

Evaluación físico-química de composites madera-plástico para el diseño de productos

Santos Adriana Martel-Estrada^{1a}; Ana Jessica Morales-Rivera¹; Imelda Olivas-Armendáriz²;
Fátima Aguilar-Cera¹

¹Departamento de Diseño, Instituto de Arquitectura, Diseño y Arte, ²Departamento de Física y Matemáticas, Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Av. Del Charro No. 450 Nte. Ciudad Juárez, México. CP. 32310.

^amizul@yahoo.com

Fecha recepción: diciembre 23 de 2020

Fecha aceptación: junio 2 de 2021

Resumen

Los residuos de madera son tratados comúnmente como desecho y existe un problema para su disposición. Actualmente, las fibras son utilizadas para producir papel, material de construcción y bioplásticos; aunque han sido desarrollados previamente materiales compuestos madera-plástico, no hay reportes de uno con matriz de policaprolactona. Durante la investigación se desarrollaron materiales compuestos policaprolactona-harina de madera de álamo que fueron caracterizados por medio de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier, biodegradación, prueba de captación de agua, propiedades mecánicas de flexión a tres puntos y barrido de temperatura. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido mostraron materiales compuestos con uniformidad en la matriz, la espectroscopía evidenció interacción del grupo carbonilo de la policaprolactona y el enlace de estiramiento O-C-O con los grupos OH de la madera. Los materiales compuestos son resistentes a la degradación hidrolítica aún bajo los efectos de los rayos UV. De acuerdo con los resultados, se obtuvo un material apropiado para su uso en diseño de productos, por lo que finalmente fue generada una propuesta de diseño del mismo.

Palabras clave: Residuos de madera; Álamo; Policaprolactona; Composites madera-plástico; Microscopía electrónica; Espectroscopía de infrarrojo.

Physico-chemical evaluation of Wood plastic composites for product design

Abstract

Wood waste is commonly treated as waste, and there is a problem for its disposal. Currently, fibers are used to produce paper, building material, and bioplastics, although wood-plastic composite materials have previously been developed, there are no reports of one with a polycaprolactone matrix. During this research, polycaprolactone-poplar wood composite materials were developed that were characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, biodegradation, water uptake test, three-point bending mechanical properties, and temperature sweeping. Scanning electron microscopy images showed composite materials in a uniform matrix, spectroscopy showed the interaction of the carbonyl group of polycaprolactone and the stretch bond O-C-O with the OH groups of wood. Composite materials are resistant to hydrolytic degradation even under the effects of UV rays. According to the results, an appropriate material was obtained for product design, so a design proposal for it was eventually generated.

Keywords: *Wood waste; Poplar; Polycaprolactone; Wood-plastic composite; Scanning electron microscopy; Infrared spectroscopy.*

Avaliação físico-química de compósitos madeira-plástico aplicados ao design de produtos

Resumo

A eliminação de resíduos de madeira, comumente tratados como desperdício, ocasiona problemas em seu processo de descarte. Atualmente, as fibras são utilizadas na produção de papel, material de construção e bioplásticos; embora materiais compostos de madeira-plástico tenham sido desenvolvidos anteriormente, não há relatos de algum com matriz de policaprolactona. Durante a presente pesquisa, foram desenvolvidos materiais compósitos de policaprolactona-farinha de madeira de choupo que foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, biodegradação, teste de absorção de água, propriedades mecânicas de flexão em três pontos e varredura de temperatura. Imagens de microscopia eletrônica mostraram materiais compostos com uniformidade na matriz, a espectroscopia mostrou interação do grupo carbonil de policaprolactona e da ligação elástica O-C-O com os grupos de madeira OH. Os materiais compostos são resistentes à degradação hidrolítica mesmo sob os efeitos dos raios UV. De acordo com os resultados alcançados, foi obtido um material adequado para uso em projeto de produto, para o qual foi finalmente gerada uma proposta formal de design.

Palavras-chave: *Resíduos de madeira; Poplar; Policaprolactona; Compósito madeira-plástico; Microscopia eletrônica de varredura; Espectroscopia infravermelha.*

Introducción

Ha sido estimado que no existirán suficientes productos forestales en el mercado para 2030, por lo que los esfuerzos se han centrado en el manejo eficiente, reúso de productos y desechos de lignocelulosa [1]. Una posibilidad de mejorar la economía circular es usar diferentes materiales de desecho y productos de diferentes sectores [2]; la ventaja de usar materiales reciclados no sólo ofrece un menor precio, sino que es más eco-efectivo que disponerlos [2]. Los residuos del corte de madera, han sido comúnmente tratados como desecho y existe un problema para su disposición. Actualmente las fibras recuperadas son utilizadas para producir productos de papel, material de construcción y bioplásticos [1]. Fibras como el cáñamo, yute y bambú han sido estudiados debido a sus propiedades mecánicas [3], así como abeto, pino, eucalipto, arce, haya y roble se incluyen generalmente como harinas embebidas en matrices poliméricas [4].

Los materiales compuestos son un material multifase que consiste de un material matriz con una fase de refuerzo, es decir, en el caso de los materiales WPC, generalmente se usa la madera como refuerzo en forma de harina [5], y fibras [1,2,6]. Los compositos madera plástico (WPC) son materiales amistosos ambientalmente debido a que la fuente del material puede ser materiales vírgenes o reciclados, que permiten reducir los costos de manufactura, energía y el consumo de materiales vírgenes [6]. Los materiales compuestos madera plástico, han sido utilizados en aplicaciones de exteriores como cubiertas, revestimientos y marcos de ventanas, donde el material está expuesto a la humedad, a las acciones de congelación-descongelación y a los rayos ultravioleta [6], así como en aplicaciones de interiores en partes de edificios que han mejorado sus propiedades en relación con materiales convencionales [7].

El uso de WPC ha crecido rápidamente debido al incremento en aplicaciones en la construcción, componentes automotrices, industria del mueble y diversos bienes industriales y del consumidor [1,3,8]. Tan solo en China el desarrollo de este mercado se ha triplicado entre 2010 y 2012 [2]; los materiales han atraído diferentes investigaciones debido a su bajo costo de producción, densidad del material y propiedades mecánicas apropiadas para aplicaciones generales, combinadas con su renovabilidad [9,10].

Previamente han sido desarrollados materiales WPC, elaborados a partir de mezclas de polietileno y polipropileno [11,12], fenol-formaldehído [5], polipropileno [13,14], polietileno de alta y baja densidad [15,20], policloruro de vinilo [21], policloruro de vinilo con quitosana [22], polietileno de alta densidad [23], polibutileno succinato [24], polihidroxialcanoato [8], y plástico reciclado [11]. Algunas de las ventajas asociadas con el uso de fibras naturales como refuerzo incluyen esfuerzo mecánico específico alto, propiedades aislantes térmicas, biodegradabilidad, compostabilidad [25], fácilmente disponibles a bajo costo [26], mientras que sus limitantes incluyen la incompatibilidad de las fibras con las matrices poliméricas [3], la tendencia a formar agregados durante el proceso, un alto contenido de grupos hidroxilo lo que favorece la absorción de humedad [27], composición compleja de polisacáridos [28], temperaturas de proceso limitadas y baja resistencia al fuego [3]. La incompatibilidad entre las fibras es debida principalmente a su naturaleza hidrofílica y por ende a la presencia de los grupos hidroxilo y otros grupos polares. Cuando estas fibras son combinadas con matrices poliméricas de naturaleza hidrofóbica, se produce una débil adhesión y delaminación [29]. El álamo (*Populus spp*) y sus híbridos han sido considerados como una alternativa de fuente de madera, debido a su rápida tasa de crecimiento y su fácil reproducción; representan una de las más abundantes especies en Norte América. Tan sólo en Canadá se estima que ocupan cerca del 50% de la superficie boscosa. Actualmente, la madera de álamo es utilizada principalmente como fibra para pulpa y en la industria de papel, sus productos ingenieriles se enfocan en aglomerado para construcción, madera de capas sujetas con adhesivos y materiales compuestos. Es un material compuesto que consiste principalmente de tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina [30]. La policaprolactona (PCL) fue uno de los primeros polímeros sintetizados por el grupo de Carothers en 1930. Se hizo comercialmente disponible debido a los esfuerzos por identificar polímeros sintéticos que pudieran ser degradados por microorganismos. La PCL puede ser preparada seguida de una polimerización por apertura del anillo; usando una variedad de catalizadores [31], tiene una temperatura de transición vítrea de -60 °C y una temperatura de fusión de 60-70 °C, con una tasa de biodegradación más lenta que otros polímeros biodegradables [32]. Los WPC son plásticos resistentes al ataque fúngico, no

obstante, una de sus mayores problemáticas es que son muy susceptibles a degradación biológica, por este motivo, se evita su uso donde haya agua presente [4].

El objetivo de la presente investigación es obtener un material compuesto de PCL/harina de álamo para así evaluar su uso potencial como material para el diseño industrial, a partir de sus propiedades mecánicas, de degradación hidrolítica y por radiación ultravioleta.

Materiales y métodos

Para esta investigación se utilizó aserrín de madera obtenido por medio de un proceso de molido, para obtener una harina fina de madera. Se utilizó Policaprolactona de alta densidad (Sigma-Aldrich, 440744). La Policaprolactona fue molida, cribada con cedazo y se realizaron composiciones 80/20 y 75/25 harina de álamo/Policaprolactona. El tamaño promedio de las fibras o harina utilizado fue de 237,79 μm . Se tomaron 70 mediciones utilizando el software EM Wizard directamente en la micrografía y se obtuvo la media aritmética.

Las composiciones fueron sometidas a calor en un horno a 80 °C durante una hora. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo JEOL JSM7000F para observar la estructura y porosidad de las muestras. Se utilizó un espectrofotómetro FTIR-ATR (Nicolet 6700) a 100 escaneos y una resolución de 16 cm^{-1} , en el cual fueron analizadas las muestras sin preparación previa. Se realizaron dos grupos de prueba, uno de ellos fue sometido a luz ultravioleta por 24 horas, y el otro grupo no. Ambos grupos fueron sometidos a degradación hidrolítica en una solución amortiguadora de fosfato en diferentes periodos de tiempo (1, 2, 3, 4, 5 y 6 semanas). Cada muestra fue sumergida en 5 mL de solución amortiguadora por triplicado. Una vez transcurrido el periodo de tiempo, las muestras eran extraídas y secadas en estufa de vacío a temperatura ambiente. La degradación fue calculada por comparación de peso antes y después de la prueba.

Posteriormente fue realizada la prueba de humidabilidad y retención de agua por triplicado a 1, 2, 3, 4 y 5 horas. Para esta prueba se utilizó agua destilada, en vasos de precipitados de 40 mL se añadió 5 mL de agua y se sumergió 1 trozo del

compuesto previamente pesado por cada vaso. Se dejaron de 1 a 5 horas. Pesando cada hora la muestra, para calcular el nivel de absorción que este tuvo. A la par se hizo lo mismo con trozos de madera virgen para hacer un comparativo de la absorción entre la madera y nuestro compuesto. Las muestras entonces eran pesadas, y se calculó la humidabilidad como un porcentaje del peso de las películas. La tasa de adsorción fue determinada por medio del método gravimétrico. Se realizó barrido de temperatura de -100 °C a 100 °C a 5 °C/cm en una geometría de flexión en tres puntos. El tamaño de las muestras fue de: 12,7 mm de ancho x 30 mm de largo x 3 mm de espesor. También se realizó la prueba de esfuerzo-deformación a 40 °C también de flexión en 3 puntos. Como método para generar la propuesta de diseño se utilizó la metodología de Karana [33], orientado por materiales para la generación de esta propuesta de valor aprovechando las propiedades.

Resultados

Se puede considerar que la absorción de agua es uno de los principales parámetros dimensionales de la inestabilidad de un WPC, debido a las características hidrofílicas y a las partículas de harina de madera ricas en grupos -OH [24]. Esta absorción de agua es atribuida tanto a la porosidad de las muestras como a la humedad que puede ser captada por las partículas de madera. En la **Figura 1**, se puede apreciar, que los materiales compuestos mostraron uniformidad en la matriz, en la que no resultaron visibles las partículas de madera, y se pudo apreciar escasa porosidad. Esto resultó similar tanto para las muestras 75/25 (**Figura 1a**), como para las 80/20 (**Figura 1b**). La **Figura 2** muestra las vibraciones de los grupos OH correspondientes a las partículas de madera alrededor de 3350 cm^{-1} [34]. El enlace asimétrico de estiramiento CH_2 de la policaprolactona fue encontrado en 2943 cm^{-1} , en 1728 cm^{-1} se encontró el estiramiento carbonilo, en 1237 cm^{-1} el enlace de estiramiento O-C-O [35]. De acuerdo con lo observado, los resultados sugieren interacción del grupo carbonilo de la PCL y el enlace de estiramiento O-C-O con los grupos OH de la madera.

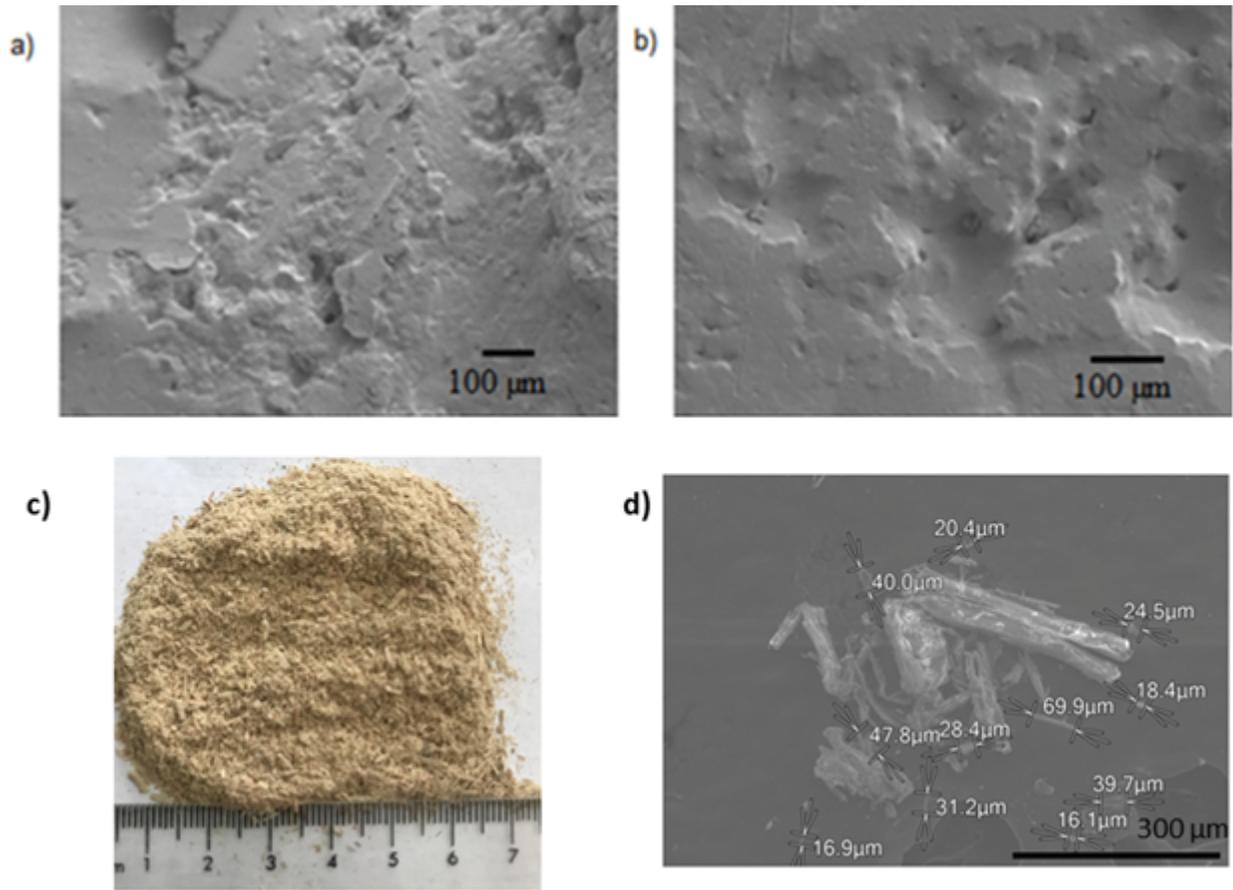


Figura 1. Micrografías de SEM de a) 75/25, b) 80/20 policaprolactona/harina de álamo, c) fotografía de harina de álamo y d) micrografía de la harina de álamo.

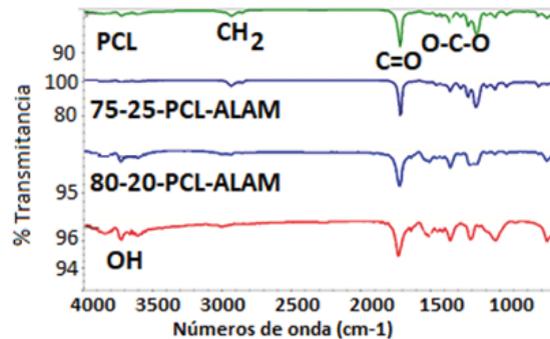


Figura 2. Espectros de infrarrojo de los materiales compuestos.

De acuerdo con el análisis realizado en las pruebas de biodegradación (**Figura 3a y 3b**), se pudo observar que el material sufre una degradación en su peso mínima, de menos del 0,05% a seis semanas, tanto con las muestras expuestas a radiación (**Figura 3a**), como las que no fueron sometidas a este tratamiento (**Figura 3b**).

Esto puede ser atribuido a las características hidrofóbicas de la policaprolactona que son aprovechadas en la elaboración del WPC [36]. Esta prueba se realizó para comparar el efecto de la luz UV sobre los WPC en relación con su degradación hidrolítica, y los resultados mostraron que los materiales compuestos sufren una

degradación mínima, a pesar de que las muestras fueron sometidas a 24 horas de radiación UV. Este tiempo es muy superior al utilizado en otros

experimentos en donde el tiempo es menor a 1 hora [32].

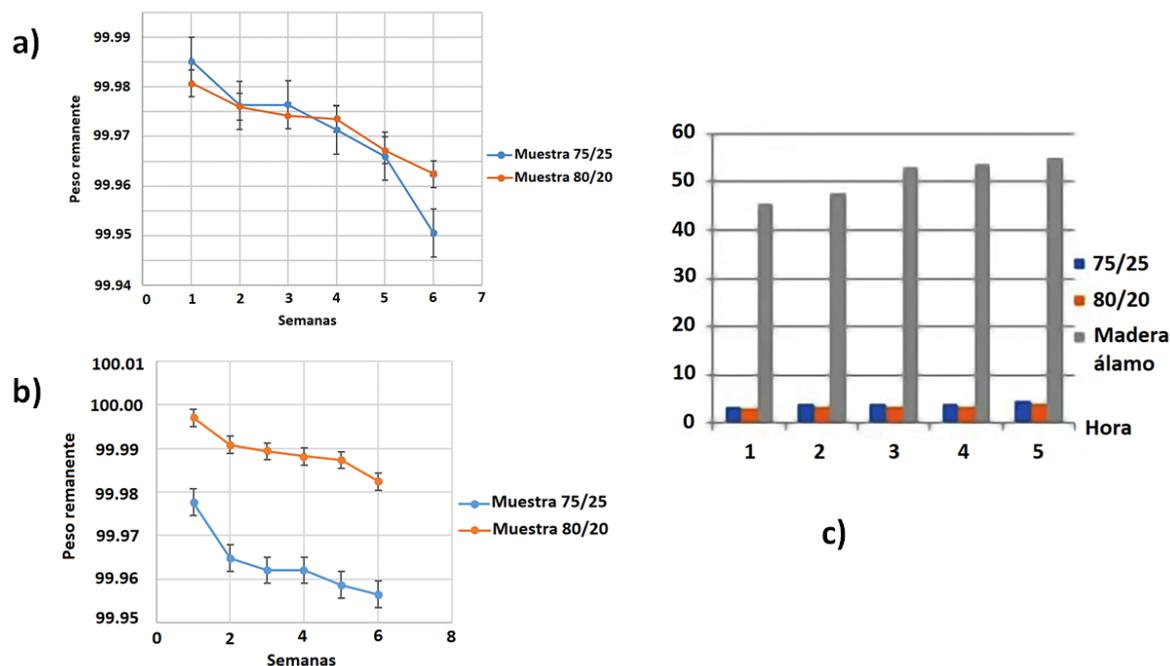


Figura 3. a) Muestras 75/25 y 80/20 harina de álamo/policaprolactona expuestas a 24 horas de luz UV y b) muestras 75/25 y 80/20 sin tratamiento de radiación, sujetas a degradación hidrolítica por 6 semanas y c) porcentaje de humedad captada por las muestras de madera de álamo y las composiciones 80/20 y 75/25 harina de álamo/Policaprolactona.

Para determinar la durabilidad del material compuesto la capacidad de absorción de agua, es un parámetro indispensable, debido a que la humedad causa fallas interfaciales en las partículas de madera [37]. Esta capacidad de absorción es un resultado de la porosidad de superficie y la absorción de las partículas de madera principalmente en este material, debido a que la Policaprolactona es un material con una hidrofobicidad elevada [38]. Fue corroborado por medio de las micrografías de SEM (Figura 1a y 1b), que el material compuesto no muestra una porosidad significativa, lo que favorece la no captación de humedad.

Los bajos porcentajes de captación de agua de las muestras, comparados con las muestras de madera, así como la saturación de humedad que se puede apreciar en la tendencia mostrada a lo largo del tiempo de prueba (Figura 3c), permite sugerir que el material compuesto sólo permite captar un porcentaje menor al 5% del peso del material compuesto, lo que implica que las fibras

de madera no pueden captar humedad debido a la protección de la matriz polimérica. Es importante destacar que, en otros estudios, esta tendencia de estabilidad de absorción de humedad, se presenta en periodos más largos de tiempo, como 90 días [24]. Es importante señalar que el tipo de comportamiento mostrado, indica la hidrofobicidad de la muestra. La humedad de las muestras pudo ser adquirida a través de los grupos OH de la muestra, los huecos entre la matriz polimérica y la harina de madera, el volumen libre de polímero o los huecos generados por la misma humedad [24]. Esto permite verificar que la Policaprolactona mejora las propiedades del compuesto ya que los resultados muestran que las moléculas de agua, no son tan atraídas por el material, como por otras fibras previamente utilizadas [8]. Esto contrasta con la hidrofiliidad de las fibras naturales que generalmente provocan una alta absorción que causa una adhesión débil y una rugosidad de superficie no adecuada en condiciones de humedad [3]. En esencia, ha sido considerado que

el proceso de absorción de agua en la madera está relacionado con el rompimiento y reorganización de los componentes lignocelulósicos de la madera, lo que permite la interacción de sus enlaces hidrógeno con los grupos hidroxilos [24,39]. El análisis de flexión es comúnmente desarrollado para medir el módulo y esfuerzo de flexión de todo tipo de materiales y productos. Este tipo de prueba permite medir el esfuerzo de flexión y el módulo de flexión para compuestos, plásticos, cerámicos y concreto [40]. La **Figura 4** muestra las curvas esfuerzo-deformación para los materiales compuestos. El módulo de Young obtenido en las muestras es significativamente mayor al reportado por otros autores, como Tiwari *et al.* [35], cuyo rango oscila de 22 a 38 MPa para nanofibras y los reportados por Esmaeizadeh *et al.* [41], para nanocompuestos de 38 MPa a 94 MPa. A diferencia de otro tipo de materiales compuestos, en las muestras no ocurre fluctuación de esfuerzo antes de alcanzar el máximo valor [42]. Después de alcanzar el esfuerzo máximo las curvas caen, e inmediatamente después las muestras arrojan un ligero comportamiento plástico antes de romperse, presentando un esfuerzo de flexión de 1,02 MPa y 1,902 MPa para las muestras 80/20 y 75/25 respectivamente. Este comportamiento puede proceder de las interacciones químicas débiles que ocurren entre los materiales que componen la muestra. No obstante, esta información sugiere que las propiedades mecánicas de las muestras

mejora con el aumento de la proporción de Policaprolactona en la muestra.

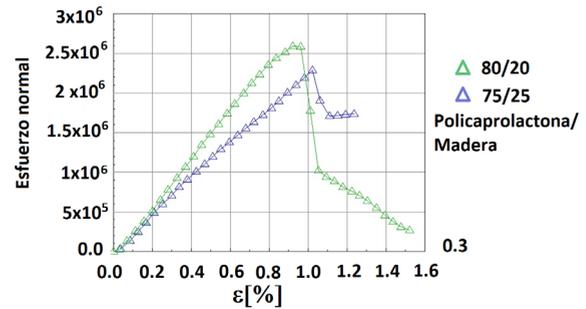


Figura 4. Curvas esfuerzo-deformación de la prueba de flexión a tres puntos para las muestras.

Con respecto al barrido de temperatura para las muestras, en ambos casos se encontró una conducta similar, especificando que en la muestra 75/25 dio como resultado $T_m = 52,02\text{ }^\circ\text{C}$, y en la muestra 80/20 tenemos una $T_m = 63,07\text{ }^\circ\text{C}$, lo que sugiere que la interacción con la harina de madera aumenta la temperatura de fusión del material compuesto (**Figura 5**). Esto coincide con lo reportado previamente, en donde se había reportado que el T_m para la Policaprolactona se encontraba alrededor de $52\text{ }^\circ\text{C}$ [43]. Estos son resultados positivos con temperaturas de proceso, ya que otras investigaciones han encontrado temperaturas de fusión de este tipo de materiales arriba de $140\text{ }^\circ\text{C}$ [44].

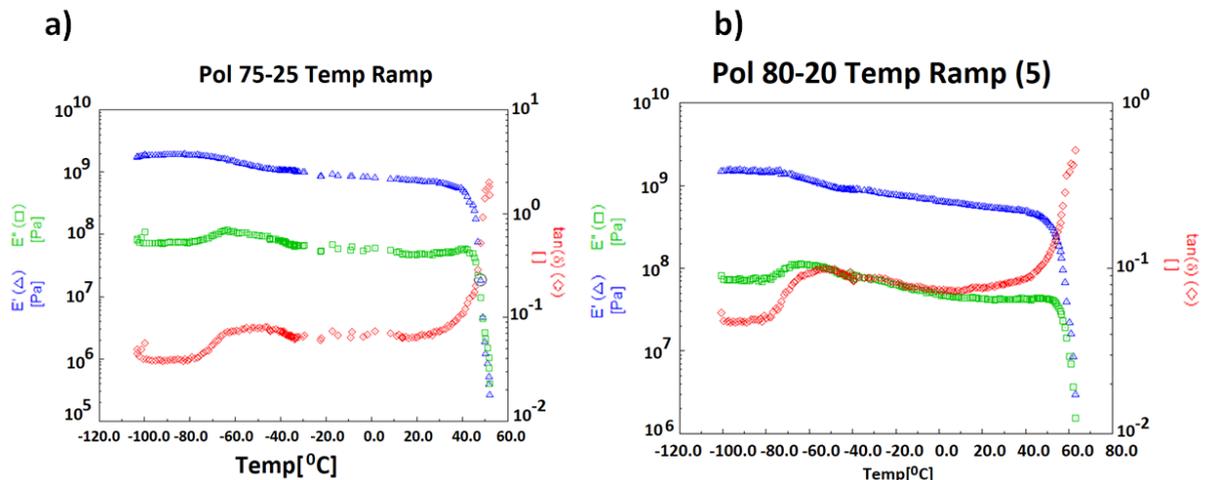


Figura 5. Barrido de temperatura para las muestras a) 75/25 y b) 80/20 Policaprolactona/harina de álamo.

De acuerdo con las propiedades del material, se realizó una propuesta de valor enfocada a los sanitarios de un hogar. Esta propuesta se basa en las tendencias de diseño expuestas en la feria de diseño ISH 2019, en la cual se expuso el uso de materiales alternos y sustentables en el diseño de sanitarios. La propuesta de valor tiene como mercado meta a familias de 2 a 6 personas que

cuenten con un sanitario y tengan como necesidad el ahorro de espacio en el sanitario. El producto, cuenta con un cajón y una repisa inferior para el posicionamiento de los artículos que usan diariamente en los sanitarios. Finalmente, esta propuesta de valor fue generada en el software Rhinoceros 4.1 y se renderizó de forma visual en Autodesk 3DS Max versión 2018 (Figura 6).



Figura 6. Propuesta de diseño para gabinete de lavabo utilizando el material analizado.

Conclusiones y/o recomendaciones

Durante la presente investigación fue desarrollado exitosamente un material compuesto maderaplástico, con características de hidrofobicidad que no limitan su uso en ambientes húmedos. De igual manera, las propiedades mecánicas mostradas por los materiales compuestos permiten identificarlos con gran potencial para su uso en desarrollo de productos. Los autores hemos propuesto una posible aplicación del mismo, que esperamos pueda ser útil para apreciar las ventajas del material compuesto.

Referencias bibliográficas

- [1] Zhou Y, Stanchev P, Katsou E, Awad S, Fan M. A circular economy use of recovered sludge cellulose in wood plastic composite production: Recycling and eco-efficiency assessment. *Waste Manage.* 2019;99:42-8.
- [2] Keskisaari A, Kärki T. The use of waste materials in wood-plastic composites and their impact on the profitability of the product. *Resour Conserv Recycl.* 2018;134:257-61.
- [3] Azwa Z, Yousif B, Manalo A, Karunasena W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater. Des.* 2013;47:424-42.
- [4] Catto AL, Montagna LS, Almeida SH, Silveira RM, Santana RM. Wood plastic composites weathering: Effects of compatibilization on biodegradation in soil and fungal decay. *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 2016;109:11-22.
- [5] Ramesh RS, Sadashivappa K, Sharanaprabhu L. Physical and Mechanical Properties: Hot pressed Phenol Formaldehyde based Wood Plastic Composite. *Materials Today: Proceedings.* 2018;5(11, Part 3):25331-40.
- [6] Hyvärinen M, Ronkanen M, Kärki T. The effect of the use of construction and demolition waste on the mechanical and moisture properties of a wood-plastic composite. *Compos. Struct.* 2019;210:321-6.
- [7] Jamekhorshid A, Sadrameli SM, Barzin R, Farid MM. Composite of wood-plastic and micro-encapsulated phase change material (MEPCM) used for thermal energy storage. *Appl. Therm. Eng.* 2017;112:82-8.
- [8] Chan CM, Vandi L-J, Pratt S, Halley P, Richardson D, Werker A, *et al.* Mechanical performance and long-term indoor stability of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based wood plastic composites (WPCs) modified by non-reactive additives. *Eur. Polym. J.* 2018;98:337-46.

- [9] Fornasieri M, Alves JW, Muniz EC, Ruvolo-Filho A, Otaguro H, Rubira AF, *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane composites of wood waste and polyols from chemically recycled pet. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42(2):189-95.
- [10] Kazemi Najafi S. Use of recycled plastics in wood plastic composites - a review. *Waste Manag*. 2013;33(9):1898-905.
- [11] Turku I, Keskiisaari A, Kärki T, Puurtinen A, Marttila P. Characterization of wood plastic composites manufactured from recycled plastic blends. *Compos. Struct*. 2017;161:469-76.
- [12] Taufiq MJ, Mansor MR, Mustafa Z. Characterisation of wood plastic composite manufactured from kenaf fibre reinforced recycled-unused plastic blend. *Compos. Struct*. 2018;189:510-5.
- [13] Vedrtnam A, Kumar S, Chaturvedi S. Experimental study on mechanical behavior, biodegradability, and resistance to natural weathering and ultraviolet radiation of wood-plastic composites. *Composites Part B: Engineering*. 2019;176:107282.
- [14] Lin X, Zhang Z, Zhang Z, Sun J, Wang Q, Pittman CU. Catalytic fast pyrolysis of a wood-plastic composite with metal oxides as catalysts. *Waste Manage*. 2018;79:38-47.
- [15] Toghyani A, Matthews S, Varis J. Effect of dwell time and press speed on the forming quality of the press formed wood plastic composite product. *Procedia CIRP*. 2019;81:524-8.
- [16] Animpong MAB, Oduro WO, Koranteng J, Ampomah-Benefo K, Bofo-Mensah G, Akufu-Kumi K, *et al.* Coupling effect of waste automotive engine oil in the preparation of wood reinforced LDPE plastic composites for panels. *S. Afr. J. Chem. Eng*. 2017;24:55-61.
- [17] Kaboorani A. Characterizing water sorption and diffusion properties of wood/plastic composites as a function of formulation design. *Constr Build Mater*. 2017;136:164-72.
- [18] Koohestani B, Ganetri I, Yilmaz E. Effects of silane modified minerals on mechanical, microstructural, thermal, and rheological properties of wood plastic composites. *Composites Part B: Engineering*. 2017;111:103-11.
- [19] Palm A, Smith J, Driscoll M, Smith L, Scott Larsen L. Chemical constituent influence on ionizing radiation treatment of a wood-plastic composite. *Radiat. Phys. Chem*. 2016;124:164-8.
- [20] Youssef AM, Hasanin MS, Abd El-Aziz ME, Darwesh OM. Green, economic, and partially biodegradable wood plastic composites via enzymatic surface modification of lignocellulosic fibers. *Heliyon*. 2019;5(3):e01332.
- [21] Jiang L, He C, Fu J, Wang L. Serviceability analysis of wood-plastic composites impregnated with paraffin-based Pickering emulsions in simulated sea water-acid rain conditions. *Polym. Test*. 2018;70:73-80.
- [22] Ge S-b, Gu H-P, Ma J-j, Yang H-Q, Jiang S-c, Liu Z, *et al.* Potential use of different kinds of carbon in production of decayed wood plastic composite. *Arab. J. Chem*. 2018;11(6):838-43.
- [23] Matthews S, Toghyani AE, Ovaska S-S, Hyvärinen M, Tanninen P, Leminen V, *et al.* Role of moisture on press formed products made of Wood Plastic Composites. *Procedia Manuf*. 2018;17:1090-6.
- [24] Petchwattana N, Sanetuntikul J, Sriromreun P, Narupai B. Wood Plastic Composites Prepared from Biodegradable Poly(butylene succinate) and Burma Padauk Sawdust (*Pterocarpus macrocarpus*): Water Absorption Kinetics and Sunlight Exposure Investigations. *J. Bionic Eng*. 2017;14(4):781-90.
- [25] Jiang Y, Yarin AL, Pan Y. Printable highly transparent natural fiber composites. *Mater. Lett*. 2020;277:128290.
- [26] Vanitha R, Kavitha C. Development of natural cellulose fiber and its food packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020.
- [27] Hariprasad K, Ravichandran K, Jayaseelan V, Muthuramalingam T. Acoustic and mechanical characterisation of polypropylene composites reinforced by natural fibres for automotive applications. *J. Mater. Res. Technol*. 2020;9(6):14029-35.
- [28] Le Duigou A, Correa D, Ueda M, Matsuzaki R, Castro M. A review of 3D and 4D printing of natural fibre biocomposites. *Materials & Design*. 2020;194:108911.
- [29] Dittenber DB, GangaRao HVS. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012;43(8):1419-29.
- [30] Ding W-D, Koubaa A, Chaala A. Mechanical properties of MMA-hardened hybrid poplar wood. *Industrial Crops and Products*. 2013;46:304-10.
- [31] Woodruff MA, Huttmacher DW. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*. 2010;35(10):1217-56.

- [32] Samoladas A, Bikiaris D, Zorba T, Paraskevopoulos KM, Jannakoudakis A. Photochromic behavior of spiropyran in polystyrene and polycaprolactone thin films – Effect of UV absorber and antioxidant compound. *Dyes Pigm.* 2008;76(2):386-93.
- [33] Karana E, Barati, B., Rognoli, V., van der Laan. Material driven design (MDD): a method to design for material experiences. *International Journal of Design.* 2015;9(2):35-54.
- [34] Gao X, Lin L, Pang J, Chen F, Li Q. Effects of impulse-cyclone drying and silane modification on the properties of wood fiber/HDPE composite material. *Carbohydrate Polymers.* 2019;207:343-51.
- [35] Pavlišnáková V, Fohlerová Z, Pavlišák D, Khunová V, Vojtová L. Effect of halloysite nanotube structure on physical, chemical, structural and biological properties of elastic polycaprolactone/gelatin nanofibers for wound healing applications. *Materials Science and Engineering: C.* 2018;91:94-102.
- [36] Tiwari AP, Joshi MK, Lee J, Maharjan B, Ko SW, Park CH, *et al.* Heterogeneous electrospun polycaprolactone/polyethylene glycol membranes with improved wettability, biocompatibility, and mineralization. *COLLOID SURF. A-PHYSICOCHEM. ENG. ASP.* 2017;520:105-13.
- [37] Chaudemanche S, Perrot A, Pimbert S, Lecompte T, Faure F. Properties of an industrial extruded HDPE-WPC: The effect of the size distribution of wood flour particles. *Constr Build Mater.* 2018;162:543-52.
- [38] Amokrane G, Falentin-Daudré C, Ramtani S, Migonney V. A Simple Method to Functionalize PCL Surface by Grafting Bioactive Polymers Using UV Irradiation. *IRBM.* 2018;39(4):268-78.
- [39] Unsal O, Candan Z, Korkut S. Wettability and roughness characteristics of modified wood boards using a hot-press. *Ind Crops Prod.* 2011;34(3):1455-7.
- [40] Scărlătescu DD, Modrea A, Stanciu MD. Three-point Bend Test to Determine the Mechanical Behavior of the Tubes Used in Water Supply Networks. *Procedia Manufacturing.* 2019;32:179-86.
- [41] Esmaeilzadeh J, Hesaraki S, Hadavi SM-M, Ebrahimzadeh MH, Esfandeh M. Poly (d/l) lactide/polycaprolactone/bioactive glass nanocomposites materials for anterior cruciate ligament reconstruction screws: The effect of glass surface functionalization on mechanical properties and cell behaviors. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017;77:978-89.
- [42] Fan W, Dang W, Liu T, Li J, Xue L, Yuan L, *et al.* Fatigue behavior of the 3D orthogonal carbon/glass fibers hybrid composite under three-point bending load. *Materials & Design.* 2019;183:108112.
- [43] Tavares MR, Menezes LRd, Dutra Filho JC, Cabral LM, Tavares MIB. Surface-coated polycaprolactone nanoparticles with pharmaceutical application: Structural and molecular mobility evaluation by TD-NMR. *Polym. Test.* 2017;60:39-48.
- [44] Bourmaud A, Mérotte J, Siniscalco D, Le Gall M, Gager V, Le Duigou A, *et al.* Main criteria of sustainable natural fibre for efficient unidirectional biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2019;124:105504.