polyoléfines. La faible adhésion interfaciale (Figure 1.3) entre les fibres et les résines polymériques est l'une des principales limites de l'utilisation des fibres naturelles avec ce type de matrices [John et Anandjiwala 2008].

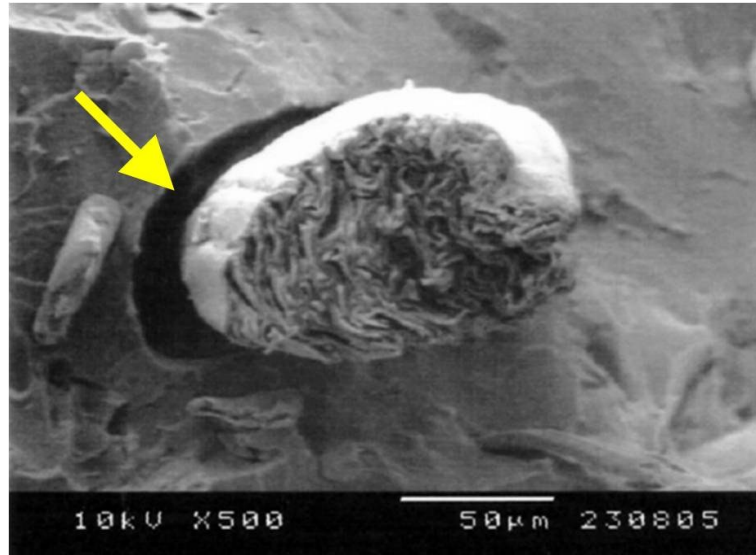


Figure 1.3 Cliché SEM illustrant l'incompatibilité des fibres d'agave (40% massique) avec un LDPE [Leduc et al. 2008].

Toutefois, la présence d'une grande quantité de groupes hydroxyles ($-OH$) à la surface des fibres naturelles apporte l'avantage de pouvoir facilement les fonctionnaliser avec des groupes chimiques de natures différentes [Bledzki et al. 1998]. Ainsi, de nombreuses équipes ont travaillé sur l'optimisation de la mouillabilité des fibres naturelles par la matrice. Plusieurs méthodes ont ainsi été mises au point afin de modifier le caractère hydrophile polaire des fibres naturelles, telles que:

- i. les traitements physiques [Mukhopadhyay et Fanguero 2009]: étirement, calandrage, ainsi que les traitements thermique, Corona ou avec un plasma froid.
- ii. les traitements chimiques [Li et al. 2007; John et Anandjiwala 2008; Kalia et al. 2009]: acétylation, estérification, mercerisation (traitement alcalin), ainsi que les traitements aux peroxydes, aux silanes, au permanganate, à l'isocyanate et au chlorure de benzoyle.
- iii. les agents couplant [Keener et al. 2004; Lu et al. 2005]: copolymères de polypropylène ou polyéthylène greffés d'anhydride maléique.

Ces dernières années, une nouvelle approche a été développée dont l'idée générale consiste à alléger ces composites. Pour se faire, la matrice est moussée pour former une nouvelle

classe de matériaux communément appelée « composites microcellulaires ». Mais avant de s'intéresser à ces composites microcellulaires, il convient de comprendre comment une structure microcellulaire peut être créée dans une matrice thermoplastique.

1.2. Mousses microcellulaires thermoplastiques

Les mousses thermoplastiques sont des structures microcellulaires définies comme étant des milieux complexes constitués de un ou plusieurs gaz intimement mêlés à un matériau solide. Ces mousses sont des réseaux de cellules indépendantes ou interconnectés.

Bien que la production de mousse plastique gagne continuellement en sophistication technique et scientifique, la plupart des mousses commerciales sont souvent basées sur un nombre limité de matrices polymériques: PUR (51%), PS (29%), PVC (9%) et polyoléfines (6%) [Gendron 2005; bbcResearch 2010]. Depuis les années 1980, plusieurs technologies de mise en forme des mousses microcellulaires thermoplastiques ont été introduites, puis développées à partir de travaux effectués au MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) [Martini et al. 1982; Martini-Vvedensky et al. 1984]. Aujourd'hui, les mousses microcellulaires peuvent être facilement produites avec un agent moussant chimique lors d'un moulage par injection avec des machines conventionnelles [Barzegari et Rodrigue 2009a].

1.2.1. Mise en œuvre par injection

La Figure 1.4 représente schématiquement les changements morphologiques lors de la réalisation de mousses microcellulaires en injection. Initialement, l'agent moussant et le polymère sont deux matériaux distincts. Une quantité dosée de l'agent moussant est ensuite introduite dans le polymère fondu pour former un mélange polymère/gaz biphasique. Les bulles de gaz formées sont fractionnées, puis étirées lors d'un processus de mélange à pression, température et contrainte élevées. Le gaz est alors dissous dans la matrice pour ainsi former une solution polymère/gaz monophasique. Une instabilité thermodynamique est alors induite dans la solution de polymère/gaz pour former une structure microcellulaire.

Cette instabilité est généralement induite par une chute brutale de pression à l'entrée du moule, ce phénomène réduit la solubilité du gaz dans la matrice. Il en résulte un très grand nombre de nucléations distribuées de façon homogène dans le thermoplastique. Finalement, la température est abaissée sous la température de fusion du polymère afin de figer la structure microcellulaire [Klempner et Sendjarevic 2004].

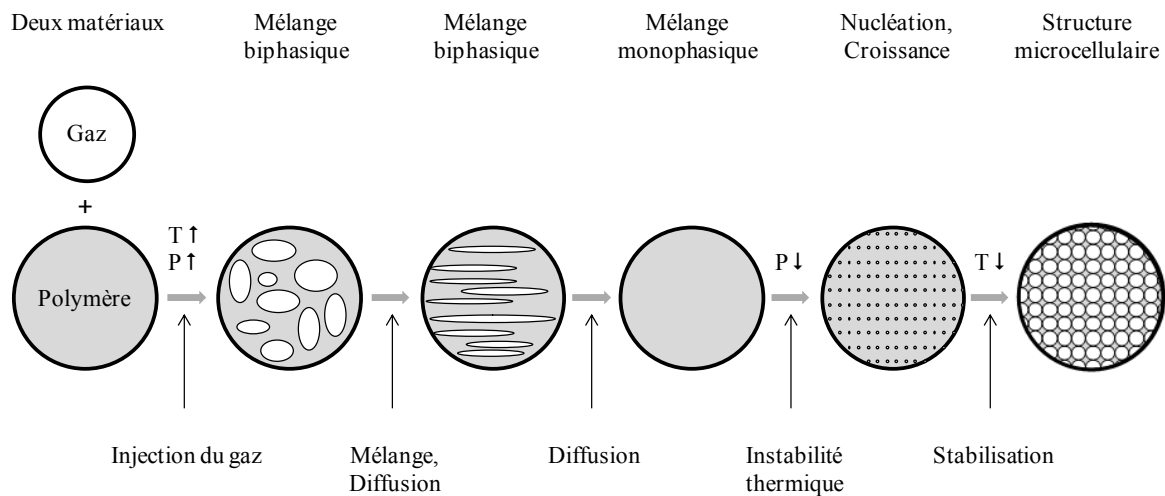


Figure 1.4 Évolution de la morphologie lors de la mise en œuvre des mousses microcellulaires par injection.
Adapté de Klempner et Sendjarevic [2004]; Kim et Pal [2010].

1.2.2. Agent moussant

Un agent moussant est une substance ou une combinaison de substances capables de produire une structure cellulaire dans une matrice polymérique [Kosin et Tice 1990]. L'utilisation des agents moussants physiques ou chimiques permettent de contrôler la nucléation lors de la mise en œuvre des plastiques moussés.

1.2.2.1. Agent moussant physique

Les agents moussants physiques libèrent des gaz résultant d'un processus physique à température élevée (évaporation) ou à pression réduite (désorption). Les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) ont été largement utilisés comme agent moussant, jusqu'à la ratification du traité de Montréal – relatif aux

substances appauvrissant la couche d'ozone – par 24 pays et la Communauté Économique Européenne en 1987, puis universellement en 2009. Dès lors, il a été nécessaire de se tourner vers d'autres agents moussants physiques tels que l'eau, l'argon, le diazote et le dioxyde de carbone, afin de générer les structures microcellulaires souhaitées. En pratique, le diazote et le dioxyde de carbone sont de loin les plus simples d'emploi et donc les plus utilisés [Okamoto 2003].

Cependant, l'utilisation d'un agent moussant physique nécessite généralement une modification des équipements existants par l'ajout d'un système de distribution et de contrôle précis du débit à haute pression du fluide supercritique [Matuana et al. 2009]. La modification de la vis et de la formulation de la matrice peuvent également être nécessaires pour parvenir à une solution monophasique [Vanvuchelen et al. 2000]; étape cruciale dans le processus d'obtention d'une structure microcellulaire.

1.2.2.2. Agent moussant chimique

Les agents moussants chimiques libèrent un ou des gaz résultants de leurs décompositions à une température proche de celle de mise en œuvre du polymère.

Dans les faits, les agents moussants chimiques sont classés en deux groupes selon leurs enthalpies de réaction. Les agents moussants dits « endothermiques », tel que le mélange de bicarbonate de sodium et d'acide citrique, absorbent de l'énergie lors de leurs décompositions. Les agents moussants « exothermiques », tel que l'azodicarbonamide, libèrent de l'énergie favorisant à la fois la rapidité et le taux de décomposition de ces agents moussants. Les agents endothermiques libèrent principalement du dioxyde de carbone (CO_2), tandis que les agents exothermiques se décomposent majoritairement en diazote (N_2) ainsi qu'en quelques gaz secondaires tels que le monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO_2) et ammoniac (NH_3) [Heck 1998].

De par la nature des gaz produits lors de la décomposition des agents moussants chimiques, différents comportements sont observables. Habituellement, les agents moussant exothermiques ont une plus faible gamme de températures de décomposition, mais produisent plus de gaz par unité de masse que leurs homologues endothermiques [Heck

1998; Gendron 2005]. Par ailleurs, le dioxyde de carbone présente généralement une solubilité trois à cinq fois supérieure à celle du diazote dans les polymères fondus [Okamoto 2003]. Les agents endothermiques donnent donc lieu à des mousses plus légères que celles obtenues avec des agents exothermiques. Cependant, en raison des taux de diffusion relativement semblables du dioxyde de carbone et du diazote dans des matrices fondues [Okamoto 2003], les agents exothermiques ont donc tendance à générer des cellules plus petites que leurs homologues endothermiques, pour une concentration donnée [Mengelöglu et Matuana 2001]. Or, dans le cas des mousses microcellulaires, la présence d'un grand nombre de petites cellules est préférable afin d'obtenir des meilleures propriétés mécaniques. En effet, selon la théorie de la mécanique de la rupture de Griffith [Griffith 1921], la concentration de contrainte autour des bulles diminue avec leur taille. Dès lors, de plus petites cellules inhibent plus efficacement la propagation des fissures en stoppant leur amorce et en augmentant la quantité d'énergie nécessaire à leur propagation [Bledzki et al. 2006b; Xie et al. 2012].

1.2.3. Mousse structurale

Une mousse structurale est un terme couramment utilisé pour décrire un assemblage multicouches obtenu par injection et composé d'un cœur moussé entre deux peaux non-moussées [Upadhyay 1985; Barzegari et Rodrigue 2009a, 2009b]. Ces structures sandwiches sont souvent plus résistantes que leurs homologues non-expansés, et ce, en raison de la réduction de masse permettant d'atteindre un rapport coût-performance exceptionnel et un rapport résistance-masse favorable [Faruk et al. 2007]. Elles trouvent donc applications dans divers domaines tels que: l'ameublement, les transports, les jouets, les articles de sport, l'isolation, la flottaison, la construction, l'emballage et bien d'autres [Blanchet et Rodrigue 2004].

1.2.3.1. Structure symétrique

En injection, l'augmentation de la température du moule diminue de façon significative l'épaisseur des peaux de mousses HDPE microcellulaires [Rodrigue et Leduc 2003; Tovar-Cisneros et al. 2008]. En effet, une température de moule plus élevée accorde plus de temps à la nucléation et à la croissance cellulaire pour se produire à travers l'épaisseur de la pièce,

diminuant ainsi l'épaisseur des peaux. En outre, Rodrigue et Leduc [2003], ainsi que Tovar-Cisneros et al. [2008], ont observé que les deux peaux sont d'épaisseurs sensiblement égales. De la sorte, des mousses microcellulaires (30 à 100 μm de diamètre) à structures symétriques ont été produites. Le contrôle de l'épaisseur des peaux est primordial puisque les propriétés mécaniques des mousses structurales augmentent avec l'épaisseur des peaux [Rodrigue et Leduc 2003; Blanchet et Rodrigue 2004; Tovar-Cisneros et al. 2008].

Rodrigue et Leduc [2003] ont également montré que l'augmentation de la concentration en agent moussant (de 0,5 à 1%) diminue l'épaisseur des peaux (Figure 1.5). Une plus grande concentration en agent moussant conduit à une pression du gaz plus importante dans la matrice fondue forçant le contact du polymère contre les parois du moule assurant ainsi un meilleur transfert thermique. Le temps de nucléation et la croissance cellulaire ont également été réduits menant aux peaux plus minces.

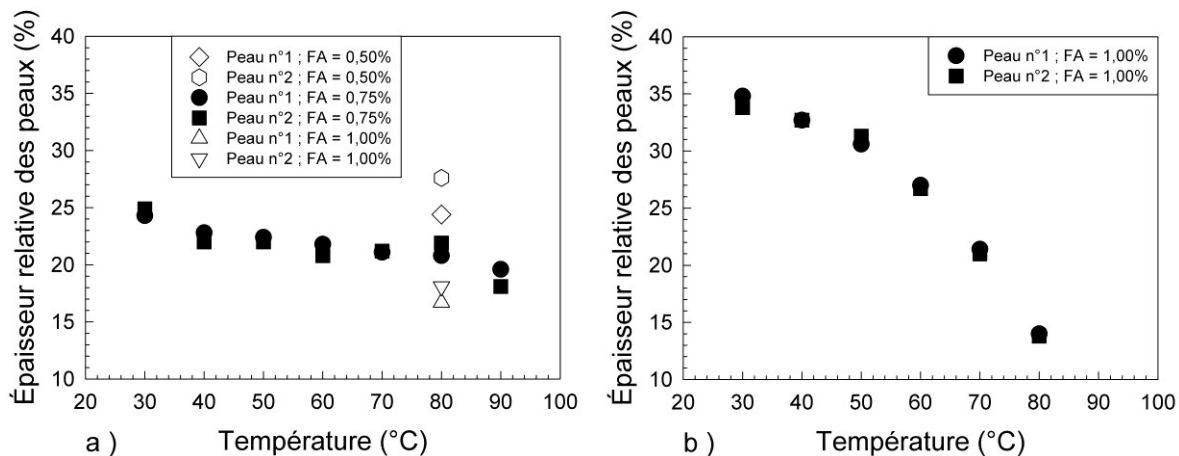


Figure 1.5 Effet de la température et de la concentration en agent moussant (FA) sur la morphologie des mousses structurales d'après (a) Rodrigue et Leduc [2003] et (b) Tovar-Cisneros et al. [2008].

1.2.3.2. Structure asymétrique

Tovar-Cisneros et al. [2008] ont également présenté une méthode pour produire aisément des mousses HDPE structurales asymétriques par injection. Les auteurs ont montré qu'en faisant varier indépendamment la température appliquée aux deux parties du moule – une partie fixe et une partie mobile – des mousses structurales peuvent être produites avec des

épaisseurs de peaux différentes de chaque côté; c'est-à-dire des mousses microcellulaires à structures asymétriques. L'idée exposée par Tovar-Cisneros et al. [2008] repose sur deux contrôleurs de températures reliés au moule: le premier maintient la partie fixe du moule à une température de 80°C, alors que le second permet de varier la température de la partie mobile de 30 à 80°C (Figure 1.6). Il ressort de cette étude que le degré d'asymétrie augmente avec la différence de température entre les deux parties du moule.

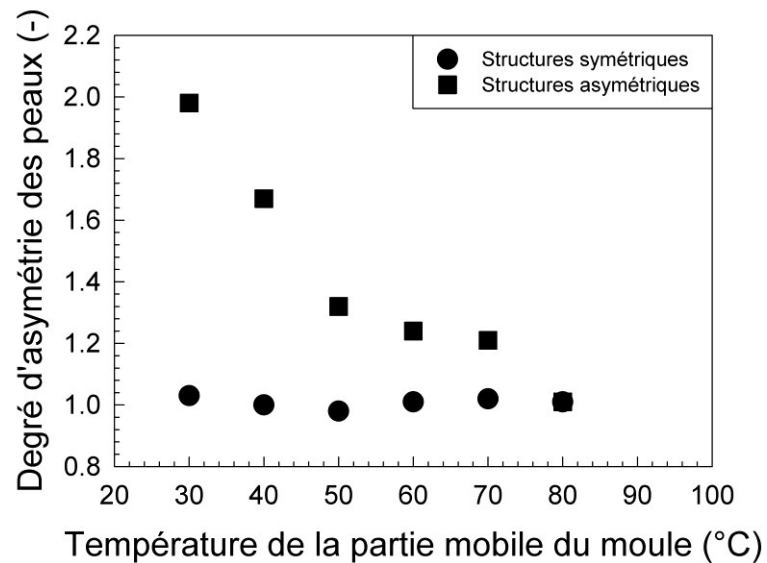


Figure 1.6 Degré d'asymétrie des mousses microcellulaires en fonction de la température de la partie mobile du moule – la température de la partie fixe du moule étant maintenue à 80°C [Tovar-Cisneros et al. 2008].

Ces structures asymétriques sont intéressantes puisqu'elles conduisent à un caractère mécanique asymétrique, en flexion et en impact, mais différent selon la nature du test. D'après Tovar-Cisneros et al. [2008], les modules de flexion sont légèrement plus élevés (12%) lorsque la charge était appliquée sur la peau la plus épaisse, tandis que la force de l'impact est beaucoup plus élevée (44%) lorsqu'un poids tombant frappe les échantillons sur la peau plus mince. Cette dernière semble subir le choc lors de l'impact direct, le cœur moussé distribue alors l'énergie dans un large volume de matière conduisant à augmenter la surface de diffusion de l'énergie d'impact pour aboutir à la rupture complète de l'échantillon [Tovar-Cisneros et al. 2008]. De sorte qu'en fonction de l'application visée, la

disposition des mousses structurales asymétriques, dans un sens ou dans l'autre, est un critère essentiel à prendre en compte afin d'obtenir des propriétés optimales.

1.3. Composites microcellulaires

Bien que les composites à base de polymères et renforcés par des fibres naturelles ont été commercialisés, il semble que leur potentiel soit limité en raison d'une certaine fragilité, d'une plus faible résistance à l'impact, et d'une masse volumique plus élevée comparativement aux plastiques purs. La gamme potentielle des utilisations de ces matériaux dans des applications novatrices serait largement élargie si ces lacunes pouvaient être améliorées. Pour cette raison, les matériaux composites à fibres naturelles sont maintenant combinés aux mousses plastiques pour améliorer leurs propriétés mécaniques spécifiques (par unité de masse).

1.3.1. Étapes menant aux composites microcellulaires

Les conditions d'obtention de composites microcellulaires reposent sur les mêmes étapes d'obtention des plastiques microcellulaires, discutées précédemment:

- i. formation d'une solution polymère-gaz,
- ii. nucléation cellulaire,
- iii. croissance cellulaire,
- iv. stabilisation.

Néanmoins, certains facteurs liés à la présence de fibres naturelles affectent les étapes conduisant à la formation de structures microcellulaires au sein des composites.

1.3.1.1. Formation d'une solution polymère-gaz

Les fibres naturelles sont des particules solides ne pouvant pas être fondues lors de la mise en forme des composites microcellulaires, et les gaz issus de l'agent moussant ne peuvent être dissous dans les fibres. De sorte que l'augmentation de la concentration en fibres

conduit inévitablement à l'augmentation de la viscosité apparente du système [Salleh et al. 2014]. Or, pour des applications de moulage par injection, les matériaux composites doivent être capables d'écoulements de fluide lors du processus de mise en forme. Par conséquent, l'injection est généralement prédestinée à des composites renforcés par de courtes fibres [Ishida²] et dont la fraction massique est généralement modérée (20 – 40% massique).

1.3.1.2. Nucléation cellulaire

Les interfaces entre le polymère fondu et des particules solides, telles que les fibres naturelles et les résidus solides issus de la dégradation de l'agent moussant, diminuent l'énergie d'activation nécessaire à la nucléation cellulaire suite à une réduction de la tension superficielle. Ainsi, la probabilité d'une nucléation hétérogène aux interfaces des éléments solides est supérieure à celle d'une nucléation homogène [Throne 1996; Faruk et al. 2007].

1.3.1.3. Contrôle de la croissance cellulaire

Puisque les fibres naturelles ne peuvent pas être fondues, elles ne sont pas moussées. Par conséquent, la concentration en agent moussant choisie doit être relative à la concentration en polymère. Autrement dit, l'augmentation de la concentration en fibres conduit à une diminution de la concentration en agent moussant, et inéluctablement à une réduction de la fraction de vide dans la pièce finale.

En outre, l'interface fibre-matrice peut former des cavités de gaz si le polymère ne mouille pas correctement les fibres comme c'est généralement le cas avec des fibres naturelles ou de bois et des polyoléfinés, en particulier avec le PE et le PP. Par conséquent, certains gaz non dissous peuvent rester piégés dans les micropores aux interfaces fibre-polymère, limitant la quantité de gaz utilisable pour la croissance cellulaire [Matuana et al. 1998; Faruk et al. 2007].

² sans date

1.3.1.4. Stabilisation de la structure microcellulaire

Bien qu'un simple refroidissement permet de figer la structure microcellulaire, dans le cas des composites moussés, deux phénomènes entrent en compétition:

- i. la diffusion thermique des composites diminue avec l'augmentation de la teneur en fibres, de sorte que les composites à base de fibres naturelles requièrent plus de temps pour être refroidis que la matrice pure [Li et al. 2008],
- ii. comparativement aux pièces non-expansées, le moussage permet de réduire la température de mise en œuvre et intrinsèquement la durée de refroidissement [Jacobsen et Pierick 2000; Faruk et al. 2007; Tomasko et al. 2009].

1.3.2. Injection de composites microcellulaires

Bien que les technologies de moussage sont, depuis quelques années, appliquées aux composites à fibres ou poudres de bois lors de leurs mise en forme en injection, la littérature reste faible concernant les composites microcellulaires avec fibres naturelles.

1.3.2.1. Faisabilité de la mise en œuvre en injection

Les premières études présentant l'injection comme méthode de production de composites à structures microcellulaires renforcés par des fibres de bois (mélange de feuillus) datent du début des années 2000 [Bledzki et Faruk 2002a, 2002b]. Les auteurs ont cherché à montrer la faisabilité de créer des structures moussées composites à fibres de bois lors du moulage par injection des composites.

Les clichés obtenus en microscopie optique et à balayage électronique (Figure 1.7) illustrent que les structures moussées sont similaires à des structures sandwichs à trois couches définies, par les auteurs, comme étant composées d'une coque compacte externe englobant les cellules, dispersées dans une couche centrale [Bledzki et Faruk 2002a, 2002b]. De plus, une zone de transition, située entre le cœur moussé et les couches de surface, montre la présence de microcellules développées de manière aléatoire [Bledzki et Faruk 2002a, 2002b]. La grande majorité des cellules obtenues présentaient un diamètre compris entre 10 et 50 μm et peuvent donc être qualifiées de structures microcellulaires

[Bledzki et Faruk 2002a, 2002b]. Grâce à la présence d'un grand nombre de microcellules, le composite injecté avec 40% de fibre de bois présentait une réduction de densité d'environ 18% [Bledzki et Faruk 2002a, 2002b].

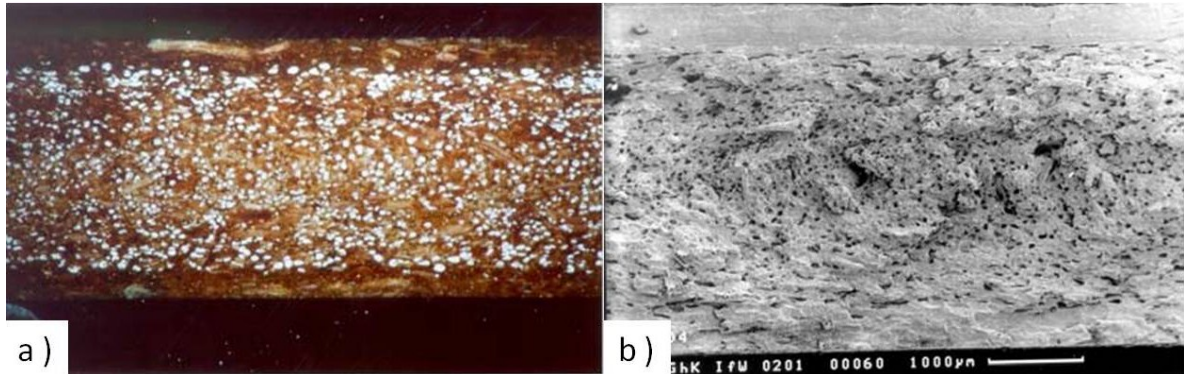


Figure 1.7 Clichés de composites à 40% de fibres de bois obtenus (a) en microscopie optique et (b) en microscopie à balayage électronique [Bledzki et Faruk 2002a, 2002b].

1.3.2.2. Efficacité de l'injection face à l'extrusion et à la compression

Bledzki et Faruk [2004, 2006a] ont produit avec des méthodes classiques de mise en œuvre (injection, extrusion et compression) des composites microcellulaires à base de polypropylène renforcé par 30% de fibres de bois (mélange de feuillus) afin de comparer leur morphologie cellulaire, leur odeur dégagée et leurs propriétés physico-mécaniques.

Comparativement à leurs homologues non-moussés, la masse volumique des composites moussés est réduite au maximum de 30% en injection; alors qu'en extrusion et en compression, la diminution de masse volumique n'atteint que 20 et 22% respectivement. En outre, la variation de concentration en agent moussant n'affecte pas significativement la réduction de masse volumique comme c'est le cas en extrusion et en compression. Néanmoins, l'augmentation de la concentration en agent moussant de 2 à 4% diminue la résistance spécifique à la flexion de 76, 20 et 14% des échantillons respectivement produits en compression, extrusion et injection.

Par ailleurs, l'odeur dégagée par les composites microcellulaires est deux fois plus faible après injection qu'extrusion. Ce phénomène s'explique par une dégradation limitée des fibres grâce à des temps de résidence plus courts en injection qu'en extrusion.

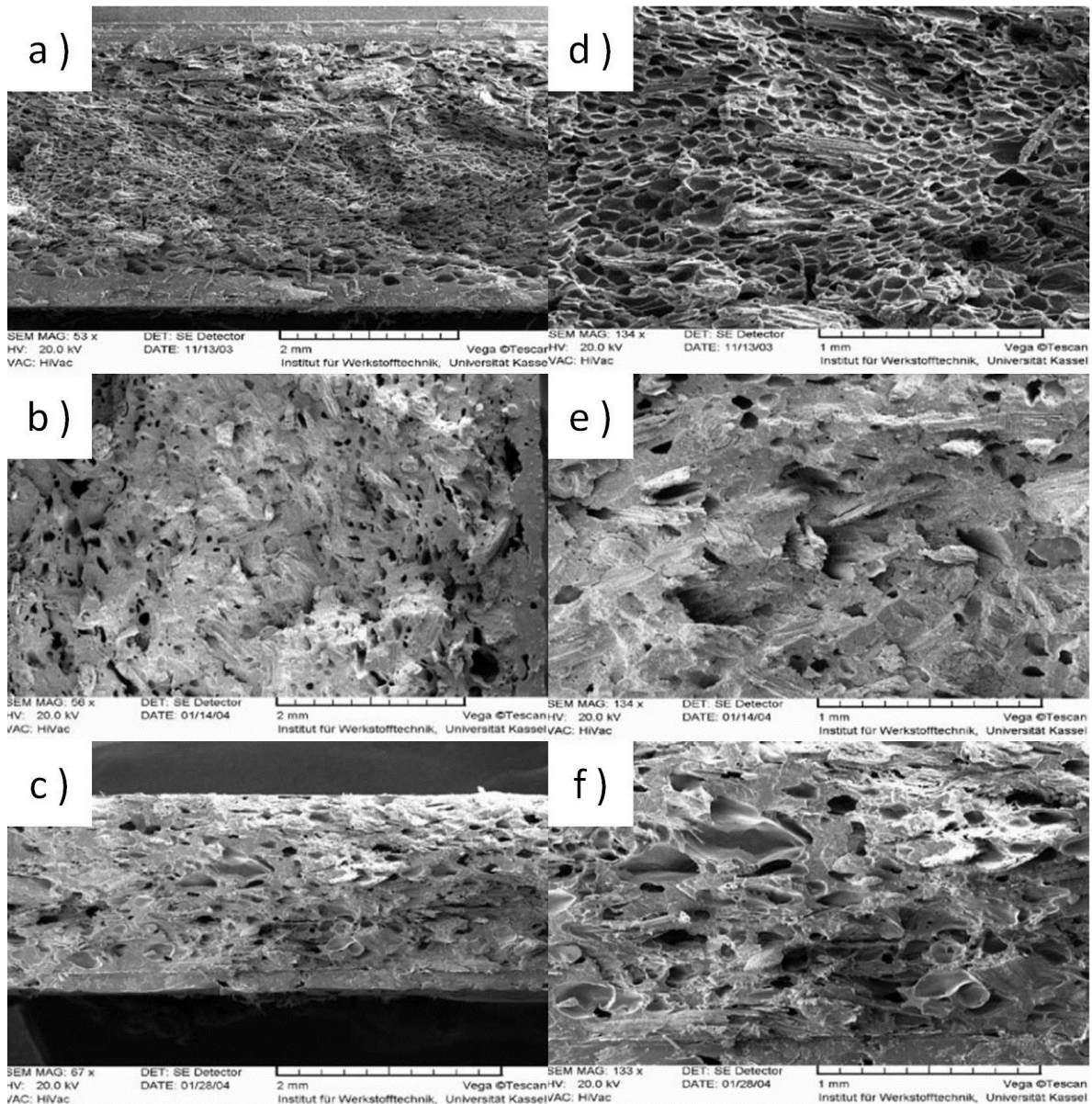


Figure 1.8 Effet de la mise en forme d'une même structure microcellulaire PP/fibres de bois (70/30) avec 2% d'agent moussant exothermique. Les mises en formes ont été obtenues par (a) injection, (b) extrusion et (c) compression. Les clichés (d), (e) et (f) représentent respectivement un agrandissement double des clichés (a), (b) et (c) [Bledzki et Faruk 2006a].

Enfin, il ressort de ces études que l'injection est la méthode de mise en forme la plus efficace pour obtenir une structure microcellulaire de bonne qualité; c'est-à-dire une dispersion homogène d'un grand nombre de cellules sphériques de petite taille dans la pièce finale (Figure 1.8). La qualité de la structure microcellulaire et les courts temps de

résidence expliquent que les propriétés mécaniques sont supérieures pour les matériaux microcellulaires produits par injection comparativement aux autres techniques classiques de mise en œuvre (Tableau 1.5). Toutefois, aucune incertitude n'est donnée concernant ces valeurs.

Tableau 1.5 Influence de la méthode de mise en forme des composites microcellulaires sur les propriétés mécaniques [Bledzki et Faruk 2006a].

Méthode de mise en œuvre	Masse volumique (g/cm ³)	Résistance	
		Traction (MPa)	Flexion (MPa)
Injection	0,76	13,1	27,3
Extrusion	0,84	10,4	27,1
Compression	0,83	4,8	5,6

1.3.2.3. Influence des paramètres d'injection

Les paramètres d'injection tels que la quantité de remplissage, la vitesse de remplissage et la température du moule ont une importance non-négligeable sur les propriétés finales des composites microcellulaires.

Bledzki et Faruk [2005a] ont montré que l'augmentation de la quantité de matière injectée dans les cavités du moule diminue la résistance spécifique à la flexion. Ainsi, la quantité de matière à injecter doit être optimisée car une quantité trop importante de matière limite le développement de la mousse, augmente la masse volumique de la pièce finale et en même temps réduit la résistance à la flexion spécifique. Cette observation confirme que les composites microcellulaires permettent simultanément des économies de matière première et des améliorations des propriétés mécaniques spécifiques.

De plus, la vitesse de chargement de la vis diminue la masse volumique des composites microcellulaires. En effet, l'augmentation de la vitesse de remplissage augmente le cisaillement de la matière présente dans le cylindre de plastification. Ainsi, la viscosité de la matière injectée est réduite favorisant l'expansion de la mousse lors de l'injection, et donc réduisant la masse volumique de la pièce finale.

Enfin, il apparaît que la température du moule possède une grande influence sur l'aspect de surface des composites microcellulaires. En augmentant la température du moule de 80 à 110°C, la rugosité des composites moussés est réduite d'environ 70%. Avec une augmentation de la température du moule, la différence de température entre le cœur moussé et la surface des matériaux composites est réduite contribuant à l'expansion du cœur moussé et favorisant le contact des peaux des composites avec les parois lisses du moule.

1.3.2.4. Influence de l'indice de fluidité de la matrice

Bledzki et Faruk [2005a] ont aussi étudié l'effet de l'indice de fluidité à l'état fondu (MFI, *Melt-Flow Index*) de deux polypropylènes (PP₁₀ (MFI = 10,5 g/10 min) et PP₉₀ (MFI = 90 g/10 min)) lors de la réalisation de composites microcellulaires avec 30% de fibres de bois (mélange de feuillus).

Les clichés SEM révèlent que le composite microcellulaire produit avec le PP₉₀ permet l'obtention, dans le cœur du composite, de cellules ayant en moyenne un diamètre plus élevé (~ 50 µm) que celles observables dans un composite microcellulaire obtenu avec le PP₁₀ (~ 30 µm). De plus, les clichés du PP₉₀ dévoilent la présence de très petites bulles (~ 1 µm) dans les zones externes du composite, contrairement au PP₁₀. Ces différences s'expliquent par le fait que le PP₉₀ présente un indice de fluidité plus élevé que le PP₁₀, favorisant ainsi la diffusion des gaz dans la matrice et la croissance des cellules formées.

Les résistances des composites moussés sont plus faibles de 11% en traction et 20% en flexion pour les composites dont la matrice est le PP₉₀ (Tableau 1.6). Ceci s'explique notamment par la présence non-négligeable de bulles dans les peaux externes réduisant la quantité de matériel soutenant l'effort mécanique. Une matrice à indice de fluidité faible est donc préférable puisqu'elle favorise la création de petites bulles uniquement dans le cœur du composite moussé, tout en limitant la présence de bulles dans les zones externes permettant d'obtenir des peaux non-moussées capables de soutenir les efforts subis. Toutefois, aucune incertitude n'est donnée concernant ces valeurs.

Tableau 1.6 Masse volumique et résistances des composites en fonction de l'indice de fluidité de la matrice [Bledzki et Faruk 2005a].

Nature du composite	Masse volumique		Résistance			
	(g/cm ³)		Traction (MPa)		Flexion (MPa)	
	PP ₁₀	PP ₉₀	PP ₁₀	PP ₉₀	PP ₁₀	PP ₉₀
Non moussé	1,01	0,94	25,8	23,4	47,4	38,0
Moussé	0,76	0,73	12,7	11,3	33,1	26,3

1.3.2.5. Influence de la concentration en fibre

Quelques études faisant varier la concentration en fibre ont effleuré l'effet de ce paramètre sur la morphologie des composites microcellulaires. Les auteurs ont porté leur attention sur l'évolution de la masse volumique et de l'absorption d'eau: toutes deux augmentent logiquement avec la teneur en fibre de bois (mélange de feuillus) [Bledzki et Faruk 2002b, 2006b].

Gosselin et al. [2006a], sont les premiers à réellement rendre compte de l'influence de la concentration en fibre de bois (bouleau jaune) sur des propriétés morphologiques telles que le caractère sphérique des bulles, le diamètre cellulaire, la distribution cellulaire, la densité cellulaire, mais aussi l'épaisseur des peaux non-moussées. Ils ont ainsi pu montrer que le caractère sphérique des bulles n'est pas affecté par l'augmentation de la teneur en fibre. Néanmoins, le diamètre cellulaire et l'épaisseur des peaux augmentent respectivement de 61 et 56% lorsque la concentration en fibre augmente de 20 à 40% [Gosselin et al. 2006a]. Seules la densité cellulaire et la masse volumique diminuent avec l'augmentation en fibre, puisque l'agent moussant a été ajouté en proportion directe avec la teneur en polymère. Cette méthode a été choisie de manière à produire des réductions de masse volumique indépendantes de la proportion en fibre. Ainsi, les pièces contenant plus de fibres, contiennent moins d'agent moussant et bénéficient donc d'une réduction moins importante de masse volumique due à une densité cellulaire plus faible [Gosselin et al. 2006a].

D'un point de vue mécanique, les évolutions des propriétés de traction, flexion et torsion des composites moussés en fonction de la concentration en fibre sont strictement les mêmes que celles observées classiquement par le passé avec des composites non-moussés.

Clairement, l'augmentation de la concentration en fibre augmente la valeur des modules de Young, de flexion ou encore de torsion [Gosselin et al. 2006b].

1.3.2.6. Influence de la géométrie des fibres

Quatre types de fibres de bois ont été utilisés par Bledzki et Faruk [2006c] pour étudier l'effet de la géométrie et la nature des fibres sur la morphologie et les propriétés mécaniques de composites microcellulaires PP-fibres de bois (mélange de feuillus).

Il apparaît que la longueur et la nature des fibres affectent fortement les structures microcellulaires. En effet, les composites contenant de petites fibres de feuillus (180 – 300 μm) ou de résineux (75 – 300 μm) ont donné de meilleures structures cellulaires grâce à leur faible taille laissant de la place pour l'expansion de la mousse. Par conséquent, ces fibres semblent avoir donné de meilleures réductions de masse volumique et de meilleures résistances spécifiques que leurs homologues ayant un diamètre plus important (Tableau 1.7). Toutefois, aucune incertitude n'est donnée concernant ces valeurs.

Tableau 1.7 Effet de la taille des fibres de bois sur les propriétés mécaniques des composites microcellulaires PP-fibre de bois (30% de fibre, 2% d'agent moussant exothermique) [Bledzki et Faruk 2006c].

Fibres de bois	Diamètre des fibres (μm)	Diamètre des bulles (μm)	Masse Volumique (g/cm^3)	Traction		Flexion	
				Module (MPa)	Résistance (MPa)	Module (MPa)	Résistance (MPa)
Feuillus	150 – 500	< 100	0,77	1 099	16,1	1 745	32,8
	180 – 300	~ 50	0,76	-	19,0	1 886	-
Résineux	150 – 500	-	0,77	-	15,7	1 782	-
	75 – 300	-	0,74	-	16,7	1 866	-

1.3.2.7. Influence de la nature de l'agent moussant chimique

Dans un premier temps, Bledzki et Faruk [2004, 2005a, 2005b] ont survolé l'effet de différents agents moussant chimique (exo-, exo-/endo- et endo-thermique) sur les structures microcellulaires composites avec 30% de fibres de bois (mélange de feuillus). Ces études ont démontré que la plus importante réduction de rugosité de surface (environ 70%) a été obtenue avec l'agent endothermique [Bledzki et Faruk 2005b]. Néanmoins, un agent exothermique permet d'obtenir une réduction de rugosité de surface de plus de 40%

[Bledzki et Faruk 2005b]. Comparativement à l'agent endothermique, l'exothermique permet d'obtenir des structures microcellulaires plus fines conférant aux composites moussés une masse volumique inférieure de 11% [Bledzki et Faruk 2004, 2005a] et une résistance spécifique aux chocs supérieure de 26% [Bledzki et Faruk 2005b] (Tableau 1.8). Par ailleurs, l'agent exothermique est celui réduisant au maximum l'odeur dégagée par les composites (23%) [Bledzki et Faruk 2005b].

Tableau 1.8 Effet de la nature de l'agent moussant sur la masse volumique et les propriétés mécaniques de composites renforcés par 30% de fibres de bois [Bledzki et Faruk 2005a, 2005b, 2006d].

Type d'agent moussant utilisé	Masse volumique (g/cm ³)	Résistance		
		Traction (MPa)	Flexion (MPa)	Impact (mJ/mm ²)
Non-moussés	1,01	26,3	48,5	9,1
Endothermique	0,85	19,9	39,6	6,6
Endo/Exothermique	0,78	13,5	34,0	6,1
Exothermique	0,76	17,0	33,9	8,3

Puis, Bledzki et Faruk [2006d] ont repris ces précédents résultats dans une unique publication traitant de la nature de l'agent moussant chimique sur les structures microcellulaires composites. Cette étude apporte de nouvelles données relatives à la morphologie, à la masse volumique, à l'absorption d'eau et aux propriétés mécaniques (traction et flexion) pour des structures microcellulaires composites avec 30 et 50% de fibres de bois. Les analyses SEM ont également montrées que l'agent exothermique a généré la structure la plus fine (un grand nombre de très petite bulle). Ce type de structure est souhaité afin d'obtenir des propriétés mécaniques spécifiques similaires ou supérieures à celles des composites non-moussés.

1.3.2.8. Influence de la concentration en agent moussant chimique

Intuitivement, la concentration en agent moussant est un paramètre important gouvernant la morphologie cellulaire des composites moussés. Il a été montré par Bledzki et Faruk [2005b] que la concentration optimale en agent moussant varie en fonction de la concentration en fibres de bois (mélange de feuillus). En effet, pour les composites moussés avec une concentration de 30% en fibres de bois, la structure microcellulaire la plus fine est

obtenue avec une concentration de 2% en agent moussant exothermique car la majorité des cellules présentent alors un diamètre inférieur à 100 μm . Au-delà de 3% d'agent moussant, la coalescence et l'effondrement des cellules ont été observés, alors qu'avec 50% de fibres, une concentration de 2% d'agent moussant n'est plus suffisante et le nombre de cellules diminue. Augmenter la concentration en agent moussant jusqu'à 5% est une solution satisfaisante pour accroître le nombre de cellules sans toutefois augmenter leur taille [Bledzki et Faruk 2005b]. Bien que la masse volumique des composites moussés avec 30% de fibres est faiblement influencée par la concentration en agent moussant, les propriétés mécaniques spécifiques diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration en agent moussant [Bledzki et Faruk 2006b]. Ce phénomène s'explique par une modification de la structure cellulaire: de plus grosses bulles favorisent la propagation des fissures dans le composite.

Dans les études publiées par Bledzki et al. [2002a, 2002b, 2004, 2005a, 2005b, 2006a, 2006b, 2006c, 2006d], la concentration en agent moussant était relative à la masse des composites. Mais puisque les fibres sont des particules solides ne pouvant pas être moussées, Gosselin et al. [2006a, 2006b] ont moulé leurs composites avec une concentration en agent moussant relative à la masse en polymère. Ils ont montré que la variation de la concentration en agent moussant de 1 à 1,5% n'affecte pas de manière significative la taille des cellules, la densité cellulaire, l'épaisseur des peaux [Gosselin et al. 2006a] et donc, les propriétés mécaniques [Gosselin et al. 2006b].

1.4. Problématique et objectifs

Bien que la faisabilité de produire des composites microcellulaires ait été montrée dans la littérature, il convient de se demander si les comportements mécaniques des mousses composites (plastiques-fibres naturelles) à structures asymétriques sont suffisamment prometteurs pour encourager et favoriser le développement de cette nouvelle classe de matériaux. Pour répondre à cette problématique, cette thèse contribue à comprendre le comportement de ces nouveaux matériaux.

Les objectifs de cette thèse sont donc de:

- i. produire des composites HDPE-fibres naturelles (lin ou agave) à structures microcellulaires symétriques et asymétriques en utilisant une méthode à l'échelle industrielle,
- ii. caractériser de manière complète ces matériaux d'un point de vue morphologique (masse volumique, profil de densité, épaisseur des peaux et du cœur moussé, taille des cellules, densité cellulaire) et mécanique (modules élastiques de flexion et de torsion, module de Young, résistance à la traction et à l'impact, ainsi que l'allongement à la rupture),
- iii. mettre en relation les résultats obtenus afin de comprendre l'influence de la structure morphologique sur les propriétés mécaniques de ces matériaux,
- iv. prédire les propriétés mécaniques des composites microcellulaires,
- v. répondre à la problématique posée.

1.5. Structure et organisation de la thèse

Cette thèse s'articule en cinq principaux chapitres:

Les principales définitions et notions relatives aux composites, aux mousses structurales et aux composites microcellulaires ont été énoncées dans ce premier chapitre. Les enjeux et le potentiel de ces matériaux ont également été mis en lumière. Puis, une revue de la littérature traitant de ces sujets, et plus spécifiquement des composites microcellulaires, a été effectuée.

Le deuxième chapitre montre la faisabilité de produire par injection des composites (HDPE-fibres d'agave) à structures microcellulaires symétriques et asymétriques de manière simple. Les propriétés morphologiques et mécaniques de ces matériaux sont commentées et l'influence des premières sur les secondes est débattue.

L'étude des propriétés morphologiques de composites (HDPE-fibres de lin) microcellulaires asymétriques est approfondie dans le troisième chapitre, de sorte que l'élaboration des profils de densité est au cœur de ce chapitre. La validité et la viabilité de cette technique d'analyse, ainsi que les avantages associés, sont présentés.

Le quatrième chapitre explore dans un premier temps le comportement mécanique de composites (HDPE-fibres de lin) microcellulaires à structures asymétriques. Dans un second temps, différents modèles classiques de prédiction des modules élastiques sont comparés au modèle basé sur les profils de densité et présentés dans le chapitre précédent. Les prédictions sont finalement comparées aux données expérimentales afin de valider ce modèle et promouvoir son utilisation.

Finalement, le cinquième chapitre est constitué d'une conclusion générale rappelant de manière concise les principaux résultats obtenus. Des perspectives pour d'éventuelles études ultérieures sont également présentées.

Chapitre 2

Microcellular agave fibre-high density polyethylene composites produced by injection molding

Tissandier C, Vazquez Fletes RC, González-Núñez R and Rodrigue D (2012) Journal of Materials Science and Engineering 11: 677-692.

Résumé

Dans cette étude, des composites microcellulaires à base de HDPE et de fibres d'agave ont été produits en utilisant un agent de moussant chimique. Les échantillons ont été moulés par injection dans le but de réaliser des structures symétriques et asymétriques. Pour cela, les températures des deux parties du moule sont contrôlées de manière indépendante. Une caractérisation morphologique et mécanique complète des échantillons produits a été effectuée. Comme attendu, la densité du composite augmente avec la teneur en fibres et diminue avec la teneur en agent moussant. Le module de Young augmente et la déformation à la rupture diminue avec l'augmentation de la teneur en fibres d'agave. En outre, le module de Young et la contrainte à la rupture diminuent avec l'augmentation de concentration en agent moussant. Les mousses microcellulaires se sont avérées avoir un comportement à la rupture différent de leurs homologues renforcés par des fibres naturelles. Compte tenu des résultats expérimentaux obtenus, les mousses renforcées par des fibres naturelles présentent des propriétés intéressantes pour diverses applications techniques.

Abstract

In this study, microcellular high density polyethylene-agave fibre composites were produced using a chemical foaming agent (azodicarbonamide). The samples were injection molded with the objective to produce symmetric and asymmetric structures. To this end, the temperatures of both parts of the mold were independently controlled. From the samples produced, a complete morphological and mechanical characterization was performed. As expected, composite density increased with fibre content and decreased with foaming agent content. Young's modulus was found to increase, but strain at break decreased with increasing agave content. Moreover, Young's modulus and strain at break both decreased with increasing foaming agent content. Actually, the microcellular foams were found to have a different tensile behavior than their natural fibre-reinforced counterparts. Considering the experimental results obtained, natural fibre-reinforced microcellular foams present interesting properties for different technical applications.

2.1. Introduction

Polymer-natural fibre composites are a relatively new group of environmentally friendly materials. After decades of high-tech development of artificial/synthetic fibres such as carbon, aramid, and glass, it is remarkable that natural fibres such as kenaf, flax, jute, hemp, and sisal have attracted renewed interest, especially as a glass fibre substitute in the automotive industry [Riedel and Nickel 1999; Ayrilmis et al. 2001; Mohanty et al. 2002; Netravali and Chabba 2003; Bledzki et al. 2006a; Ashori 2008]. To harmonize the different national measures concerning the end of life of vehicles and to minimize the impact of these vehicles on the environment, the legislation in Europe has issued a draconian directive [Office Journal of the European Communities 2000]. As a result in the last decade, bio-fibre reinforced polymer composites have been embraced by European car makers for door panels, seat backs, headliners, package trays, dashboards, and trunk liners. Now, the trend has reached North America. Bio-fibre composites gain widespread acceptance in the US automotive industry [Bledzki et al. 2006a]. Moreover furniture and building industries are very interesting applications for natural fibre composites [Aziz et al. 1981; Riedel and Nickel 1999; Burgueño et al. 2005; Netravali and Chabba 2003; Hu et al. 2007]. Their advantages over synthetic or manmade fibres such as glass and carbon are low cost, low density, acceptable specific strength properties, ease of separation, carbon dioxide sequestration, and biodegradability [Mohanty et al. 2002].

Faruk et al. [2007] wrote that although natural and wood fibre reinforced polymer composites have been commercialized, their potential for use in many industrial (mainly automotive and decking) applications has been limited because of their brittleness, lower impact resistance, and higher density compared to neat plastics. The potential range of uses for these materials in innovative applications would be expanded if these shortcomings could be improved. Foamed plastics can often be stronger than their unfoamed analogues and because of the reduced weight can achieve outstanding cost-to-performance and favorable strength-to-weight ratios [Faruk et al. 2007].

The feasibility of using wood fibre and foaming in polymer injection molding process has successfully been demonstrated [Bledzki and Faruk 2002b]. It was shown that foaming

results in better surface definition, as well as sharper contours and corners than unfoamed parts [Bledzki and Faruk 2005b, 2006d]. Foaming also reduces the material requirement with the associated economic benefits.

For foamed wood-plastic composites (WPC), Bledzki et al. [2006b] showed that injection molding, compared to extrusion and compression processes, enable to produce easily a three layer sandwich structure containing a middle layer with distributed cells (foamed core) and compact outer layers (unfoamed skins). In addition, injection molding offers the best microcellular structure in terms of cell size, shape, distribution, as well as density reduction, leading to higher specific tensile strength and specific flexural strength.

For example, Gosselin et al. [2006a, 2006b] studied WPC produced via injection molding from a blend of recycled high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP). From the samples produced, they performed a complete morphological (density, cell size, skin thickness) and mechanical (flexion, torsion, tensile) characterization of their microcellular composites and showed that mechanical properties were strongly influenced by density reduction and wood content, but remained relatively unaffected by cell morphology.

Rodrigue and Leduc [2003] injected HDPE with azodicarbonamide as the chemical blowing agent. Increasing the blowing agent concentration (from 0.5% to 1%) or mold temperature (from 30°C to 90°C) decreased significantly skins thicknesses. On the one hand, higher gas pressure inside the polymer presses harder on the polymer melt against the mold giving a better thermal contact and heat removal. Time for cell nucleation and growth were also reduced leading to thinner skins. On the other hand, higher mold temperature gave more time for cell nucleation and growth to occur in a wider space across the mold thickness, thus decreasing skin thickness. Moreover, they observed that both skins are of equal thickness indicating that symmetric samples were produced.

Tovar-Cisneros et al. [2008] presented a method to produce asymmetric structural HDPE foams by injection molding. They showed that by independently varying the temperature of both parts of the mold (fixed and mobile), structural foams with different skin thicknesses can be produced: i.e., the foams produced had different skin thicknesses on each side. An

asymmetric structure was shown to have a substantial effect on flexural and impact strengths depending on the side the loads are applied on the samples.

Knowing that polyethylene represents the largest portion of the wood-plastic composites market [Patterson 2001; Keener et al. 2004], this work presents composites based on HDPE into which agave fibres (residues of the tequila industry in Mexico) were incorporated up to 20% by weight. The foamed composites were obtained using a chemical foaming agent (FA): azodicarbonamide. The samples were produced by injection molding with the possibility to create symmetric and asymmetric structures by imposing or not a temperature gradient inside the mold. To compare the samples, morphological (density, cell size, cell density) and mechanical (tension, flexion, torsion) characterizations were made.

2.2. Materials and Methods

2.2.1. Material

The matrix was high density polyethylene (HDPE) grade 60120 supplied by Pemex (Mexico) with a melting temperature of 124°C, a melt index of 12 g/10 min (190°C, 2.16 kg) and a density of 962 kg/m³. The natural fibre was Agave Tequilana Weber var. Azul (ATF) supplied by a local tequila distillery. As a first step, no coupling agent was used in this study. The chemical blowing agent (FA) used for foaming was a modified grade of azodicarbonamide from Sigma Aldrich (USA) as a yellow-orange powder. Its decomposition temperature is about 170-200°C.

2.2.2. Sample Production

First, to eliminate the extractives, the agave fibres were washed one time with water at room temperature. Then, the fibres were dried and milled in a Pulvek Plastic Siemens mill in which a range of particle sizes were obtained. Finally, in a Ro-Tap automatic sieve, particle sizes between 212 and 300 µm with a *L/D* ratio of 1.75 were obtained.

Second, the agave fibres were dried at 80 °C overnight in order to minimize the amount of water (5%). Then, compounding the polymer and agave fibres (0%, 5%, 10% and 20% weight) was done in a twin-screw extruder (Leistritz model Micro 27 GL/GG 32D). The extruder has 27 mm diameter co-rotating screws and the temperature profile was set between 160 and 180°C from the feeder to three circular dies (2 mm in diameter each) with a constant screw speed of 80 rpm giving a flow rate of 6 kg/h. Then, the extruded compound was pelletized and dried at 80°C overnight in an oven.

Finally, the compounds were injection molded in a Nissei Press (ES-1000) using a rectangular mold of $80 \times 40 \times 2.5 \text{ mm}^3$. To obtain foamed composites, 1 wt% of foaming agent (based on HDPE content) was dry-blended with the pellets. Different temperatures were applied to both parts of the mold. For symmetric structures (same temperature on both sides), six temperatures were chosen in the range of 30 – 80°C, with steps of 10°C. For asymmetric structures, the fixed part of the mold was kept at 30°C, while the moving part was controlled in the range 30 – 80°C, with steps of 10°C.

2.2.3. Characterizations

2.2.3.1. Morphology

Foam morphology was analyzed with a Hitachi Tabletop Microscope TM-1000 (Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan) coupled with the TM-1000 software for image acquisition. The structures were uncovered by cold fracture. This method exposes true cell diameter, as well as preserving wood structure. Samples were studied at 50× to evaluate skin and core thicknesses, as well as 150× to evaluate cell diameter and cell density in the core. All images were analyzed via Image-Pro Plus 4.5 (Media Cybernetics, Bethesda, MD, USA). The values reported are the average and standard deviation of at least four different micrographs giving a minimum of 100 cells.

According to Gosselin and Rodrigue [2005], determination of cell density is not an exact operation because it is not possible to simultaneously measure the exact surface (A) of the area of interest (AOI) and the exact cell count (n). Moreover, the authors discussed the difficulty to determine the fraction of border cells to consider. Assuming an isotropic

distribution of spherical cells, the cell diameter is directly obtained from the software. For cell density (N_F), defined as the number of cells per cubic centimetre of foam, the value was calculated via [Gosselin and Rodrigue 2005]:

$$N_F = \left[\frac{n}{A} \right]^{3/2} \quad (2.1)$$

where n is the number of bubbles in the micrograph (with correction for border cells) of area A in cm^2 .

For each layer thickness, micrographs at 50 \times magnification were used and skin thickness can be evaluated by drawing up first a line parallel to the sample surface. As presented in Figure 2.1, the skins thicknesses are determined by the average of the length measurement from the surface sample to the point where a perpendicular line intersects the first gas bubble [Kumar and Weller 1994a]. Core thickness can be evaluated by drawing up two lines connecting the bubbles closest to the skins. The core thickness is determined by the average of the lengths measurement between these lines.

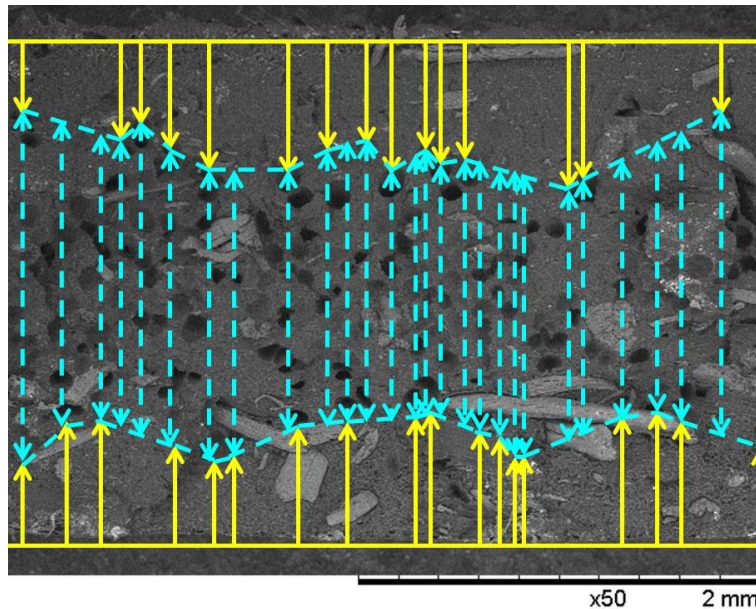


Figure 2.1 Measurements of skins (solid lines) and core (dashed lines) thicknesses.

2.2.3.2. Density

Density was measured using a gas (nitrogen) pycnometer model Ultrapyc 1200e (Quantachrome Instruments, USA). The values reported are the average of at least five measurements.

2.2.3.3. Tensile Properties

Determination of the tensile properties like Young's modulus (E) and elongation at break (ϵ_b), were performed on an Instron universal tester model 5565 (Instron, USA) with a 500 N load cell. Dog bone samples were cut directly in the molded plates according to ASTM D638 (type V). Because of the inherent fragility of these composites under tensile stress, the measurements were performed at a low speed (5 mm/min) and room temperature. The values reported are the average of at least five measurements.

2.2.3.4. Three Point Bending

Determination of the elastic bending modulus (F') was performed on a dynamic mechanical analyzer (DMA) RSA3 (TA Instrument, USA). Rectangular samples (effective dimensions: $40 \times 12 \times 2.5 \text{ mm}^3$) were analyzed in the linear viscoelastic range of the materials through frequency sweeps between 0.5 and 500 rad/s, at a deformation of 0.05% and room temperature. The values reported are the average of at least three measurements.

2.2.3.5. Torsion

Determination of the elastic shear modulus (G') was performed on an ARES rheometer (Rheometric Scientific, USA). Rectangular samples (effective dimensions: $55 \times 12 \times 2.5 \text{ mm}^3$) were cut in the molded plates and the tests were performed in the linear viscoelastic range of the materials through frequency sweeps between 0.5 and 400 rad/s at a deformation of 0.05% and room temperature. The values reported are the average of at least three measurements.

2.3. Results and Discussion

2.3.1. Morphology

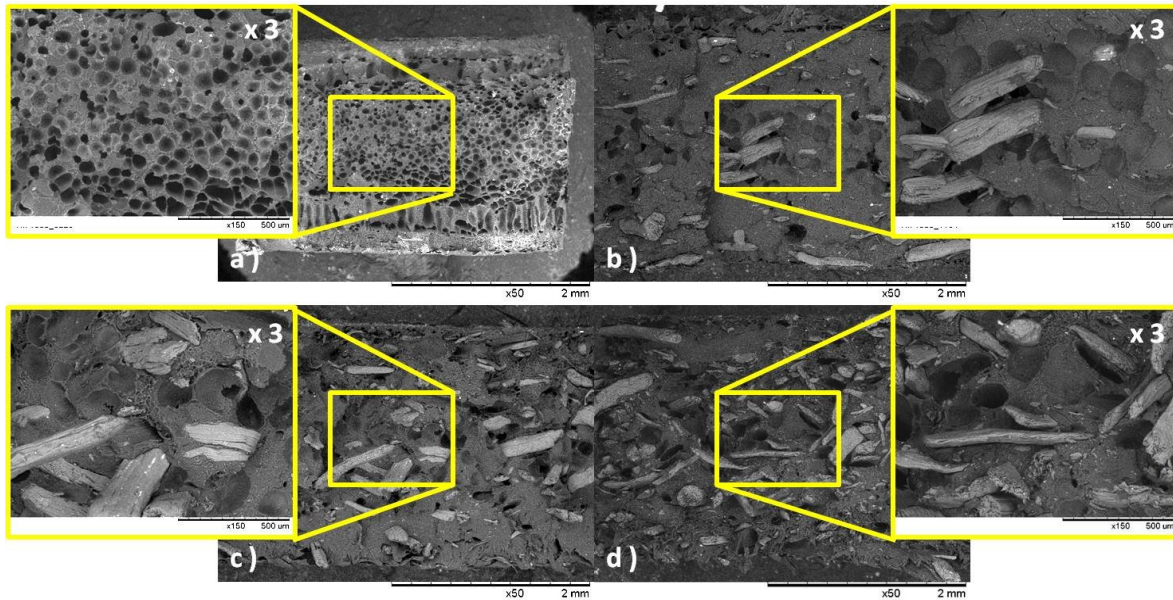


Figure 2.2 Micrographs of foamed composites with 1% FA (symmetric mold temperatures $T = 80^\circ\text{C}$). (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% and (d) 20% of agave fibre.

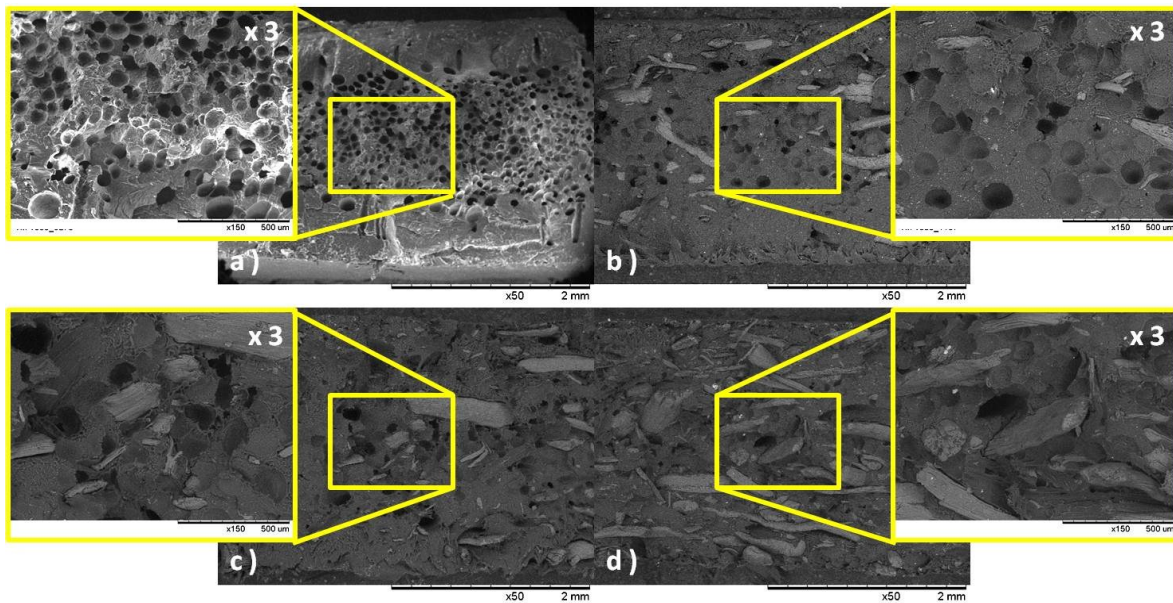


Figure 2.3 Micrographs of foamed composites with 1% FA (asymmetric mold temperatures $\Delta T = 50^\circ\text{C}$). (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% and (d) 20% of agave fibre.

Skins and core thicknesses as well as cell size and cell density were obtained via SEM micrographs as presented in Figures 2.2 and 2.3. An unfoamed skin is always present in injection molding due to the large temperature differences between the hot polymer melt and the cold mold walls which freeze the material rapidly. As reported many times in the literature, skin thickness is a function of mold temperature and temperature difference [Villamizar and Han 1978; Rodrigue and Leduc 2003], and its value has a direct effect on the final mechanical properties of the part [Blanchet and Rodrigue 2004].

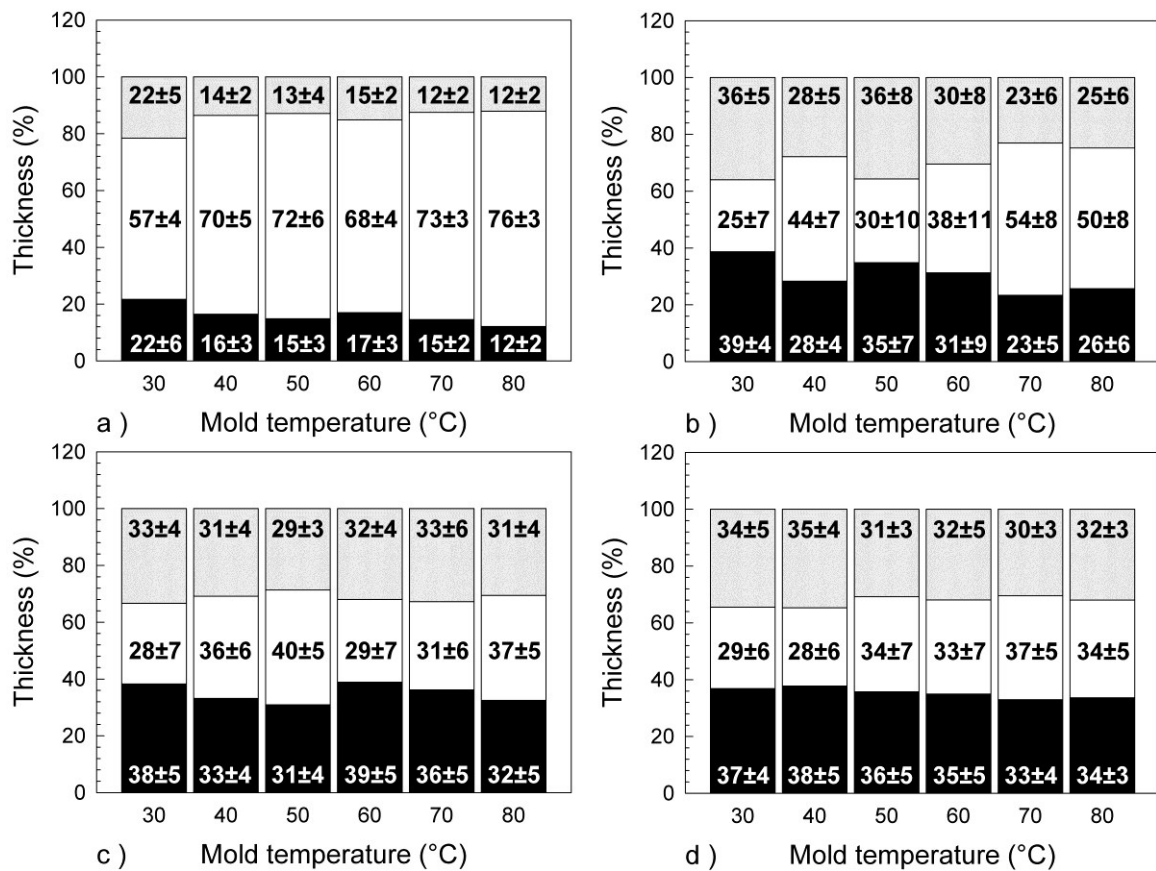


Figure 2.4 Influence of mold temperatures (symmetric structures) on the unfoamed skins and foamed core thickness of composites with: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% and (d) 20% of agave fibre. Black (bottom), white (middle) and gray (top) sections represent respectively the unfoamed skin layer in contact with the fixed part of the mold, the foamed core layer, and the unfoamed skin layer in contact with the moving part of the mold.

From the image analysis performed, the average skin and core thicknesses results are presented relative to the total sample thickness in Figures 2.4 and 2.5. Each stacked bar represents the three layers of foamed composites. Black (bottom), white (middle) and grey (top) sections represent respectively the unfoamed skin layer in contact with the fixed part of the mold, the foamed core layer, and the unfoamed skin layer in contact with the moving part of the mold. This distinction is important for asymmetric structures in order to evaluate the effect of temperature gradient applied in the mold. The results indicate that thicknesses of the different layers are mainly function of fibre content and to a lower extent of mold temperatures.

Indeed, fibre content influences mainly the unfoamed skins and foamed core thicknesses. When the fibre content increased from 0 to 20% the foamed core thickness decreased in average by 53 and 57% for the symmetric and asymmetric structures, respectively. Increasing fibre content limits the development of the foamed core by decreasing gas diffusion and increasing matrix viscosity, limiting cell growth. In addition, mold temperature affected the skins and core thicknesses. However, this effect is limited as fibre concentration increases. When mold temperature increased from 30 to 80°C (symmetric case) the foamed core thickness increased by 34 and 20% for composites molded respectively with 0 and 20% agave.

Moreover, for asymmetric structures changing mold temperature lead to a variation of thicknesses similar to the variations observed with symmetric structures. In fact for asymmetric structures, the temperature fixed at 30°C took part significantly in the increased system viscosity and limited cell growth and development of the foamed core; i.e., the lowest temperature seems to be the one controlling the final foam morphology for thin parts (2.5 mm total thickness here).

Table 2.1 presents the values for the skin ratio (SR) defined as the ratio between the bottom skin thickness (in contact with the fixed part of the mold) and the top skin (in contact with the moving part of the mold) as a function of mold temperatures (extreme cases only). The results show that symmetric samples have SR values close to unity, while asymmetric samples have ratio up to 1.15.

For all asymmetric samples, the bottom skin was thicker than the top one because it was in contact with the fixed part of the mold which was set at a lower temperature. So higher heat transfer rates due to larger temperature differences between the polymer melt and the mold wall led to the formation of thicker skins.

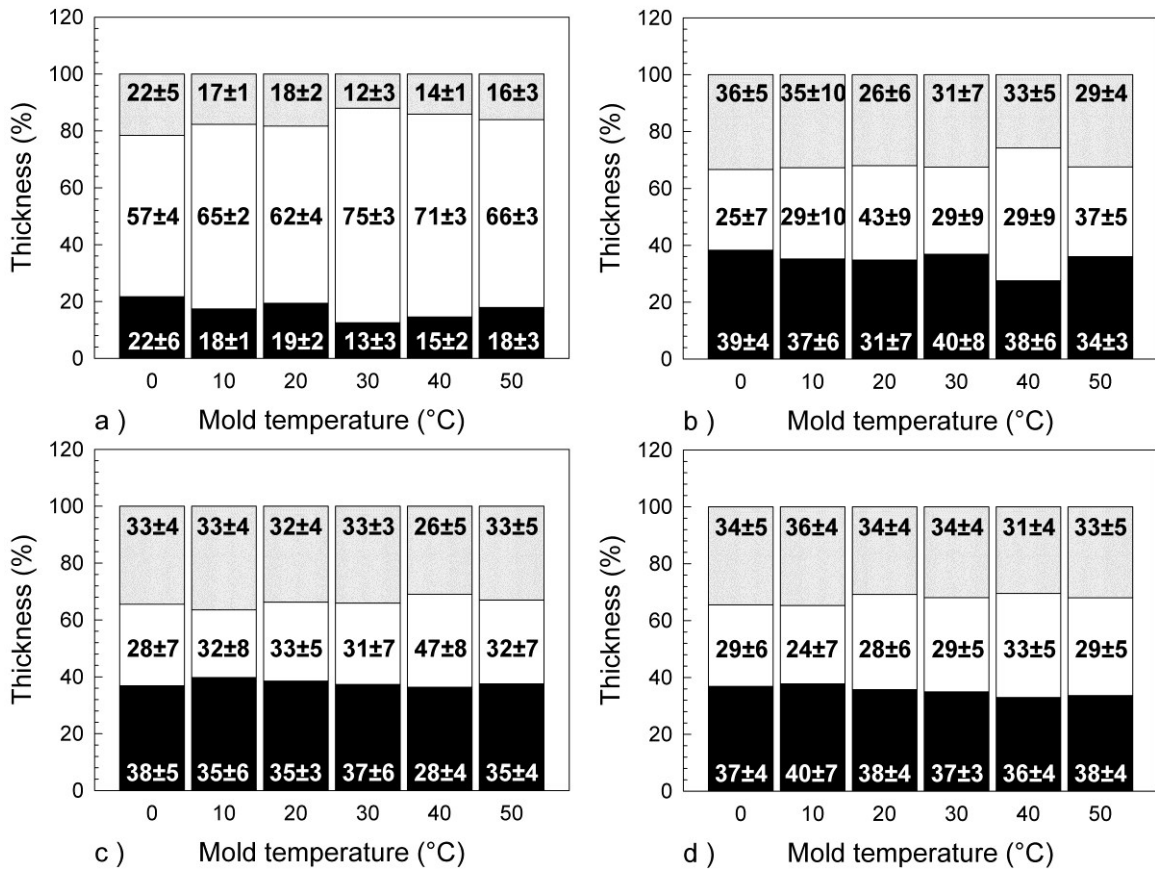


Figure 2.5 Influence of mold temperatures (asymmetric structures) on the unfoamed skins and the foamed core thickness of composites with: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% and (d) 20% of agave fibre. Black (bottom), white (middle) and gray (top) sections represent respectively the unfoamed skin layer in contact with the fixed part of the mold, the foamed core layer, and the unfoamed skin layer in contact with the moving part of the mold.

Nevertheless, some symmetric foamed composites showed *SR* values slightly higher than unity, especially as fibre content increases. According to Li et al. [2008], the thermal diffusivity of flax fibres-HDPE composites decreased with fibre content. This means that

composites containing fibre will require longer time to be heated or cooled than neat HDPE. Thus, in the injection process during the melting step the polymer was melted as well as the fibres were heated and they stored energy up before being injected in the mold. Then, the polymer cooled down in contact with the parts of the mold but fibres reheated the polymer which enabled cell growth. So, as a function of the variation of homogeneity and fibre distribution in the matrix, cell growth was not necessary symmetric and slight *SR* variation from the ideal situation can be observed, especially at low mold temperatures. Finally, Table 2.1 indicates that for foamed composites molded at higher mold temperatures ($T = 80^{\circ}\text{C}$ and $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$), *SR* values for asymmetric samples are slightly superior (around 9%) than for symmetric ones, which enables to conclude that asymmetric skin thicknesses were actually produced.

Table 2.1 Effect of mold temperature on skin thickness ratio (*SR*) for symmetric and asymmetric foamed composites.

Fibre content (%)	Symmetric mold temperatures		Asymmetric mold temperatures	
	$T (^{\circ}\text{C})$	<i>SR</i>	$\Delta T (^{\circ}\text{C})$	<i>SR</i>
0	30	1.00	0	1.00
	80	1.00	50	1.12
5	30	1.08	0	1.08
	80	1.03	50	1.16
10	30	1.15	0	1.15
	80	1.06	50	1.11
20	30	1.07	0	1.07
	80	1.05	50	1.14

Image analysis of the micrographs enabled to evaluate cell size (Figure 2.6) and cell density (Figure 2.7). Despite some variations between the samples (experimental uncertainty and error bars) some general trends can be observed. In general, symmetric and asymmetric samples have similar trends.

First, cell size increases with fibre content up to 10%, then decreases. This might represent a competition between the space available for the nucleated bubbles to grow and flow resistance (melt viscosity) due to the presence of the fibres. Second, cell density decreased with increasing fibre content. This was rather surprising as the fibres are usually acting as nucleation agents to improve cell density [Rodrigue et al. 2006]. In this case, lower cell

density combined with larger cell sizes points to possible cell coalescence inside HDPE. This is highly possible since HDPE has low melt strength [Barzegari and Rodrigue 2009a], so it could be easy to break-up cell wall for coalescence to occur.

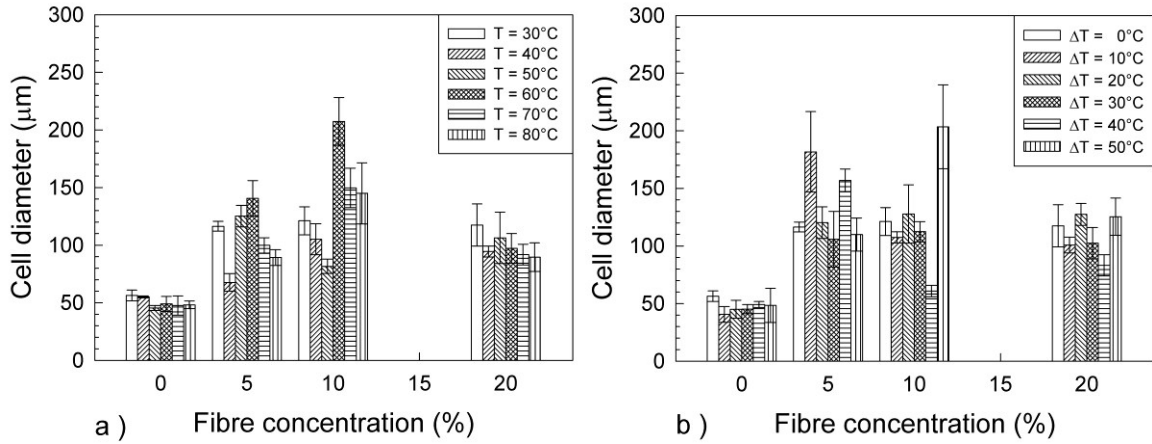


Figure 2.6 Cell diameter of (a) symmetric and (b) asymmetric structures.

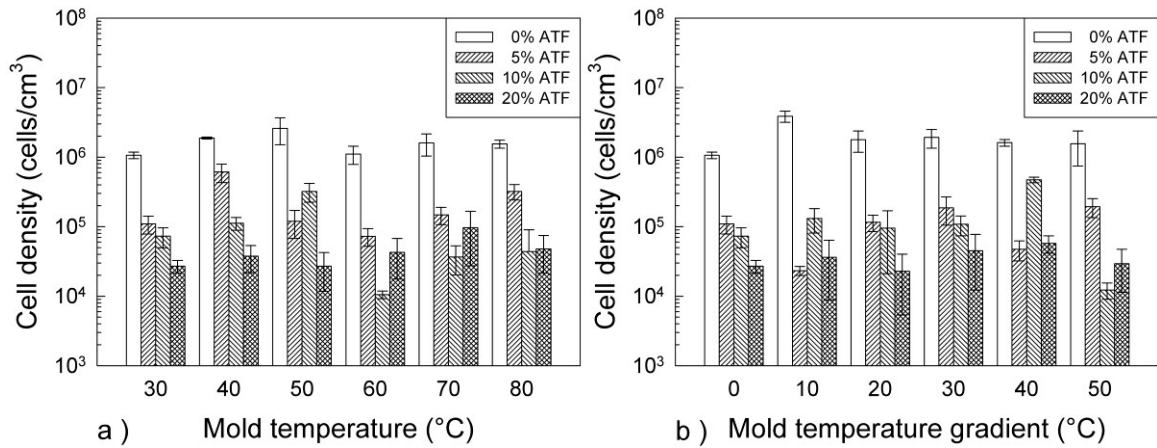


Figure 2.7 Cell density of (a) symmetric and (b) asymmetric structures.

Finally, the effect of mold temperature and temperature gradient is not clear as the parameter has a direct effect on nucleation rate, cell growth and heat transfer rate, all of which influenced the final morphology in terms of cell size, cell density and skin thickness for a fixed amount of gas (blowing agent concentration) available.

2.3.2. Density

Figure 2.8 shows the density of symmetric and asymmetric composites. According to HDPE (962 kg/m^3) and agave fibres (1486 kg/m^3) individual densities, the unfoamed composites' density increases linearly with fibre concentration.

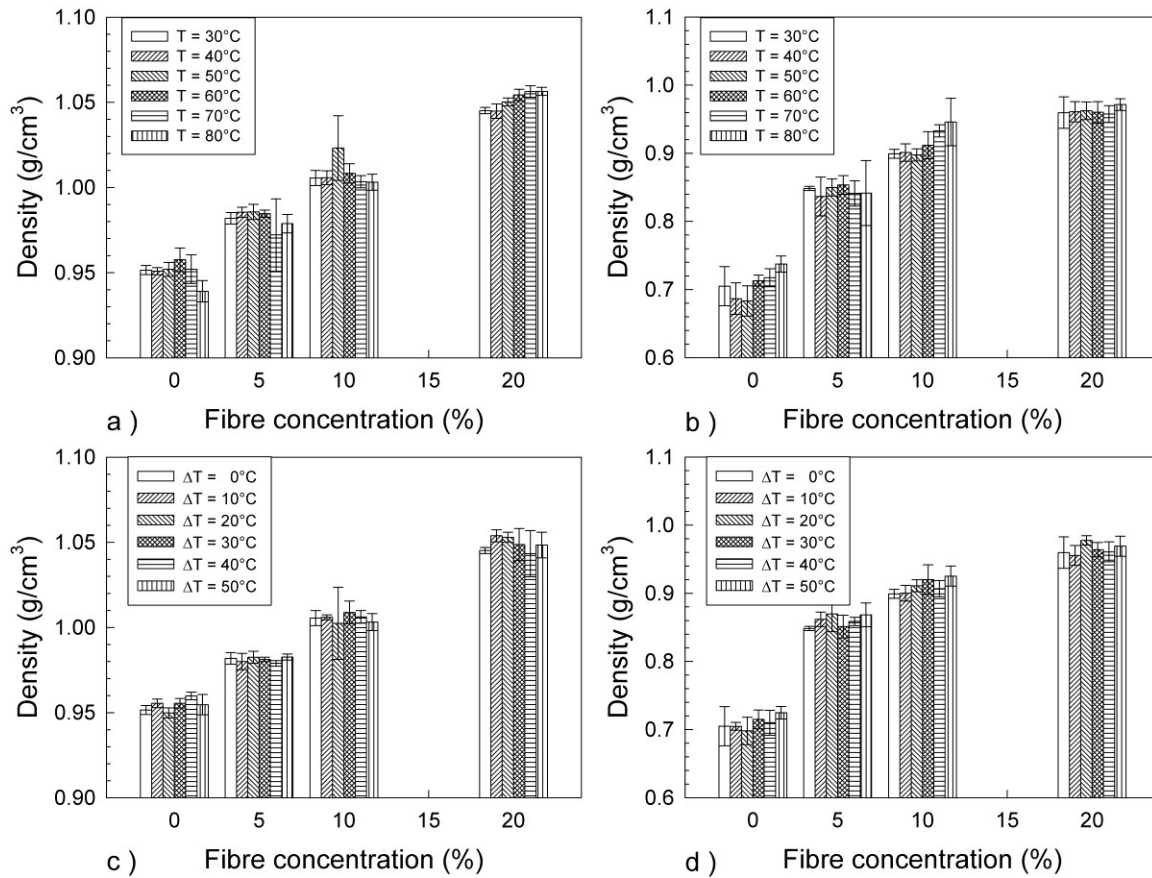


Figure 2.8 Molded part density of (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric temperatures.

Foamed composites produced with 1% of foaming agent were also molded so as to insure that they have uniform densities in order to compare the effect of cellular morphology on sample properties. In fact, all samples were molded in such a way as to maintain comparable polymer fractions. Since wood cannot be foamed, increasing the amount of wood in the sample will necessarily decrease the overall void fraction. As shown in Figure 2.8, decreasing void fraction with increasing wood content was therefore

unavoidable [Gosselin et al. 2006a]. The void fraction is related to the density difference between the unfoamed and foamed composites. Similar results were obtained for all the temperature couples applied on the mold. For symmetric and asymmetric mold temperature, the void fraction decreases from 36 to 10% when fibre content increased from 0 to 20%. Also, density difference between the neat polymer and the foamed composites with 20% fibre is less than 1%.

However, the analysis of void fraction represents the sum of the gas cells (bubbles) and the voids created at the fibre-matrix interface due to poor adhesion (no coupling agent or fibre treatment was used here). Indeed, natural fibres are polar-hydrophilic in nature giving them inherent incompatibility with nonpolar-hydrophobic thermoplastics such as polyolefins [John and Anandjiwala 2008]. It is known that different methods can improve the wettability of fibres by the polymer. Nevertheless, all samples were molded without coupling agent addition and therefore, increasing fibre content increases the total fibre-matrix interface where voids can occur. This is clearly shown in Figure 2.9 and will have an effect on the mechanical properties of the composites as described next.

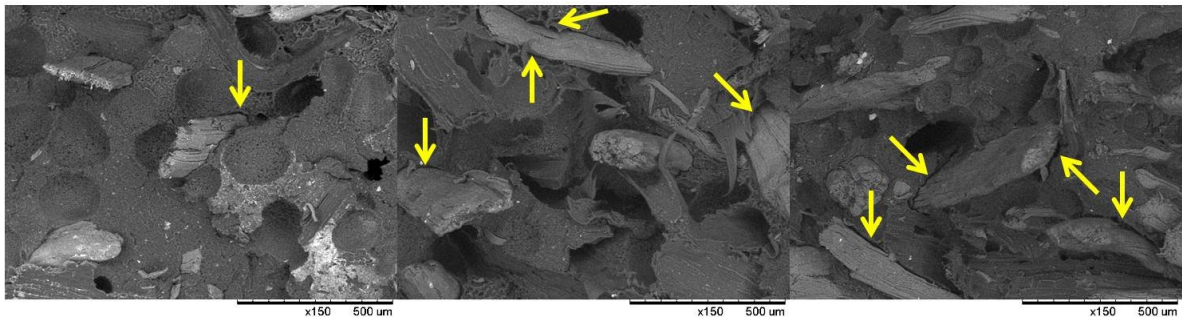


Figure 2.9 Typical fibre-matrix interface showing possible voids in composites having (a) 5%, (b) 10% and (c) 20% agave fibres molded with $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$.

2.3.3. Tensile Properties

The tensile properties are among the most reported properties of natural fibre reinforced composites in the literature and some review papers on natural fibres-polyolefin composites are available [Ku et al. 2011; Faruk et al. 2012].

Young's modulus is presented and compared in Figure 2.10 for all the samples produced. In accordance with a previous study [Rodrigue and Leduc 2003], tensile modulus of the neat polymer foams is lower than for unfoamed samples since less material is available to sustain the applied stress [Mechraoui et al. 2008]. However, this effect is almost inexistent when the amount of fibre increases in the material. For this reason, the difference in Young's modulus between the unfoamed and foamed composites molded with symmetric temperature (30°C) decreases by 31 to 6% when fibre content increases from 0 to 5%. Similar to previous studies with hemp/polypropylene (PP) composites [Mechraoui et al. 2007], Young's modulus increased in average by 33 and 80% with increasing agave content from 0 to 20% for unfoamed and foamed composites, respectively. Figure 2.10 also shows that the modulus did not vary substantially with changes in mold temperature.

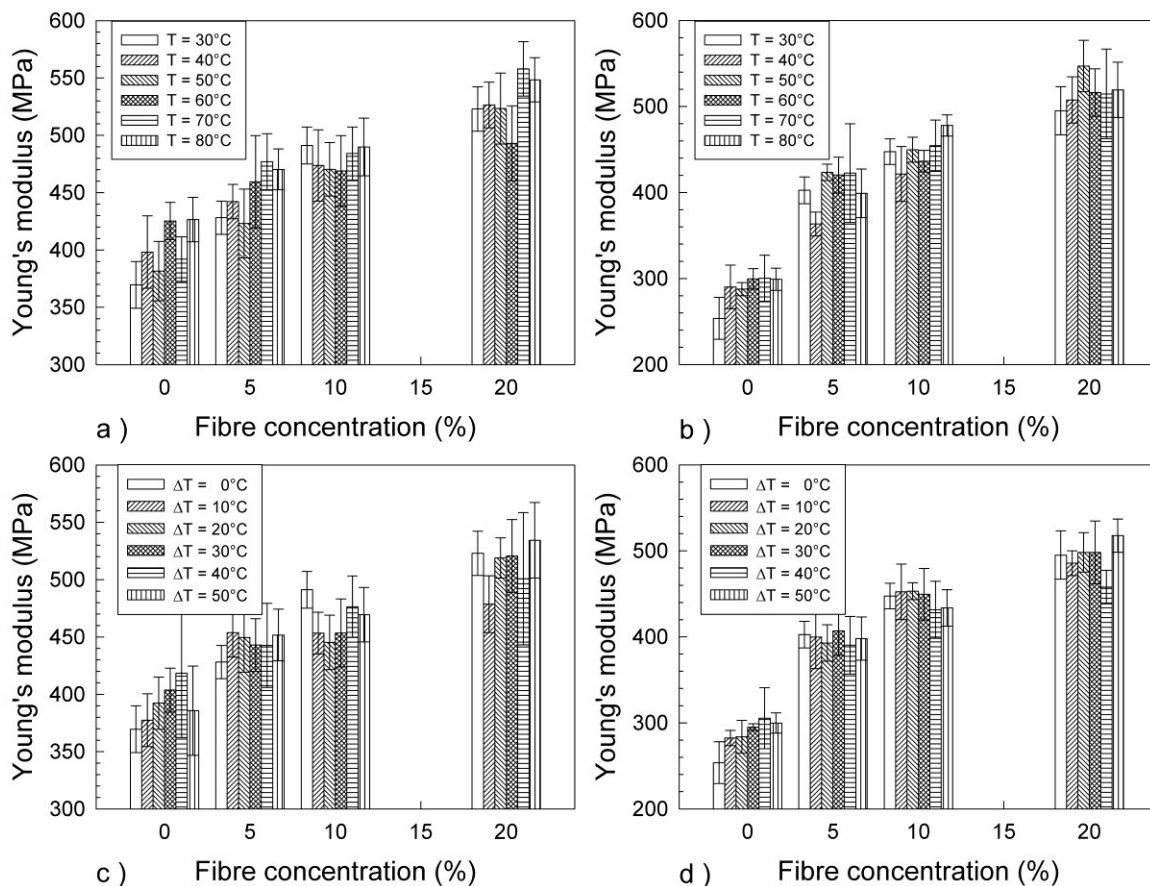


Figure 2.10 Young's modulus of (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric temperatures.

Elongation at break (complete failure) was also studied and reported in Figure 2.11 where low values are associated with fragile samples. First, elongation at break drops significantly between 0 and 5% agave, but decreased very slightly after this point. The decrease is even larger with foaming agent addition. For example, increasing foaming agent from 0 to 1% decreases the elongation at break by 87 and 23%, respectively with respect to the neat polymer and unfoamed composite at 20% agave content, independently of the symmetric or asymmetric mold temperature applied. Furthermore, according to Gosselin et al. [2006b], Figure 2.11 shows that elongation at break is the only mechanical property to vary significantly with mold temperature: elongation at break decreases with increasing mold temperature.

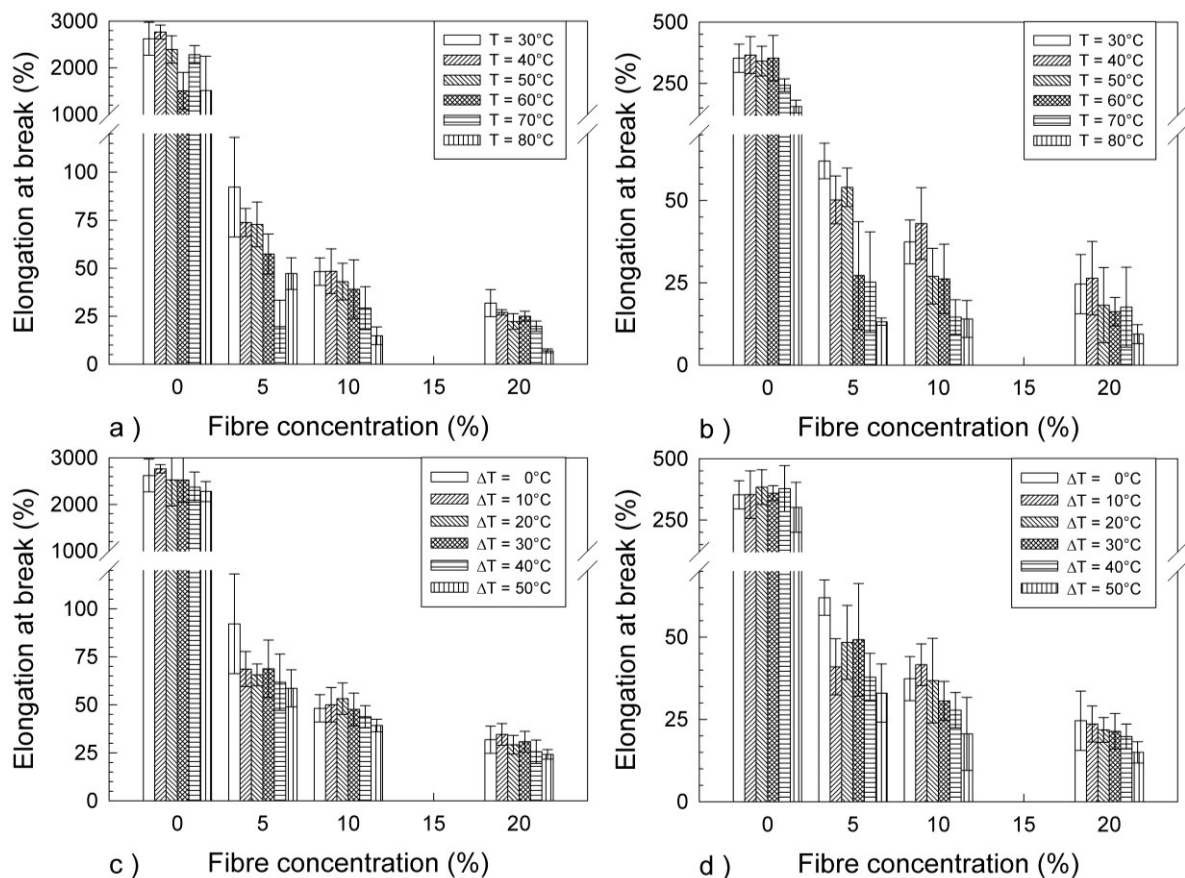


Figure 2.11 Elongation at break of (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric temperatures.

For example, when increasing the mold temperature from 30 to 80°C (symmetric mold temperature), the elongation at break decreases by 65% for foamed composites, while increasing the mold temperature difference from 0 to 50°C (asymmetric mold temperature difference), elongation at break decreases by 36% for foamed composites. As previously mentioned, higher mold temperatures can induce higher crystallinity levels which are associated with more fragile behaviors [Gosselin et al. 2006b].

The relation between fibre concentration and tensile strength is usually a good indication of fibre-matrix interface quality (adhesion). In our case, different behaviours are observed in Figure 2.12 between unfoamed and foamed composites, as well as between symmetric and asymmetric samples. These results can be related to morphological observations presented earlier.

On the one hand, increasing fibre content decreased tensile strength for unfoamed samples. As presented in Figure 2.9, the presence of voids at the fibre-matrix interface limits stress transfer. In this case, for symmetric and asymmetric samples, increasing fibre content from 0 to 20% decreased linearly tensile strength up to 21%.

For the foamed composites (symmetric and asymmetric mold temperature), tensile strength increased until a maximum was reached around 10% of fibres, then the values decrease. This behaviour is similar as for cell size in Figure 2.7. It is possible that at low fibre concentration (5 – 10%), the expanding cells (internal gas pressure) pushes the matrix against the fibres, thus improving adhesion between both components in the mold (Figure 2.5 and Table 2.1), and improved the adhesion between the fibres and the matrix. But as fibres concentration increases (20%), viscosity increases and limits the expanding bubble growth and, at the same time, the force pushing the matrix against the fibres leading to upper adhesion quality.

On the other hand, tensile strength increased slightly (6 – 11%) with increasing temperature since lower viscosity and higher internal gas pressure favoured cell growth, this improved the fibre-matrix contact as described above. Again, this effect vanished as fibre content increased and for asymmetric samples as the fibres and the lowest temperature were the dominating factors.

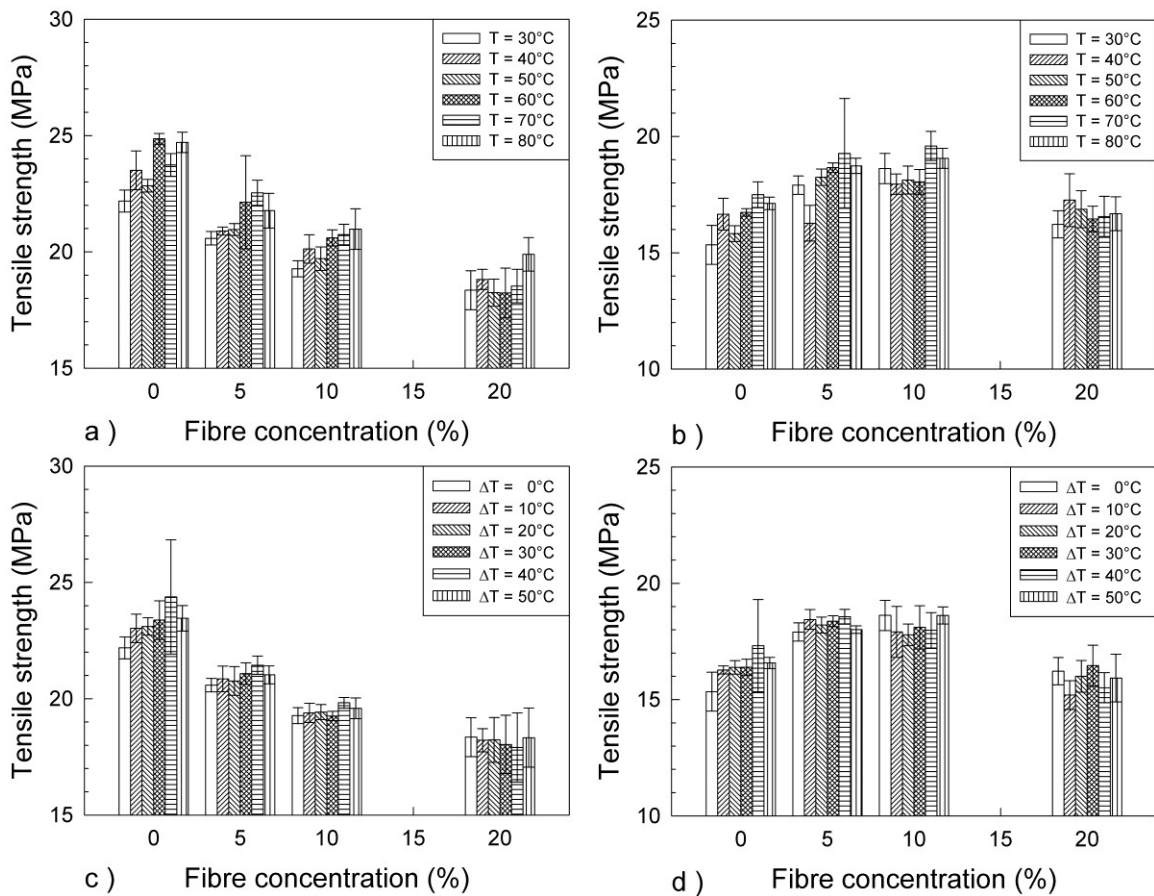


Figure 2.12 Tensile strength of (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric temperatures.

2.3.4. Three Point Bending

Flexural tests in three point bending produce a longitudinal strain on the fibres allowing good load transfer between the matrix and fibres. Elastic modulus results are presented in Figure 2.13 where the values increase slightly with increasing mold temperature and strongly with increasing fibre content. Similarly, Fávoro et al. [2010] who produced polypropylene composites with 5 and 10% of sisal fibres, observed that flexural modulus increased significantly (around 55%) in composites with 10% of fibre reinforcement. Indeed, when agave fibre content increases from 0 to 10%: *i)* for unfoamed composites the flexural modulus increased by 59% (symmetric structures), 66% (asymmetric structure and tested on the thinnest skin) and 47% (asymmetric structure and tested on the thickest skin);

ii) with foamed composites the flexural modulus increased by 48% (symmetric structures), 43% (asymmetric structure and tested on the thinnest skin) and 38% (asymmetric structure and tested on the thickest skin).

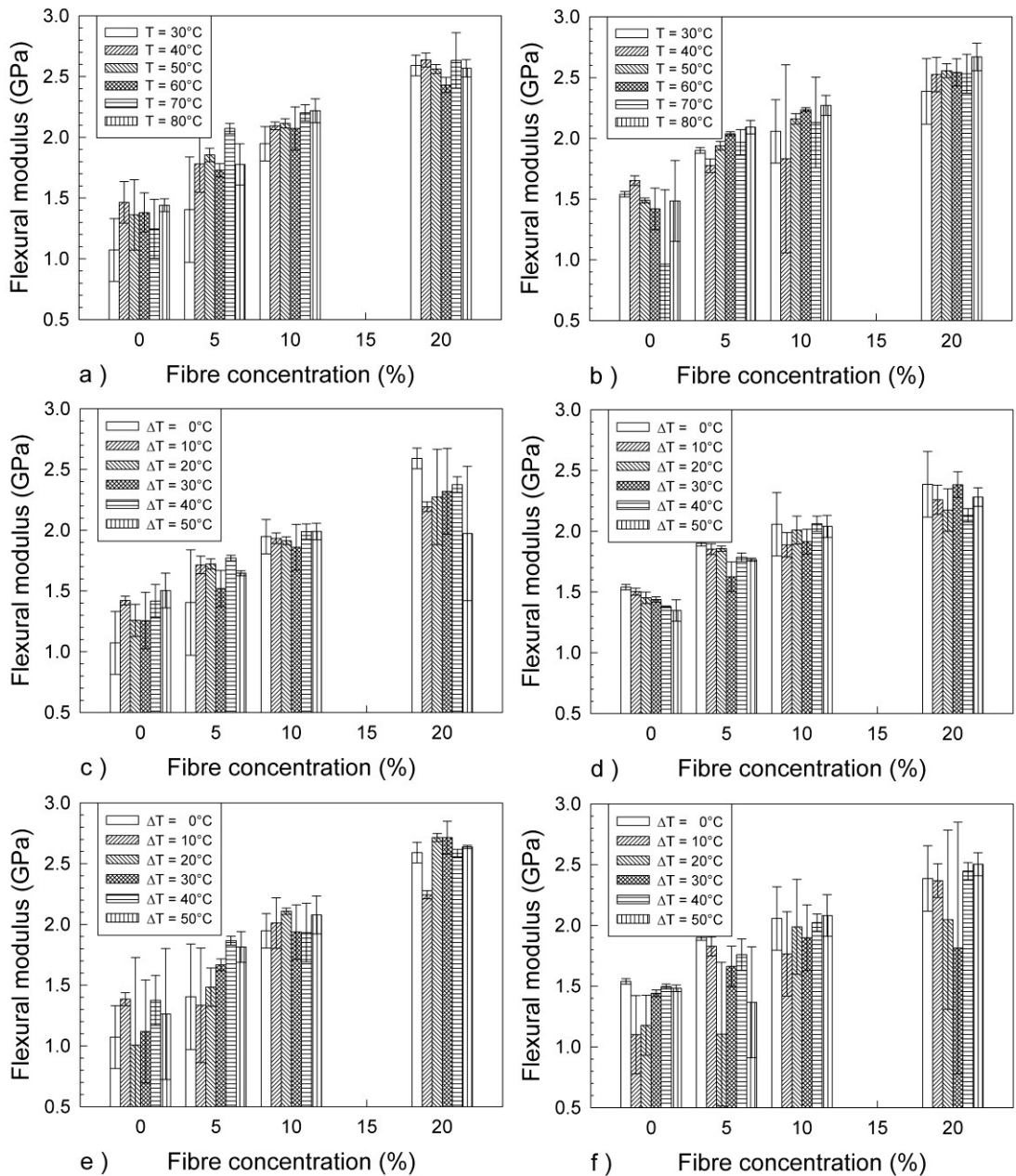


Figure 2.13 Flexural modulus ($\omega = 5$ rad/s) for (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with different structures: (a, b) symmetric, (c, d) asymmetric tested on the thickest skin and (e, f) asymmetric tested on the thinnest skin.

According to Tovar-Cisneros et al. [2008], as well as Barzegari and Rodrigue [2009b], a slight difference was observed between the loads applied on the thicker or thinner skin side of the asymmetric foamed samples. Figure 2.13 indicates that higher flexural modulus was obtained when the load was applied on the thicker side of foamed HDPE and foamed composites molded with 5% of fibres. However with additional fibres, no significant difference was observed. This result could be linked directly to the morphological results. Indeed, determination of the skins and core thicknesses showed that when fibre content increased, increase in viscosity and containment of cell growth limited the asymmetry degree of our samples. Thus, asymmetric foamed composites molded with 10 and 20% of agave fibres have similar properties in flexion.

2.3.5. Torsion

Torsion tests produce radial strain across the fibre width allowing load transfer between the matrix and fibres. Elastic modulus results are presented in Figure 2.14. As for flexural modulus, fibre content increases significantly the material's properties, while mold temperature played a less significant role. When fibre content increases from 0 to 20%, shear modulus increases by 54% (unfoamed composite) and by 69% (foamed composite) independently of the structures (symmetric/asymmetric). Moreover, increasing foaming agent content from 0 to 1% decreased the shear modulus by around 4%. According to Gosselin [2005], decreased in elastic shear modulus is similar than tensile modulus and lower than the flexural modulus. Indeed, the maximum mechanical properties were observed when the strain is applied longitudinally on the fibres. A flexion test stretches slightly the matrix and has a longitudinal stress on the whole fibre. However, a torsion test imposes radial pressure (compression normal stresses) on the fibres causing some strain on the agave-polyethylene interface. Thus, the fibres provide lower reinforcement in torsion and tension than in flexion.

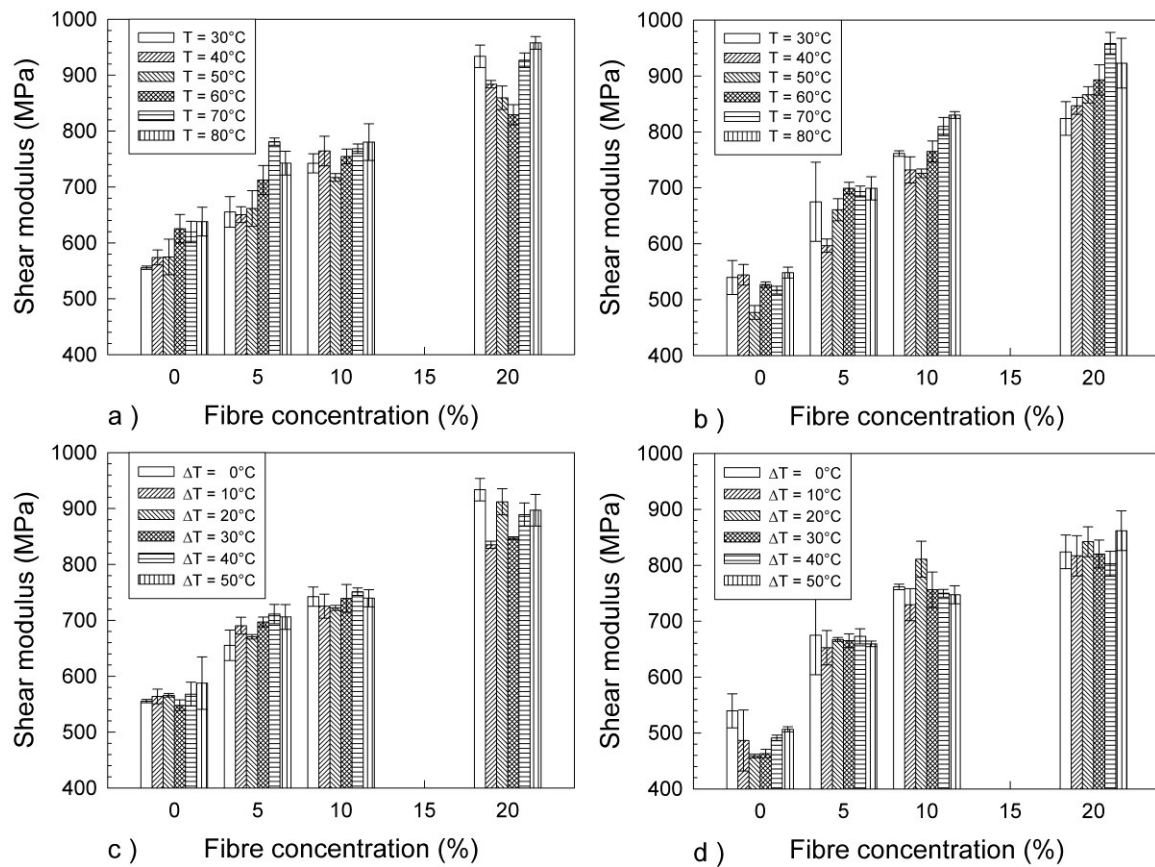


Figure 2.14 Shear modulus ($\omega = 5$ rad/s) for (left) unfoamed and (right) foamed composites molded with different structures (a, b) symmetric and (c, d) asymmetric.

2.4. Conclusion

In this study, foamed and unfoamed natural fibre composites based on HDPE and agave fibres were produced by injection molding. The effect of agave fibres, blowing agent and mold temperature were investigated to determine the effect of processing conditions and composition on the final morphology (density, cell size, cell density) and mechanical properties (tension, flexion, and torsion). The results show that increasing mold temperature increases skin thickness, as well as increasing the mold temperature difference increases the degree of asymmetry even if this effect was less important as fibre concentration increases. In addition, increasing fibre content increases the elastic moduli (tension, flexion, and torsion), but decreases the strength and the elongation at break. Moreover, increasing blowing agent content decreases density, elastic moduli (tension,

flexion, and torsion), strength and elongation at break. Finally, mold temperature, in the range of parameters studied, was found to have a relatively small effect on elongation at break because the lowest temperature, which was kept constant here, is the one mainly controlling the final morphology of the foamed composites. For future work, the effect of coupling agent addition will be studied.

Acknowledgements

Financial support from NSERC (Canada), FQRNT (Québec) and CONACyT (Mexico) is greatly appreciated for this work. Also, the financial support of GTQM is acknowledged for the collaboration between both countries.

Chapitre 3

Asymmetric microcellular composites:

Morphological properties

Tissandier C, González-Núñez R and Rodrigue D (2014) Journal of Cellular Plastics 50: 449-473.

Résumé

Des composites microcellulaires asymétriques ont été préparées par injection afin d'étudier les effets du gradient de température à l'intérieur du moule (0 à 60°C), ainsi que la teneur en agent moussant (de 0 à 1%) et en fibres naturelles (de 0 à 30%). Un polyéthylène de haute densité, des fibres de lin et un azodicarbonamide ont été respectivement utilisés comme matrice, renfort et agent moussant chimique. Une caractérisation morphologique complète des échantillons produits a été effectuée. Comme attendu, la taille des cellules, la densité cellulaire, ainsi que l'épaisseur des peaux et du cœur sont affectées par la concentration en agent moussant et en fibres naturelles, ainsi que par les températures de moule. La meilleure structure microcellulaire asymétrique a été obtenue avec les plus hautes concentrations en fibres et en agent moussant, ainsi qu'avec une température moyenne du moule élevée. À partir des données obtenues, un modèle mathématique simple a été utilisé pour déterminer la densité relative des mousses asymétriques, l'épaisseur des peaux, du cœur et des zones de transition.

Abstract

Asymmetric microcellular composites were prepared by injection molding to study the effects of temperature gradient inside the mold (0 to 60°C), as well as blowing agent (0 to 1%) and natural fibres (0 to 30%) contents. High density polyethylene, flax fibre and azodicarbonamide were used as the matrix, reinforcement and chemical blowing agent, respectively. From the samples produced, a complete morphological characterization was performed. As expected, cell size, cell density, as well as skin and core thicknesses were affected by blowing agent and natural fibre contents, as well as mold temperatures. It was found that a better microcellular asymmetric structure was obtained with higher fibre and blowing agent contents, as well as higher average mold temperature. From the data obtained, a simple mathematical model was used to fit the relative density of asymmetric foams to include skin, core, as well as transition zone thicknesses.

3.1. Introduction

Canada is the largest producer and exporter of flax in the world. From 2010 to 2013, the total production of flaxseed increased by 59% consolidating Canada as a leader in term of flaxseed production, but also in terms of residues from this industry: flax fibre [Statistics Canada 2013]. Fortunately, flax fibres can be used as reinforcement in polymer matrices. As wood fibre composites (WPC) were developed, natural fibre composites (NFC) are becoming an important class of material combining the efficient cost reduction and performances of natural biofibres with easy processing of polyolefins, and especially high-density polyethylene (HDPE) [Patterson 2001; Keener et al. 2004]. Natural fibres present some advantages over synthetic or manmade fibres such as low cost, low density, acceptable specific strength properties, ease of separation, carbon dioxide sequestration, and biodegradability [Mohanty et al. 2002]. In addition to biodegradability, biosourced fibres are renewable and available in high quantity [Shah 2013].

It is remarkable that natural fibres such as kenaf, flax, jute, hemp, and sisal have attracted renewed interest, especially as glass fibre substitute in the automotive industry despite decades of high-tech development of artificial/synthetic fibres such as carbon, aramid, and glass [Riedel and Nickel 1999; Mohanty et al. 2001, 2002; Netravali and Chabba 2003; Bledkzi et al. 2006a; Ashori 2008; Ayrilmis 2011]. Natural fibre composites present also a large interest for other industries such as furniture, sport, building, infrastructure or marine [Riedel and Nickel 1999; Mohanty et al. 2001; Netravali and Chabba 2003], to act as sustainable “sink” for atmospheric carbon dioxide and at the same time saving non-renewable resources [Pervaiz and Sain 2003]. Ecofriendly biocomposites have the potential to be the “material” of the 21st century and be a partial solution to many global environmental problems [Mohanty et al. 2005].

Even though natural fibre reinforced polymer composites have been commercialized, it appears that their potential use in industrial applications, especially in automotive or decking, is limited among other things because of their higher density compared to neat resins [Li et al. 2008]. The potential range of uses for these materials in innovative

applications would be expanded if this shortcoming could be improved. For this reason, natural fibre composites are now foamed to reduce weight.

The origins of foamed polyethylene date from the middle of the twentieth century [Throne 1996]. Since then, several studies focused on processing mechanisms, morphology, mechanical properties, relationships between cell morphology and foam properties, and effect of molecular structure on cell morphology [Zhang et al. 2003a]. Thermoplastic foams can be produced with chemical foaming agents which release gases by decomposition at a given temperature or with physical blowing agents which liberate gases as a result of physical processes (evaporation, desorption) [Bledzki et al. 2006b]. Structural foams are materials having integral (unfoamed) skins enclosing a cellular core. These structures have been molded in a single operation with physical blowing and chemical foaming agents [Beyer and Dahl 1962; Angell 1969]. Since the 1980s, several microcellular processing technologies were developed and introduced with initial work done at MIT [Martini et al. 1982; Martini-Vvedensky et al. 1984]. Nowadays, it is believed that micro-structural foams can be easily produced with a chemical foaming agent and injection molding based on conventional machines [Barzegari and Rodrigue 2009a]. Typically, microcellular plastics exhibit high Charpy impact strength, high toughness, high fatigue life, high thermal stability, low dielectric constant and low thermal conductivity [Bledzki et al. 2006b]. As a result, foamed plastics can often be stronger than their unfoamed analogues and can achieve outstanding cost-to-performance, as well as favorable strength-to-weight ratios [Faruk et al. 2007].

Previous work on injection molded HDPE foams based on azodicarbonamide showed that increasing blowing agent concentration (from 0.5 to 1%) or mold temperature (from 30 to 90°C) decreased significantly skins thicknesses [Rodrigue and Leduc 2003]. Higher gas pressure inside the polymer presses harder on the polymer melt against the mold giving a better thermal contact and heat removal. Time for cell nucleation and growth were also reduced leading to thinner skins. On the other hand, higher mold temperature gave more time for cell nucleation and growth to occur in a wider space across part's thickness, thus decreasing skin thickness. Moreover, it was observed that both skins are of equal thickness indicating that symmetric samples were produced.

A method to produce asymmetric structural HDPE foams by injection molding was presented by Tovar-Cisneros et al. [2008] It was shown that by independently varying the temperature on both parts of the mold (fixed and mobile), structural foams with different skin thicknesses can be produced; i.e., the foams had different skin thicknesses on each side.

The concept of microcellular foamed structures was also applied to polypropylene reinforced by wood fibres via injection molding at the beginning of the 21st century [Bledzki and Faruk 2002a, 2002b]. Foamed materials allow reducing the material requirement and the associated costs, as well as sharper contours and corners can be produced compared to unfoamed parts [Bledzki and Faruk 2005b, 2006d]. Also, Bledzki and Faruk [2006a] showed that injection molding, compared to extrusion and compression processes, enabled to produce more easily a three layer sandwich structure containing a middle layer with distributed cells (foamed core) and compact outer layers (unfoamed skins). In addition, injection molding offers the best microcellular structure in terms of cell size, shape, distribution, as well as density reduction, leading to higher specific tensile strength and specific flexural strength.

The feasibility of producing asymmetric microcellular composites based on HDPE and Agave Tequilana Weber var. Azul (also called blue agave) fibres in injection molding was successfully shown in a previous study [Tissandier et al. 2012]. The authors applied different temperatures to both parts of the mold (fixed and mobile) and the results showed that increasing mold temperature decreased skin thickness. It was also shown that increasing the mold temperature difference increased the degree of asymmetry, but the effect was less important as fibre concentration increased over 10% wt. indicating that cell nucleation was controlling the foam structure over heat transfer to freeze the skins.

In this work, composites based on HDPE are reinforced with flax fibres (up to 30% by weight) and a chemical foaming agent (azodicarbonamide) is used to foam the composites by injection molding. Samples with symmetric structures are produced as a reference and asymmetric structures are obtained using three different temperature gradients (between 30 and 90°C). To compare the samples, morphological properties such as cell size, cell density, skin and core thicknesses, apparent density and density profile are reported. In

addition, a simple model is used to determine easily the relative thickness of the different layers as well as relative foamed sample and core densities from a single analysis.

3.2. Materials and Methods

3.2.1. Materials

High-density polyethylene (HDPE) grade 6605.29 was provided by ExxonMobil Chemical (USA) as the matrix. This HDPE has a melting temperature of 130°C, a melt index of 5 g/10 min (190°C, 2.16 kg) and a density of 948 kg/m³.

Primary Flax Fibres (FF) were supplied by Stemergy (Canada). These fibres have particle sizes smaller than 500 µm (average around 325 µm), a *L/D* ratio of 2.4 and a density of 1149 kg/m³.

To produce the foamed structure, a chemical foaming agent (FA) based on azodicarbonamide was selected: Celogen AZ (Chempoint, USA). This foaming agent is a yellow-orange powder with a decomposition temperature range of about 190 – 220°C producing 220 cm³ of gas per gram of foaming agent.

3.2.2. Sample Production

First, the flax fibres were dried at 80°C overnight in an oven to minimize the amount of water (7%). Then, the composites were prepared in a Leistritz ZSE27hp (Leistritz, Germany) co-rotating twin-screw extruder (*L/D* = 40). Three fibre concentrations were produced: 0, 15 and 30% by weight, based on total weight of polyethylene and flax fiber. The processing temperature profile was set between 165 and 195°C from the feed hopper to the die exit (3 mm in diameter) with a flow rate of 10 kg/h and a constant screw speed of 100 rpm. The compounded materials were cooled in a water bath at room temperature at the die exit and the extruded strands were pelletized and dried overnight at 80°C.

Finally, the compounds were injection molded in a Nissei Press 60 T (Nissei, Japan) using a rectangular mold of $112 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$. The foaming agent was dry-blended with the pellets before injection in proportion of 0, 0.5 and 1 wt% (based on HDPE content). To control the foam structure, different temperatures were applied to both parts of the mold; i.e. the fixed part (T_1) and the moving part (T_2). For symmetric structures (same temperature on both sides), only one temperature (60°C) was chosen as reference. For asymmetric structures, three temperature gradients were selected: *i*) low temperatures ($T_1 = 30^\circ\text{C}$ and $T_2 = 60^\circ\text{C}$); *ii*) high temperatures ($T_1 = 60^\circ\text{C}$ and $T_2 = 90^\circ\text{C}$); *iii*) high temperature difference ($T_1 = 30^\circ\text{C}$ and $T_2 = 90^\circ\text{C}$). For asymmetric conditions, the fixed part of the mold was kept at the lowest temperature.

3.2.3. Characterizations

3.2.3.1. Morphology

A scanning electron microscope (SEM) JEOL model JSM-840A (JEOL, Japan) was used to observe the structures exposed through cryogenic fracture and coated with a thin layer of Au/Pd prior to analysis. All images were analyzed via Image-Pro Plus 4.5 (Media Cybernetics, USA). The values reported are the average and standard deviation of at least four different micrographs giving a minimum of 100 cells.

For each layer thickness, micrographs at 25× magnification were used and skin thickness can be evaluated by drawing up first a line parallel to the sample surface. As presented in Figure 3.1, skin thicknesses are determined by the average of the length measurements from the sample surface to the point where a perpendicular line intersects the first gas bubble [Kumar and Weller 1994a]. Core thickness can be evaluated by drawing up two lines connecting the bubbles closest to the skins. The core thickness is determined by the average of the lengths measurement between these lines [Tissandier et al. 2012].

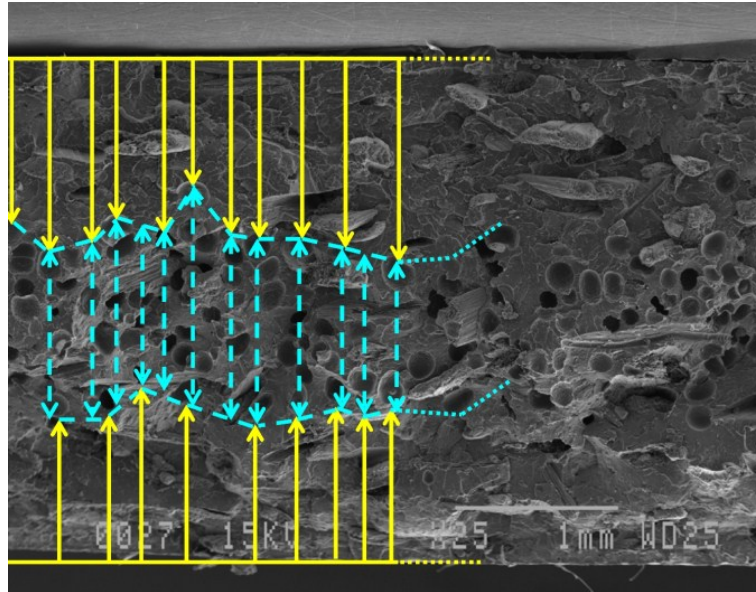


Figure 3.1 Measurements of skins (solid lines) and core (dashed lines) thicknesses.

According to Gosselin and Rodrigue [2005], determination of cell density is not an exact operation because it is not possible to simultaneously measure the exact surface (A) of the area of interest (AOI) and the exact cell count (n). Moreover, the authors discussed the difficulty to determine the fraction of border cells to consider. Assuming an isotropic distribution of spherical cells, the cell diameter is directly obtained from the software. For cell density (N_F), defined as the number of cells per cubic centimetre of foam, the value was calculated via [Kumar and Suh 1990; Kumar and Weller 1994b]:

$$N_F = \left[\frac{n}{A} \right]^{3/2} \quad (3.1)$$

where n is the number of bubbles (with correction for border cells) in the micrograph of area A in cm^2 [Gosselin and Rodrigue 2005].

3.2.3.2. Apparent density

Density measurements were performed with a gas (nitrogen) pycnometer model Ultrapyc 1200e (Quantachrome Instruments, USA). The values reported are the average of at least three measurements.

3.2.3.3. Density profile

Density distribution inside the foamed samples was measured by a commercial X-ray QMS (Quintek Measurement System, USA) density profiler model QTRS-01X with a scanning resolution of 20 μm across thickness. The scan speed was approximately 0.11 mm/s. For each foamed HDPE/composite, an unfoamed sample was previously scanned as a base for calibration. The results were normalized with respect to the unfoamed HDPE/composite density; i.e. foamed HDPE/composite densities were divided by the unfoamed polymer/composite density. Because the X-ray density profiler scanned small areas of the samples (effective dimensions of $3 \times 3 \text{ mm}^2$), the curves reported are the average of at least five measurements.

3.2.3.4. Model for density profile

To simplify the notation in the following models, normalized parameters are used. First, relative densities are defined as:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = R_f, \quad \frac{\rho_c}{\rho_s} = R_c, \quad \frac{\rho_x}{\rho_s} = R_x \quad (3.2)$$

where ρ_f , ρ_s , ρ_c and ρ_x are the density of the foamed specimen, skins, core and local density (dimensionless position x), respectively. It is assumed that the relative skin densities are equal to unity (unfoamed composite density: $R_s = 1$).

Relative thicknesses are also defined as:

$$\frac{\delta_s}{\delta_f} = r_s, \quad \frac{\delta_c}{\delta_f} = r_c, \quad r_f = \sum_{i=1}^N r_i = 1 \quad (3.3)$$

where δ_f , δ_s , and δ_c are the thicknesses of the foamed specimen, the skin and the core, respectively.

Rodrigue [2007, 2008] developed a simple mathematical equation based on a modified Fourier series to represent the variation of density inside symmetric structural foams as:

$$\frac{\rho_x}{\rho_s} = \frac{\rho_c}{\rho_s} + \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_s}\right) \left(1 - \frac{\left[1 + \cos\left(\pi \left|\frac{x}{\delta_f/2}\right|^n\right)\right]^m}{2}\right) \quad (3.4)$$

where m and n are model parameters. Using normalized parameters from Equations (3.2) and (3.3), Equation (3.4) gives:

$$R_x = R_c + (1 - R_c) \left(1 - \frac{\left[1 + \cos(\pi |2x|^n)\right]^m}{2}\right) \quad (3.5)$$

Equation (3.4), initially developed for symmetric structural foam, can be simply modified for asymmetric foams by using different values of the parameter m with respect to the dimensionless position x (see Figure 3.2) as:

$$m = \begin{cases} m_1 & -\frac{1}{2} \leq x < 0 \\ m_2 & 0 \leq x \leq \frac{1}{2} \end{cases} \quad (3.6)$$

with,

$$x = X - \frac{\delta_f}{2} \quad (3.7)$$

where, X is the position of each point given by the X-ray density profiler. Using normalized parameters from Equation (3.3), Equation (3.7) gives:

$$x = \frac{X}{\delta_f} - \frac{1}{2} \quad (3.8)$$

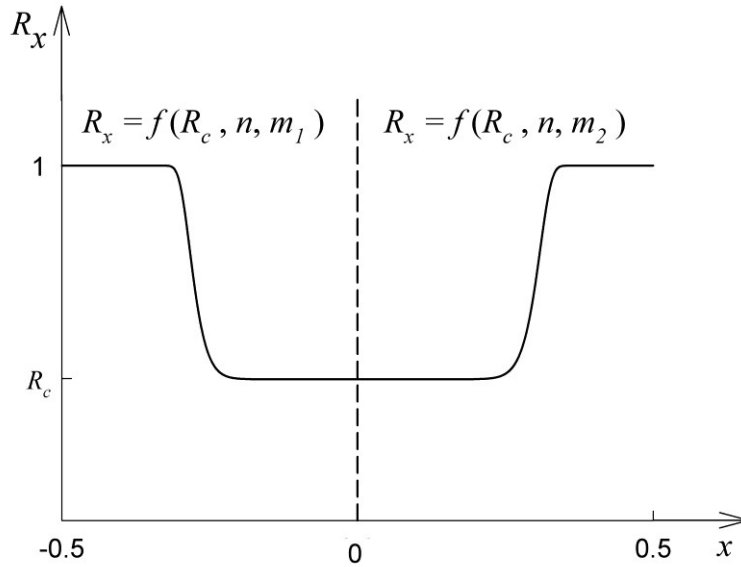


Figure 3.2 Typical density profile with nomenclature used.

Equation (3.5) is simple and yet powerful since only four parameters (m_1 , m_2 , n and R_c) are needed to fit the complete density profile of asymmetric foams. Following the development of the original equation, increasing the values of m_1 and m_2 increase skins thicknesses, while increasing the value of n increases the slope in the transition zone between the skin and the core sections [Rodrigue 2007]. Choosing a single parameter n for both parts of the profile enables to evaluate the degree of foam asymmetry by a simple comparison of the parameters m_1 and m_2 . This also limits the numbers of parameters in the model. Nevertheless, this can be optimized for more complex situation. The parameters m_1 , m_2 , n and R_c are determined via non-linear curve fitting of experimental data with SigmaPlot 11.0 (Systat Software Inc., USA).

3.3. Results and Discussion

From high resolution SEM micrographs (see Figure 3.3), image analysis was performed to quantify each layer thickness, as well as cell size and cell density in the core. Structural changes are related to different cooling rate inside as part as a function of position across thickness; i.e., fast cooling at the mold's wall and slower cooling at the center line, thus

developing the skin-core morphology [Villamizar and Han 1978]. Moreover, it was observed that all HDPE-flax composite foams exhibited closed cell structures.

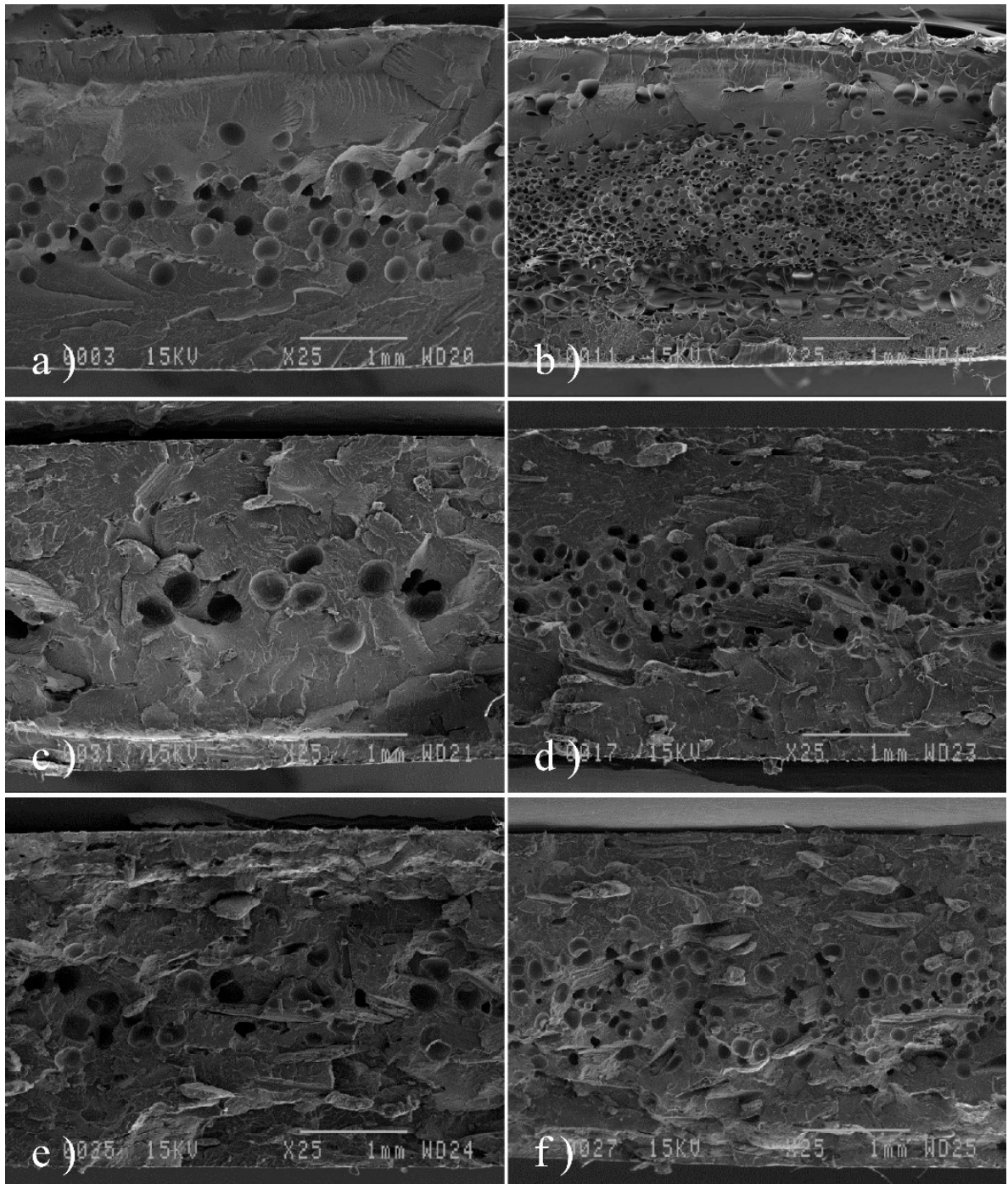


Figure 3.3 SEM micrographs (25 \times) of foamed composites with (left) 0.5% and (right) 1% foaming agent with (top) 0%, (middle) 15% and (bottom) 30% flax fibres (symmetric mold temperature: $T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$).

In addition, Figure 3.4 illustrates the inherent incompatibility between polar-hydrophilic natural fibres like flax and nonpolar-hydrophobic thermoplastics such as polyolefins [John and Anandjiwala 2008]. It is known that different methods can be used to improve fibre wettability by the polymer such as physical (corona, plasma) or chemical (silane, alkaline, maleated coupling agent, acetylation, enzyme treatment) [Faruk et al. 2012]. Nevertheless, all samples were molded without any treatment as a first step here. Therefore, increasing fibre content increases the total fibre-matrix interface area where voids can occur.

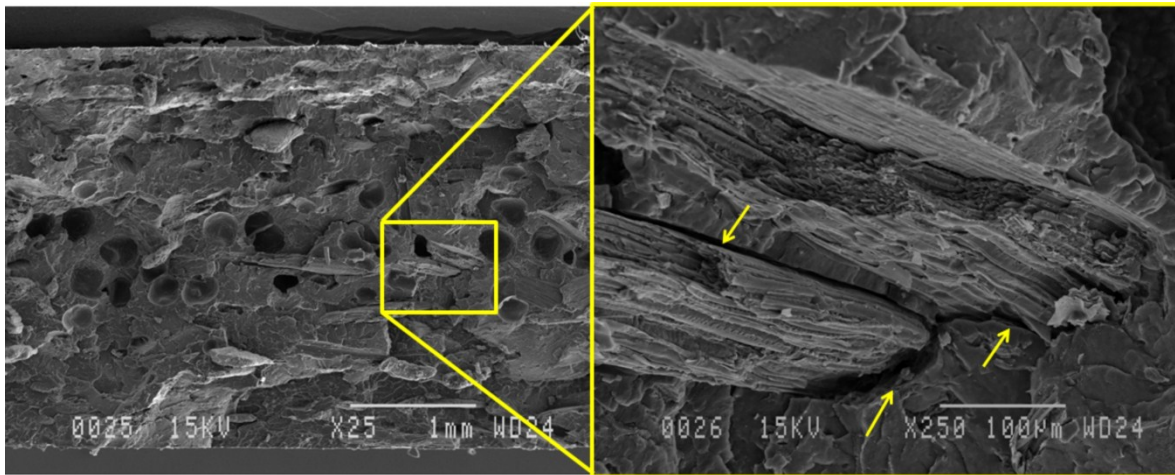


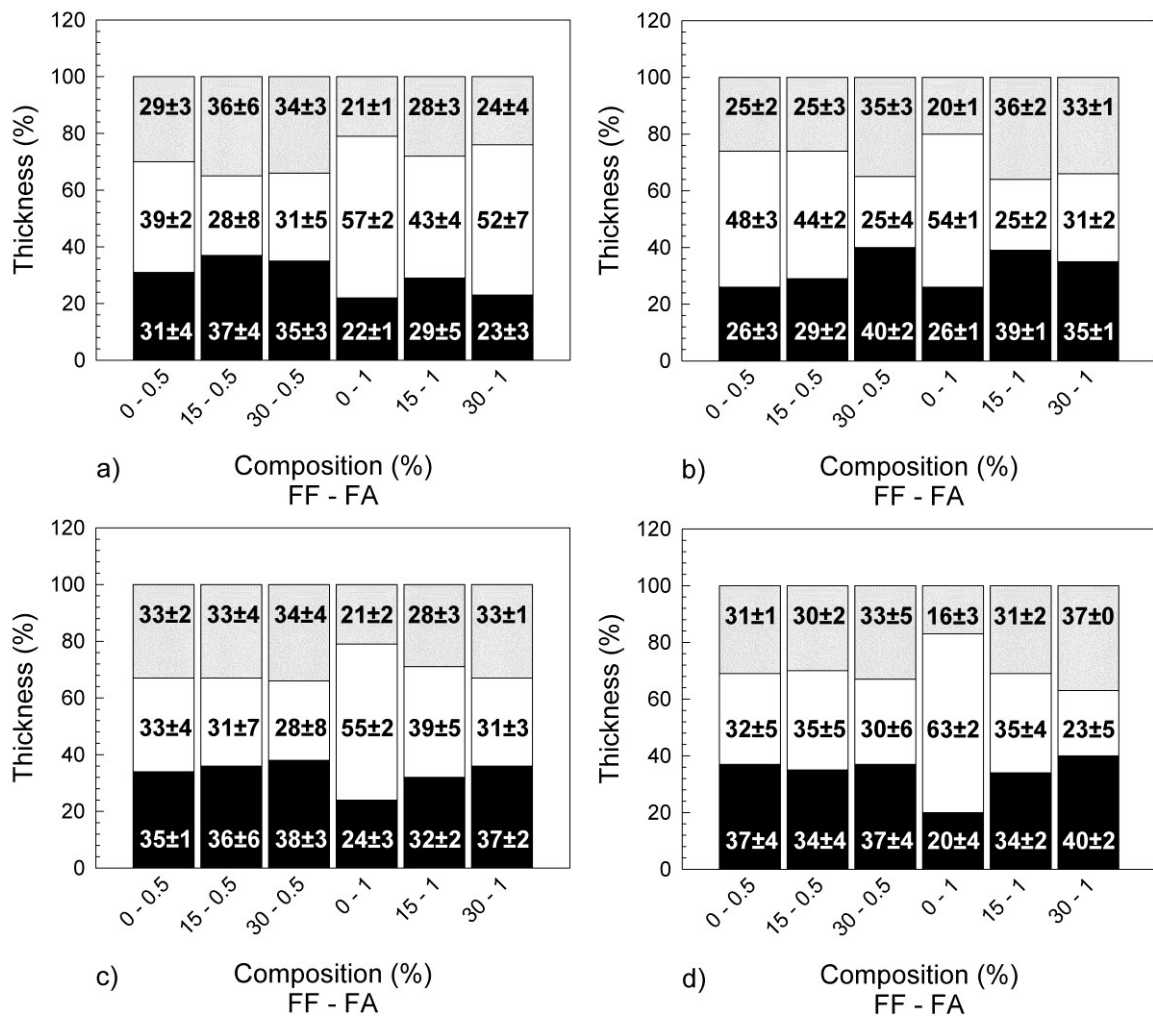
Figure 3.4 Typical fibre-matrix interface showing possible microvoids in a composite having 30% flax fibre and injected with 0.5% of foaming agent (symmetric mold temperature: $T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$).

3.3.1. Layer thicknesses

Image analysis of the micrographs enabled to evaluate the average skin/core thicknesses and the results are presented relative to the total sample thickness in Figure 3.5. Each stacked bar represents the three layers of the foamed composites: the black (bottom), white (middle) and gray (top) sections are the unfoamed skin layer in contact with the fixed part of the mold, the foamed core layer, and the unfoamed skin layer in contact with the moving part of the mold, respectively. This distinction is important for asymmetric structures in order to evaluate the effect of temperature gradient applied in the mold.

The literature reports that skin thickness is a function of mold temperature [Rodrigue and Leduc 2003] and temperature difference for polymer foams [Tovar-Cisneros et al. 2008]:

increasing mold temperature decreased skin thickness as higher temperature gives more time for cell nucleation and growth to occur in a wider space across the mold thickness before the part solidifies [Rodrigue and Leduc 2003]. With respect to foamed composites, previous results showed that increasing mold temperature decreased skin thickness, as well as increasing mold temperature difference increased the degree of asymmetry even if this effect was less important as fibre concentration increases [Tissandier et al. 2012].



FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 3.5 Skins and foamed core thicknesses of composites molded with different mold temperatures ($T_1 - T_2$): (a) 60 – 60°C, (b) 30 – 60°C, (c) 60 – 90°C and (d) 30 – 90°C. Black (bottom), white (middle) and gray (top) sections represent the unfoamed skin layer in contact with the fixed part of the mold, the foamed core layer, and the unfoamed skin layer in contact with the moving part of the mold, respectively.

Here, the results indicate that the thickness of each layer is mainly function of fibre and foaming agent contents. For example, in symmetric structures ($T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$), when the foaming agent increased from 0.5 to 1%, the core thickness increased in average by 45, 54 and 69% for 0, 15 and 30% of flax fibre, respectively. When the foaming agent concentration increased, the volume of gas dispersed in the melt polymer is more important and thus promoted the development of the foamed core. In addition, when the fibre concentration increased from 0 to 30%, the core thickness decreased in average by 21 and 8% for samples foamed with 0.5 and 1% of foaming agent, respectively. Increasing fibre content limits the development of the foamed core by increasing matrix viscosity, limiting cell growth and gas diffusion [Tissandier et al. 2012]. Similar trends were obtained at higher temperature gradient ($T_1 = 60^\circ\text{C}$; $T_2 = 90^\circ\text{C}$). However, when a cold temperature ($T_1 = 30^\circ\text{C}$) was applied on one side of the mold, independently of the other temperature ($T_2 = 60^\circ\text{C}$ or $T_2 = 90^\circ\text{C}$), the hot polymer melt in contact with the cold mold wall froze faster. Thus, increased cooling rate limited substantially the growth of the foamed core and reduced the effect of fibre and foaming agent content. It can be concluded that the “cold” side of the mold is the one mainly controlling the final morphology of the foam.

Table 3.1 reports the degree of asymmetry in the samples defined as the ratio (SR) between the skin thickness in contact with the fixed part of the mold over the skin thickness in contact with the moving part of the mold. Table 3.1 shows that symmetric structures (SR close to unity) were obtained when both mold temperatures were equal. In addition, asymmetric structures ($SR \geq 1.10$) were obtained with different temperature gradients. As previously reported by Tissandier et al. [2012], the degree of asymmetry decreased with increasing fibre and foaming agent contents. They observed for foamed high-density polyethylene that when the temperature increased from 30 to 80°C or the temperature difference increased from 0 to 50°C , skin thicknesses decreased by 44 and 17%, respectively. Moreover, they reported that when fibre content increased, the asymmetry tends to disappear as fibre content increases. Nonetheless, it appears here that the ratio does not change significantly with flax fibre content. Thus, asymmetric structures were also obtained with high fibre content for the composite produced here. Different behavior between these two studies might be due to different melt flow index of the matrices (Tissandier et al. [2012]: 12 g/10 min; here: 5 g/10 min). Indeed, Balasuriya et al. [2001]

showed with HDPE and wood flake composites that with a lower viscosity, the ability for the polymer to wet the fibre improves and the matrix flows better around the fibres. Because the polymer matrix is better wetting the fibres, the nucleating effect of the fibres may be negatively affected. In other words, the melt-flow index seems to have a great influence on the structure of foamed composites. Further investigations are necessary to identify the optimum melt index to produce asymmetric composite foams.

Table 3.1 Effect of mold temperature on skin thickness ratio (*SR*) for symmetric and asymmetric foamed composites.

Contents		Mold temperatures			
FF (%)	FA (%)	$T_1 = 60^\circ\text{C}$ $T_2 = 60^\circ\text{C}$	$T_1 = 30^\circ\text{C}$ $T_2 = 60^\circ\text{C}$	$T_1 = 60^\circ\text{C}$ $T_2 = 90^\circ\text{C}$	$T_1 = 30^\circ\text{C}$ $T_2 = 90^\circ\text{C}$
0	0.5	1.05	1.04	1.06	1.20
15	0.5	1.03	1.16	1.11	1.14
30	0.5	1.02	1.13	1.12	1.12
0	1	1.06	1.30	1.12	1.19
15	1	1.01	1.07	1.14	1.10
30	1	0.95	1.06	1.12	1.06

3.3.2. Cell size and cell density

From the image analysis performed, cell size and cell density were also obtained and the results are presented in Figure 3.6 where some general trends can be observed. Samples foamed with 1% of foaming agent (closed symbol) present more important cell density and smaller cell diameter than samples foamed with 0.5% foaming agent (open symbol). Indeed, for all samples, cell sizes ranges are 106 – 251 μm and 54 – 155 μm for samples molded with 0.5% and 1% of foaming agent, respectively.

According to Villamizar and Han [Villamizar CA and Han 1978] as well as Rodrigue and Leduc [2003], mold temperature has a direct effect on cell size and cell distribution. Compared to the symmetric structure ($T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$), in asymmetric structures when the temperature T_1 decreased to 30°C , cell size and cell density decreased by 23% and increased strongly by 118%, respectively. But when the temperature T_2 increased to 90°C , cell size and cell density increased by 60% and decreased by 76%, respectively. When the mold temperature increased, the degree of crystallinity of semi-crystalline polymers should

increase [Leyva-Porras et al. 2013]. As higher energy crystalline interfaces reduce the free energy barrier for nucleation, this should increase the probability to form stable nuclei, and more importantly increase the number of potential nucleation sites. Thus, in semi-crystalline polymers higher cell density is usually attributed to the predominant heterogeneous nucleation at the newly formed amorphous/crystalline interfaces [Baldwin et al. 1996a, 1996b].

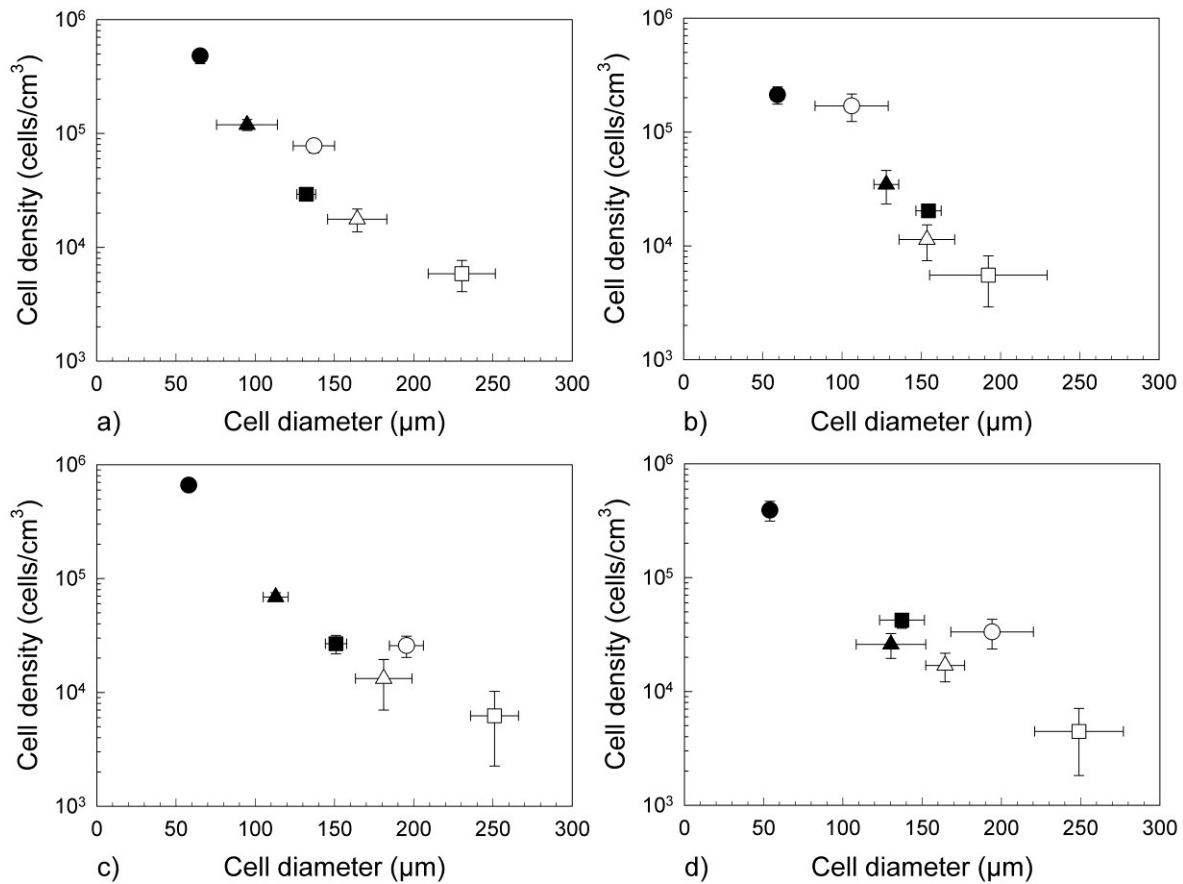


Figure 3.6 Cell size and cell density of foamed HDPE composites molded with different mold temperatures ($T_1 - T_2$): (a) 60 – 60°C, (b) 30 – 60°C, (c) 60 – 90°C and (d) 30 – 90°C with different compositions: circles: 0%, squares: 15%, and triangles: 30% of flax fibres. Open symbols are 0.5% foaming agent and filled symbols are 1% foaming agent.

In addition, in symmetric structures when the foaming agent content increased from 0.5 to 1%, cell size decreased by 52 and 42%, as well as cell density increased by 516 and 576% for foamed HDPE samples and foamed composites with 30% fibres, respectively. For

higher foaming agent content, diffusion and distribution of gases are more homogeneous than at low concentration. Thus, with 1% of foaming agent the cells are smaller, higher in number and the standard deviations are also lower (narrower cell size distribution) compared to 0.5% foaming agent. So, the foam morphology could be considered as better (more homogeneous) in terms of cell size, cell density and cell distribution when the samples were produced with 1% foaming agent.

For foamed composites, the same trend was observed when fibre concentration increased independently of foaming agent content. For example, samples produced with 1% foaming agent without fibre have average cell size and density of 59 μm and 4.4×10^5 cells/cm³, respectively. By increasing fiber content to 15%, cell density decreased to 3.0×10^4 cells/cm³ and cell size increased to 144 μm . A further increase in flax fibre contents (30%) produced foams with a cell density of 6.2×10^4 cells/cm³ and a cell size of 116 μm . These results indicate that 15% flax fibres decreased strongly cell density and increased highly cell size because the fibres limited gas diffusion and increased the matrix viscosity, limiting cell growth. Furthermore, a change of trend is obtained as fibre content increased from 15 to 30%. Natural/wood fibres are solid particles and are not plasticized during the process, thus the gas does not dissolve in the fibres but only in the molten matrix. In addition, the interfaces between the polymer melt and solid particles have lower activation energy for bubble nucleation caused by reduced surface tension and cell nucleation is more favorable at interfaces [Throne 1996]. Also, the fibre-matrix interface may provide channels for gas transfer if the polymer does not wet properly the fibres like this is usually the case with natural or wood fibres and polyolefins, especially polypropylene (PP) and polyethylene (PE). Consequently, some undissolved gases may remain trapped in the microvoids at the fibre-polymer interfaces, and thus “contribute” to the heterogeneous nucleation effect of the fibers (see Figure 3.7) [Faruk et al. 2007]. According to Wang et al. [2013], increasing cell density with increasing flax fibre content indicates that bubble nucleation is dominated by the heterogeneous mechanism with the addition of fibres. Thus, the enhanced heterogeneous cell nucleation related to the presence of the fibres is the main reason for the improvement in cell morphology (smaller cell sizes, higher cell densities, and lower standard deviations).

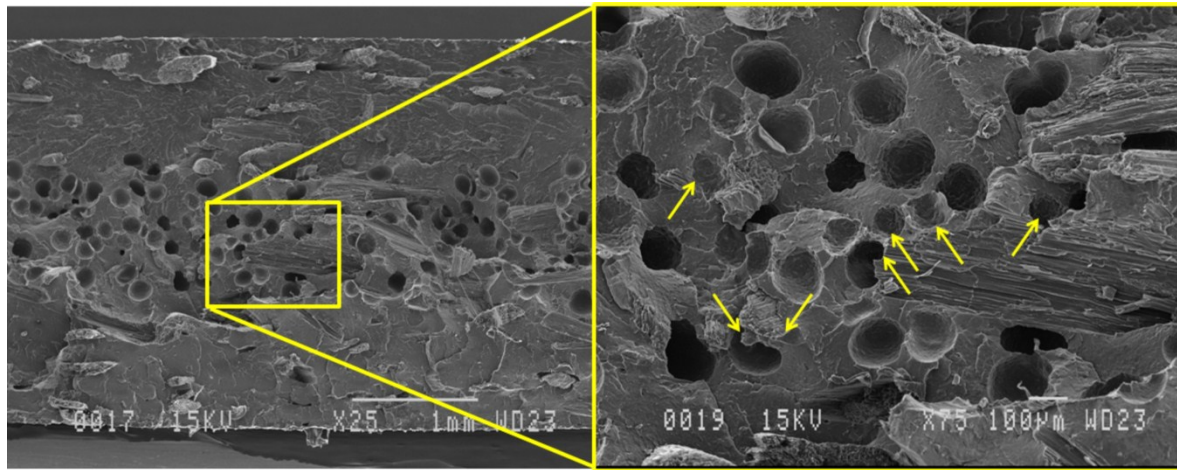


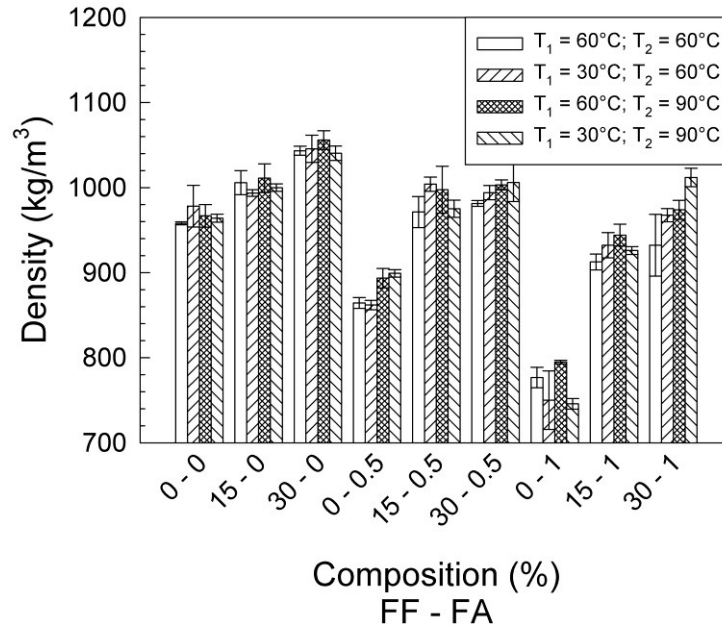
Figure 3.7 Typical flax fibres-gas cells interactions showing nucleating effect at the fibre-matrix interface in a composite having 15% flax fibre and 1% of foaming agent (symmetric mold temperature: $T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$).

3.3.3. Apparent density

Figure 3.8 presents the density of all samples produced. According to the literature and individual densities (HDPE: 948 kg/m^3 ; flax fibre: 1149 kg/m^3 ; N_2 : 1.1 kg/m^3), unfoamed composites density increased linearly with fibre content [Li et al. 2008], as well as foam density decreased linearly with foaming agent content [Mechraoui et al. 2008]. Indeed, when fibre concentration increased from 0 to 30%, density increased on average by 8, 13 and 26% for specimens produced with 0, 0.5 and 1% of foaming agent, respectively. Moreover, when the foaming agent increased from 0 to 1%, density decreased by 20% and 7% for neat polyethylene and the 30% composites, respectively.

Foamed composites produced with 0.5 or 1% of foaming agent were also molded so as to insure that they have uniform densities in order to compare the effect of cellular morphology on sample properties. In fact, all samples were molded in such a way as to maintain comparable polymer fractions. Since natural/wood fibres cannot be foamed, increasing the amount of fibre in the sample will necessarily decrease the overall void fraction. As shown in Figure 3.8, decreasing void fraction with increasing wood content was therefore unavoidable [Gosselin et al. 2006a]. The void fraction is related to the density difference between the unfoamed and foamed composites over the total volume.

According to previous studies, similar results were obtained for all the temperatures applied in the mold [Gosselin et al. 2006a; Tissandier et al. 2012]. The void fraction of samples molded with 1% foaming agent decreased from 20 to 7% when fibre content increased from 0 to 30%. Also, density difference between the neat polymer and the foamed composites (1% of foaming agent) with 30% fibre was less than 0.5%.



FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 3.8 Density of unfoamed and foamed composites.

Furthermore, it is noteworthy that void fraction did not change significantly for samples molded with both 0.5 and 1% foaming agent when fibre content increased from 15 to 30%. This represents a balance between increasing density with fiber content and decreasing density with foaming agent content. According to cell size and cell density observations (Figure 3.8), enhanced heterogeneous cell nucleation is the main reason for the constant density results. Thus, using flax fibre foamed composites instead of neat HDPE matrix or composites present some interesting advantages in terms of lightweight materials.

3.3.4. Density Profile

As seen in Figure 3.9, the density profiles are relatively smooth over the whole thickness for neat HDPE. However, some noise appears in the curves especially in the core region of foamed plastic and in the skin of foamed composites. These local variations were unavoidable probably because the dimensions of the flax fibres (unimodal distribution centered around 325 μm) and gas cells (up to 265 μm) are not negligible in size compared to the thickness of the samples (3000 μm) vs. the resolution of the X-ray (20 μm). The noise can be mainly explained by local variations of gas cells and fibre concentrations, and also by microvoids at the fibre-matrix interfaces which is averaged over the sample measured direction.

Table 3.2 reports the relative foamed part density (R_f) calculated from: *i*) experimental values (Figure 3.8) as the ratio of the density of the foamed sample over the density of the unfoamed counterpart, and *ii*) the model as:

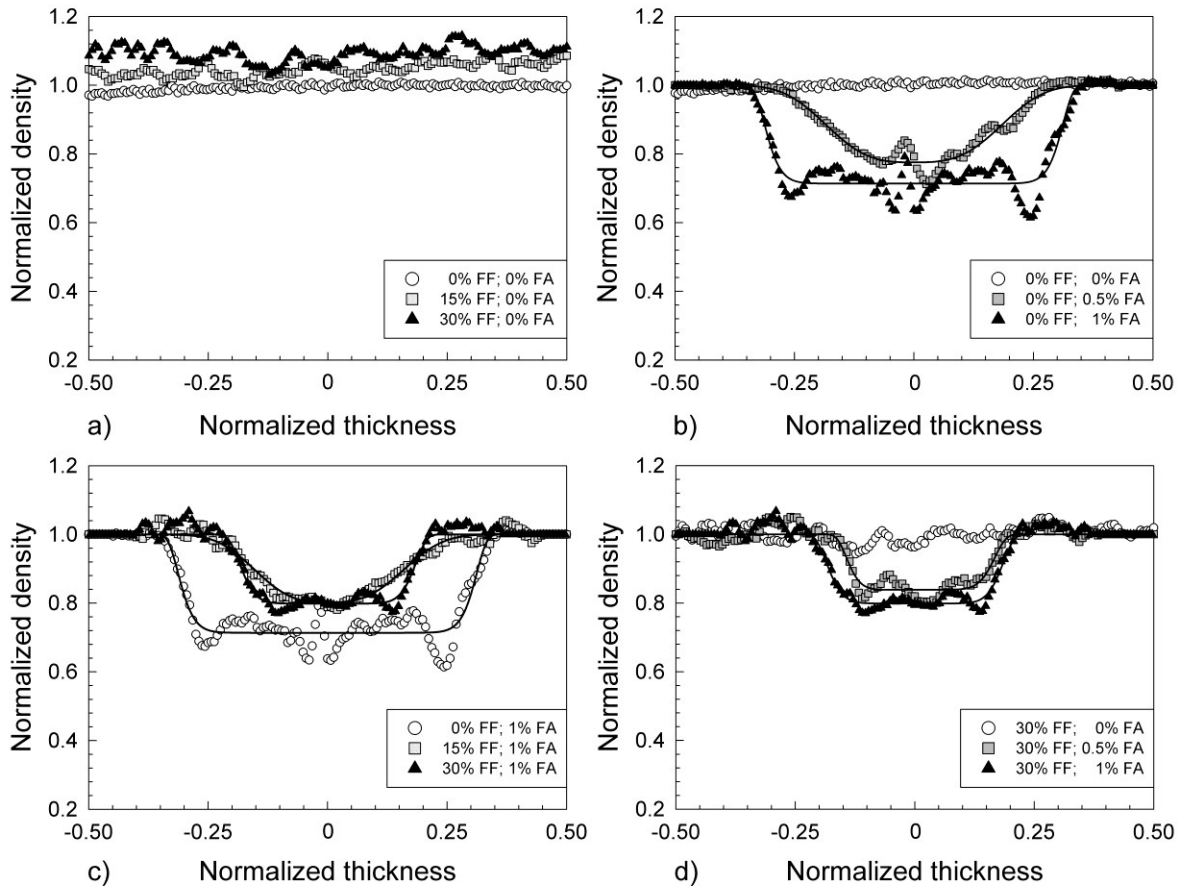
$$R_f = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i}{\rho_s} \right) \quad (3.9)$$

where N is the number of values in a set of data. The low difference (2% in average) between R_f determined experimentally and through the model indicates that the predictions plotted in Figure 3.9 give excellent agreement for each sample. Thus, this model permits to smooth efficiently the noise present in the core and skin sections.

This method gives additional information such as the thicknesses of the transition zones (Table 3.3) and the relative core density (Table 3.4). As expected, the apparent core density measurement is unaffected by the temperatures applied on the mold, but increased or decreased linearly with flax fibre and foaming agent contents, respectively.

The thickness of each layer was measured according to the scheme of Figure 3.10. Because intermediate layers are not taken into account (difficult to see on images), skins and core thicknesses presented in Figure 3.5 were overestimated. True skin and core thicknesses are

now defined as the length of the plateau where the density is maximum ($R_s = 1$) and minimum (R_c), respectively.



FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 3.9 Density profiles of (a) composites, (b) foamed HDPE, (c) foamed composites as a function of flax fibre content and (d) foamed composites as a function of foaming agent content (symmetric mold temperature: $T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$). The lines are curves fitting to Equation (5) with the parameters reported in Tables 3.3 and 3.4.

The evolution of skins and core thicknesses are function of fibre and foaming agent contents as well as temperatures applied on each part of the mold. Firstly, increasing fibre content from 0 to 30% leads to limited cell growth and gas diffusion in the core, thus increasing skin thickness by 19 and 59% for specimen foamed with 0.5 and 1%, respectively. Secondly, core layer evolution goes through an optimum. Indeed, due to lower gas diffusion, increasing fiber content to 15% decreased core thicknesses by 48 and 80%

for specimens foamed with 0.5 and 1%, respectively. Then, increasing fibre content from 15 to 30% increased core thicknesses by 55 and 115% for samples foamed with 0.5 and 1%, respectively. In this case, flax fibres played the role of nucleating agent by reducing the activation energy for bubble nucleation as explained previously. Thirdly, the transition layers follow an opposite trend than the core layer. Increasing fibre content from 0 to 15% increased the transition thicknesses by 19 and 175% for specimens foamed with 0.5 and 1%, respectively. Then, increasing fibre content from 15 to 30% decreased the transition thicknesses by 25 and 55% for specimens foamed with 0.5 and 1%, respectively. Finally, the total foamed layer thickness (core) decreased by 18 and 34% with increasing foaming agent from 0.5 to 1%, respectively. In addition, the foamed thickness increased by 23 and 19% for samples with 0 and 15% of fibre content, respectively (no significant difference at 30% fibre).

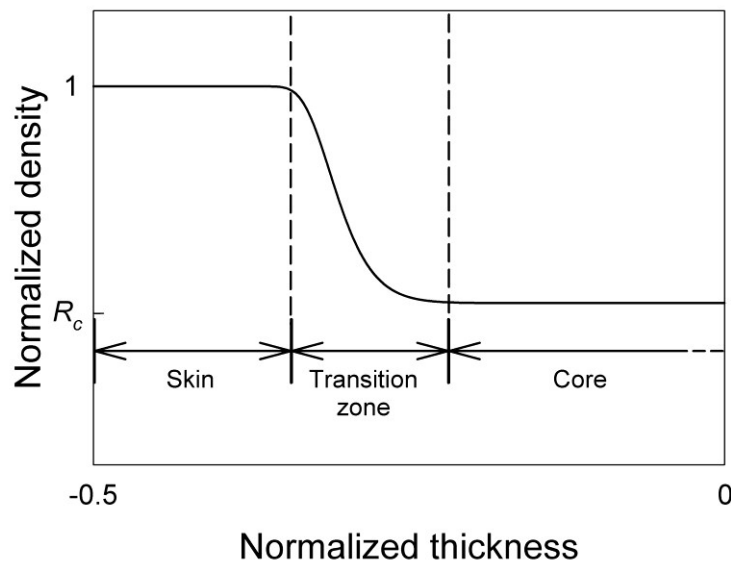


Figure 3.10 Typical density profile and determination of the skin, intermediate and core region thicknesses.

Temperatures applied on each side of the mold influenced also the skin thicknesses and more especially the skin thickness ratio (the degree of asymmetry). Table 3.5 gives the skin ratio calculated from skin thicknesses presented in Table 3.3, as well as the deviation with values related in Table 3.1. The deviation between the skin thickness ratio calculated from

density profiles and micrographs analyses can be partially explained by the presence of intermediate layers which are not taken into account in layer thickness determination from micrographs analysis.

Table 3.2 Comparison between the model and experimental data for the relative foamed sample density.

Contents		Mold temperatures		Relative foamed density (R_f)		Deviation (%)
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Experimental data ^a (-)	Model (-)	
0	0.5	60	60	0.899 (0.002)	0.915	2
		30	60	0.882 (0.023)	0.908	3
		60	90	0.917 (0.016)	0.957	4
		30	90	0.931 (0.007)	0.941	1
15	0.5	60	60	0.966 (0.023)	0.966	0
		30	60	1.011 (0.009)	0.961	-5
		60	90	0.964 (0.031)	0.945	-2
		30	90	0.975 (0.011)	0.960	-2
30	0.5	60	60	0.941 (0.006)	0.950	1
		30	60	0.951 (0.017)	0.972	2
		60	90	0.950 (0.011)	0.955	1
		30	90	0.967 (0.023)	0.963	0
0	1	60	60	0.814 (0.015)	0.825	1
		30	60	0.790 (0.021)	0.853	8
		60	90	0.816 (0.004)	0.862	6
		30	90	0.773 (0.009)	0.827	7
15	1	60	60	0.907 (0.016)	0.937	3
		30	60	0.938 (0.015)	0.933	-1
		60	90	0.934 (0.020)	0.928	-1
		30	90	0.926 (0.006)	0.927	0
30	1	60	60	0.894 (0.035)	0.927	4
		30	60	0.925 (0.016)	0.955	3
		60	90	0.922 (0.014)	0.930	1
		30	90	0.973 (0.013)	0.949	-2
Absolute average						2
Standard deviation						2

^a Value between parentheses are the measure of uncertainty.

According to previous observations (Table 3.1), when both mold part temperatures were equal the skin ratio is close to unity reflecting symmetric structures whatever the fibre of foaming agent contents. Although for both HDPE foams injected with 0.5 and 1% of foaming agent at equal $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ applied in the mold, the gradient obtained at high

temperatures ($T_1 = 60^\circ\text{C}$ and $T_2 = 90^\circ\text{C}$) gave higher degree of asymmetry by 6 and 8%, respectively when compared to the lower temperatures case ($T_1 = 30^\circ\text{C}$ and $T_2 = 60^\circ\text{C}$). In addition, increasing the temperature gradient from 0 to 60°C raised the degree of asymmetry by 25% ($SR > 1.20$) for neat HDPE molded with both 0.5 and 1% of foaming agent. For foamed composites, it is more difficult to see a clear trend when $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ because of the foam containment effect due to the fibre presence. However, when $\Delta T = 60^\circ\text{C}$, the degree of asymmetry is up to $SR \geq 1.10$. Thus, density profile analysis enables to draw the same conclusion as the image analysis approach: asymmetric structures are obtained regardless of fibre content.

Table 3.3 Values of skins, core and transition thicknesses determined from density profiles (see Figures 3.9 and 3.10).

Contents		Mold temperatures		Relative thicknesses				
FF (%)	FA (%)	T_1 ($^\circ\text{C}$)	T_2 ($^\circ\text{C}$)	Skin T_1 (-)	Transition (-)	Core (-)	Transition (-)	Skin T_2 (-)
0	0.5	60	60	0.169	0.305	0.097	0.260	0.169
		30	60	0.226	0.044	0.459	0.050	0.220
		60	90	0.314	0.135	0.109	0.154	0.288
		30	90	0.314	0.154	0.071	0.212	0.250
15	0.5	60	60	0.295	0.141	0.121	0.141	0.302
		30	60	0.217	0.250	0.066	0.283	0.184
		60	90	0.231	0.237	0.064	0.244	0.224
		30	90	0.325	0.117	0.130	0.149	0.279
30	0.5	60	60	0.325	0.078	0.214	0.084	0.299
		30	60	0.289	0.197	0.033	0.217	0.263
		60	90	0.314	0.092	0.183	0.144	0.268
		30	90	0.283	0.200	0.083	0.152	0.283
0	1	60	60	0.160	0.083	0.513	0.077	0.167
		30	60	0.219	0.097	0.381	0.097	0.206
		60	90	0.201	0.082	0.447	0.094	0.176
		30	90	0.190	0.082	0.475	0.095	0.158
15	1	60	60	0.220	0.240	0.080	0.240	0.220
		30	60	0.203	0.255	0.105	0.229	0.209
		60	90	0.185	0.280	0.070	0.287	0.178
		30	90	0.248	0.197	0.108	0.217	0.229
30	1	60	60	0.277	0.103	0.239	0.103	0.277
		30	60	0.351	0.097	0.117	0.130	0.305
		60	90	0.268	0.134	0.210	0.140	0.248
		30	90	0.329	0.077	0.213	0.090	0.290

Table 3.4 Values of the parameters in Equation (3.5) fitted to density profiles (see Figures 3.9 and 3.10).

Contents		Mold temperatures		Parameters			
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	n	m_1	m_2	R_c (-)
0	0.5	60	60	1.56	2.01×10^4	2.00×10^4	0.775
		30	60	7.31	2.30×10^7	2.06×10^7	0.823
		60	90	1.83	2.09×10^5	1.21×10^5	0.832
		30	90	2.15	4.14×10^5	1.16×10^5	0.797
15	0.5	60	60	1.42	5.18×10^4	3.64×10^4	0.880
		30	60	1.60	3.01×10^4	2.20×10^4	0.900
		60	90	1.39	3.08×10^4	2.83×10^4	0.815
		30	90	2.33	7.41×10^5	2.23×10^5	0.877
30	0.5	60	60	4.05	2.92×10^7	8.12×10^6	0.839
		30	60	1.55	8.36×10^4	4.72×10^4	0.896
		60	90	2.63	7.51×10^5	3.67×10^5	0.859
		30	90	1.70	1.50×10^5	8.26×10^4	0.861
0	1	60	60	7.84	1.94×10^6	2.00×10^6	0.714
		30	60	6.40	1.32×10^7	5.72×10^6	0.701
		60	90	7.80	1.22×10^7	2.90×10^6	0.757
		30	90	4.74	1.46×10^5	8.55×10^4	0.700
15	1	60	60	1.47	2.85×10^4	2.51×10^4	0.802
		30	60	1.20	1.38×10^4	1.46×10^4	0.793
		60	90	1.29	1.64×10^4	1.28×10^4	0.794
		30	90	1.95	8.40×10^4	6.82×10^4	0.777
30	1	60	60	4.56	1.03×10^7	1.01×10^7	0.799
		30	60	1.96	4.81×10^5	1.27×10^5	0.825
		60	90	3.20	8.98×10^5	5.50×10^5	0.809
		30	90	3.52	9.24×10^6	2.08×10^6	0.838

Tables 3.3 and 3.4 show that increasing the value of the parameter n produces thinner transition zones, thus leaving more space for the core section. In addition, increasing the values of m_1 and m_2 leads to thicker skin layers.

This model has been developed for foamed composites based on HDPE and flax fibre, but it can also be used for other matrices and fibers such as polypropylene/carbon fiber composite foams [Ameli et al. 2013a, 2013b].

Finally, it is important to note that density profile measurement is fast and easy to perform. From a single analysis, some of the most important morphological parameters of asymmetric structural composite foams such as skins, transition, and core thicknesses, as well as overall sample and core densities can be determined. In addition, this method overcomes error generated during micrographs preparation and image analysis. Thus, morphological parameters obtained through this method can be used to predict the mechanical properties of these materials. This work is currently under way and will be presented in a following paper.

Table 3.5 Comparison of skin thickness ratio and deviation with image analyses.

Contents		Mold temperatures		Skin ratio from Table 3.3 (-)	Deviation with Table 3.1 (%)
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)		
0	0.5	60	60	1.00	5
		30	60	1.03	1
		60	90	1.09	-3
		30	90	1.26	-5
15	0.5	60	60	0.98	5
		30	60	1.18	-2
		60	90	1.03	7
		30	90	1.16	-2
30	0.5	60	60	1.09	-7
		30	60	1.10	3
		60	90	1.17	-4
		30	90	1.00	11
0	1	60	60	0.96	9
		30	60	1.06	18
		60	90	1.14	-2
		30	90	1.20	-1
15	1	60	60	1.00	1
		30	60	0.97	9
		60	90	1.04	9
		30	90	1.08	2
30	1	60	60	1.00	-5
		30	60	1.15	-8
		60	90	1.08	4
		30	90	1.13	-7
Absolute average					5
Standard deviation					4

3.4. Conclusion

This study described a simple process to obtain by injection molding asymmetric microcellular composites. As a special case, HDPE, flax, and azodicarbonamide were used to study the effects of fibre (0, 15 and 30%) and blowing agent (0, 0.5 and 1%) contents, as well as mold temperature (30, 60 and 90°C). From the samples produced, the effects of processing conditions and composition on the final morphology (cell size, cell density, skins, transition and core thicknesses), apparent density and density profile were reported. From the results obtained, several conclusions can be drawn:

- Microcellular (54 – 265 μm) symmetric (SR close to unity) and asymmetric ($SR \geq 1.10$) structures were obtained by changing mold temperatures and by applying different temperature gradients. It was shown that temperature gradients have a significant effect on the final morphology. Indeed, skin thickness is directly related to the temperature difference between the hot polymer melt and the cold mold walls. Nevertheless, the effect is less important as fibre content increases, but foaming agent content is also important. Finally, the best asymmetric structures were obtained with the temperature gradient having the highest average temperature ($T_1 = 60^\circ\text{C}$; $T_2 = 90^\circ\text{C}$).
- The two main parameters tested were found to control the cell morphology of the foamed specimens. Foaming agent content produced higher cell density, smaller cell sizes and smaller standard deviations, while increasing fibre content improved the heterogeneous cell nucleation and thus cell morphology (higher cell density, smaller cell sizes).
- Using density profiles and modifying a previous model for symmetric foams (Rodrigue [2007, 2008]), it was shown that the method presented here is easier and more reliable to determine the relative thickness of the different layers inside an asymmetric structural composite foam: skins, transition, and core thicknesses. In this way, relative foamed sample and core densities are more easily obtained from a single analysis.

Overall, morphological properties were affected by foaming agent and natural fibre contents, as well as mold temperatures. It was clear that a transition zone exists between the skin and the core, which can occupy a substantial part of the whole sample thickness. Although simple, the density profile model proposed is able to predict with high accuracy morphological parameters such as relative foamed sample and core density, as well as skin, transition, and core layer thicknesses. Density profile can be applied to a huge range of composite foams based on different matrices and fillers. The second part of this work will present the relations between density profiles and mechanical properties.

Acknowledgments

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) was received for this work. Technical support from the Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR) for density profile measurements was greatly appreciated.

Chapitre 4

Asymmetric microcellular composites: Mechanical properties and modulus prediction

Tissandier C, González-Núñez R and Rodrigue D (2014) Journal of Cellular Plastics (accepté).

Résumé

Dans la première partie de cette étude [Tissandier et al. 2014], des composites microcellulaires à structures asymétriques ont été préparés par injection afin d'étudier leurs propriétés morphologiques en fonction du gradient de température appliqué au moule (0 à 60°C), ainsi que les teneurs en agent moussant (0 à 1%) et en fibres naturelles (de 0 à 30%). Un polyéthylène de haute densité, des fibres de lin et un azodicarbonamide ont respectivement été utilisés comme matrice, renfort et agent moussant chimique. Les propriétés mécaniques (traction, flexion, torsion, impact) des échantillons produits ont été analysées dans cette deuxième partie. Les propriétés mécaniques se sont avérées être fortement influencées par la réduction de la densité et de la teneur en fibre naturelle. Il a également été constaté que l'addition de fibres fournit un renforcement en flexion plus élevé qu'en traction et torsion. En outre, le module de flexion et la résistance aux chocs sont relativement peu affectés par la teneur en agent moussant, dans la gamme de valeurs des paramètres étudiés. À partir des données expérimentales obtenues, un modèle mécanique simple, basé sur le profil de densité, est présenté pour prédire les modules élastiques de mousses composites à structures asymétriques.

Abstract

In the first part of this study [Tissandier et al. 2014], asymmetric microcellular composites were prepared by injection molding to study their morphological properties as a function of temperature gradient inside the mold (0 to 60°C), as well as foaming agent (0 to 1%) and natural fibre (0 to 30%) contents. High density polyethylene, flax fibre and azodicarbonamide were used for the matrix, reinforcement and chemical blowing agent, respectively. From the samples produced, mechanical properties (tensile, flexion, torsion, impact) are analyzed in this second part. Mechanical properties were found to be strongly influenced by density reduction and natural fibre content. It was also found that fibre addition provides higher reinforcement in flexion than torsion and tension. Also, flexural modulus and impact strength were relatively unaffected by foaming agent content for the range of parameters studied. From the experimental data obtained, a simple mechanical model based on density profile is presented to predict the elastic moduli of asymmetric structural composite foams.

4.1. Introduction

Natural fibres such as flax, kenaf, jute, hemp, and sisal were shown to potentially replace synthetic fibres for different applications using thermoplastic resins [Mohanty et al. 2002; Bledzki et al. 2006a; Ayrilmis et al. 2011]. The development of this class of material is due to several advantages given by natural fibres such as availability, biosourced origin, biodegradability, renewability, valorisation of agriculture residues, low cost, low density, acceptable specific strength, and carbon dioxide sequestration [Mohanty et al. 2002; Pervaiz and Sain 2003; Shah 2013]. Even though composites based on natural fibres and polyolefin matrices can be found in furniture, sport, building, infrastructure or marine industries [Riedel and Nickel 1999; Mohanty et al. 2001; Netravali and Chabba 2003], the automotive industry is still their main application [Riedel and Nickel 1999; Mohanty et al. 2002; Netravali and Chabba 2003; Bledzki et al. 2006a; Ashori 2008; Ayrilmis et al. 2011]. Most of the time, limited industrial applications is related to their brittleness, lower impact resistance, and higher density compared to neat plastics [Leduc et al. 2008; Li et al. 2008; Lu and Oza 2013]. The literature reports and details how to efficiently improve mechanical properties via physical [Mukhopadhyay and Fanguero 2009; Faruk et al. 2012] or chemical [Faruk et al. 2012; Li et al. 2007; John and Anandjiwala 2008; Kalia et al. 2009] fibre modification or by the addition of coupling agents [Faruk et al. 2012; Keener et al. 2004; Lu et al. 2005]. But all of these methods do not reduce the weight of these biocomposites.

The main idea to reduce weight is to foam the composite to improve the specific mechanical properties (per unit weight). Initially, work was done on processing integral (uniform) microcellular plastic foams to relate density and morphology with mechanical properties [Throne 1996]. Nowadays, more complex methods are used to control the final foam structure to produce structural foams; i.e. a material having a skin-core-skin sandwich structure. It is known that skin thickness and mechanical properties increase with decreasing mold temperature [Rodrigue and Leduc 2003; Blanchet and Rodrigue 2004]. Based on this information, a method was developed to produce asymmetric structural foams by applying a temperature gradient inside the mold while foaming a compound [Tovar-Cisneros et al. 2008]. It appeared that asymmetric foams offer higher flexural

modulus when the load is applied on the thicker skin, while higher impact strength are obtained when the impact is done on the face having a thinner skin.

Even though mechanical properties of foams are dependent of morphological parameters such as cell size, cell density or cell shape, it is reported that the main parameter is density. Since most of the time a uniform density foam is not produced, density profile must be accounted for; i.e. how the material is distributed inside the part. Thus, investigations were done to determine the relations between density profile and flexural modulus for symmetric [Zhang et al. 2003b; Barzegari and Rodrigue 2007] and asymmetric [Barzegari and Rodrigue 2009b] structures, as well as complex density profiles [Barzegari et al. 2011]. Similar studies were performed for tensile [Zhang et al. 2003b; Barzegari and Rodrigue 2008] and torsion [Zhang et al. 2003c; Barzegari and Rodrigue 2009c] moduli. These studies showed that any mechanical property (M) can be directly related to morphological characteristics such as density profile (ρ_x), which includes skin thickness (δ_s) and core thickness (δ_c), as well as a smooth transition zone between them [Yu and Turng 2013]. The general relation can be written as:

$$M = f(\rho_x) \tag{4.1}$$

In parallel, studies of foamed composites and creating a microcellular structure in polypropylene-wood fibre composite via injection molding were performed [Bledzki and Faruk 2002a, 2002b]. Also, comparison between extrusion, compression and injection molding were presented [Bledzki and Faruk 2006a]. It was shown that injection molding produces easily a three layer sandwich structure composed of a composite foamed core between two unfoamed composite skins. The results showed that injection offers higher specific tensile strength and specific flexural strength due to a better microcellular structure in terms of cell size, shape, distribution, as well as density reduction. Then, symmetric wood-polyolefin blends microcellular composites were produced via injection molding [Gosselin et al. 2006a, 2006b]. The authors performed morphological (cell size, skin thickness), density and mechanical (flexion, torsion, tensile) characterizations of their materials and showed that mechanical properties were strongly influenced by density reduction and wood content, but remained relatively unaffected by cell morphology.

Recently, the concept of asymmetric microcellular structures was applied to polyethylene reinforced by blue agave fibres via injection molding [Tissandier et al. 2012]. It was shown that increasing the mold temperature difference increased the degree of asymmetry, but the effect was less important for fibre concentration higher than 10% wt. Thus, only at low fibre content a higher flexural modulus was obtained when the load was applied on the thicker side of a foamed part.

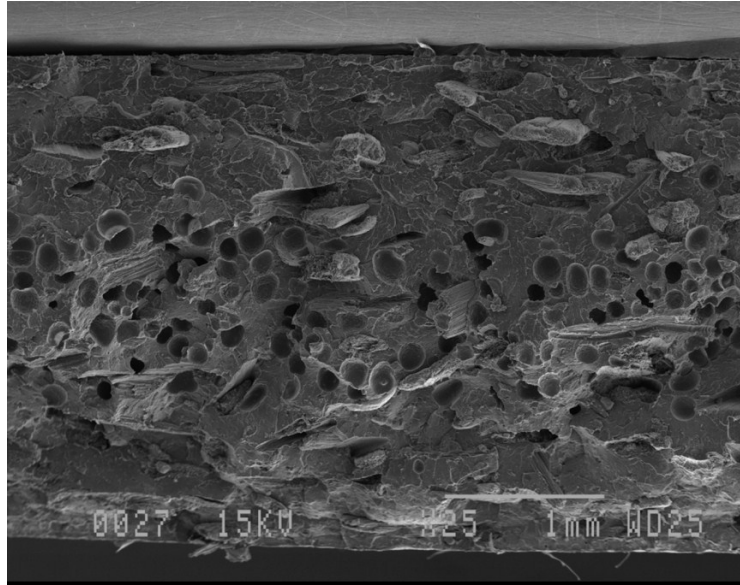


Figure 4.1 Typical SEM micrograph (25x) of a foamed composite (30% flax fibres; 1% foaming agent; $T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$) [Tissandier et al. 2014].

In the first part of the study [Tissandier et al. 2014], the effect of processing conditions and composition on the final morphology (cell size, cell density, skins and core thicknesses), apparent density and density profile was reported. It was shown that asymmetric structures were obtained by applying different temperature gradients even with high flax concentration (up to 30% wt). It was also clear that a transition zone exists between the skin and the core and this region should be taken into account to predict mechanical properties since it can be of significant thickness (between 9 and 57% of the total thickness). Figure 4.1 presents a typical composite foamed and Table 4.1 summarizes the main morphological parameters obtained in the first part of the study [Tissandier et al. 2014]. From the density profiles obtained via X-ray densitometry, a simple mathematical model (only four parameters) was proposed.

Table 4.1 Morphological parameters of foamed composites [Tissandier et al. 2014].

Contents		Mold temperatures		Relative thicknesses		Relative foamed density	Average cell size	Average cell density
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Skin (T_1) (-)	Skin (T_2) (-)	(-)	(μm)	(cell/cm^3)
0	0.5	60	60	0.169	0.169	0.915	137	7.79×10^4
		30	60	0.226	0.220	0.908	106	1.70×10^5
		60	90	0.314	0.288	0.957	195	2.58×10^4
		30	90	0.314	0.250	0.941	194	3.33×10^4
15	0.5	60	60	0.295	0.302	0.966	230	5.87×10^3
		30	60	0.217	0.184	0.961	192	5.53×10^3
		60	90	0.231	0.224	0.945	251	6.23×10^3
		30	90	0.325	0.279	0.960	249	4.46×10^3
30	0.5	60	60	0.325	0.299	0.950	164	1.77×10^4
		30	60	0.289	0.263	0.972	154	1.14×10^4
		60	90	0.314	0.268	0.955	181	1.32×10^4
		30	90	0.283	0.283	0.963	165	1.69×10^4
0	1	60	60	0.160	0.167	0.825	65	4.80×10^5
		30	60	0.219	0.206	0.853	59	2.12×10^5
		60	90	0.201	0.176	0.862	58	6.61×10^5
		30	90	0.190	0.158	0.827	54	3.90×10^5
15	1	60	60	0.220	0.220	0.937	132	2.93×10^4
		30	60	0.203	0.209	0.933	155	2.03×10^4
		60	90	0.185	0.178	0.928	151	2.68×10^4
		30	90	0.248	0.229	0.927	137	4.23×10^4
30	1	60	60	0.277	0.277	0.927	95	1.19×10^5
		30	60	0.351	0.305	0.955	128	3.46×10^4
		60	90	0.268	0.248	0.930	113	6.88×10^4
		30	90	0.329	0.290	0.949	130	2.59×10^4

FF: flax fibre; FA: foaming agent.

In the second part of this work, a focus on mechanical properties is made. To do so, tensile, flexural, torsion, and impact properties of the foamed composites produced in the first part are presented and discussion is made with respect to their respective density profile. In addition, different mechanical models developed for symmetric structural foams are modified to predict the elastic moduli of asymmetric structural composite foams.

4.2. Materials and Methods

4.2.1. Materials

High-density polyethylene (HDPE) grade 6605.29 with a density of 948 kg/m^3 was provided by ExxonMobil Chemical (USA). Primary Flax Fibres (FF) were supplied by Stemergy (Canada). The fibres have particle sizes smaller than $500 \text{ }\mu\text{m}$ (a L/D ratio of 2.4) and a density of 1523 kg/m^3 . To produce the foamed structure, a chemical foaming agent (FA) based on azodicarbonamide was selected: Celogen AZ (Chempoint, USA).

4.2.2. Sample Production

Composites with three fibre concentrations were produced by extrusion (Leistritz ZSE27hp, Leistritz, Germany): 0, 15 and 30% by weight. Then, the compounds were injected in a Nissei Press 60 T (Nissei, Japan) using a rectangular mold of $112 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$. The foaming agent was dry-blended with the pellets before injection in proportion of 0, 0.5 and 1 wt% (based on polyethylene weight). To control the foam structure, Table 4.2 presents the different temperatures applied to both parts of the mold; i.e. the fixed part (T_1) and the moving part (T_2). Further details on raw materials, sample production, and equipment specifications can be found in the first part of this study [Tissandier et al. 2014].

Table 4.2 Mold temperature conditions.

Molding condition	Mold temperatures		
	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔT (°C)
Symmetric temperatures (reference)	60	60	0
Gradient at low temperatures	30	60	30
Gradient at high temperatures	60	90	30
Gradient with a high temperature difference	30	90	60

4.2.3. Characterizations

4.2.3.1. Flexion

Three-point bending flexural tests (60 mm span) were conducted at room temperature using a crosshead speed of 2 mm/min on an Instron universal tester model 5565 with a load cell of 50 N according to ASTM D790. Samples with dimensions of $75 \times 12.7 \times 3 \text{ mm}^3$ were cut from the molded plates. The flexural modulus of elasticity (F) and flexural strength (σ_f) were calculated experimentally via:

$$F = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (4.2)$$

$$\sigma_f = \frac{3SL}{2bd^2} \quad (4.3)$$

where L , b , and d are the support span, width, and depth of the sample, respectively. Parameters m and S are the slope in the initial linear part of the load-deflection curve and the maximum load supported by the beam, respectively. At least five samples were used to report the average and standard deviation for each side.

4.2.3.2. Tension

The tensile properties were determined using an Instron model 5565 universal testing machine (Instron, USA) with a 500 N load cell. Dog bone samples were cut directly in the molded plates according to ASTM D638 (type V). Because of the inherent brittleness of these composites under tensile stress, the measurements were performed at a low speed (5 mm/min) and room temperature. Young's modulus (E), tensile strength (σ_t) and elongation at break (ε_b) values are reported based on the average of at least five samples.

4.2.3.3. Torsion

The complex shear modulus (G^*), storage (G') and loss (G'') components, as well as their ratio ($\tan \delta = G''/G'$), were measured on an ARES rheometer (Rheometric Scientific, USA). Rectangular samples (effective dimensions of $55 \times 12 \times 3 \text{ mm}^3$) were cut in the

molded plates and tested in the linear viscoelastic range through frequency sweeps between 0.5 and 400 rad/s with a deformation of 0.05% at room temperature. The values reported are the average of at least three measurements.

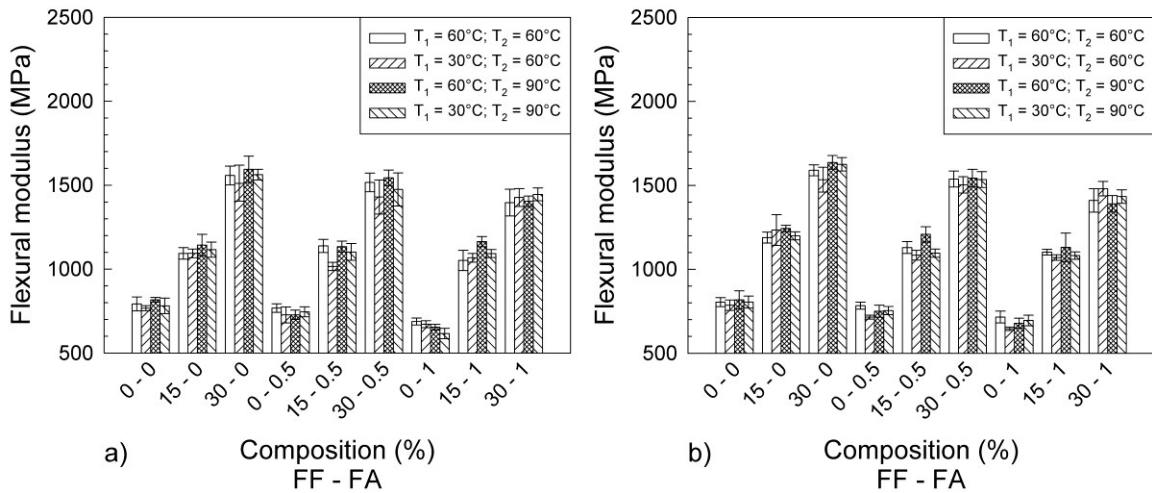
4.2.3.4. Impact

Charpy impact strength was performed on a Tinius Olsen (USA) testing machine Model Impact 104 operating with a pendulum weight of 242 g (1.22 J). The arm length was 279 mm leading to an impact speed of 3.3 m/s. Rectangular samples (effective dimensions: $60 \times 10.15 \times 3 \text{ mm}^3$) with “V” notch produced via an automatic sample notcher model ASN (Dynisco, USA) were prepared according to ASTM D256. All the tests were performed at room temperature and the results are the average of at least ten measurements.

4.3. Results and Discussion

4.3.1. Flexion

Flexural modulus results are presented in Figure 4.2 where the values increased strongly and decreased slightly with increasing fibre and foaming agent contents, respectively. Indeed, when the fibre content increased from 0 to 30% the elastic modulus increased by 99, 102 and 112% for samples molded with 0, 0.5 and 1% of foaming agent, respectively. Also, when the foaming agent content increased from 0 to 1% the flexural modulus decreased on average by 10% whatever the fibre content. This phenomenon is explained by the structure of the materials observed in the first part of the study: a foamed composite core between two unfoamed composite skins [Tissandier et al. 2014]. Thus, with foaming, less material is available to support the stresses (core density is decreased by 19% on average), and the stresses are mainly supported by the skins which represent 33 to 66% of the total thickness [Tissandier et al. 2014].



FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 4.2 Flexural modulus of unfoamed and foamed composites performed on (a) the thicker skin side (F_1) and (b) the thinner skin side (F_2).

According to our previous works, higher flexural moduli are usually obtained when the load is applied on the side having a thicker skin for asymmetric foams [Tovar-Cisneros et al. 2008; Barzegari and Rodrigue 2009b]. In addition, higher flexural modulus were obtained when the load was applied on the thicker side of foamed HDPE and foamed composites molded with 5% of fibres [Tissandier et al. 2012]. However, with more fibres (10 and 20%), no significant difference was observed. Here, the flexural modulus F_2 (load applied on the thinner skin side) is constant within experimental errors whatever the temperatures applied on the mold. The flexural modulus F_1 (load applied on the thicker skin side) decreased with increasing temperature gradient applied on the mold. Indeed, increasing the temperature difference from 0°C ($T_1 = T_2 = 60^\circ\text{C}$) to 60°C ($T_1 = 30^\circ\text{C}$, $T_2 = 90^\circ\text{C}$) decreased the flexural modulus by 10% for HDPE foamed with 1% of foaming agent. Nonetheless, this trend disappears with increasing fibre content. These results may be explained by the nature of the test and fibre orientation. In the core, the fibres should not be preferentially oriented (anisotropic distribution) because fibers are influenced by: *i*) the bulk deformation of the flow in the mold [Advani and Sozer 2003; Agboola et al. 2012]; *ii*) interactions with adjacent fibers [Agboola et al. 2012]; *iii*) a short cooling time leading to negligible changes in fiber alignment [Agboola et al. 2012]; *iv*) growing foam bubbles

pushing around them the fibres in the molten matrix. But in the skins, the flax fibres should be mainly oriented parallel to the injection direction (orthotropic distribution), as observed in general with short fibre composites [Haddout and Villoutreix 1994; Advani and Sozer 2003; Agboola et al. 2012]. Further investigations would be necessary to identify clearly the level of fibre orientation in the different parts of injection molded microcellular composites, i.e. from the solid skins to the foamed core. In flexion, the strain is applied perpendicular to the skin, thus perpendicular to the fibres. So the strain is distributed on the whole fibres and there is consequently a good stress transfer between the matrix and the fibres. Due to this good stress transfer, a relatively low degree of asymmetry (from 1.10 to 1.30) [Tissandier et al. 2014], or no asymmetric behavior was observed with foamed and reinforced matrix. Since the reinforcement provided by the fibres is very efficient, Tissandier et al. [2012] obtained similar results with filler content higher than 5% whatever the temperature gradient inside the mold. This is the reason why Table 4.3 presents the flexural moduli ratio, defined as F_1 over F_2 , which is close to unity for all the composition and molding condition tested; with the exception of the highest conditions tested: i.e. foamed HDPE with 1% of foaming agent molded with highest temperature difference ($T_1 = 30^\circ\text{C}$, $T_2 = 90^\circ\text{C}$) for which the degree of asymmetry obtained was 1.20 [Tissandier et al. 2014].

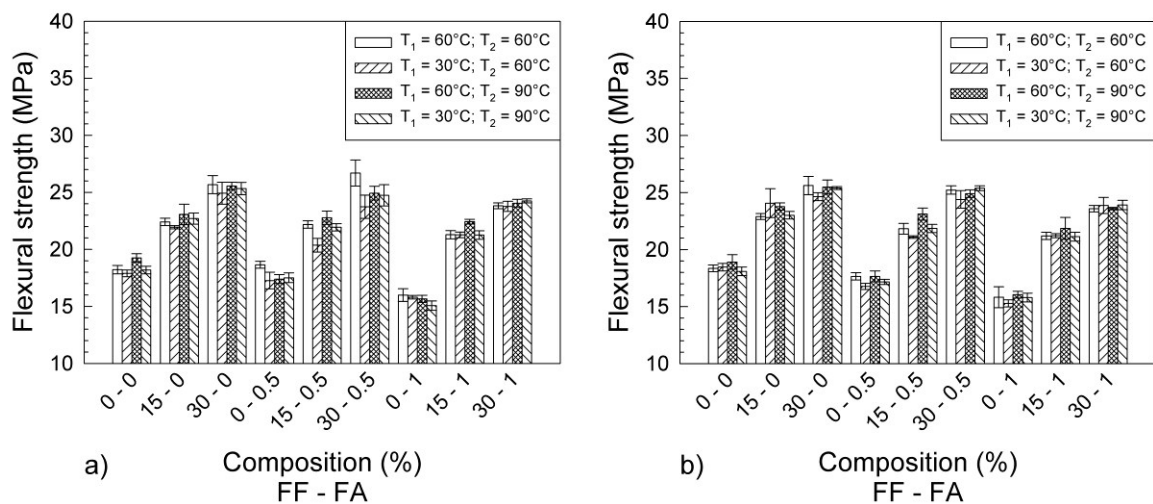
Table 4.3 Flexural moduli ratio (F_1/F_2) for unfoamed and foamed composites.

Sample		Mold temperatures			
FF (%)	FA (%)	$T_1 = 60^\circ\text{C}$ $T_2 = 60^\circ\text{C}$	$T_1 = 30^\circ\text{C}$ $T_2 = 60^\circ\text{C}$	$T_1 = 60^\circ\text{C}$ $T_2 = 90^\circ\text{C}$	$T_1 = 30^\circ\text{C}$ $T_2 = 90^\circ\text{C}$
0	0	0.99 (0.06)	0.98 (0.04)	1.00 (0.07)	0.97 (0.07)
15	0	0.92 (0.04)	0.89 (0.07)	0.92 (0.05)	0.93 (0.04)
30	0	0.98 (0.04)	0.99 (0.08)	0.97 (0.05)	0.96 (0.03)
0	0.5	0.98 (0.04)	1.02 (0.07)	0.97 (0.06)	0.99 (0.05)
15	0.5	1.01 (0.05)	0.94 (0.03)	0.94 (0.04)	1.01 (0.05)
30	0.5	0.99 (0.05)	0.95 (0.07)	1.00 (0.05)	0.96 (0.07)
0	1	0.96 (0.06)	1.04 (0.04)	0.96 (0.05)	0.89 (0.06)
15	1	0.95 (0.06)	1.00 (0.03)	1.03 (0.08)	1.01 (0.03)
30	1	0.99 (0.07)	0.96 (0.05)	1.01 (0.04)	1.01 (0.04)

FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Note: Numbers in parenthesis denote standard deviations.

Flexural strength results are presented in Figure 4.3 where, as flexural modulus, the values increase with increasing fibre and decreased with foaming agent contents, respectively. When the fibre content increased from 0 to 30% the strength increased by 37, 43 and 52% for samples molded with 0, 0.5 and 1% of foaming agent, respectively. Also, when the foaming agent content increased from 0 to 1% (core density is reduced by 19% on average and the stresses are mainly supported by the skins which represent 33 to 66% of the part thickness) [Tissandier et al. 2014], the strength decreased on average by 10% whatever the fibre content.



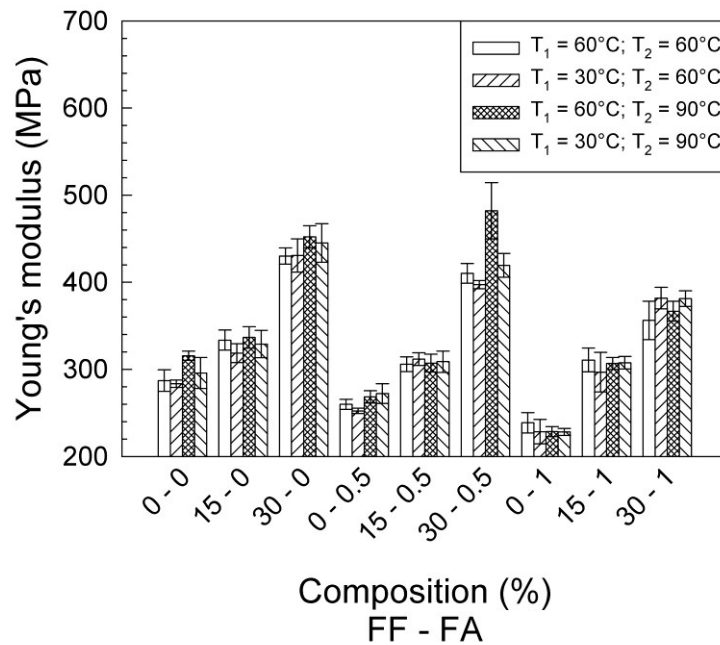
FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 4.3 Flexural strength of unfoamed and foamed composites performed on (a) the thicker skin side and (b) the thinner skin side.

4.3.2. Tensile

Figure 4.4 presents tensile (Young's) modulus as a function of composition and mold temperature. Tensile properties of natural fibre composites are among the most reported mechanical properties in the literature [Faruk et al. 2012; Ku et al. 2011]. According to the results obtained, the addition of 30% flax increased the tensile modulus by 49 and 61% for the unfoamed and foamed (1% of foaming agent) composites, respectively. According to previous studies, the tensile moduli of microcellular plastics [Mohyeddin 2014] and microcellular composites [Gosselin et al. 2006b; Tissandier et al. 2012] are lower than their

unfoamed counterparts because less material is available to sustain the applied stresses [Mechraoui et al. 2008]. Here, the core density is reduced by 19% on average and the stresses are mainly supported by the skins which represent 33 to 66% of the part thickness [Tissandier et al. 2014]. Indeed, increasing foaming agent content from 0 to 1% Young's modulus decreased by 15% on average whatever the filler content. Also, Figure 4.4 shows that the modulus did not change significantly with variation in mold temperatures.

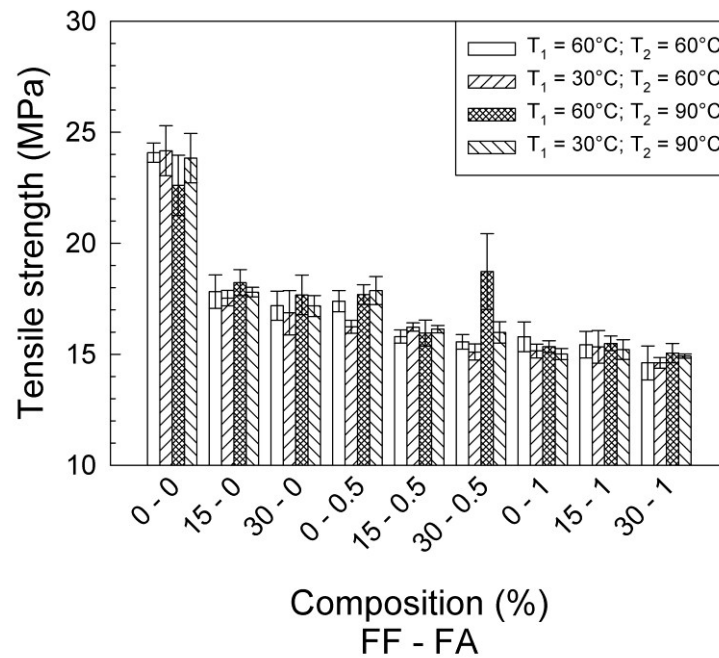


FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 4.4 Young's modulus of unfoamed and foamed composites.

Tensile strength presented in Figure 4.5 is usually a good indication about the quality of the fibre-matrix interface and adhesion. As often presented in the literature, natural fibres (polar-hydrophilic) and polyolefins (nonpolar-hydrophobic) are incompatible [John and Anandjiwala 2008]. Increasing fibre content decreased the tensile strength because the presence of more fibres' extremities promotes crack initiation leading to complete composite failure [Liu et al. 2009]. In addition, this phenomenon can also be related to the presence of microvoids at the fibre-matrix interface (no coupling agent was used here) in such a way that the crack can propagate easily at the fibre-matrix interface (weak zone).

Thus, the stress applied to the matrix was not completely transferred to the fibres. For example, 15% flax reduced the tensile strength by 25%. Additionally, at higher flax concentration (30%), 1% foaming agent decreased tensile strength by 14%, again because less material is available to sustain the applied stresses in foams.

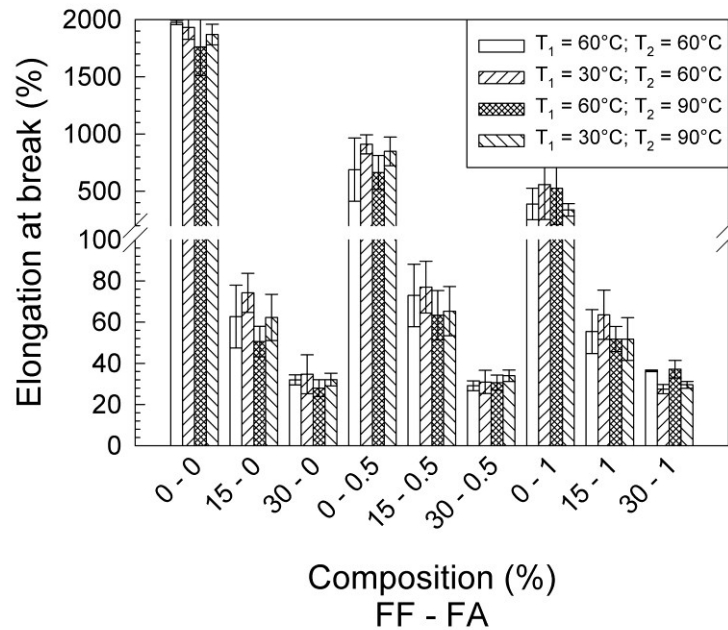


FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 4.5 Tensile strength of unfoamed and foamed composites.

Elongation at break (complete failure) was also studied and reported in Figure 4.6. First, elongation at break drops drastically with the presence of fibre. For example, with only 15% fibre, the elongation at break decreased by 97 and 88% for unfoamed and foamed samples (1% of foaming agent), respectively. This phenomenon is also associated to the presence of fibre extremities which promote crack initiation leading to complete composite failure [Liu et al. 2009]. Thus, only a low fiber concentration is sufficient to strongly decrease the elongation at break. Second, Figure 4.6 shows that elongation at break is the only property to vary slightly with mold temperatures: the values decreased with increasing temperatures in agreement with Gosselin et al. [2006b] and Tissandier et al. [2012] For example, the elongation at break for composites produced with 30% flax decreased by 19%

when the mold temperature changed from $T_1 = 30^\circ\text{C}$ and $T_2 = 60^\circ\text{C}$ to $T_1 = 60^\circ\text{C}$ and $T_2 = 90^\circ\text{C}$. According to Bessel et al. [1975], higher mold temperatures can induce higher crystallinity levels which are associated with more fragile behaviors. They investigated the effect of structure and morphology on the mechanical properties of Nylon-6 and observed that the factor most affecting tensile properties is crystallinity: samples with higher crystallinity were more brittle, while samples having lower crystallinity were more ductile.



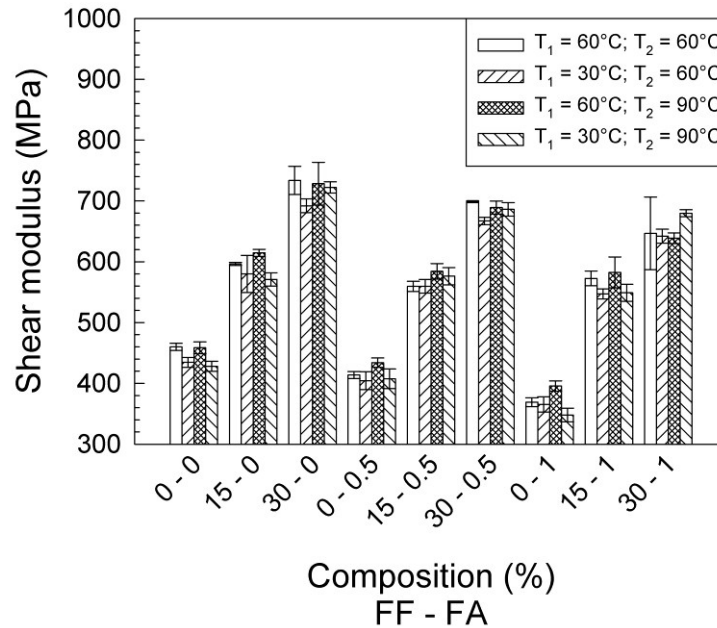
FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 4.6 Elongation at break of unfoamed and foamed composites.

4.3.3. Torsion

Torsion modulus results are presented in Figure 4.7. As for flexural modulus, fibre content increases significantly the material's properties, while foaming agent played a less significant role. In addition, mold temperatures have no significant effect on the values obtained. With increasing fibre concentration from 0 to 30%, the shear modulus improved by 61 and 76% for unfoamed and foamed (1% of foaming agent) samples, respectively. Again, increasing foaming agent content from 0 to 1% reduced the amount of material supporting the stresses (core density is reduced by 19% on average and stresses are mainly

supported by the skins which represent 33 to 66% of the part thickness) [Tissandier et al. 2014], so the shear modulus by 10% on average whatever the fibre concentration.



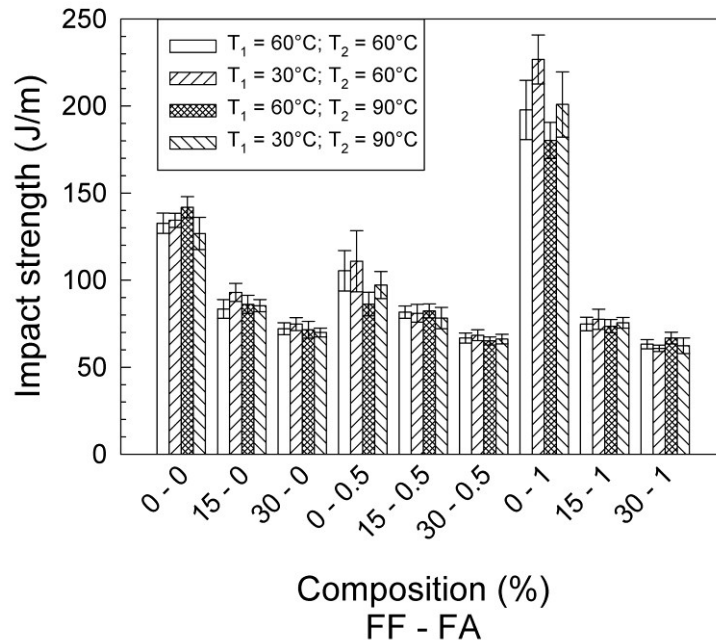
FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 4.7 Shear modulus ($\omega = 5$ rad/s) of unfoamed and foamed composites.

In a previous study, it was observed that for foamed postconsumer wood-plastic composites with 30% wood fibre (yellow birch), rigidity increase was higher for flexural (+95%) modulus than for torsion (+27%) or tensile (+14%) moduli when compared to foamed HDPE [Gosselin 2005]. Here, the same trend was observed, 30% fibres in foamed samples provided also a higher reinforcement in flexion (+112%) than in torsion (+76%) or tensile (+61%) when compared to the foamed HDPE matrix. Indeed, the maximum mechanical properties were observed when the strain is applied longitudinally on the fibres. A flexion test stretches slightly the matrix and has a longitudinal stress on the whole fibre. However, a torsion test imposes radial pressure (compression normal stresses) on the fibres causing some strain on the flax-polyethylene interface. Furthermore, mechanical properties of natural fibres are generally superior to hardwood fibres [Forest Products Laboratory 1999; Kalia et al. 2009; Kiaei and Samariha 2011; Sobczak et al. 2012]. This is why better reinforcements were obtained here compared to Gosselin [2005].

4.3.4. Impact

The impact strength expresses the materials' ability to crack resist under a strain load applied at high velocity. Typically, microcellular plastics exhibit high impact strength compared to their unfoamed counterparts [Collias et al. 1994; Doroudiani et al. 1998; Barlow et al. 2001], especially in the case of uniform cell structure with small cells [Bao et al. 2014]. This is due to the presence of gas cells inhibiting crack propagation by blunting the crack tip and increasing the amount of energy needed to propagate the crack [Bledzki et al. 2006b]. In addition, according to the Griffith crack hypothesis, stress concentration around the cells decreases as cell size decreases. Indeed, Figure 4.8 shows that increasing foaming agent content from 0 to 1% improved the impact strength of neat polyethylene by 50%. Nevertheless, it appears that the impact strength decreased by 25% with 0.5% foaming agent. According to Xie et al. [2012], superior impact strength may be explained by foam presenting high cell densities and small cell diameters. Here, these foams were obtained with 1% foaming agent [Tissandier et al. 2014].



FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Figure 4.8 Notched Charpy impact strength of unfoamed and foamed composites.

Even though the foaming agent had a positive effect on the impact strength of the HDPE matrix, this effect is negligible in presence of flax. Indeed, fibres facilitate crack propagation since the presence of 30% fibres decreased the impact strength by 46 and 69% for the unfoamed and foamed (1% of foaming agent) composites, respectively. In addition, since no coupling agent was used here, there are more possibilities for the presence of microvoids at the fibre-polymer interface making crack initiation/propagation easier [Tissandier et al. 2014]. Furthermore, because less material is available to sustain the applied stresses (core density is reduced by 19% on average and stresses are mainly supported by the skins which represent 33 to 66% of the part thickness) [Tissandier et al. 2014], the impact strength of unfoamed composites (30% of fiber) decreased by 8 and 12% with increasing foaming agent to 0.5 and 1%, respectively.

4.4. Mechanical models theory

As mentioned previously, mechanical properties are related to morphological parameters such as density reduction, as well as skins and core thicknesses. So, to simplify the notations in the following models normalized parameters (dimensionless) are used. First, relative densities are defined as:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = R_f, \quad \frac{\rho_c}{\rho_s} = R_c, \quad \frac{\rho_x}{\rho_s} = R_x \quad (4.4)$$

where ρ_f , ρ_s , ρ_c and ρ_x are the density of the foamed specimen, skins, core and local density (dimensionless position x), respectively. It is assumed that the relative skin densities are equal to unity (unfoamed composite density: $R_s = 1$).

Relative thicknesses are also defined as:

$$\frac{\delta_s}{\delta_f} = r_s, \quad \frac{\delta_c}{\delta_f} = r_c, \quad r_f = \sum_{i=1}^N r_i = 1 \quad (4.5)$$

where δ_f , δ_s , and δ_c are the thicknesses of the foamed specimen, the skin and the core, respectively.

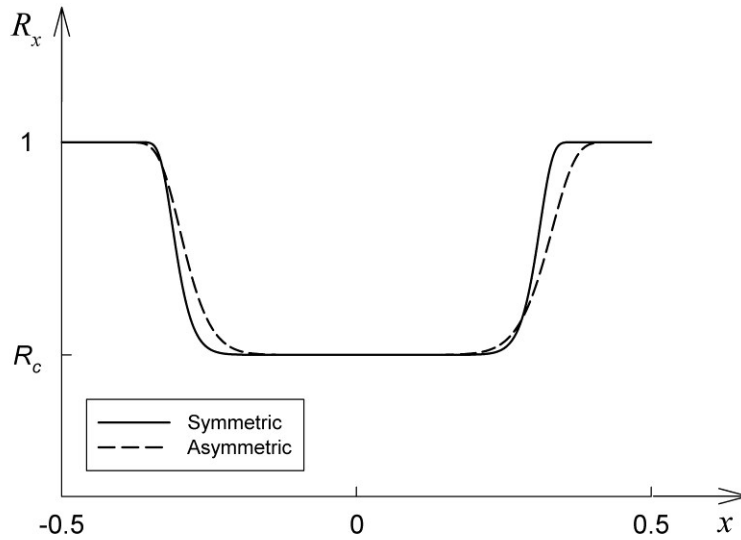


Figure 4.9 Typical density profiles of symmetric and asymmetric foamed specimens.

A dimensionless position was employed to eliminate the variation in thickness from one sample to another due to the shrinkage or the growth of the foam during processing. The dimensionless position x , used to represent density profiles of foamed materials (see Figure 4.9), is defined as:

$$x = X - \frac{\delta_f}{2} \quad (4.6)$$

where X is the position of each point given by the X-ray density profiler in the first part of this work [Tissandier et al. 2014]. Using normalized parameters from Equation (4.5), Equation (4.6) gives:

$$x = \frac{X}{\delta_f} - \frac{1}{2} \quad (4.7)$$

4.4.1. Models for symmetric structural foam

The generalized mixture rule (GMR) can be used as a first approximation to describe the mechanical properties of composites or foams as:

$$(M_f)^p = \sum_{i=1}^N V_i (M_i)^p \quad (4.8)$$

where M is any specific property (e.g., flexural, shear, Young's moduli or yield strength). The exponent p , not exactly determined [Barzegari and Rodrigue 2007, 2008, 2009b], is usually associated to parameters like Poisson ratio, geometrical shape, spatial arrangement, orientation, cell size distribution, etc. [Xie et al. 2012]. V is the volume fraction and subscript i is the i^{th} phase of a total of N phases as:

$$\sum_{i=1}^N V_i = 1 \quad (4.9)$$

It can be assumed that foamed composites are a special class of two-phase material in which the cells are dispersed in a solid phase (matrix). The mechanical properties of the dispersed phase (gas cells) are negligible compared to the matrix and the mechanical properties of the composite (solid phase) are assumed to be isotropic. The GMR approximation thus gives:

$$\frac{M_f}{M_s} = \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^q \quad (4.10)$$

where subscripts f and s refer to the foamed sample and the solid sample (unfoamed), respectively. The exponent q is the inverse of p . In the elastic zone of the material, q is usually reported between 1 and 3 depending on the specific mechanical property, applied load and stress concentration around foam cells [Khakhar and Joseph 1994; Boccaccini 1995]. It was initially proposed by Moore et al. [1974] that $q = 2$ and the relation between density and mechanical properties can be obtained through the famous quadratic power-law as:

$$\frac{M_f}{M_s} = \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \quad (4.11)$$

4.4.1.1. Flexural modulus theory

The deflection of a beam under a three-point bending test is based on several assumptions. The plane cross-sections of the beam remain planar and normal to the longitudinal direction of the beam after bending and the beam behavior is linear elastic. The deflection is assumed to be small to eliminate the effect of creep and shear inside the beam [Barzegari and Rodrigue 2009b].

When a beam bends under loading, the relation between curvature and bending moment at any point of the beam for small strain and short period of time is given by [Kaw 2006]:

$$\frac{d^2x}{dy^2} = \frac{M}{EI} \quad (4.12)$$

where x is the deflection of the neutral axis and M , I , and E are the bending moment, second moment of inertia and flexural modulus of the beam, respectively.

The product of flexural modulus and second moment of inertia is called flexural rigidity (S) and can be calculated as:

$$S = EI_x = \int_A E_x x^2 dA \quad (4.13)$$

The relative apparent flexural modulus of a sandwich structure is obtained by dividing the structural foam stiffness by the stiffness of the solid polymer beam of uniform modulus as [Zhang et al. 2003b; Barzegari and Rodrigue 2007; Barzegari et al. 2011]:

$$\frac{F_f}{F_s} = \frac{\int_A E_x x^2 dA}{E_s I_x} = 3 \int_{-0.5}^{+0.5} \left(\frac{E_x}{E_s} \right) x^2 dx \quad (4.14)$$

where F_f , F_s and F_x are the structural foam modulus, the modulus of the unfoamed counterpart and local modulus at position x , respectively.

According to Equation (4.11), the normalized variation of foam modulus is estimated as:

$$\frac{F_x}{F_s} = \left(\frac{\rho_x}{\rho_s} \right)^2 = R_x^2 \quad (4.15)$$

4.4.1.2. Tensile modulus theory

An apparent tensile modulus, assuming a constant strain in the skin and core sections as well as a uniform and small deformation across the transverse section, can be calculated by integration of the area under the density profile curve as [Zhang et al. 2003b; Barzegari and Rodrigue 2008]:

$$\frac{E_f}{E_s} = \frac{\int_A E_x dA}{E_s \int_A dA} = \int_{-0.5}^{+0.5} \left(\frac{E_x}{E_s} \right) dx \quad (4.16)$$

where E_f , E_s and E_x are the structural foam modulus, the modulus of the unfoamed counterpart and local modulus at position x , respectively.

According to Equation (4.11), the normalized variation of foam modulus is estimated as:

$$\frac{E_x}{E_s} = \left(\frac{\rho_x}{\rho_s} \right)^2 = R_x^2 \quad (4.17)$$

4.4.1.3. Torsion modulus theory

Zhang et al. [2003c] assumed the shear stiffness of a structural foam by considering only the skin and core torsional stiffness. They reported two empirical models to predict the shear behavior of structural foams for a constant rectangular cross-section beam as:

$$\frac{G_f}{G_s} = 1 - r_c^3 + r_c^3 \left(1 - \frac{f}{r_c}\right)^{1.9} \quad (4.18)$$

$$\frac{G_f}{G_s} = \begin{cases} 1 - r_c^3 + \frac{1.34 r_c^3}{1.167 + 0.173 (1-f)} \left(1 - \frac{f}{r_c}\right)^2 & 0 \leq \frac{f}{r_c} \leq 0.12 \\ 1 - r_c^3 + 1.016 r_c^3 \left(1 - \frac{f}{r_c}\right)^2 & 0.12 \leq \frac{f}{r_c} \leq 1 \end{cases} \quad (4.19)$$

where f is the void volume fraction.

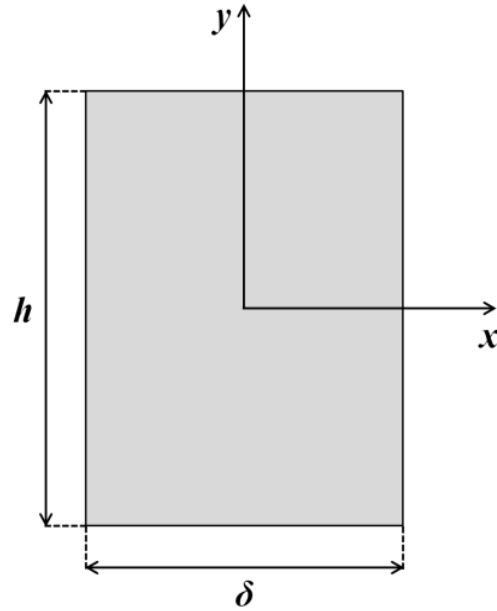


Figure 4.10 Rectangular cross-section with dimensions for torsion tests.

But for rectangular cross-sections, determination of the moment of inertia requires to use the St-Venant's torsion theory. It is assumed that the sample is straight, of constant cross-section, homogeneous, isotropic and linearly elastic. The load is pure torque, constant along the length, and applied as shear stresses distributed over end cross-sections [Cook and Young 1985]. Thus, for sufficiently long torsion rectangular bar, the end stress distribution does not affect the stress distributions in a large part of the sample [Boresi and Schmidt

2003]. The cross-section of the beam is a solid rectangle of width δ and depth h (Figure 4.10).

The torsion properties of a solid rectangular beam can be expressed as:

$$M_T = GJ\theta \quad (4.20)$$

where M_T , G and θ are the twisting moment, shear modulus and twist angle, respectively. The product GJ is called the torsion rigidity, where J represents the moment of inertia and it is called the torsion constant defined as [Timoshenko and Goodier 1970; Gonzalez 1976]:

$$J = k \frac{h\delta^3}{3} \quad (4.21)$$

where,

$$k = 1 - \frac{192}{\pi^5} \frac{\delta}{h} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^5} \tanh \frac{n\pi h}{2\delta} \quad (4.22)$$

Thus, J is a geometrical parameter only function of the dimensions of the cross-section. The numerical factor k depends on the h/δ ratio and typical values are given in Table 4.4.

Table 4.4 Torsional parameter k for rectangular cross-section dimensions.

h/δ	1	2	3	4	6	8	10	∞
k	0.422	0.686	0.790	0.842	0.895	0.921	0.937	1

The series of Equation (4.22) is an approximation for a narrow rectangular cross-section, because the series goes to zero as h/δ becomes large. Then, Equation (4.21) can be simplified to:

$$J = \frac{1}{3} h\delta^3 \quad (4.23)$$

For sandwich materials, it is assumed that the torsion rigidity can be calculated by the sum of the torsion rigidity of each cross-section as:

$$GJ = \sum_{i=1}^N G_i J_i \quad (4.24)$$

Based on these equations, several models were proposed to calculate the shear modulus of symmetric structural foams based on different geometric approximations [Barzegari and Rodrigue 2009c]. These models are now modified to evaluate the shear modulus of asymmetric structural foams.

According to Equation (4.11), the normalized variation of foam modulus is estimated as:

$$\frac{G_x}{G_s} = \left(\frac{\rho_x}{\rho_s} \right)^2 = R_x^2 \quad (4.25)$$

4.4.2. Predictions of asymmetric structural foams moduli

In this study, two different density profiles are considered to evaluate the mechanical properties: a discontinuous I-beam model (Figure 4.11b) and density profile model (Figure 4.11c).

4.4.2.1. I-beam Model

The I-beam cross-section (Figure 4.11b) is generally used as a first approximation for the modeling of sandwich structures [Gonzalez 1976; Hobbs 1976]. A uniform density is assumed for the skins and the core as:

$$\begin{cases} \rho = \rho_s & -0.5 < x < a \\ \rho = \rho_c & a < x < b \\ \rho = \rho_s & b < x < 0.5 \end{cases} \quad (4.26)$$

where a and b are the positions where the thick and thin skins start, respectively (see Figure 4.11b).

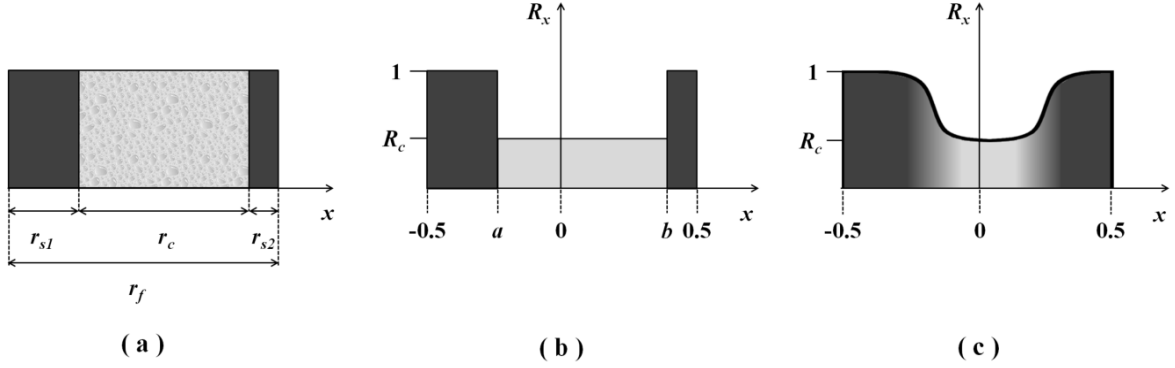


Figure 4.11 Different density profiles used for asymmetric structural foams: (a) the original foam, (b) the I-beam approximation and (c) the density profile approximation.

In this case, the core density is calculated by a mass balance as:

$$\delta_f \rho_f = \delta_{s1} \rho_{s1} + \delta_c \rho_c + \delta_{s2} \rho_{s2} \quad (4.27)$$

$$\frac{\rho_c}{\rho_s} = 1 + \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} - 1 \right) \left(\frac{\delta_f}{\delta_c} \right) \quad (4.28)$$

Substitution of Equations (4.4) and (4.5) into Equation (4.28) gives:

$$R_c = 1 + \frac{R_f - 1}{r_c} \quad (4.29)$$

Thus, the normalized flexural modulus using Equations (4.14, 4.15 and 4.26-4.29) gives:

$$\begin{aligned} \frac{F_f}{F_s} &= 3 \int_{-0.5}^{+0.5} \left(\frac{F_x}{F_s} \right) x^2 dx = 3 \int_{-0.5}^a x^2 dx + 3 \int_a^b \left(\frac{\rho_c}{\rho_s} \right)^2 x^2 dx + 3 \int_b^{+0.5} x^2 dx \\ &= 3 \int_{-0.5}^a x^2 dx + 3 \int_a^b R_c^2 x^2 dx + 3 \int_b^{+0.5} x^2 dx \end{aligned} \quad (4.30)$$

which gives after integration and simplification:

$$\frac{F_f}{F_s} = \frac{1}{4} + (R_c^2 - 1)(b^3 - a^3) \quad (4.31)$$

The normalized tensile modulus using Equations (4.16, 4.17 and 4.26 – 4.29) gives:

$$\frac{E_f}{E_s} = \int_{-0.5}^{+0.5} \left(\frac{E_{T,x}}{E_{T,s}} \right) dx = \int_{-0.5}^a dx + \int_a^b \left(\frac{\rho_c}{\rho_s} \right)^2 dx + \int_b^{+0.5} dx = \int_{-0.5}^a dx + \int_a^b R_c^2 dx + \int_b^{+0.5} dx \quad (4.32)$$

and after integration simplifies to:

$$\frac{E_f}{E_s} = 1 + (R_c^2 - 1)(b - a) \quad (4.33)$$

According to Equation (4.24), the relative apparent torsion modulus for the equivalent I-beam model can be represented as:

$$\frac{G_f}{G_s} = \frac{G_s J_{s1} + G_c J_c + G_s J_{s2}}{G_m J_m} = 1 + \frac{J_c}{J_m} \left(\frac{G_c}{G_s} - 1 \right) \quad (4.34)$$

Using Equations (4.4, 4.5, 4.23 and 4.25), as well as considering the core and skins layers as thin rectangular sections, the normalized torsion modulus is given by:

$$\frac{G_f}{G_s} = 1 + r_c^3 R_c (R_c^2 - 1) \quad (4.35)$$

4.4.2.2. Density Profile Model

A simple equation to represent the continuous density profile inside structural foams (Figure 4.11c) was originally proposed by Rodrigue [2007, 2008]. This model, based on a generalized Fourier series, was developed for symmetric structural foams as:

$$R_x = R_c + (1 - R_c) \left(1 - \left[\frac{1 + \cos(\pi |2x|^n)}{2} \right]^m \right) \quad (4.36)$$

where m and n are model parameters. Following the development of the original equation, increasing the value of n increases the slope in the transition zone between the skin and the core sections, while increasing the value of m increases skins thicknesses.

According to the first part of this study [Tissandier et al. 2014], this model can be simply modified for asymmetric foams by using different values of the parameter m with respect to the dimensionless position x as:

$$m = \begin{cases} m_1 & -0.5 \leq x < 0 \\ m_2 & 0 \leq x \leq 0.5 \end{cases} \quad (4.37)$$

The normalized flexural modulus can be obtained as single integral using Equations (4.14, 4.15, 4.36 and 4.37):

$$\frac{F_f}{F_s} = 3 \int_{-0.5}^{+0.5} R_x^2 x^2 dx \quad (4.38)$$

The normalized tensile modulus can be obtained using Equations (4.16, 4.17, 4.36 and 4.37) as:

$$\frac{E_f}{E_s} = \int_{-0.5}^{+0.5} R_x^2 dx \quad (4.39)$$

Finally, the normalized torsion modulus can be obtained using Equations (4.25, 4.36 and 4.37) as:

$$\frac{G_f}{G_s} = \int_{-0.5}^{+0.5} R_x^2 dx \quad (4.40)$$

Since these integrals are mathematically complex, numerical integration must be performed. Then, the experimental data for asymmetric structural composite foams can be compared with these models to determine their validity.

Table 4.5 Values of the density obtained for the quadratic power-law [Tissandier et al. 2014].

Contents		Mold temperatures		Density (g/cm ³)
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	
0	0	60	60	0.957
		30	60	0.978
		60	90	0.975
		30	90	0.964
15	0	60	60	1.006
		30	60	0.994
		60	90	1.011
		30	90	1.000
30	0	60	60	1.043
		30	60	1.046
		60	90	1.056
		30	90	1.040
0	0.5	60	60	0.860
		30	60	0.863
		60	90	0.894
		30	90	0.898
15	0.5	60	60	0.971
		30	60	1.004
		60	90	0.998
		30	90	0.975
30	0.5	60	60	0.981
		30	60	0.994
		60	90	1.003
		30	90	1.006
0	1	60	60	0.780
		30	60	0.773
		60	90	0.796
		30	90	0.745
15	1	60	60	0.913
		30	60	0.932
		60	90	0.944
		30	90	0.926
30	1	60	60	0.932
		30	60	0.968
		60	90	0.974
		30	90	1.012

FF: flax fibre; FA: foaming agent.

4.4.3. Input data

Tables 4.5 – 4.7 present the parameters obtained in the first part of the study and used in the quadratic power-law model (Equation (11)), the I-beam model (Equations (31, 33 and 35)) and the density profile model (Equations (38 – 40)), respectively [Tissandier et al. 2014].

Table 4.6 Values of the model parameters obtained for the I-beam model [Tissandier et al. 2014].

Contents		Mold temperatures		Parameters		
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	a (-)	b (-)	R_c (-)
0	0.5	60	60	-0.191	0.205	0.741
		30	60	-0.238	0.248	0.754
		60	90	-0.154	0.173	0.744
		30	90	-0.128	0.191	0.786
15	0.5	60	60	-0.134	0.145	0.877
		30	60	-0.209	0.249	1.024
		60	90	-0.137	0.172	0.957
		30	90	-0.157	0.197	0.929
30	0.5	60	60	-0.151	0.160	0.808
		30	60	-0.104	0.149	0.801
		60	90	-0.121	0.163	0.822
		30	90	-0.128	0.169	0.890
0	1	60	60	-0.276	0.289	0.673
		30	60	-0.241	0.302	0.611
		60	90	-0.26	0.287	0.665
		30	90	-0.304	0.336	0.642
15	1	60	60	-0.212	0.215	0.784
		30	60	-0.11	0.137	0.749
		60	90	-0.178	0.217	0.829
		30	90	-0.159	0.191	0.787
30	1	60	60	-0.271	0.259	0.797
		30	60	-0.148	0.167	0.759
		60	90	-0.133	0.172	0.750
		30	90	-0.103	0.127	0.881

FF: flax fibre; FA: foaming agent.

Note: R_c was calculated from Equation (29).

Table 4.7 Values of the model parameters obtained for the density profile model [Tissandier et al. 2014].

Contents		Mold temperatures		Parameters			
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	n	m_1	m_2	R_c (-)
0	0.5	60	60	1.56	2.01×10^4	2.00×10^4	0.775
		30	60	7.31	2.30×10^7	2.06×10^7	0.823
		60	90	1.83	2.09×10^5	1.21×10^5	0.832
		30	90	2.15	4.14×10^5	1.16×10^5	0.797
15	0.5	60	60	1.42	5.18×10^4	3.64×10^4	0.880
		30	60	1.60	3.01×10^4	2.20×10^4	0.900
		60	90	1.39	3.08×10^4	2.83×10^4	0.815
		30	90	2.33	7.41×10^5	2.23×10^5	0.877
30	0.5	60	60	4.05	2.92×10^7	8.12×10^6	0.839
		30	60	1.55	8.36×10^4	4.72×10^4	0.896
		60	90	2.63	7.51×10^5	3.67×10^5	0.859
		30	90	1.70	1.50×10^5	8.26×10^4	0.861
0	1	60	60	7.84	1.94×10^6	2.00×10^6	0.714
		30	60	6.40	1.32×10^7	5.72×10^6	0.701
		60	90	7.80	1.22×10^7	2.90×10^6	0.757
		30	90	4.74	1.46×10^5	8.55×10^4	0.700
15	1	60	60	1.47	2.85×10^4	2.51×10^4	0.802
		30	60	1.20	1.38×10^4	1.46×10^4	0.793
		60	90	1.29	1.64×10^4	1.28×10^4	0.794
		30	90	1.95	8.40×10^4	6.82×10^4	0.777
30	1	60	60	4.56	1.03×10^7	1.01×10^7	0.799
		30	60	1.96	4.81×10^5	1.27×10^5	0.825
		60	90	3.20	8.98×10^5	5.50×10^5	0.809
		30	90	3.52	9.24×10^6	2.08×10^6	0.838

FF: flax fibre; FA: foaming agent.

4.4.4. Output data

Table 4.8 presents the results obtained to complete the information given in Figures 4.2, 4.4 and 4.7.

Table 4.8 Elastic moduli obtained in flexion (F_1 : load applied on the thicker skin side; F_2 : load applied on the thinner skin side), tensile (E) and torsion (G).

Contents		Mold temperatures		Elastic moduli			
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	F_1 (MPa)	F_2 (MPa)	E (MPa)	G (MPa)
0	0	60	60	717	722	287	460
		30	60	691	710	284	435
		60	90	742	742	316	459
		30	90	681	722	296	428
15	0	60	60	1015	1075	334	596
		30	60	1017	1111	319	580
		60	90	1046	1120	337	615
		30	90	1030	1080	329	571
30	0	60	60	1558	1590	430	734
		30	60	1512	1534	431	692
		60	90	1595	1637	452	728
		30	90	1563	1625	445	722
0	0.5	60	60	713	698	260	414
		30	60	664	644	252	404
		60	90	660	687	268	434
		30	90	682	676	272	408
15	0.5	60	60	1044	1023	306	560
		30	60	929	979	312	560
		60	90	1053	1099	307	584
		30	90	1003	1010	309	576
30	0.5	60	60	1517	1538	410	699
		30	60	1430	1503	397	667
		60	90	1544	1543	482	689
		30	90	1475	1535	419	686
0	1	60	60	621	634	239	369
		30	60	622	595	228	365
		60	90	602	623	229	396
		30	90	566	631	228	348
15	1	60	60	1052	1102	311	573
		30	60	1068	1070	297	547
		60	90	1164	1131	307	582
		30	90	1092	1082	308	549
30	1	60	60	1396	1410	356	647
		30	60	1427	1480	382	642
		60	90	1404	1390	367	639
		30	90	1445	1433	381	680

FF: flax fibre; FA: foaming agent.

4.5. Results and Discussion

Table 4.9 Experimental data and relative flexural modulus (F_I) deviation of asymmetric structural composites.

Sample		Mold temperatures		Experimental relative modulus	Relative modulus deviation		
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	F_I (-)	Eq.(4.11) (%)	Eq.(4.31) (%)	Eq.(4.38) (%)
0	0.5	60	60	0.99 (0.06)	-19	-14	-8
		30	60	0.96 (0.07)	-19	-14	-5
		60	90	0.89 (0.03)	-6	-1	8
		30	90	1.00 (0.07)	-13	-11	-6
15	0.5	60	60	1.03 (0.04)	-9	-8	-6
		30	60	0.91 (0.03)	12	11	6
		60	90	1.01 (0.06)	-3	-3	-6
		30	90	0.97 (0.02)	-2	-1	-1
30	0.5	60	60	0.97 (0.05)	-9	-6	-2
		30	60	0.95 (0.10)	-4	-2	3
		60	90	0.97 (0.06)	-7	-4	-1
		30	90	0.94 (0.07)	-1	0	2
0	1	60	60	0.87 (0.05)	-23	-15	-4
		30	60	0.90 (0.04)	-31	-23	-5
		60	90	0.81 (0.03)	-18	-9	6
		30	90	0.83 (0.06)	-28	-19	-1
15	1	60	60	1.04 (0.06)	-21	-16	-10
		30	60	1.05 (0.04)	-16	-13	-11
		60	90	1.11 (0.07)	-22	-19	-17
		30	90	1.06 (0.03)	-19	-16	-13
30	1	60	60	0.90 (0.06)	-11	-5	4
		30	60	0.94 (0.08)	-9	-5	1
		60	90	0.88 (0.05)	-3	1	6
		30	90	0.92 (0.03)	2	4	3
Absolute average					13	9	6
Standard deviation					9	7	4

FF: flax fibre; FA: foaming agent; F_I : relative flexural modulus performed on the thicker skin side.

The density profiles of the composite foams were presented in the first part of this work [Tissandier et al. 2014]. The relative mechanical moduli obtained experimentally from the data reported in Figures 4.2, 4.4 and 4.7 (uncertainty given in parentheses) and relative mechanical moduli deviation determined via the different models are reported in Tables 4.9 – 4.12. Because flexural tests were performed on both sides of the samples, the

models were applied to predict the relative moduli obtained when the tests were performed on the thicker and thinner skin sides.

Table 4.10 Experimental data and relative flexural modulus (F_2) deviation of asymmetric structural composites.

Sample		Mold temperatures		Experimental relative modulus	Relative modulus deviation		
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	F_2 (-)	Eq.(4.11) (%)	Eq.(4.31) (%)	Eq.(4.38) (%)
0	0.5	60	60	0.97 (0.04)	-16	-11	-5
		30	60	0.91 (0.03)	-14	-8	0
		60	90	0.93 (0.06)	-9	-5	4
		30	90	0.94 (0.05)	-7	-5	1
15	0.5	60	60	0.95 (0.04)	-2	0	2
		30	60	0.88 (0.07)	16	15	9
		60	90	0.98 (0.04)	-1	0	-4
		30	90	0.93 (0.02)	2	3	3
30	0.5	60	60	0.97 (0.04)	-9	-5	-2
		30	60	0.98 (0.06)	-8	-5	-1
		60	90	0.94 (0.04)	-4	-2	2
		30	90	0.94 (0.04)	-1	0	2
0	1	60	60	0.88 (0.05)	-24	-16	-6
		30	60	0.84 (0.04)	-26	-17	2
		60	90	0.84 (0.05)	-21	-12	3
		30	90	0.87 (0.05)	-32	-23	-6
15	1	60	60	1.02 (0.03)	-20	-15	-9
		30	60	0.96 (0.08)	-9	-5	-3
		60	90	1.01 (0.08)	-14	-11	-8
		30	90	1.00 (0.03)	-14	-11	-7
30	1	60	60	0.89 (0.05)	-10	-4	5
		30	60	0.96 (0.05)	-11	-7	-1
		60	90	0.85 (0.04)	0	4	10
		30	90	0.88 (0.03)	7	9	8
Absolute average					12	8	4
Standard deviation					8	6	3

FF: flax fibre; FA: foaming agent; F_2 : relative flexural modulus performed on the thinner skin side.

The square power-law (Equation (4.11)) underestimates substantially the experimental data especially for the relative flexural modulus. This model does not consider the skins and core thicknesses as well as the variation of density in the core (transition zones). But, this model gives a relatively acceptable agreement for torsion and tensile moduli.

The I-beam model still underestimates the relative flexural and tensile moduli, while relative shear modulus is overestimated. Even if this model takes into account skins and core thicknesses, it presents a sharp density variation (discontinuity) between each region which is usually not the case as observed from the density profiles measured.

Table 4.11 Experimental data and relative Young's modulus deviation of asymmetric structural composites.

Sample		Mold temperatures		Experimental relative modulus	Relative modulus deviation		
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	E (-)	Eq.(4.11) (%)	Eq.(4.33) (%)	Eq.(4.39) (%)
0	0.5	60	60	0.90 (0.04)	-11	-9	1
		30	60	0.89 (0.02)	-13	-11	2
		60	90	0.85 (0.03)	-1	0	13
		30	90	0.92 (0.07)	-6	-5	3
15	0.5	60	60	0.92 (0.04)	2	2	6
		30	60	0.98 (0.04)	4	4	-1
		60	90	0.91 (0.05)	7	7	4
		30	90	0.94 (0.06)	1	1	3
30	0.5	60	60	0.95 (0.03)	-7	-6	0
		30	60	0.92 (0.04)	-2	-1	6
		60	90	1.07 (0.08)	-15	-15	-10
		30	90	0.94 (0.06)	-1	-1	2
0	1	60	60	0.83 (0.05)	-20	-17	0
		30	60	0.81 (0.05)	-23	-18	6
		60	90	0.72 (0.02)	-8	-4	19
		30	90	0.77 (0.05)	-23	-19	7
15	1	60	60	0.93 (0.05)	-12	-10	1
		30	60	0.93 (0.08)	-5	-4	0
		60	90	0.91 (0.04)	-4	-4	2
		30	90	0.93 (0.05)	-8	-7	-1
30	1	60	60	0.83 (0.05)	-4	-2	12
		30	60	0.89 (0.05)	-3	-2	8
		60	90	0.81 (0.03)	5	7	15
		30	90	0.86 (0.05)	10	11	11
Absolute average					8	7	5
Standard deviation					7	6	5

FF: flax fibre; FA: foaming agent; E : relative Young's modulus.

Even if empirical models (Equations (4.18 and 4.19)) have been developed to describe the shear stiffness of a structural foam as the sum of the shear stiffness of each sections (skins

and core), the relative shear modulus prediction presents a very good agreement with experimental values (average deviation of 5%).

Table 4.12 Experimental data and relative shear modulus deviation of asymmetric structural composites.

Sample		Mold Temperatures		Experimental relative modulus	Relative modulus deviation				
FF (%)	FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	G (-)	Eq.(4.11) (%)	Eq.(4.18) (%)	Eq.(4.19) (%)	Eq.(4.35) (%)	Eq.(4.40) (%)
0	0.5	60	60	0.90 (0.02)	-10	8	8	9	2
		30	60	0.93 (0.04)	-16	3	2	4	-2
		60	90	0.95 (0.03)	-11	4	4	4	1
		30	90	0.95 (0.04)	-9	4	4	4	-1
15	0.5	60	60	0.94 (0.01)	-1	6	6	6	3
		30	60	0.96 (0.05)	6	4	4	4	0
		60	90	0.95 (0.02)	2	5	5	5	-1
		30	90	1.01 (0.03)	-6	-1	-1	-1	-4
30	0.5	60	60	0.95 (0.03)	-7	4	4	4	0
		30	60	0.96 (0.02)	-6	3	3	3	1
		60	90	0.95 (0.05)	-5	5	5	5	1
		30	90	0.95 (0.02)	-2	5	5	5	2
0	1	60	60	0.80 (0.02)	-17	13	12	16	3
		30	60	0.84 (0.03)	-26	8	7	12	2
		60	90	0.86 (0.03)	-23	6	5	9	0
		30	90	0.81 (0.03)	-26	5	5	11	1
15	1	60	60	0.96 (0.02)	-14	1	1	2	-2
		30	60	0.94 (0.05)	-7	5	5	5	-1
		60	90	0.95 (0.04)	-8	4	4	4	-2
		30	90	0.96 (0.03)	-11	2	2	3	-4
30	1	60	60	0.88 (0.09)	-9	8	8	9	5
		30	60	0.93 (0.02)	-8	6	6	7	3
		60	90	0.88 (0.04)	-3	13	13	13	6
		30	90	0.94 (0.01)	0	6	6	6	1
Absolute average					10	5	5	6	2
Standard deviation					7	3	3	4	2

FF: flax fibre; FA: foaming agent; G : relative shear modulus.

Finally, the density profile model presents an excellent agreement for all the moduli reported. Compared to the different models, the density profile approximation gives the lowest absolute average deviation and the lowest standard deviation. Thus, the density profile model is able to carefully predict (within 6%) the mechanical moduli of our

asymmetric structural microcellular composites in the range of parameters studied: overall density between 825 and 972 kg/m³, degree of asymmetry between 0.96 and 1.26, as well as intermediate layer thickness between 9 and 57% of the total sample thickness [Tissandier et al. 2014]. As presented in the first part of the study, this model is simple and yet powerful since only four parameters are needed to fit the complete density profile of asymmetric foams and to account for changes in density profile from the skins to core layer [Tissandier et al. 2014].

As explained in the first part of this study [Tissandier et al. 2014], this model has been developed for foamed composites based on HDPE and flax fibre, but can also be used to predict the mechanical moduli of other matrices and fibers such as polystyrene/agave fiber [Moscoso et al. 2013] and polypropylene/carbon fiber [Ameli et al. 2013a, 2013b] composites foams.

In addition, this model can be combined with other models developed to predict mechanical properties of composites: rule of mixtures, inverse rule of mixtures, Halpin-Tsai equation [Halpin and Kardos 1976], Nairn's generalized shear-lag analysis [Nairn 1997], Mendels et al. [1999] stress transfer model. Properties such as elastic modulus, Poisson's ratio and the relative volume fractions of both fibre and matrix as well as fibre aspect ratio and orientation are the parameters used to predict the properties of the composites [2006].

4.6. Conclusion

In this study, the mechanical properties of injection molded asymmetric microcellular composites, based on flax fibres and HDPE were investigated and discussed in terms of fibre (0 to 30%) and foaming agent (0 to 1%) contents, as well as temperature gradient applied in the mold (0 to 60°C). Based on the analysis performed, several conclusions were obtained:

- The fibres provide higher reinforcement in flexion than in torsion and tension. Thus, the presence of flax fibres (30%) in foamed materials increased the elastic moduli in

flexion, torsion and tension by 112, 76 and 61% respectively, when compared to the foamed HDPE.

- Asymmetric flexural moduli were obtained for foamed HDPE molded with 1% of foaming agent and high temperature difference ($T_1 = 30^\circ\text{C}$, $T_2 = 90^\circ\text{C}$). However, the asymmetry disappeared with increasing fibre content due to higher stresses applied on the part.
- Because less material is available to sustain the applied stress, the elastic moduli of foamed materials were reduced by around 10% comparatively to their unfoamed counterparts.
- Tensile and impact strength of composites (30% of fibre) are slightly influenced by density reduction and decreased with foaming agent content by 14 and 12%, respectively.

In addition, different mechanical models to predict the elastic moduli (flexion, tension, torsion) of structural composite foams were presented. The results showed that:

- The use of the density profile is mandatory to get a full picture on how the material is distributed inside the part. This includes the skin, core and transition regions.
- With around 10% of deviation, the I-beam model can be used as a first approximation for elastic moduli prediction. Nevertheless, it is believed that higher deviations might be obtained when larger density differences between the skin and the core are present, as well as for samples having thick skins.
- Overall, the mechanical models based on the complete density profiles were the only ones able to predict with high accuracy (around 6% deviation) all the mechanical moduli for the structural composite foams analyzed.

Overall, mechanical properties were strongly influenced by density reduction and natural fibre content. The density profile model is an efficient tool to predict mechanical moduli of asymmetric structural microcellular composites. Thus, microcellular composites prepared by injection molding process can offer interesting cost-to-performance and favorable strength-to-weight ratios compared to their unfoamed counterparts, especially for flexural

and impact applications. Even if they occupy today a small market, there is huge potential in terms of different applications, especially in the automotive and building industries.

Acknowledgments

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) was received for this work.

Chapitre 5

Conclusion et recommandations

5.1. Conclusion générale

5.1.1. Le contexte et les enjeux

Dans un contexte de diminution des émissions de gaz à effet de serre dans les pays industrialisés, les matériaux biosourcés à base de fibres naturelles/végétales et les matériaux allégés, tels que les mousses structurales, présentent un grand nombre d'intérêts permettant d'allier performances environnementales et techniques. D'une part, les fibres de lin et d'agave sont des sous-produits industriellement disponibles issus respectivement de l'agriculture canadienne et mexicaine. Ces fibres renouvelables disposent de qualités techniques intéressantes (masse volumique modérée, bonnes propriétés mécaniques) pour le secteur des composites. D'autre part, les mousses structurales, dotées de critères de haut niveau en termes de légèreté et de solidité, sont bénéfiques à l'environnement. Ces mousses, obtenues par mélange d'un polymère avec un gaz lors de la mise en forme, offrent une réduction de matière première polymérique non-négligeable.

Au cours de la dernière décennie, une nouvelle classe de matériaux combinant les composites à fibres naturelles et les mousses structurales est née: les composites microcellulaires. Ces composites microcellulaires sont des structures multicouches composées d'un cœur composite moussé entre deux peaux composites non-moussées. À long terme, ces matériaux pourraient très bien remplacer les composites à fibres naturelles déjà adoptés dans des secteurs tels que ceux du transport, de la construction ou encore des loisirs.

5.1.2. Mise en œuvre de structures asymétriques

Sachant qu'en injection, la température appliquée à chacune des parties du moule (une partie fixe et une autre mobile) influence l'épaisseur des peaux des mousses structurales, l'idée mise en avant ici était de reproduire ce phénomène lors de la mise en œuvre de composites moussés. Par conséquent dans cette étude, des composites à base de HDPE et de fibres naturelles (agave ou lin) ont été injectés avec un agent moussant chimique (azodicarbonamide) et la température des deux parties du moule a été contrôlée de manière indépendante en vue d'obtenir des composites moussés à structures asymétriques.

Dans un premier temps, la possibilité de produire par injection des composites HDPE-fibres d'agave (0, 5, 10 et 20%) moussés avec des structures symétriques et asymétriques a été démontrée. Pour cela, plusieurs couples de températures ont été appliqués au moule. Afin d'obtenir des structures symétriques, six températures choisies dans l'intervalle 30 – 80°C ont été appliquées aux deux parties du moule. Pour produire des structures asymétriques, la température de la partie fixe du moule a été maintenue à 30°C, tandis que celle de la partie mobile a été variée de 30 à 80°C.

Dans un second temps, l'effet du gradient de température appliqué au moule a été évalué morphologiquement et mécaniquement suite à l'injection de composites HDPE-fibres de lin (0, 15 et 30%) avec trois concentrations en agent moussant (0, 0,5 et 1%). De nouveau, plusieurs couples de températures ont été sélectionnés. Une température de 60°C a été choisie comme référence pour la production de structures symétriques (même température pour chacune des parties du moule). Pour l'obtention de structures asymétriques, trois couples de températures ont été retenus: 30 – 60°C, 60 – 90°C et 30 – 90°C.

5.1.3. Morphologie

De manière générale, les observations morphologiques ont montré qu'un refroidissement plus rapide de la matrice au contact des parois du moule qu'au centre des échantillons conduit à la formation de structures multicouches formées d'un cœur composite moussé entre deux peaux composites non-moussées. Par ailleurs, des cellules fermées et sphériques ont été obtenues au sein de structures microcellulaires (41 – 265 μm).

5.1.3.1. Diamètre et densité cellulaires

Dans la première partie de l'étude (composites HDPE-fibres d'agave), le diamètre cellulaire semblait être relativement constant avec 5% ou plus de fibres dans les échantillons. Étrangement, la densité cellulaire a diminué avec l'augmentation de la concentration en fibre. Or, les fibres naturelles agissent généralement comme agent de nucléation et augmentent la densité cellulaire, comme observé dans la deuxième partie de l'étude (composites HDPE-fibres de lin). Bien qu'une teneur modérée en fibre de lin (15%) ait limité la diffusion des gaz et augmenté la viscosité du système (matrice-fibres), diminuant la densité cellulaire de 93% et augmentant le diamètre cellulaire de plus de 140% comparativement au polyéthylène moussé sans fibre, une plus grande quantité de fibres (30%) a doublé la densité cellulaire et diminué de près de 20% le diamètre cellulaire, comparativement aux composites moussés avec 15% de fibre. Ce phénomène s'explique par le fait que l'énergie d'activation nécessaire à la nucléation est minimisée aux interfaces entre le polymère fondu et les particules solides (fibres naturelles, synthétiques, ou autres). Ainsi, la nucléation est favorisée aux interfaces fibres-matrice. Par ailleurs, le polyéthylène ne mouille pas complètement les fibres naturelles. Il est donc courant d'observer la formation de micro-vides aux interfaces fibres-matrice. De la sorte, une partie du gaz non-dissous dans la matrice peut se retrouver piégée dans ces micro-vides et contribuer à l'effet de nucléation hétérogène initié par les fibres. En somme, la présence de fibres augmente la nucléation hétérogène et améliore la morphologie cellulaire; c'est-à-dire que le diamètre cellulaire est plus faible, la densité cellulaire est plus élevée et les variations sur ces mesures (écart-types) sont plus faibles.

5.1.3.2. Épaisseurs des peaux et du cœur

Il a également été montré que les épaisseurs des peaux et du cœur sont principalement fonction des concentrations en agent moussant et en fibre, et aussi des températures du moule. Premièrement, lorsque la concentration en agent moussant augmente, le volume de gaz dispersé dans le polymère fondu est plus important et le développement du cœur moussé est favorisé. Deuxièmement, l'augmentation de la concentration en fibre limite la diffusion des gaz et augmente la viscosité du système (matrice-fibres) freinant alors le développement du cœur moussé. Enfin, une température élevée accorde plus de temps à la

nucléation et à la croissance cellulaire pour se développer à travers l'épaisseur de la pièce, réduisant de la sorte l'épaisseur des peaux. Similairement, l'augmentation du gradient de température augmente le degré d'asymétrie traduisant le rapport des épaisseurs des peaux. Ainsi, des mousses composites à structures asymétriques ont pu être produites avec une presse à injection classique.

En outre, un modèle simple, initialement développé pour déterminer le profil de densité de mousses structurales symétriques, a été modifié pour évaluer plus efficacement et plus aisément l'épaisseur relative des différentes couches des composites moussés à structures asymétriques, à savoir: l'épaisseur des peaux solides, du cœur moussé et des zones de transition situées entre les peaux et le cœur. De plus, cette méthode donne directement accès aux masses volumiques relatives de l'échantillon et de son cœur.

5.1.4. Comportement mécanique

Bien que des comportements asymétriques ont été obtenus en flexion avec les HDPE moussés et les composites moussés avec 5% de fibre d'agave, il est apparu que ce caractère asymétrique disparaissait avec l'augmentation de la concentration en fibre. Ces résultats peuvent être expliqués par la nature de l'essai. En injection, les fibres sont principalement orientées parallèlement au flux d'injection et la contrainte est donc appliquée perpendiculairement aux fibres. Ainsi, l'ajout de fibres augmente la résistance de l'échantillon et des modules de flexion similaires sont alors obtenus quelle que soit la face sur laquelle la charge a été appliquée.

Néanmoins, les composites microcellulaires offrent des perspectives prometteuses puisque les modules élastiques de flexion, de torsion et de traction, ainsi que la résistance à la traction et à l'impact des composites moussés (30% de fibres de lin et 1% d'agent moussant), sont inférieurs de seulement 10 à 14% comparativement à leurs homologues non-moussés. Par ailleurs, dû à la nature des différents tests, il a été observé que les fibres naturelles offrent aux composites microcellulaires (30% de fibres de lin et 1% d'agent moussant) un meilleur renfort en flexion (+112%) qu'en torsion (+76%) ou en traction (+61%) comparativement au HDPE moussé. En outre, différents modèles mécaniques ont été présentés pour prédire les modules élastiques de flexion, de traction et de torsion des

composites microcellulaires. Le modèle de la poutre en I (*I-beam*) est souvent utilisé pour prédire les modules d'élasticité, mais avec environ 10% de déviation par rapport aux données expérimentales. Ce modèle ne peut donc être utilisé que pour une première approximation. Néanmoins, de plus grandes différences de densités entre les peaux et le cœur, ainsi que d'épaisseur de peaux, seraient susceptibles de creuser l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques. Bien que le modèle *I-beam* prenne en compte les épaisseurs des peaux et du cœur, il présente une forte variation de densité entre chaque couche. Or, l'analyse des profils de densité a révélé la présence non-négligeable (4 – 31%) de zones de transition entre les peaux et le cœur, de sorte que l'utilisation du profil de densité est nécessaire pour obtenir une représentation complète de la répartition de la matière à l'intérieur d'une pièce moulée. Dans l'ensemble, les modèles mécaniques basés sur les profils de densité complets étaient les seuls capables de prédire avec une grande précision (entre 2 et 6% d'écart) tous les modules élastiques pour les mousses composites structurales analysées.

5.2. Recommandations pour de futurs travaux

Suite à cette étude, il apparaît que les comportements mécaniques des composites microcellulaires à structures asymétriques ont un potentiel certain. Il serait judicieux d'en encourager et d'en favoriser le développement.

La composition des composites microcellulaires peut faire intervenir un grand nombre de combinaisons envisageables telles que:

- une autre matrice thermoplastique (PE, PP, PS, PVC) vierge ou recyclée,
- un renfort de forme (poudre, fibre) et de nature (végétale, animale, synthétique, artificielle) différentes,
- un autre agent moussant chimique (exothermique, exothermique, exo/endo-thermique) ou physique,
- un autre type de mise en œuvre (compression, extrusion, rotomoulage, etc.).

Le modèle utilisé dans cette étude pour décrire le profil de densité est apte à représenter le profil de densité de tout autres composites moussés et donc d'en prédire le comportement mécanique. Par ailleurs, le profil de densité peut être combiné avec d'autres modèles classiques de prédiction des comportements mécaniques (règle des mélanges, règle inverse des mélanges, équation d'Halpin-Tsai, etc.).

De manière plus spécifique, plusieurs axes de recherche peuvent être envisagés à court et long termes:

- Il serait intéressant d'augmenter le degré d'asymétrie des mousses composites afin d'observer des propriétés mécaniques asymétriques plus prononcées. Pour cela, l'utilisation de fibres de plus faible taille (50 – 100 μm) ou de poudre (< 10 μm) augmenterait la surface spécifique (les interfaces fibres-matrice) et diminuerait la viscosité du système (fibres-matrice). De la sorte, la nucléation hétérogène et la croissance du cœur moussé devraient être favorisées. De plus, des paramètres d'injection, tels que les vitesses d'injection ou l'épaisseur de la cavité du moule, sont des facteurs pouvant être optimisés.
- Les propriétés d'isolation thermique et acoustique, ainsi que des essais de compression et de poids tombant, apporteront sûrement des informations pertinentes sur l'asymétrie des mousses composites.
- La détermination d'un profil de cristallinité par DSC a été expérimentée et est présentée en Annexe A. Le principal obstacle entravant l'obtention de résultats probants fut l'impossibilité d'obtenir des coupes de dimensions identiques malgré l'usage d'un microtome. La résolution de ce problème permettra de reprendre cette analyse.
- La cinétique d'absorption d'humidité est couramment rapportée dans le cas de composites à fibres naturelles. Il pourrait en être de même avec les composites microcellulaires.
- Contrairement aux fibres de lin, les fibres d'agave n'ont pas eu un effet significatif sur la nucléation cellulaire. Une étude faisant intervenir l'aspect de surface des fibres, l'indice de fluidité des matrices et la mouillabilité des fibres par les polyoléfinés pourrait apporter une explication à ce phénomène.

- Dans le même ordre d'idée, puisque l'utilisation d'un agent couplant (ou de fibres prétraitées) améliore la mouillabilité des fibres par la matrice, est-ce que la nucléation hétérogène initiée par les fibres serait affectée ? Ceci reste encore à étudier.
- Naturellement, d'autres matrices thermoplastiques (PE, PP, PS, PVC) et fibres sont possiblement utilisables. Outre les fibres naturelles, des fibres d'origine animale (plumes de volaille, cheveux humain) pourraient être utilisés dans la confection de mousses composites pour des applications courantes. En vue d'applications plus spécifiques, des nano-fibres, des nano-tubes ou encore des nano-particules pourraient être envisagées.
- Le recyclage et la revalorisation des composites microcellulaires, ainsi que la production de pièces de grandes dimensions (procédé RTM, par exemple) sont d'autres axes de recherche pertinents.

Bibliographie

- Advani SG et Sozer EM (2003) Process modeling in composites manufacturing. New York: Marcel Dekker.
- Agboola BO, Jack DA et Montgomery-Smith S (2012) Effectiveness of recent fiber-interaction diffusion models for orientation and the part stiffness predictions in injection molded short-fiber reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43: 1959-1970.
- Ameli A, Jung PU et Park CB (2013a) Through-plane electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon-fiber composite foams. *Composites Science and Technology* 76: 37-44.
- Ameli A, Jung PU et Park CB (2013b) Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams. *Carbon* 60: 379-391.
- Angell RG Jr (1969) Molding of foamed thermoplastic articles. Brevet 3 436 446, USA.
- Araújo JR, Waldman WR et De Paoli MA (2008) Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability* 93: 1770-1775.
- Ashori A (2008) Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource Technology* 99: 4661-4667.
- Ayrilmis N, Jarusombuti S, Fueangvivat V, Bauchongkol P et White RH (2011) Coir fiber reinforced polypropylene composite panel for automotive interior applications. *Fibers and Polymers* 12: 919-926.
- Aziz MA, Paramasivam P et Lee SL (1981) Prospects for natural fibre reinforced concretes in construction. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete* 3: 123-132.
- Balasuriya PW, Ye L et Mai YW (2001) Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: Effects of processing methods and matrix melt flow behaviour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32: 619-629.
- Baldwin DF, Park CB et Suh NP (1996a) A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I: Microcell nucleation. *Polymer Engineering and Science* 36: 1437-1445.

- Baldwin DF, Park CB et Suh NP (1996b) A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part II: Cell growth and process design. *Polymer Engineering and Science* 36: 1446-1453.
- Bao JB, Weng GS, Zhao L, Liu ZF et Chen ZR (2014) Tensile and impact behavior of polystyrene microcellular foams with bi-modal cell morphology. *Journal of Cellular Plastics* 50: 381-393.
- Barlow C, Kumar V, Flinn B, Bordia RK et Weller J (2001) Impact strength of high density solid-state microcellular polycarbonate foams. *Journal of Engineering Materials and Technology* 123: 229-237.
- Barzegari MR et Rodrigue D (2007) The effect of density profile on the flexural properties of structural foams. *Polymer Engineering and Science* 47: 1459-1468.
- Barzegari MR et Rodrigue D (2008) Tensile modulus prediction of structural foams using density profiles. *Cellular Polymers* 27: 285-301.
- Barzegari MR et Rodrigue D (2009a) The effect of injection molding conditions on the morphology of polymer structural foams. *Polymer Engineering and Science* 49: 949-959.
- Barzegari MR et Rodrigue D (2009b) Flexural behavior of asymmetric structural foams. *Journal of Applied Polymer Science* 113: 3103-3112.
- Barzegari MR et Rodrigue D (2009c) Prediction of the shear modulus of polymer structural foams. *Journal of Cellular Plastics* 45: 555-576.
- Barzegari MR, Twite Kabamba E et Rodrigue D (2011) Flexural modulus prediction of symmetric structural polymer foams with complex density profiles. *Journal of Porous Materials* 18: 715-721.
- bbcResearch (2010) Polymeric foams. Brochure de bbcResearch, 1-7.
- Bessell TJ, Hull D et Shortall DB (1975) The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic Nylon 6. *Journal of Materials Science* 10: 1127-1136.
- Beyer CE et Dahl RB (1962) A method of molding expandable thermoplastic resinous beads. Brevet 3 058 161, USA.
- Blanchet JF et Rodrigue D (2004) The effect of skin thickness on the mechanical properties of structural foams. *Cellular Polymers* 23: 193-210.
- Bledzki AK, Reihmane S et Gassan J (1998) Thermoplastics reinforced with wood fillers: A literature review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 37: 451-468.

- Bledzki AK et Gassan J (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* 24: 221-274.
- Bledzki AK et Faruk O (2002a) Microcellular foaming of polypropylene containing wood fibre in an injection moulding process. Présenté à la: 60th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, San Francisco, California, USA, 1897-1901.
- Bledzki AK et Faruk O (2002b) Microcellular wood fibre reinforced polypropylene composites in an injection moulding process. *Cellular Polymers* 21: 417-429.
- Bledzki AK et Faruk O (2004) Extrusion and injection moulded microcellular wood fibre reinforced polypropylene composites. *Cellular Polymers* 23: 211-227.
- Bledzki AK et Faruk O (2005a) Effects of the chemical foaming agents, injection parameters, and melt-flow index on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection-molded wood-fiber/polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science* 97: 1090-1096.
- Bledzki AK et Faruk O (2005b) Microcellular wood fiber reinforced PP composites: Cell morphology, surface roughness, impact, and odor properties. *Journal of Cellular Plastics* 41: 539-550.
- Bledzki AK et Faruk O (2006a) Microcellular wood fibre reinforced PP composites: A comparative study between extrusion, injection moulding and compression moulding. *International Polymer Processing* 21: 256-262.
- Bledzki AK et Faruk O (2006b) Microcellular injection molded wood fiber-PP composites. Part I: Effect of chemical foaming agent content on cell morphology and physico-mechanical properties. *Journal of Cellular Plastics* 42: 63-76.
- Bledzki AK et Faruk O (2006c) Microcellular injection molded wood fiber-PP composites. Part II: Effect of wood fiber length and content on cell morphology and physico-mechanical properties. *Journal of Cellular Plastics* 42: 77-88.
- Bledzki AK et Faruk O (2006d) Injection moulded microcellular wood fibre-polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37: 1358-1367.
- Bledzki AK, Faruk O et Sperber VE (2006a) Cars from bio-fibres. *Macromolecular Materials and Engineering* 291: 449-457.
- Bledzki AK, Faruk O, Kirschling H, Kühn J et Jaszkievicz A (2006b) Microcellular polymers and composites. Part I: Types of foaming agents and technologies of microcellular processing. *Polimery* 51: 697-703.
- Biron M (2013) *Thermoplastics and thermoplastic composites*. 2^{de} Edition. Boston: William Andrew.

- Boccaccini AR, Ondracek G et Mombello E (1995) Determination of stress concentration factors in porous materials. *Journal of Materials Science Letters* 14: 534-536.
- Boresi AP et Schmidt RJ (2003) *Advanced mechanics of materials*. 6^e Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Bos HL, Müssig J et Van Den Oever MJA (2006) Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37: 1591-1604.
- Braun L, Marleau R et Ulrich A (2005) Flax fiber and shive products - Path making in the 21st century. Présenté aux: Sask Industry & Resources, Sask Environment, Sask Ag & Food.
- Burgueño R, Quagliata MJ, Mehta GM, Mohanty AK, Misra M et Drzal LT (2005) Sustainable cellular biocomposites from natural fibers and unsaturated polyester resin for housing panel applications. *Journal of Polymers and the Environment* 13: 139-149.
- Carus M (2012) Market overview of wood-plastic composites and other bio-composites in Europe. Présentation de Nova-Institut.
- Choudhury A (2008) Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. *Materials Science and Engineering A* 491: 492-500.
- Chow CPL, Xing XS et Li RKY (2007) Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 67: 306-313.
- Collias DI, Baird DG et Borggreve RJM (1994) Impact toughening of polycarbonate by microcellular foaming. *Polymer* 25: 3978-3983.
- Cook RD et Young WC (1985) *Advanced mechanics of materials*. New York: Macmillan Publishing Company.
- Dewulf M (2007) *Le torchis, mode d'emploi*. Paris: Eyrolles.
- Doroudiani S, Park CB et Kortschot MT (1998) Processing and characterization of microcellular foamed high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends. *Polymer Engineering and Science* 38: 1205-1215.
- Facca AG, Kortschot MT et Yan N (2006) Predicting the elastic modulus of natural fibre reinforced thermoplastics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37: 1660-1671.
- Faruk O, Bledzki AK et Matuana LM (2007) Microcellular foamed wood-plastic composites by different processes: A review. *Macromolecular Materials and Engineering* 292: 113-127.

- Faruk O, Bledzki AK, Fink HP et Sain M (2012) Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science* 37: 1552-1596.
- Fávaro SL, Ganzerli TA, De Carvalho Neto AGV, Da Silva ORRF et Radovanovic E (2010) Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiber-reinforced recycled high-density polyethylene composites. *eXPRESS Polymer Letters* 4: 465-473.
- Flax Council of Canada (s.d.) Canada - A flax leader [En ligne]. <http://flaxcouncil.ca> (Page consultée le 28 novembre 2013).
- Forest Products Laboratory (1999) Wood handbook: Wood as an engineering material. Madison: U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- Freedonia Group (2012) Wood-plastic composite & plastic lumber: US industry study with forecasts for 2015 & 2020. Brochure de Freedonia Group, 1-9.
- Freedonia Group (2013) Custom thermoplastic compounding: Industry study with forecasts for 2017 & 2022. Brochure de Freedonia Group, 1-8.
- Fuqua MA, Huo S et Ulven CA (2012) Natural fiber reinforced composites. *Polymer Reviews* 52: 259-320.
- Gendron R (2005) Thermoplastic foam processing: Principles and development. Boca Raton: CRC Press.
- Georgopoulos STh, Tarantili PA, Avgerinos E, Andreopoulos AG et Koukios EG (2005) Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *Polymer Degradation and Stability* 90: 303-312.
- Gonzalez H Jr (1976) Efficiency of foams in stiffness applications. *Journal of Cellular Plastics* 12: 49-58.
- Gosselin R (2005) Injection de mousses composites bois/plastiques d'origine post-consommation, M.Sc. Thesis, Université Laval.
- Gosselin R et Rodrigue D (2005) Cell morphology analysis of high density polymer foams. *Polymer Testing* 24: 1027-1035.
- Gosselin R, Rodrigue D et Riedl B (2006a) Injection molding of postconsumer wood-plastic composites. Part I: Morphology. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 19: 639-657.
- Gosselin R, Rodrigue D et Riedl B (2006b) Injection molding of postconsumer wood-plastic composites. Part II: Mechanical properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 19: 659-669.

- Griffith AA (1921) The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 221: 163-198.
- Haddout A et Villoutreix G (1994) An experimental study of fibre orientation in injection moulded short glass fibre-reinforced polypropylene/polyarylamide composites. *Composites* 25: 147-153.
- Halpin JC et Kardos JL (1976) The Halpin-Tsai equations: A review. *Polymer Engineering and Science* 16: 344-352.
- Heck RL III (1998) A review of commercially used chemical foaming agents for thermoplastic foams. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 4: 113-116.
- Hobbs SY (1976) Predicting the flexural rigidity of thermoplastic structural foams. *Journal of Cellular Plastics* 12: 258-263.
- Hu B, Dweib M, Wool RP et Shenton HW III (2007) Bio-based composite roof for residential construction. *Journal of Architectural Engineering* 13: 136-143.
- Inrap - Institut national de recherches archéologiques préventives (2009) *Le Néolithique dans le Nord-Pas-de-Calais: Découvertes récentes (1999-2009)*. Inrap, 1-28.
- Ishida H (s.d.) *Introduction to polymer science and engineering*. Cleveland: Case Western Reserve University
- Jacobsen K et Pierick D (2000) Microcellular foam molding: Advantages and application examples. Présenté à la: 58th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Orlando, Floride, USA, 1929-1933.
- Jacques KA, Lyons TP et Kelsall DR (2003) *The alcohol textbook*. 4^e Edition. Nottingham: Nottingham University Press.
- Jawaid M et Abdul Khalil HPS (2011) Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 86: 1-18.
- Ji S, Gu Q et Xia B (2006) Porosity dependence of mechanical properties of solid materials. *Journal of Materials Science* 41: 1757-1768.
- John MJ et Anandjiwala RD (2008) Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites* 29: 187-207.
- Joshi SV, Drzal LT, Mohanty AK et Arora S (2004) Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35: 371-376.

- Kalia S, Kaith BS et Kaur I (2009) Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites: A review. *Polymer Engineering and Science* 49: 1253-1272.
- Kausch HH, Heymans N, Plummer CJ et Decroly P (2001) *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Kaw AK (2006) *Mechanics of composite materials*. 2^{de} Edition. Boca Raton: CRC Press.
- Keener TJ, Stuart RK et Brown TK (2004) Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35: 357-362.
- Khakhar DV et Joseph KV (1994) Optimization of the structure of integral skin foams for maximal flexural properties. *Polymer Engineering and Science* 34: 726-733.
- Kiaei M et Samariha A (2011) Fiber dimensions, physical and mechanical properties of five important hardwood plants. *Indian Journal of Science and Technology* 4: 1460-1463.
- Kim JK et Pal K (2010) *Recent advances in the processing of wood-plastic composites*. Berlin: Springer.
- Klempner D et Sendjarevic V (2004) *Handbook of polymeric foams and foam technology*. 2^{de} Edition. Munich: Hanser Publishers.
- Klyosov AA (2007) *Wood-plastic composites*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Kosin JA et Tice CL (1990) Novel endothermic chemical foaming agents and their applications. *Journal of Cellular Plastics* 26: 332-344.
- Kraiem D, Pimbert S, Ayadi A et Bradai C (2013) Effect of low content reed (*Phragmites australis*) fibers on the mechanical properties of recycled HDPE composites. *Composites Part B: Engineering* 44: 368-374.
- Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoop N et Trada M (2011) A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering* 42: 856-873.
- Kumar V et Suh NP (1990) A process for making microcellular thermoplastic parts. *Polymer Engineering and Science* 30: 1323-1329.
- Kumar V et Weller JE (1994a) A model for the unfoamed skin on microcellular foams. *Polymer Engineering and Science* 34: 169-173.
- Kumar V et Weller J (1994b) Production of microcellular polycarbonate using carbon dioxide for bubble nucleation. *Journal of Engineering for Industry* 116: 413-420.

- Leduc S, Galindo Ureña JR, González-Núñez R, Quirarte JR, Riedl B et Rodrigue D (2008) LDPE/agave fibre composites: Effect of coupling agent and weld line on mechanical and morphological properties. *Polymers and Polymer Composites* 16: 115-123.
- Lei Y, Wu Q, Clemons CM, Yao F, Xu Y (2007) Influence of nanoclay on properties of HDPE/wood composites. *Journal of Applied Polymer Science* 106: 3958-3966.
- Leyva-Porras C, Esneider-Alcalá MA, Toxqui-Terán A, Márquez-Lucero A et Aguilar-Martínez JA (2013) Effect of molding parameters on Young's modulus of an injection molded low-density polyethylene (LDPE). *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52: 5666-5671.
- Li X, Tabil LG et Panigrahi S (2007) Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment* 15: 25-33.
- Li X, Tabil LG, Oguocha IN et Panigrahi S (2008) Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber-HDPE biocomposites at processing temperatures. *Composites Science and Technology* 68: 1753-1758.
- Liu L, Yu J, Cheng L et Qu W (2009) Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40: 669-674.
- Lu JZ, Wu Q et Negulescu II (2005) Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling agent performance. *Journal of Applied Polymer Science* 96: 93-102.
- Lu N et Oza S (2013) A comparative study of the mechanical properties of hemp fiber with virgin and recycled high density polyethylene matrix. *Composites Part B: Engineering* 45: 1651-1656.
- Luncitel (2011) Opportunities in natural fiber composites. *Présentation de Luncitel*.
- Mark JE (2007) *Physical properties of polymers handbook*. 2^{de} Edition. New York: Springer.
- Martini J, Waldman F et Suh NP (1982) The production and analysis of microcellular thermoplastic foam. Présenté à la: 40th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, San Francisco, California, USA, 674-676.
- Martini-Vvedensky JE, Suh NP et Waldman FA (1984) Microcellular closed cell foams and their method of manufacture. Brevet 4 473 655, USA.
- Matuana LM, Park CB et Balatinez JJ (1998) Characterization of microcellular foamed plastic/cellulosic fiber composites. Présenté à la: 56th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Atlanta, Géorgie, USA, 1968-1974.

- Matuana LM, Faruk O et Diaz CA (2009) Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic acid) using endothermic chemical foaming agent. *Bioresource Technology* 100: 5947-5954.
- Mechraoui A, Riedl B et Rodrigue D (2007) The effect of fibre and coupling agent content on the mechanical properties of hemp/polypropylene composites. *Composite Interfaces* 14: 837-848.
- Mechraoui A, Barzegari MR, Riedl B et Rodrigue D (2008) Compression moulding of polypropylene foams and their properties. *Cellular Polymer* 27: 217-233.
- Mendels DA, Leterrier Y et Manson JAE (1999) Stress transfer model for single fibre and platelet composites. *Journal of Composite Materials* 33: 1525-1543.
- Mengeloglu F et Matuana LM (2001) Foaming of rigid PVC/wood-flour composites through a continuous extrusion process. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 7: 142-148.
- Mishra S, Mohanty AK, Drzal LT, Misra M et Hinrichsen G (2004) A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* 289: 955-974.
- Mohanty AK et Misra M (1995) Studies on jute composites: A literature review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 34: 729-792.
- Mohanty AK, Misra M et Hinrichsen G (2000) Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering* 276/277: 1-24.
- Mohanty AK, Misra M et Drzal LT (2001) Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. *Composite Interfaces* 8: 313-343.
- Mohanty AK, Misra M et Drzal LT (2002) Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment* 10: 19-26.
- Mohanty AK, Misra M et Drzal LT (2005) *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Mohd Edeerozey AM, Akil HMD, Azhar AB et Zainal Ariffin MI (2007) Chemical modification of kenaf fibers. *Materials Letters* 61: 2023-2025.
- Mohyeddin A (2014) Theoretical evaluation of tensile and flexural moduli of structural polymer foams. *Journal of Cellular Plastics* 50: 221-239.
- Moore DR, Couzens KH et Iremonger MJ (1974) The deformational behaviour of foamed thermoplastics. *Journal of Cellular Plastics* 10: 135-139.

- Morán J, Alvarez V, Petrucci R, Kenny J et Vazquez A (2007) Mechanical properties of polypropylene composites based on natural fibers subjected to multiple extrusion cycles. *Journal of Applied Polymer Science* 103: 228-237.
- Moscoso FJ, Martínez L, Canche G, Rodrigue D et González-Núñez R (2013) Morphology and properties of polystyrene/agave fiber composites and foams. *Journal of Applied Polymer Science* 127: 599-606.
- Mukhopadhyay S et Srikanta R (2008) Effect of ageing of sisal fibres on properties of sisal: Polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability* 93: 2048-2051.
- Mukhopadhyay S et Fanguero R (2009) Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 22: 135-162.
- Mutjé P, Lòpez A, Vallejos ME, Lòpez JP et Vilaseca F (2007) Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38: 369-377.
- Nairn JA (1997) On the use of shear-lag methods for analysis of stress transfer in unidirectional composites. *Mechanics of Materials* 26: 63-80.
- Netravali AN et Chabba S (2003) Composites get greener. *Materials Today* 6: 22-29.
- Nova-Institut (2013) Biocomposites: 350,000 t production of wood and natural fibre composites in the European Union in 2012. Brochure de Nova-Institut, 1-5.
- Office Journal of the European Communities (2000) Directive 2000/53/EC of the European Parliament and the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles. JO L 269 du 21 octobre 2000, 34-42.
- Okamoto T (2003) *Microcellular processing*. Munich: Carl Hanser Verlag.
- PAIR - Pôle d'Archéologie Interdépartemental Rhénan (2012) Dossier pédagogique: Le Néolithique en Alsace. PAIR, 1-28.
- Patterson J (2001) New opportunities with wood-flour-foamed PVC. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 7: 138-141.
- Pervaiz M et Sain MM (2003) Carbon storage potential in natural fiber composites. *Resources, Conservation and Recycling* 39: 325-340.
- Pickering KL, Beckermann GW, Alam SN et Foreman NJ (2007) Optimising industrial hemp fibre for composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38: 461-468.
- Pickering KL (2008) *Properties and performance of natural-fibre composites*. Boca Raton: CRC Press.

- Pimenta MTB, Carvalho AJF, Vilaseca F, Girones J, López JP, Mutjé P et Curvelo AAS (2008) Soda-treated sisal/polypropylene composites. *Journal of Polymers and the Environment* 16: 35-39.
- Ramezani Kakroodi A, Kazemi Y et Rodrigue D (2013) Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/hemp composites: Effect of ground tire rubber addition. *Composites Part B: Engineering* 51: 337-344.
- Riedel U et Nickel J (1999) Natural fibre-reinforced biopolymers as construction materials: New discoveries. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 272: 34-40.
- Rodrigue D et Leduc S (2003) The influence of injection molding conditions and polymer composition on skin thickness and flexural properties of HDPE structural foams. Présenté à la: 19th International Conference of the Polymer Processing Society, Melbourne, Australia, article n°41.
- Rodrigue D, Souici S et Twite-Kabamba E (2006) Effect of wood powder on polymer foam nucleation. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 12: 19-24.
- Rodrigue D (2007) The effect of density profile on the flexural modulus of polymer foams. Présenté à la: 65th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Cincinnati, Ohio, USA, 3038-3042.
- Rodrigue D (2008) Using density profiles to predict the flexural modulus of structural polymer foams. *Journal of Cellular Plastics* 44: 381-389.
- Rowell RM, Young RA et Rowell JK (1997) Paper and composites from agro-based resources. Boca Raton: CRC Lewis Publishers.
- Salleh FMd, Hassan A, Yahya R et Azzahari AD (2014) Effects of extrusion temperature on the rheological, dynamic mechanical and tensile properties of kenaf fiber/HDPE composites. *Composites Part B: Engineering* 58: 259-266.
- Shah DU (2013) Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: A critical review. *Journal of Material Science* 48: 6083-6107.
- Sobczak L, Lang RW et Haider A (2012) Polypropylene composites with natural fibers and wood: General mechanical property profiles. *Composites Science and Technology* 72: 550-557.
- Statistics Canada (2013) Estimated areas, yield, production and average farm price of principal field crops, in metric units [En ligne]. <http://www.statcan.gc.ca> (Page consultée le 28 novembre 2013).

- Tajvidi M, Falk RH et Hermanson JC (2006) Effect of natural fibers on thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studied by dynamic mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science* 101: 4341-4349.
- Tequila.net (2008) What is the appellation of origin for Tequila? [En ligne]. <http://www.tequila.net> (Page consultée le 18 septembre 2014).
- Tequila.net (2011) Tequila production and export statistics [En ligne]. <http://www.tequila.net> (Page consultée le 15 février 2012).
- Timoshenko S et Goodier JN (1970) *Theory of elasticity*. 3^e Edition. New York: McGraw-Hill.
- Tissandier C, Vazquez Fletes RC, González-Núñez R et Rodrigue D (2012) Microcellular agave fibre-high density polyethylene composites produced by injection molding. *Journal of Materials Science and Engineering* 2: 677-692.
- Tissandier C, González-Núñez R et Rodrigue D (2014) Asymmetric microcellular composites: Morphological properties. *Journal of Cellular Plastics* 50: 449-473.
- Tomasko DL, Burley A, Feng L, Yeh S-K, Miyazono K, Nirmal-Kumar S, Kusaka I et Koelling K (2009) Development of CO₂ for polymer foam applications. *Journal of Supercritical Fluids* 47: 493-499.
- Tovar-Cisneros C, González-Núñez R et Rodrigue D (2008) Effect of mold temperature on morphology and mechanical properties of injection molded HDPE structural foams. *Journal of Cellular Plastic* 44: 223-237.
- Throne JL (1996) *Thermoplastic foams*. Hinckley: Sherwood Publishers.
- Unesco (2006) Paysage d'agaves et anciennes installations industrielles de Tequila [En ligne]. <http://fr.unesco.org> (Page consultée le 15 février 2012).
- Upadhyay RK (1985) Study of bubble growth in foam injection molding. *Advances in Polymer Technology* 5: 55-64.
- Vanvuchelen J, Perugini C, Deweerdt M, Chen L et Burnham T (2000) Microcellular PVC foam for thin wall profile. *Journal of Cellular Plastics* 36: 148-157.
- Villamizar CA et Han CD (1978) Studies on structural foam processing. Part II: Bubble dynamics in foam injection molding. *Polymer Engineering and Science* 18: 699-710.
- Wambua P, Ivens J et Verpoest I (2003) Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology* 63: 1259-1264.
- Wang C, Ying S et Xiao Z (2013) Preparation of short carbon fiber/polypropylene fine-celled foams in supercritical CO₂. *Journal of Cellular Plastics* 49: 65-82.

- Williams GI et Wool RP (2000) Composites from natural fibers and soy oil resins. *Applied Composite Materials* 7: 421-432.
- Wypych G (2012) *Handbook of polymers*. Toronto: ChemTec Publishing.
- Xie B, Cui YH, Xu J, Wang XX, Zhang HH et Zhang ZD (2012) Investigation on microstructure and properties of foamed (wood fiber)/(recycled polypropylene) composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 18: 105-112.
- Yao F, Wu Q, Lei Y, Guo W et Xu Y (2008) Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability* 93: 90-98.
- Yu E et Turng LS (2013) Application of the variational asymptotic method for unit cell homogenization in the prediction of mech properties for microcellular plastics. *Journal of Cellular Plastics* 49: 301-315.
- Zhang Y, Rodrigue D et Ait-Kadi A (2003a) High density polyethylene foams. Part I: Polymer and foam characterization. *Journal of Applied Polymer Science* 90: 2111-2119.
- Zhang Y, Rodrigue D et Ait-Kadi A (2003b) High density polyethylene foams. Part IV: Flexural and tensile moduli of structural foams. *Journal of Applied Polymer Science* 90: 2139-2149.
- Zhang Y, Rodrigue D et Ait-Kadi A (2003c) Torsion properties of high density polyethylene foams. *Journal of Cellular Plastics* 39: 451-474.

Annexe A

A.1. Extrusion

L'extrusion est un processus continu de fabrication thermomécanique où aucun moule fermé n'est employé. En effet, le matériau est comprimé et forcé de traverser une filière de section prédéfinie. Initialement conçue pour extruder des matrices polymériques pures, il est tout à fait possible d'extruder des composites sans modifications majeures de l'équipement. L'extrusion est une méthode performante pour allier efficacement les fibres naturelles à la matrice. Les paramètres expérimentaux utilisés sont détaillés ci-dessous.

A.1.1. HDPE-agave (Mexique)

Extrudeuse bi-vis co-rotatives, modèle Micro 27 GL/GG 32D (Leistritz, Allemagne)

Profil de températures (°C): 160 – 165 – 170 – 170 – 170 – 175 – 175 – 180 – 180

Vitesse de l'extrudeuse: 80 rpm (30 – 65%)

Filière: trois filières circulaires de deux millimètres de diamètre chacune

A.1.2. HDPE-lin (Canada)

Extrudeuse bi-vis co-rotatives, modèle ZSE 27 hp (Leistritz, Allemagne)

Profil de températures (°C): 165 – 180 – 185 – 190 – 190 – 190 – 190 – 190 – 195 – 195

Vitesse de l'extrudeuse: 100 rpm (\approx 90%)

Filière: une filière circulaire de trois millimètres de diamètre

Pression en sortie de filière: 980 psi

A.2. Injection

Le moulage par injection est une technique cyclique et automatisée largement utilisée pour la production en grand nombre d'articles. Comme pour l'extrusion, ce processus a été initialement conçu pour des granules (ou poudre) de polymère thermoplastique, mais il est facilement adaptable aux matériaux composites, sans modifications majeures de l'équipement. Les paramètres expérimentaux utilisés sont détaillés ci-dessous.

A.2.1. HDPE-agave (Mexique)

Presse à injection Nissei Press modèle ES-1000 (Nissei, Japon)

Moule constitué de deux cavités, chacune mesurant $80 \times 40 \times 2,5 \text{ mm}^3$

Profil de températures (°C): 130 – 185 – 187 – 190

Temps d'injection: 6 s

Temps de refroidissement: 30 s

SM: 19,25 – 26 mm

SD: 0 – 2 mm

VS: 30%

CP: 3 MPa

V1: 8 mm/s

V2: 5 mm/s

V3: 8 mm/s

Pv1: 75 MPa

Pp1: 70 MPa

V limit: 30 mm/s

Sv1: 19 mm

Sv2: 15 mm

A.2.2. HDPE-lin (Canada)

Presse à injection Nissei Press 60 T (Nissei, Japon)

Moule constitué de deux cavités, chacune mesurant $112 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$

Profil de températures (°F): 350 – 380 – 410 – 440

Temps d'injection: 3,5 – 10 s

Temps de refroidissement: 25 s

SM: 32,5 – 40 mm

SD: 3 mm

VS: 35%

PB: 30 MPa

V1: 90 mm/s

V2: 90 mm/s

V3: 90 mm/s

V4: 90 mm/s

P1: 60 MPa

P2: 60 MPa

P3: 35 MPa

S1: 26 mm

S2: 24 mm

S3: 8 mm

S4: 6 mm

Annexe B

La composition chimique des fibres naturelles d'agave Tequilana Weber var. Azul et de lin utilisées dans cette thèse a été déterminée et les résultats sont présentés au Tableau B1.

Tableau B.1 Composition chimique (% massique) des fibres naturelles (40 – 60 mesh).

Composition (%)	Fibres naturelles	
	Agave	Lin
Cellulose	43.4	40.5
Hémicellulose (pentosanes)	26.0	24.8
Lignine	21.0	26.6
Non-soluble dans l'acide (Klason)	16.7	25.1
Soluble dans l'acide	4.4	1.5
Extractibles	7.6	8.0
Éthanol anhydre-toluène	3.6	1.8
Eau chaude	4.0	6.3
Cendres	1.6	2.4

L'ensemble des indices chimiques mesuré a nécessité l'obtention de fibres de dimensions homogènes. Pour cela, les fibres ont été tamisées et environ 100 g de la fraction comprise entre 40 et 60 mesh ont été conservés.

B.1. Extractibles

B.1.1. Mélange éthanol anhydre-toluène

L'extraction a été effectuée, de façon continue, dans un extracteur Soxhlet. Les proportions du mélange utilisé étaient de 1000 ml d'éthanol anhydre pour 427 ml de toluène. Le mélange était azéotropique et sa température d'ébullition était de 76,6°C. L'extraction d'environ 5 g de fibres a lieu pendant 6 h à raison de six siphonages par heure. Le solvant a d'abord été évaporé dans un évaporateur rotatif sous vide, puis en étuve à 103°C pendant

12 h. La quantité d'extractibles au mélange éthanol-toluène a été déterminée par pesées. Trois extractions quantitatives et une qualitative ont été réalisées.

B.1.2. Eau chaude

L'extraction à l'eau distillée a été effectuée dans un montage à reflux pendant trois heures. Les fibres ont ensuite été filtrées sur un creuset filtrant (porosité C) et lavées à l'eau chaude. Les fibres ont été séchées en étuve à 103°C pendant 24 h. La quantité d'extractibles à l'eau chaude a été déterminée par pesées. Trois extractions quantitatives et une qualitative ont été réalisées.

B.2. Détermination de la cellulose

Environ 1 g de fibres, 15 ml d'acide nitrique et 60 ml d'éthanol à 95% ont été ajoutés successivement dans une fiole Erlenmeyer. Celle-ci et son réfrigérant ont été placés au bain-marie et porté à ébullition pendant une heure. Après décantation, le surnageant a été passé sur un creuset filtrant (porosité C). Environ 50 ml du mélange alcool-acide ont été ajoutés successivement dans la fiole Erlenmeyer et reporté au bain-marie pendant une heure. L'opération a été reportée une troisième fois. Les fibres ont ensuite été filtrées sur un creuset filtrant (porosité C) et successivement lavées à l'éthanol, à l'eau froide et à l'eau chaude. Les fibres ont été séchées en étuve à 103°C pendant 24 h. La quantité de cellulose a été déterminée par pesées. Trois déterminations du taux de cellulose ont été réalisées.

B.3. Détermination de la lignine

B.3.1. Lignine Klason

Environ 225 mg de fibres et 3 ml d'acide sulfurique à 72% ont été ajoutés dans un tube à essai puis placé au bain-marie à 30°C pendant une heure. Le contenu du tube à essai a été transféré dans une fiole Erlenmeyer en utilisant 84 ml d'eau distillée. La fiole Erlenmeyer a

été placée en autoclave pendant une heure à 125°C. La lignine a été filtrée sur un creuset filtrant (porosité F) et le filtrat a été réservé. La lignine est lavée à l'eau distillée et séchée en étuve à 103°C pendant 24 h. La quantité de lignine a été déterminée par pesées. Trois déterminations du taux de lignine Klason ont été réalisées.

B.3.2. Lignine soluble à l'acide

Environ 1 ml du filtrat a été mélangé à 15 ml d'acide sulfurique à 4%. L'absorbance de cette solution a été mesurée à 205 nm dans une cuvette en quartz. Trois déterminations du taux de lignine soluble dans l'acide ont été réalisées.

B.4. Détermination de l'hémicellulose (pentosanes)

La détermination des hémicelluloses est complexe; seule une évaluation des pentosanes peut être obtenue directement à partir des fibres.

Environ 400 mg de fibres, 120 ml d'acide chlorhydrique à 131 g/l et quelques grains de pierre ponce ont été placés dans un ballon. Un montage d'hydro-distillation a été réalisé et porté à ébullition jusqu'à l'obtention d'environ 270 ml de distillat. Le distillat a été transvasé dans un bécher et 150 ml de DNPH (dinitro-2-4-phénylhydrazine) à 0,4% dans l'acide chlorhydrique 2 M ont été ajoutés faisant précipiter les pentosanes. Le précipité a décanté pendant 48 h avant d'être passé sur un creuset filtrant (porosité F) et lavé successivement à l'acide chlorhydrique 2 M et à l'eau distillée. Le précipité a été séché en étuve à 103°C pendant 24 h. La quantité de pentosanes a été déterminée par pesées. Trois déterminations du taux de pentosanes ont été réalisées.

B.5. Test de cendres

Environ 2 g de fibres non extraites ont été placés dans un four à moufles et le programme suivant a été appliqué:

- montée en température à 600°C en deux heures,
- isotherme pendant 6 heures,
- descente en température jusqu'à 105°C en deux heures.

La quantité de matières minérale et inorganique a été déterminée par pesées. Trois déterminations du taux de cendres ont été réalisées.

Annexe C

Le taux de cristallinité du HDPE a été mesuré par calorimétrie différentiel à balayage (DSC) sur un appareil DSC-7 (Perkin Elmer, USA). Les échantillons, découpés au microtome (SP 1600, Leica, Allemagne), ont été placés dans des capsules standard en aluminium et chauffés à 10°C/min entre 60 et 180°C sous une atmosphère inerte d'azote. Le taux de cristallinité (χ) du HDPE a été déterminé via:

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^\circ} \cdot 100 \quad (\text{C.1})$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion des échantillons obtenus à partir de l'intégration de l'aire sous la courbe (pic endothermique) de DSC et la valeur de $\Delta H^\circ = 293 \text{ J/g}$ a été retenue comme l'enthalpie de fusion du HDPE 100% cristallin [Lei et al. 2007].

L'utilisation du microtome a permis de découper chaque échantillon en sept tranches. La surface collée au support ne pouvant être analysée, les échantillons ont été coupés à partir de la face la plus épaisse, puis avec un autre échantillon à partir de la face la plus fine. La Figure C.1 présente la nomenclature utilisée pour identifier les différentes coupes.

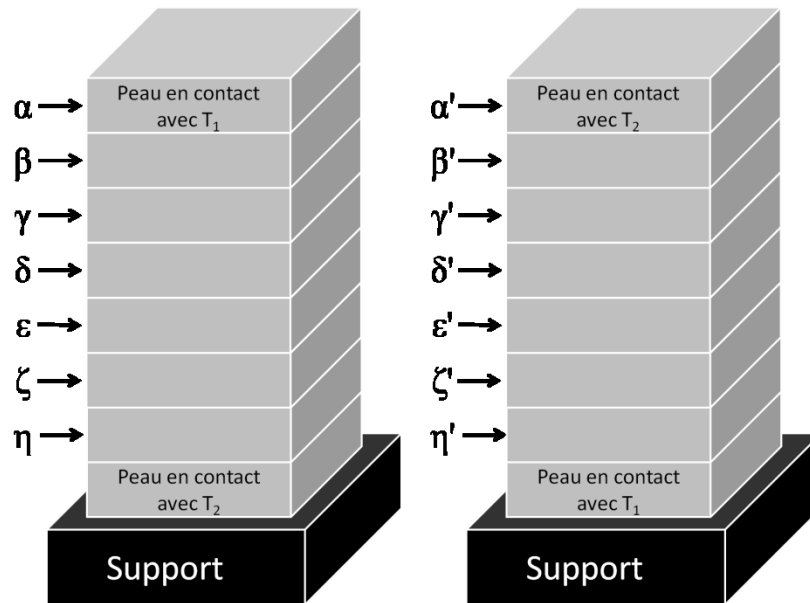


Figure C.1 Nomenclature utilisée pour identifier les différentes coupes.

Les résultats préliminaires obtenus avec le HDPE seul et les mousses structurales (100% HDPE) sont présentés dans les Tableaux C.1 et C.2. Malheureusement, les résultats ne montrent pas de tendance claire, probablement due à l'erreur expérimentale sur ce type de mesure. Néanmoins, on peut s'attendre de façon théorique à ce que:

- le cœur, ayant une vitesse de refroidissement plus faible que les peaux en contact direct avec les parois froides du moule, présente un taux de cristallinité supérieur à celui mesuré dans les peaux,
- dans le cas de structures asymétriques ($T_1 = 30^\circ\text{C}$, $T_2 = 90^\circ\text{C}$), un refroidissement plus lent de la peau en contact avec T_2 (la peau la plus fine) devrait conduire à un taux de cristallinité plus élevé que celui observé dans la peau la plus épaisse (en contact avec T_1), encore une fois liée au gradient thermique contrôlant la vitesse de refroidissement.

Les résultats ne montrant pas de tendance claire avec les mousses structurales et l'utilisation du microtome étant extrêmement chronophage (compter 30 min par coupe), l'analyse n'a pas été poursuivie avec les composites microcellulaires.

Tableau C.1 Température de fusion et taux de cristallinité pour le HDPE.

FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Coupe	Épaisseur (µm)	Masse (mg)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	χ (%)
0	60	60	α	203	2,7	126,7	148	50,6
			β	152	3,7	126,5	130	44,4
			γ	190	4,5	127,7	145	49,6
			δ	102	2,0	126,3	122	41,8
			ϵ	173	3,2	126,7	145	49,5
			ζ	178	4,1	126,8	144	49,3
			η	102	2,5	126,0	131	44,6
	30	90	α	356	7,4	127,3	146	49,7
			β	152	3,4	126,0	144	49,1
			γ	107	2,2	126,0	148	50,6
			δ	229	4,8	127,1	153	52,3
			ϵ	127	2,8	126,6	152	52,0
			ζ	203	4,3	127,0	161	55,1
			η	102	1,4	125,6	127	43,4
0,5	60	60	α	267	6,3	126,6	139	47,3
			β	107	2,4	125,5	133	45,4
			γ	152	2,5	125,7	143	48,6
			δ	216	4,0	126,8	149	51,0
			ϵ	140	2,0	126,0	125	42,7
			ζ	140	1,5	125,8	121	41,5
			η	155	2,9	125,8	143	48,9
	30	90	α	444	9,7	127,3	140	47,9
			β	132	2,8	125,6	129	44,2
			γ	183	3,9	126,1	145	49,6
			δ	152	2,1	126,0	122	41,5
			ϵ	152	2,3	126,1	133	45,3
			ζ	152	1,6	125,8	155	52,9
			η	127	2,8	125,8	134	45,6
1	60	60	α	152	3,0	125,7	130	44,5
			β	216	4,9	125,8	140	47,9
			γ	152	2,3	125,8	128	43,8
			δ	216	3,5	126,2	144	49,3
			ϵ	140	2,4	126,0	144	49,0
			ζ	178	3,4	126,5	146	50,0
			η	178	2,9	125,7	139	47,5
	30	90	θ	178	2,5	125,8	143	48,7
			α	305	7,1	126,6	137	46,7
			β	127	2,3	125,5	129	43,9
			γ	229	2,0	125,8	131	44,5
			δ	152	3,2	126,1	142	48,5
			ϵ	127	2,4	125,8	119	40,8
			ζ	203	4,2	126,3	144	49,3
η	152	2,1	125,5	135	46,1			

Tableau C.2 Température de fusion et taux de cristallinité pour le HDPE moussé.

FA (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Coupe	Épaisseur (µm)	Masse (mg)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	χ (%)
0	60	60	α'	292	7,0	127,0	140	47,8
			β'	51	1,2	125,2	127	43,5
			γ'	259	5,1	127,3	147	50,1
			δ'	127	3,1	126,6	141	48,0
			ε'	147	3,4	126,5	153	52,4
			ζ'	157	3,1	126,5	156	53,1
			η'	152	3,2	126,5	152	51,9
	30	90	α'	483	10,8	127,6	149	50,8
			β'	25 ^a	-	-	-	-
			γ'	330	7,3	127,5	159	54,2
			δ'	76	1,2	126,5	178	60,7
			ε'	267	4,9	127,1	155	53,0
			ζ'	140	2,8	126,0	149	51,0
			η'	51	2,8	125,8	136	46,4
0,5	60	60	α'	203	4,5	126,0	131	44,8
			β'	203	4,4	125,8	140	47,7
			γ'	165	2,1	125,5	135	46,0
			δ'	178	3,4	126,2	135	46,1
			ε'	163	3,1	126,3	141	48,2
			ζ'	165	2,8	126,2	150	51,4
			η'	142	2,4	125,7	136	46,3
	30	90	α'	254	6,0	126,3	136	46,5
			β'	122	3,2	125,6	129	44,0
			γ'	231	2,8	126,0	142	48,5
			δ'	206	2,7	126,3	145	49,5
			ε'	152	1,8	125,6	128	43,7
			ζ'	178	3,1	126,0	133	45,2
			η'	157	2,8	125,8	139	47,6
1	60	60	α'	279	6,7	126,3	140	47,6
			β'	165	3,9	125,6	124	42,2
			γ'	165	2,5	125,6	144	49,1
			δ'	178	4,0	126,1	131	44,8
			ε'	127	2,5	126,0	119	40,6
			ζ'	152	3,5	126,1	114	38,9
			η'	165	3,4	125,8	127	43,4

^a Épaisseur trop faible pour pouvoir en faire l'analyse.