



UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences  
Présentée par Monsieur **Diène NDIAYE**  
Docteur 3<sup>ème</sup> cycle Pour l'obtention du grade de  
**DOCTEUR D'ETAT ès SCIENCES**  
Spécialité : Physico-chimie des Matériaux

**Sujet de la Thèse:**

**Contribution à l'étude de la caractérisation, des propriétés  
physico-mécaniques et du processus de photo vieillissement  
des composites bois polymères.**

Soutenue publiquement le 10 Mars 2012 devant la commission d'examen composée de:

**Président :**

M. Djibril DIOP : Professeur à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar

**Membres :**

M. Serigne Amadou NDIAYE : Professeur à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar

M. Amadou Seidou H.MAIGA : Maître de Conférences à l'Université Gaston Berger de Saint-Louis

M. Laurent Malanda MATUANA: Professeur à Michigan State University, USA (**Rapporteur**)

M. Jean Luc GARDETTE : Professeur à l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (**Rapporteur**)

M. Adams TIDJANI : Professeur à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar  
(**Rapporteur**)

# Sommaire

Remerciements.....	3
Présentation du document.....	5
Résumé .....	6
Abstract .....	7
Table des matières.....	8
Avant- Propos.....	11
Liste des tableaux.....	13
Liste des figures .....	14
Lexique.....	17
Liste des symboles.....	18
Liste des indices.....	19
Liste des publications parues dans des revues internationales.....	142

# I

## Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, qui ont bien voulu évaluer cette thèse. Ayant fait la plus grande partie des expériences au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire(LPMM) de l'Université Blaise Pascal(UBP) de Clermont-Ferrand en France et au Natural Resources Laboratory de Michigan State University (MSU) à East Lansing aux USA, Je me dois de remercier de nombreuses personnes.*

*Je commencerai par remercier le Professeur Jean-Luc Gardette et Sandrine Therias Morlat qui ont bien accepté de m'accueillir au LPMM de l'UBP à plusieurs reprises.*

*Je me dois aussi de remercier le Professeur Laurent Malanda Matuana pour m'avoir accueilli de novembre à décembre 2008 au sein du Natural Resources Laboratory de Michigan State University (MSU) à East Lansing aux USA. Un séjour qui m'a permis de compléter certaines expérimentations et d'initier de nouvelles manipulations oh ! Combien décisives dans la corroboration de certains résultats et des précieuses échanges scientifiques lors de mon séjour dans ce grand laboratoire. La manufacture d'une seconde série d'échantillons a eu lieu dans ce laboratoire ainsi que les tests mécaniques et la calorimétrie différentielle à balayage en anglais Differential scanning calorimeter (DSC).*

*Mes remerciements vont aussi au Pr Loïc Vidal du Service de Microscopie Electronique à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de l'Université de Mulhouse en France qui a été toujours disponible lors des caractérisations des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) en anglais Scanning Electronic Microscopy (SEM).*

*Mes remerciements vont au Pr Adams TIDJANI, l'un de mes directeurs de thèse. J'ai apprécié l'autonomie avec laquelle il m'a laissé évoluer, et son ouverture d'esprit vis à vis d'idées et de directions parfois très hétéroclites. Je lui suis vivement reconnaissant de m'avoir permis d'intégrer l'équipe du LRNA.*

*Je suis très honoré par la présence dans le jury des Professeurs Serigne Amadou NDIAYE et Djibril DIOP de l'Université Cheikh Anta Diop de Daka, qui ont bien voulu être juges de cette thèse. Je leurs adresse toute ma reconnaissance.*

*Je remercie vivement Monsieur, Amadou Seydou MAIGA, de l'Université Gaston Berger de Saint- Louis, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de participer au jury.*

*Je remercie également les collègues de l'UFR/SAT ainsi que tout le personnel de l'Université Gaston Berger de Saint-Louis(UGB) par leurs qualités humaines et les échanges fructueuses*

*tout au long de ma carrière universitaire en tant qu'enseignant-chercheur dans cet illustre temple du savoir.*

***Je** remercie également les collègues et le personnel de la Faculté des Sciences et Techniques (FST) plus particulièrement ceux du Département de Physique de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD).*

*J'ai beaucoup apprécié les discussions et échanges scientifiques avec tous les membres du LRNA (Dr Mamadou GUEYE, Dr Magatte DIAGNE, Pr Mamadou MBODJ, Pr Coumba THIANDOUME, Mr Anicet DASYLVA) qui ont toujours cultivé une ambiance bon enfant au labo et partout ailleurs. Pendant les moments de joie mais aussi de peine ils sont toujours présents pour aider à surmonter les épreuves avec grandeur, je leur exprime mes sincères remerciements.*

***Merci** à mes proches, mes amis, à ceux qui ont eu la gentillesse d'être présents ce jour-ci pour assister à ma soutenance !*

*Merci enfin à **Ndèye Awa FAYE**, mon épouse, pour m'avoir aimé, soutenu et supporté à chaque instant.*

***Merci** à mes **enfants** qui ont beaucoup patienté quand j'étais absorbé par les travaux de recherche et la rédaction dudit manuscrit.*

***Enfin** que tous ceux qui n'ont pas été mentionnés et qui ont contribué à la réalisation, de près ou de loin, de ce travail reçoivent mes remerciements.*

## II

### Présentation

Dans ce travail de thèse, nous tenterons tout d'abord de comprendre les mécanismes d'interaction entre le bois et les polymères pour arriver à produire des composites bois/polymères de qualité. Les échantillons produits seront caractérisés et par la suite nous étudierons leurs propriétés physico-chimiques.

Pour mener à bien ce travail, nous avons jugé utile de diviser ce mémoire en cinq chapitres:

\* L'introduction présente de façon générale le cadre de notre étude. Dans cette partie introductive, nous présenterons l'état de la recherche sur cette nouvelle génération de matériaux, les avantages, mais aussi les problèmes inhérents à la fabrication et aux coûts ainsi que les limites de ceux-ci.

\* Le premier chapitre présentera le contexte et la problématique de l'irruption de ces composites dits matériaux de nouvelle génération. Ce chapitre est aussi consacré à une synthèse bibliographique générale des travaux théoriques et expérimentaux sur les composites bois-polymères (CBP).

\* Le deuxième chapitre est consacré à la description des procédés de production des composites avec la fabrication de films et éprouvettes ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées lors de la caractérisation par microscopie électronique à balayage ou Scanning Electronic Microscopy (SEM) et par la calorimétrie différentielle à balayage ou Differential Scanning Calorimetry (DSC). Dans ce même chapitre nous décrirons l'analyse thermogravimétrique (TGA) ainsi que l'analyse dynamique mécanique (DMA) ainsi que la diffraction aux rayons X.

\* La troisième partie sera axée sur les résultats et discussions des expérimentations abordées tout au long du sujet. Dans cette partie, seront argumentées les propriétés physico-mécaniques après avoir relaté la caractérisation et les comportements thermiques des CBP. Dans ce même chapitre, une bonne partie sera consacrée à l'étude chimique de la photo-oxydation accélérée des CBP en SEPAP. Des spectres UV-visible et infrarouge par transformées de Fourier (FTIR) seront analysés avec des courbes de densité optique (D.O). Nous évaluerons également les conséquences de cette photo-oxydation sur les propriétés physiques et mécaniques des CBP tout en proposant un mécanisme de photooxydation des CBP.

\* La dernière partie consistera en la conclusion générale où l'on mettra en exergue les principaux résultats et discussions nécessaires tout en ouvrant les perspectives de recherche pour notre laboratoire.

### III

## Résumé

Le but principal de cette thèse est l'étude des propriétés physico-mécaniques, l'étude de la photo-oxydation accélérée ainsi que la caractérisation d'échantillons de composites bois polymères élaborés par extrusion et par injection molding.

La problématique de l'incompatibilité d'interface entre le bois hydrophile et le polymère hydrophobe, a été sensiblement résolue grâce à l'adjonction de l'anhydride maléique au composite lors de la manufacture par amélioration de l'adhésion du bois dans la matrice polymère. La caractérisation physique des échantillons a été suivie par microscopie électronique à balayage (MEB) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La dégradation thermique suivie par DSC, a révélée un décalage vers des températures plus élevées par incorporation de bois, de propylène greffé d'anhydride maléique (MAPP) ou d'argile. L'irradiation quant à elle montre une tendance inverse dans la cristallisation qui commence de manière plus précoce tout en réduisant le phénomène d'agent de nucléation joué par le bois envers la matrice polymère. Les propriétés mécaniques de quelques échantillons ont été effectuées. D'après les résultats, il a été observé que la traction, et les propriétés d'impact à la rupture diminuent selon que le taux de bois augmente. L'ajout du bois dans le polymère perturbe l'homogénéité de la matrice. Ce qui impacte certainement sur l'efficacité du transfert des contraintes de la matrice à la charge.

Le comportement à long terme des matériaux composites est un souci permanent des recherches sur leurs applications. On connaît le caractère très inflammable du bois et le caractère très poussé à l'oxydation des polymères surtout que les applications de ces matériaux sont soumises aux contraintes de la lumière et de la chaleur; ils sont donc sensibles à la lumière ultra-violette (UV) et au vieillissement thermique. Le suivi de la photo dégradation est appréhendé à l'échelle moléculaire par les spectroscopies infrarouge et UV-visible (méthodes non destructives).

*Mots-clés : Bois, Polymère, Composite, Spectroscopie, Infrarouge (IR), calorimétrie différentielle à balayage, microscopie électronique à balayage.*

## IV

### Abstract

The main purpose of this thesis is the study of physical and mechanical properties, the study of accelerated and natural photo-oxidation and the characterization of wood polymers composite samples prepared by extrusion and injection molding. The problem of incompatibility of the interface between hydrophilic wood and hydrophobic polymer has been substantially resolved by the addition of maleic anhydride in the composite during manufacturing by improving the adhesion of wood in the polymer matrix. The scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimeter (DSC) allowed characterization of the composites.

The thermal degradation monitoring by DSC, was shifted to a higher temperature by loading wood, MAPP and clay. Irradiation had reverse trend in precocity crystallization and reduces the phenomenon of nucleation agent played by the wood towards the matrix polymer. Some mechanical properties of the composites have been investigated. From the results, it was observed that the tensile, and impact properties decreased as the percentage of wood was increased. Adding wood into the polymer disrupts the homogeneity of the matrix. This would certainly affect the efficiency of stress transfer from the matrix to the filler.

The long-term behavior of composite materials is a concern researching for their applications. We know that wood is highly flammable and the polymer is very available to oxidation, especially as applications of these materials are subject to the constraints of light and heat and are therefore sensitive to UV light and thermal aging. The monitoring of the photo degradation is apprehended at the molecular level by infrared spectroscopy and UV-visible (non-destructive methods).

**Keywords:** *Wood, polymer, composite, Spectroscopy, Infrared (IR), Differential scanning calorimeter, Scanning electron microscopy.*

## Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE SUR LES COMPOSITES BOIS POLYMERES. ....</b>	<b>20</b>
<b>Définition d'un matériau composite.....</b>	<b>20</b>
<b>Caractéristiques des CBP .....</b>	<b>21</b>
<b>Le potentiel d'applications des CBP .....</b>	<b>23</b>
<b>Chapitre I: CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE DES COMPOSITES BOIS POLYMERES. ....</b>	<b>25</b>
<b>Chapitre II : ELABORATION ET CARACTERISATION DES COMPOSITES .....</b>	<b>30</b>
<b>II.1. Caractéristiques chimiques des constituants des composites .....</b>	<b>31</b>
II.1.1. Les constituants chimiques du bois .....	31
II.1.2. Caractéristiques des polymères.....	34
II.1.3. Les adjuvants .....	39
<b>II .2. Procédés de fabrication .....</b>	<b>43</b>
II .2.1. Les techniques plasturgistes.....	43
II .2.2. L'extrusion.....	44
II .2.3. L'injection.....	45
II.2.4. La Compression .....	46
<b>II.3. Matériels .....</b>	<b>46</b>
II.3.1. Mélangeur interne .....	48
II.3.2. Presse hydraulique manuelle .....	48
<b>II.4. Caractérisation.....</b>	<b>48</b>
II.4.1. Microscopie électronique à balayage.....	49
II.4.2 Diffraction aux rayons X : Principe de la méthode .....	51
II.4.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	52
II.4.3.1. Méthode analytique de la DSC .....	56
II.4.3.2. Méthode expérimentale de la DSC.....	57
II.4.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG) .....	58
II.4.5. Analyse mécanique Dynamique (DMA) .....	59
<b>II .5. Etude des propriétés physiques .....</b>	<b>60</b>
II .5.1. Echantillonnage et conditionnement.....	61
II.5.2. Stabilité (Absorption d'eau et Gonflement de l'épaisseur).....	61

<b>II.6. Etude des propriétés mécaniques .....</b>	<b>65</b>
III.6.1 Tests de la dureté .....	65
III.6.2. Propriétés de traction, de flexion et d'impact au choc .....	66
<b>II.7. Dispositifs de photo vieillissement accéléré .....</b>	<b>73</b>
Irradiation en UV-Visible et caractérisation chimique.....	79
<b>Chapitre III: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>82</b>
<b>III.1. Caractérisation .....</b>	<b>84</b>
III.1.1. Microscopie électronique à balayage.....	84
III.1.2. Résultats de la diffraction aux rayons X.....	88
III.1. 3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	91
III.1.4. Conclusion .....	98
III.1.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG) .....	99
<b>III.2. Etude des propriétés physiques (Prise d'eau et gonflement de l'épaisseur).....</b>	<b>102</b>
<b>III.3. Etude des propriétés mécaniques .....</b>	<b>105</b>
III.3.1. Tests de la dureté.....	105
III.3.2. Tests de traction et de flexion .....	106
III.3.3. Tests de la résistance au choc.....	109
III.3.4. Conclusion.....	115
<b>III.4. Etude chimique des Composites bois polymères. ....</b>	<b>117</b>
III.4.1. Irradiation en UV-Visible et caractérisation chimique .....	117
III.4.2. L'absorption en UV-visible.....	117
III.4.3. Influence de l'irradiation UV sur la structure chimique du PP, .....	
du PE et des composites.....	118
III.4.3.1. Analyse Infrarouge.....	118
III.4.3.2. Analyse du spectre UV-visible.....	122
III.4.3.3. Etude du taux d'oxydation .....	123
III.4.4. Conclusion.....	124
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>127</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>132</b>

**ANNEXE : Récapitulatif des publications scientifiques tirées de la thèse.....142**

**Articles déjà parus**

*Article 1* .....142

*Article 2*..... 148

*Article 3*.....157

**Article accepté:**

*Article 4* ..... .176

## VI

### Avant-propos

Trois publications tirées de la présente thèse ont déjà été effectivement publiées et une autre actuellement acceptée est en cours de publication (Lettres d'acceptation de l'éditeur + article sont joints en fin de document).

#### Article 1

*Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties.*

**Diène Ndiaye**<sup>a</sup>, Elisabeth Fanton<sup>b</sup>, Sandrine Morlat-Therias<sup>b</sup>, Loïc Vidal<sup>c</sup>, Adams Tidjani<sup>d</sup>, Jean-Luc Gardette<sup>b</sup>,

*Composites Science and Technology*, vol.68 (2008), pp. 2779–2784

*a* Université Gaston Berger de Saint-Louis, Sénégal.

*b* Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Université Blaise Pascal - UMR CNRS 6505, 63170 Aubière, France.

*c* Service de Microscopie Electronique, Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces UPR CNRS 9069, 15 rue Jean Starcky, BP 2488 F-68057 Mulhouse, France.

*d* Laboratoire de Rayonnements Naturel et Artificiel, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal.

#### Article 2

*Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Wood-Flour Composites.*

**Diène Ndiaye**<sup>1</sup>, Laurent M. Matuana<sup>2</sup>, Sandrine Morlat-Therias<sup>3</sup>, Loïc Vidal<sup>4</sup>, Adams Tidjani<sup>5</sup>, Jean-Luc Gardette<sup>3</sup>

*Journal of Applied Polymer Science*, Vol.119, (2011), pp. 3321–3328

1. Université Gaston Berger de Saint-Louis, Sénégal

2. School of Packaging, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824-1222, USA.

3. Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Unité Mixte de Recherche (France), Centre National de la Recherche Scientifique 6505, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

4. Service de Microscopie Electronique, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Centre National de la Recherche Scientifique Laboratoire de Recherche Commun 7228, 15 rue Jean Starcky, BP 2488 F-68057 Mulhouse, France.

5. Laboratoire de Rayonnements Naturel et Artificiel, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal.

**Article 3 :**

*Effects of coupling agents on thermal behavior and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites*

Diène Ndiaye<sup>1</sup> and Adams Tidjani<sup>2</sup>

*Journal of Composite Materials*, doi : 0021998311435675, first published on February 24, 2012

1. UFR Sciences Appliquées et Technologie, Université Gaston Berger de Saint-Louis

2. Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Cheikh Anta Diop de Dakar

**Article 4 accepté :**

**INTECH**

open science | open minds

In Tech d.o.o.  
Janeza Trdine 9  
51000 Rijeka, Croatia  
[www.intechweb.org](http://www.intechweb.org)  
T/F +385 51 686 166  
E [info@intechweb.org](mailto:info@intechweb.org)  
WWW. [intechweb.org](http://intechweb.org)

---

**NOTIFICATION OF ACCEPTANCE**

---

October 10, 2011

Dear Dr. Ndiaye,

On behalf of the Editorial Board it is my pleasure to inform you that the manuscript titled "**Morphology and thermo mechanical properties of wood /Polypropylene composites.**" has been accepted for publication in the book "**Polypropylene**", ISBN 979-953-307-489-3.

We firmly believe that your contribution will be of great importance for the scientific community.

Sincerely yours,  
Aleksandar Lazinica, CEO



**INTECH**  
d.o.o. Rijeka

## Liste des tableaux

<b>Tableau 2.1</b> : Dénomination des quatre polymères synthétiques les plus utilisés.....	<b>34</b>
<b>Tableau 2.2</b> : Applications des polymères thermoplastiques répertoriées.....	<b>35</b>
<b>Tableau 3.3</b> : Essais physiques et mécaniques réalisés et normes utilisées.....	<b>60</b>
<b>Tableau 3.1</b> : Composition et code des échantillons de CBP.....	<b>82</b>
<b>Tableau 3</b> : Formulations des composites bois polymères.....	<b>83</b>
<b>Tableau 4.2</b> : Propriétés thermiques des CBP.....	<b>92</b>
<b>Tableau 4.3</b> : Paramètres thermiques des composites bois polymères à $V_{\text{chauffage}} 5\text{K}/\text{mn}^{-1}$ ...	<b>96</b>
<b>Tableau 4-3</b> : Récapitulatif des valeurs en test de flexion 3 points.....	<b>107</b>
<b>Tableau 3-4</b> : Récapitulatif des énergies de rupture des CBP.....	<b>109</b>

## VIII

### Liste des figures

<b>Figure 1.0:</b> Domaine d'applications des composites bois polymères .....	<b>21</b>
<b>Figure 1.1:</b> Schéma de matériau composite.....	<b>25</b>
<b>Figure 3.1:</b> Comparaison des compositions chimiques des bois dur et tendre.....	<b>30</b>
<b>Figure 3.2:</b> Localisations possibles de produits dans le bois.....	<b>31</b>
<b>Figure 3.3 :</b> Représentation de la fonctionnalisation au niveau moléculaire.....	<b>32</b>
<b>Figure 2.4 :</b> Mécanisme de photo oxydation d'un polymère.....	<b>38</b>
<b>Figure 2.5 :</b> Différents schémas de mécanismes d'adhésion entre fibres de bois et matrices thermoplastiques.....	<b>41</b>
<b>Figure 2.6:</b> Cloisite 10A (dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium)...	<b>42</b>
<b>Figure 2.7:</b> Equation bilan de la réaction d'acétylation du bois (température < 120°C).....	<b>43</b>
<b>Figure 2.8.</b> Extrudeuse bi-vis avec les différentes zones d'extrusion et de trémies d'alimentation.....	<b>44</b>
<b>Figure 2.9:</b> Extrudeuse.....	<b>45</b>
<b>Figure 2.10:</b> (a) Schéma d'une presse à injection et (b) presse à compression.....	<b>46</b>
<b>Figure 2.11:</b> Concept de dispersion et distribution dans les composites.....	<b>47</b>
<b>Figure 2.12:</b> Représentation schématique du microscope électronique à balayage .....	<b>51</b>
<b>Figure 2.13:</b> Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.....	<b>52</b>
<b>Figure 2.14:</b> Exemple de machine de calorimétrie différentielle à balayage.....	<b>51</b>
<b>Figure 2.15:</b> Représentation schématique d'une transition vitreuse mesurée par DSC.....	<b>53</b>
<b>Figure 2.16:</b> Représentation schématique d'un pic de fusion mesuré par DSC.....	<b>54</b>
<b>Figure 3.17:</b> Schéma de DMA.....	<b>58</b>
<b>Figure 2.18:</b> Schéma de l'échantillon d'impact pour la mesure du gonflement de l'épaisseur des CBP.....	<b>60</b>
<b>Figure 2.19:</b> Appareil de mesure de la dureté.....	<b>65</b>
<b>Figure 2.20 :</b> Schématisation de l'étirement d'un échantillon (longueur l, section S) .....	<b>65</b>
<b>Figure 2.21 :</b> Représentation des courbes Force/Allongement (a) et Contrainte/Déformation (b) obtenues lors de tests en traction des échantillons de films plastiques cellulosiques.....	<b>66</b>

<b>Figure 2.22</b> : Géométrie et dimensions des éprouvettes.....	<b>67</b>
<b>Figure 2.23</b> : Test de traction.....	<b>67</b>
<b>Figure 2.24</b> : Test de flexion statique à trois points.....	<b>67</b>
<b>Figure 2.25</b> : Machine d'essai de choc pendulaire.....	<b>71</b>
<b>Figure 2.26</b> : SEPAP 12/24 : Outil d'évaluation de la durée de vie des matières plastiques et composites.....	<b>73</b>
<b>Figure 2.27</b> : Courbe de distribution spectrale de l'unité spectrale 12 / 24.....	<b>73</b>
<b>Figure 2.28</b> : Structure chimique de la cellulose.....	<b>76</b>
<b>Figure 2.29</b> Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose.....	<b>76</b>
<b>Figure 2.30</b> : Monomères constitutifs de la lignine.....	<b>77</b>
<b>Figure 2.31</b> : Liaison $\beta$ alkyl - aryl - ether ( $\beta - O - 4$ ) dans la lignine .....	<b>77</b>
<b>Figure 2.32</b> : modes de vibration d'un groupe AX <sub>2</sub> .....	<b>79</b>
<b>Figure 3.1</b> : MEB micrographes d'échantillons de composites bois polymères.....	<b>84</b>
<b>Figure 3.2</b> : Les photographies des surfaces des composites.....	<b>84</b>
<b>Figure 3.3</b> : Mécanisme réactionnel du MAPP avec un groupe hydroxyle du bois.....	<b>85</b>
<b>Figure 3.4</b> : Enchevêtrement du polypropylène dans la réaction MAPP/lignocellulosique...	<b>86</b>
<b>Figure 3.5</b> : Modèle de réaction d'estérification entre le MAPE et les fibres de bois.....	<b>87</b>
<b>Figure 3.6</b> : Diffractogrammes du PP, du bois et des composites bois polymères.....	<b>88</b>
<b>Figure 3.7(a)</b> : Thermogrammes de composites Bois /PP contenant différents pourcentages de bois : 25% pour WPPC3 et 50% pour WPPC4).....	<b>90</b>
<b>Figure 3.7(b)</b> : Thermogrammes de composites Bois /PP .....	<b>91</b>
<b>Figure 3.9</b> : Thermogrammes de fusion de composites Bois polymères.....	<b>92</b>
<b>Figure 3.10</b> : Evolution des thermogrammes de fusion de composites bois polymères après irradiation UV.....	<b>94</b>
<b>Figure 3.11</b> : Modification de l'interface bois/plastique.....	<b>95</b>
<b>Figure 3.12</b> : Thermogrammes de la DSC à des vitesses de chauffage différentes .....	<b>96</b>
<b>Figure 3.13</b> : Courbes TGA de la décomposition d'un PP pur.....	<b>96</b>
<b>Figure 3.14</b> : Courbe TGA de la décomposition du WPPC3.....	<b>98</b>
<b>Figure 3.15</b> : Courbes TGA et DTG de la décomposition d'un WPPC3.....	<b>99</b>
<b>Figure 3.16</b> : Courbe thermogravimétrique des CBP cas du WPPC4.....	<b>99</b>
<b>Figure 3.17</b> : Absorption d'eau en fonction du taux de bois.....	<b>100</b>
<b>Figure 3.18</b> : Absorption d'eau des CBP en fonction du taux de bois à différents temps d'immersion et à différentes températures.....	<b>101</b>

<b>Figure 3.19:</b> Courbes de gonflement de l'épaisseur en fonction du taux de bois.....	<b>102</b>
<b>Figure 3.20 :</b> courbes de dureté en fonction du taux de bois.....	<b>103</b>
<b>Figure 3-21 :</b> courbes de la résistance à la flexion (a) et du module de flexion (b) en fonction du taux de bois.....	<b>104</b>
<b>Figure 3-22:</b> Courbes (TS, SF et EF) d'une éprouvette de traction en haltère, WPC3.....	<b>105</b>
<b>Figure 3-23:</b> test de flexion à 3 points d'un échantillon.....	<b>106</b>
<b>Figure 3-24 :</b> l'allongement à la rupture des échantillons de PP et CBP.....	<b>108</b>
<b>Figure 3-25:</b> impact à la rupture fonction du taux de bois des CBP.....	<b>109</b>
<b>Figure 3-26:</b> Courbes du module de traction et de la résistance à l'impact en fonction du taux de bois incorporé .....	<b>111</b>
<b>Figure 3.27 :</b> Propriétés mécaniques (traction, flexion et résistance à l'impact Izod).....	<b>112</b>
<b>Figure 3-28:</b> Spectres UV-visible des échantillons de PP et de CBP.....	<b>116</b>
<b>Figure 3-29:</b> Spectre IR d'un film CBP (PP/bois (5%)) au cours de la photooxydation.....	<b>117</b>
<b>Figure 3-30 :</b> Variation de l'absorbance normalisée en carbonyle en fonction du temps d'irradiation des CBP.....	<b>118</b>
<b>Figure 3-31:</b> Modifications du spectre infra rouge des spectres d'un échantillon PP/PPgMA/wood (WPPG1) sous photooxydation à $\lambda > 300 \text{ nm}$ , $60^\circ\text{C}$ (différences des spectres dans le domaine des carbonylés 10–0 h, 20–0 h, ... 80 –0 h).....	<b>119</b>
<b>Figure 3.32.</b> Variations de : (a) l'absorbance de carbonyle normalisée : (a) $\Delta\left(Do(1718 \text{ cm}^{-1}) / Do(2722 \text{ cm}^{-1})\right)$ et de l'absorbance d'hydroxyle normalisée (b) $\Delta\left(Do(3400 \text{ cm}^{-1}) / Do(2722 \text{ cm}^{-1})\right)$ fonction du temps d'irradiation des films de PP/PPgMA/Bois (25%) avec $\lambda > 300 \text{ nm}$ , $60^\circ\text{C}$ (WPPG1).....	<b>120</b>
<b>Figure 3-33:</b> Spectre UV-visible du WPPC4 film (e~100 $\mu\text{m}$ ) pendant la photooxydation ( $\lambda$ > 300 nm, $60^\circ\text{C}$ ).....	<b>121</b>
<b>Figure 3.34.</b> Variations de l'absorbance normalisée $\Delta\left(Do(1712 \text{ cm}^{-1}) / Do(720 \text{ cm}^{-1})\right)$ fonction du temps d'irradiation des films de HDPE/Bois (WPEC 0—4) pendant la photo oxydation accélérée à $\lambda > 300 \text{ nm}$ , $60^\circ\text{C}$ .....	<b>122</b>
<b>Figure 3.35 :</b> Mécanisme de photo oxydation des composites bois polymères.....	<b>128</b>

## IX

### Lexique (Acronymes)

ASTM	: American Society for Testing and Materials
DMA	: Analyse dynamique mécanique
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage
DTG	: Thermogravimétrie en dérivation
FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HDPE	: Polyéthylène haute densité
ICTA	: International Confederation for Thermal Analysis
iPP	: Polypropylène isotactique
MAPE	: Polyéthylène greffé à l'anhydride maléique (MAPE)
MOE	: Module d'élasticité
MOR	: Module de rupture
PE	: Polyéthylène
SEM	: Microscope électronique à balayage
TGA	: Analyse thermogravimétrique
WPC	: Wood polymer composite
CBP	: Composite bois polymères
MEB	: Microscopie électronique à balayage
DSC	: Differential scanning calorimeter
SEM	: Scanning electron microscopy
MAPP	: Polypropylène greffé à l'anhydride maléique
PVC	: Polychlorure de vinyle
UV	: Ultraviolet

## Listes des symboles

C : Constante

$\Delta$  : Déformation (mm)

E : Énergie (J)

H : Teneur en humidité (%)

h : Épaisseur (mm)

I : Intensité de la radiation

L : Longueur (mm)

m : Masse (kg)

MOE : Module d'élasticité (MPa)

MOR : Module de rupture (GPa)

P : Force (kN)

$\sigma$  : Contrainte nominale (MPa)

V : Volume (cm<sup>3</sup>)

$\rho$ : Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

T : température, °C

T<sub>g</sub> : température de transition vitreuse, °C

w : teneur en eau, kg/kg

M : masse, kg

Wt % pourcentage par masse totale

$\epsilon$ : élongation maximale à la rupture

$\chi$  %: taux de cristallinité

$\omega$  : fréquence d'oscillation

E': module dynamique de stockage

E'': module dynamique de perte

tan:  $\delta$  facteur de perte

$\Delta E$ : Énergie d'activation

## Liste des indices

0 : État anhydre ou initial

H : État humide

H<sub>2</sub>O : Eau

i : état initial

f : état final

Max : Maximum

Mec : Mécanique

Moy : Moyen

Pl : Limite proportionnelle

## **INTRODUCTION GENERALE**

Notre document est réparti en six parties que nous énumérerons brièvement dans ce premier volet introductif du sujet.

\*Dans l'introduction consacrée à la revue bibliographique, après avoir cadré notre matériau composite dans le contexte historique et économique, nous définirons les composites bois polymères (CBP) tout en rappelant les avantages mais aussi les limites de leur usage en extérieur.

\* Le premier chapitre exposera le contexte et la problématique des composites bois polymères.

\*Le deuxième chapitre sera consacré aux techniques de fabrication des composites bois polymères ainsi qu'aux techniques de caractérisation par microscopie électronique à balayage et par la calorimétrie différentielle à balayage.

\*Le troisième chapitre exposera les résultats des expériences physico-mécaniques sur différents échantillons et les conséquences des propriétés qui en découlent. Ce chapitre regroupe les principaux résultats expérimentaux obtenus. On y retrouve aussi des discussions qui consolident et complètent certains points tirés de la recherche bibliographique sur le comportement des matériaux composites soumis à des contraintes d'utilisation.

Dans ce chapitre, un volet sera consacré à l'étude du comportement chimique sous l'action du rayonnement ultraviolet en accéléré et naturel des différentes formulations de CBP. Dans ce chapitre, nous discuterons aussi de l'apport des additifs sur l'amélioration de quelques propriétés physico-mécaniques.

\* En dernière partie, la conclusion du mémoire récapitulera les principaux résultats de ce travail avec les perspectives d'avenir pour notre groupe de recherche.

### **Définition d'un matériau composite**

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux éléments différents. Le nouveau matériau ainsi constitué, possède des propriétés que les éléments seuls, pris individuellement, ne possèdent pas [1]. Pour les composites bois polymères, un des objectifs d'adopter ce type de mélange est la réduction du coût des matériaux thermoplastiques [2].

Le produit issu du mélange bois-polymère est un produit renouvelable, recyclable, biodégradable, et très peu coûteux; caractéristiques économiques et environnementalistes

bien appréciées. La légèreté et les capacités acoustiques, comme l'isolation phonique, font aussi partie des avantages de l'utilisation de fibres végétales dans les WPC. Deux grandes idéologies régissent le potentiel d'application des composites bois polymères (CBP). D'une part, l'industrie du bois cherche à améliorer les performances des produits à base de bois en termes de stabilité dimensionnelle et de résistance aux moisissures. D'autre part, l'industrie du plastique, qui tente d'ajouter des fibres de bois peu coûteuses et peu abrasives, en vue d'améliorer certaines propriétés mécaniques et afin de réduire les coûts de production des nombreux articles issus des matières plastiques.

### **Caractéristiques des CBP**

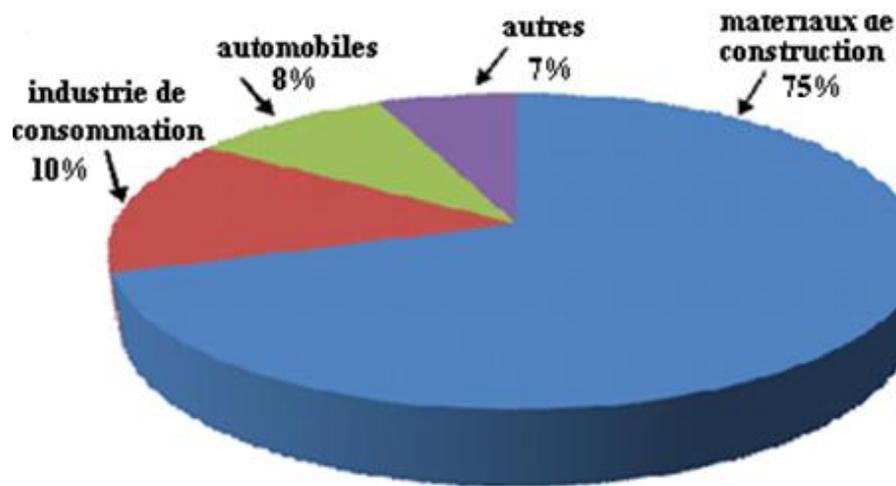
Le composite bois-polymère est un matériau fabriqué dans le but d'obtenir un produit présentant certaines caractéristiques de ces deux ressources, soit, entre autres, l'apparence du bois et la performance du plastique en milieu humide. Ce type de matériau présente quelques avantages techniques et économiques tels que la résistance au fendillement, une assez bonne stabilité dimensionnelle, une relative faible densité du bois, son faible coût, ses propriétés mécaniques ainsi que de sa capacité à être recyclé. La fraction thermoplastique réduit la fragilité tout en procurant une meilleure résistance à la moisissure et aux attaques biologiques. Situé à l'intersection de deux mondes a priori opposés, celui hydrophile du bois et celui des matériaux polymères hydrophobes, le composite ouvre une nouvelle voie pour permettre à ces deux secteurs de s'unir pour profiter des avantages de chacun sans en supporter les inconvénients. Le composite est un produit qui a l'apparence du bois et les qualités mécaniques du plastique en milieu humide, d'où son imputrescibilité. Nous pouvons noter quelques avantages:

- plus grande stabilité dimensionnelle (produit uniforme),
- pas de présence de produits chimiques contestés,
- possibilité de manufacture en différentes formes et couleurs.

Cependant, il y'a toutefois, plusieurs grands défis qui restent à relever dans ce domaine et doivent être résolus, y compris la manufacture, l'emploi d'additifs, l'amélioration des propriétés pour les performances d'usage en plein air. Il est à noter aussi quelques inconvénients majeurs à l'utilisation du bois dans les CBP, notamment la forte propension du bois à la rétention d'humidité, leur photo dégradation, leur biodégradabilité ainsi que la forte incompatibilité de l'interface bois/polymère. Le comportement à long terme des matériaux composites est aussi un souci permanent des recherches sur leurs applications. On connaît le

caractère très inflammable du bois et le caractère très poussé à l'oxydation des polymères surtout que les applications de ces composites sont soumises aux contraintes de la lumière et de la chaleur ; ils sont donc sensibles à la lumière UV et au vieillissement thermique.

En 1909, le chimiste belge Leo Hendrik Backeland, après avoir mis au point la première résine synthétique qu'il nomma Bakélite, montra que cette résine thermodurcissable pouvait être mélangée à de la farine de bois. Cependant, les premières applications des composites bois/polymères n'apparurent que bien après. Ainsi en 1983 que la compagnie American Woodstock de Wisconsin, entreprend la première application industrielle d'importance des CBP [3]. D'autres applications à l'échelle de l'industrie automobile, des matériaux de construction, de l'industrie de consommation prirent naissance (figure 1.0).



**Figure 1.0** : Domaines d'application des composites bois polymères [4]

Ce potentiel d'application a amené la communauté scientifique, en collaboration avec les industriels de l'automobile particulièrement, à organiser la première conférence internationale sur les CBP, tenue à Wisconsin (USA), pour une meilleure synergie entre la foresterie et la plasturgie. Une étude menée en 2004 estime la demande mondiale de WPC à 0,59 M kg évalués à 750 M \$US annuellement. Les composites bois polymères apparaissent généralement sous trois formes, différenciés par la matrice polymère de base. Ces bases matricielles sont du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP) ou du polyvinyle chlorure (PVC). Les composites à base de polyéthylène, occupent la plus grande part du marché (environ 80 %). Les composites à base de PP sont estimés à environ 10% des parts du marché aux États-Unis, plus grand consommateur de ces matériaux. Les composites à base de PVC occupent les autres 10%.

## **Le potentiel d'applications des CBP**

L'industrie du bois-polymère est en émergence à l'échelle internationale. Toutefois, c'est aux États-Unis qu'elle est la plus développée. Les USA sont actuellement les leaders mondiaux; cependant, l'intérêt se manifeste fortement en Amérique du nord et en Europe. L'utilisation des CBP se résume présentement à quatre marchés cibles: le jardinage, la construction, l'infrastructure et l'automobile [5]. D'abord, le jardinage comprend la production de planches, de patios et de clôtures. Les profilés de portes et fenêtres, clôtures et lames de terrasse sont les principales applications des CBP en construction. Les applications en infrastructure restent pour le moment un champ d'avenir puisqu'on en est encore au niveau des projets pilotes. Les infrastructures maritimes et ferroviaires pourraient bénéficier grandement de l'avènement des CBP puisque le bois couramment utilisé à ces fins engendre d'immenses coûts de remplacements. Le marché de la finition représente 8% de la demande en CBP et inclut généralement les applications automobiles ainsi que l'ameublement intérieur. Cet engouement est dû au fait que les composites bois polymère sont constitués d'une ossature appelée renfort de bois qui assure une bonne tenue mécanique. Ceci est dû à la présence de la matrice polymérique qui assure une cohésion de la structure et la retransmission des efforts. Souvent fabriqués à partir de matières recyclées, les CBP offrent la possibilité de valoriser les résidus du bois et le plastique de post-consommation.

Depuis quelques années le laboratoire du rayonnement naturel et artificiel (LRNA) de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar en collaboration avec le laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire (LPMM) de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand en France sont engagés dans l'étude des composites à base de bois et de matrice polymère avec incorporation d'additifs divers. La production des échantillons de composites bois plastique a été réalisée en deux étapes : (i) une étape de mélange et (ii) une étape de mise en forme proprement dite des échantillons par moulage par injection et moulage par extrusion mono-vis. Les matériaux composites à base de bois possèdent un potentiel de développement technique important et un avantage concurrentiel sur les bases de critères environnementaux. Le comportement de composites à base de bois est très complexe car il dépend de plusieurs paramètres. En effet la distribution spatiale des fibres et l'absence ou non d'agent de couplage sont des facteurs pouvant influencer la réponse de ces composites soumis à une sollicitation extérieure. L'objectif de cette étude est donc de déterminer le comportement mécanique d'un composite dont la matrice polymère est renforcée par des particules de bois. Dans des conditions de température et d'humidité relatives du laboratoire, l'étude du comportement en

traction, compression, flexion et cisaillement de composites bois/polymères extrudés a été réalisée. Les propriétés mécaniques de ces composites étant aussi tributaires de la qualité de l'interface fibre/matrice, l'interface a été visualisée à l'aide d'un microscope optique.

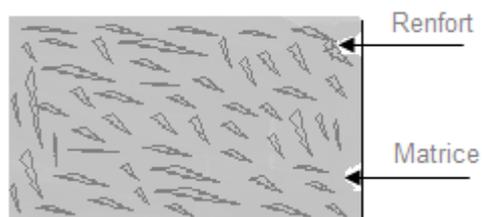
Le matériau composite obtenu présente une dureté supérieure à celle du bois naturel, ainsi qu'une absorption d'eau et un gonflement en épaisseur inférieurs à ceux du bois naturel. Cependant, ces CBP sont très enclins à se dégrader sous l'effet de la lumière. Ainsi, nous avons menée l'étude de la photodégradation des CBP sous conditions naturelles et accélérées et, nous avons tenté d'évaluer l'impact de cette dégradation sur les propriétés essentielles des CBP. Enfin, on peut dire que l'objectif poursuivi dans ce travail de thèse est donc de comprendre les techniques de manufacture des composites et les performances d'usage, l'action des additifs (compatibilisants et anti oxydants / anti-UV) sur l'amélioration de la dispersion ainsi que l'adhésion des constituants et la performance des matériaux finaux. On s'est également intéressé aux relations existantes entre les mécanismes de dégradation et certaines propriétés des CBP, comment relier les modifications de la structure chimique (niveau moléculaire) et les modifications des propriétés fondamentales (niveau macromoléculaire).

## Chapitre I :

# CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE DE L'APPARITION DES COMPOSITES BOIS POLYMERES

## **Chapitre I : CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE DE L'APPARITION DES COMPOSITES BOIS POLYMERES**

On définit les civilisations par les matériaux qui ont permis aux hommes de se construire: l'âge de la pierre, l'âge du bronze, l'âge de l'acier, l'âge de l'aluminium. A l'aube du siècle, c'est le début de l'ère des matériaux composites [1]. Depuis l'existence humaine, les matériaux composites ont toujours été développés ce qui explique qu'ils soient identifiés comme des matériaux vieux comme le monde. En effet, il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Egypte ancienne augmentaient les propriétés mécaniques des briques par l'usage du torchis; terre grasse argileuse malaxée avec de la paille hachée ou du foin pour lier les pierres d'un mur ou pour former le hourdis d'une construction en colombage. Le béton armé en est un autre exemple dont les armatures d'acier constituent le renfort du mortier qui joue le rôle de matrice. Souvent fabriqué à partir de matières recyclées, les composites bois polymères offrent la possibilité de valoriser les résidus du bois et le plastique de post consommation. Au cours des millénaires, les matériaux très utilisés tels le bois, le cuir, la laine ont joué un rôle important dans les activités humaines. Afin de répondre à la demande croissante de matériaux de base précités tout en améliorant leurs propriétés la science et l'industrie des 20<sup>ème</sup> et 21<sup>ème</sup> siècles ont conçu et développé de nouveaux matériaux: les matériaux composites. Devenus de plus en plus élaborés afin de servir aussi bien dans des produits à courte durée de vie que pour des applications durables, les matériaux composites ont connu un développement sans précédent. Un matériau composite est structuré dans le cas général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue [6]. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de nature différente, le composite est dit hybride. La phase continue est appelée la matrice et la phase discontinue est appelée le renfort.



**Figure 1.1:** Schéma de matériau composite

Pour une bonne compréhension de la description d'un matériau composite, il est nécessaire de spécifier la nature des éléments constitutifs et leurs propriétés, la géométrie du renfort, sa distribution ainsi que la nature de l'interface matrice-renfort [6].

Dans le cas des CBP, le fait de faire appel aux résidus de bois et/ou au plastique recyclé répond à un besoin pressant de notre société, à savoir le recyclage des déchets. En effet, aujourd'hui, La croissance démographique que connaît la planète s'accompagne d'une augmentation exponentielle des déchets. La gestion de ces derniers étant très problématique, toute solution de réduction ou de recyclage des déchets est la bienvenue à l'heure où notre planète est menacée. Au même moment, l'Homme prend conscience que les sites d'enfouissement se remplissent, nos ressources s'épuisent, notre planète est polluée, que les ressources non renouvelables ne dureront pas éternellement, et que nous avons besoin de plus de matériaux respectueux de l'environnement. Les matériaux composites fabriqués à partir de fibres végétales étant biodégradables, ils sont « écologiquement corrects ». De surcroît, le fait d'utiliser des résidus, les CBP répondent à une préoccupation environnementale des temps modernes : la déforestation. En effet, les forêts s'épuisent au niveau mondial du fait de la consommation croissante de ce dernier en partie due à la croissance des pays émergents que sont la Chine, le Brésil, l'Inde. Ainsi, le bois disponible ne satisfait plus la demande. Pourtant, les consommateurs veulent de plus en plus de matériaux naturels. Ce pourquoi, les composites à base de polymères et de fibres naturelles ont connu un développement rapide, qu'attestent les nombreux articles scientifiques, congrès et projets sur le sujet. Selon Douglas et al. [7], malgré le coût plus élevé d'un composite bois plastique (CBP) par rapport au bois naturel, ils présentent une durée de vie plus importante et nécessitent un entretien beaucoup moins coûteux que celui du bois, ce qui les rend économiquement compétitifs. Dans le domaine automobile, la course aux économies d'énergie et aux limitations d'émissions de gaz polluants suscite un intérêt croissant de la part des constructeurs et équipementiers pour l'utilisation des matériaux de faibles densités. Leur domaine d'application correspond principalement aux applications plasturgiques classiques, mais ils présentent trois avantages principaux :

- l'inclusion de fibres naturelles, parfois comme alternative aux fibres de synthèse, permet d'alléger le poids des produits, donc d'en diminuer le coût.
- la résistance mécanique s'en trouve améliorée pour certaines applications, la stabilité dimensionnelle, l'entretien moins lourd, l'absence d'écharde, constituent en plus d'avantages significatifs.
- Le troisième point considéré comme positif est l'aspect naturel conféré par les fibres au matériau plastique. Cependant, la production de CBP n'est pas toujours aisée car les matériaux thermoplastiques de nature hydrophobe et les fibres naturelles de nature hydrophile ne présentent pas de grandes affinités chimiques. C'est pourquoi des interfaces chimiques de compatibilisation ont dû être développées par les chercheurs. Si certains bio-polymères

possèdent des groupements hydroxyles qui en plus de les rendre hygroscopiques, permettent une meilleure compatibilité avec les fibres naturelles, ce n'est malheureusement pas le cas pour tous les polymères.

C'est ainsi que pour résoudre cette difficile adhésion entre les deux principaux composants, on fait recours aux compatibilisants qui, introduits dans le mélange plastique-poudre de bois, jouent un rôle essentiel pour augmenter les propriétés mécaniques et esthétiques des pièces et faciliter l'adhésion entre le renfort et la matrice. Les additifs améliorent l'apparence ou les propriétés du produit final. Les additifs les plus fréquemment utilisés sont les colorants, suivis des lubrifiants. Parmi les autres additifs, on retrouve les stabilisateurs de rayons ultraviolets (U.V), les agents antimicrobiens et les agents ignifuges.

Les agents compatibilisants utilisés dans notre étude sont essentiellement à base d'anhydride maléique. Certains additifs leurs ont été associés pour certains CBO avec pour but de promouvoir la durabilité et quelques propriétés physico mécaniques tels que des antis UV, des antis oxydants, des retardateurs de feu et autres. Au delà de l'efficacité de l'agent compatibilisant, plusieurs facteurs peuvent influencer sur l'élaboration des composites, par exemple la teneur en eau peut perturber de nombreux processus, entraînant une médiocre qualité de surface et des poches de vides. Ce pourquoi, avant mixage, le bois doit être préchauffé et ventilé. Aussi les températures du milieu doivent être maintenues en dessous de 200°C, car une exposition prolongée à de fortes températures peut entraîner la libération de matières volatiles, la décoloration et la dégradation des constituants du bois.

Les composites bois/polymère (CBP) revêtent différentes formes et constituants selon leur usage. De nombreux auteurs ont étudié les composites bois-polymères. Chaque composite présente une constitution et un objectif de performance propre. Par conséquent, il n'est pas toujours aisé de les comparer. Ces multiples associations nécessitent plusieurs procédés de fabrication. Il existe deux grandes techniques de fabrication des CBP que nous noterons, les techniques plasturgistes et les techniques de l'industrie du bois. La possibilité de combiner l'aspect du bois à la facilité de modelage des polymères génère aussi des intérêts dans la conception d'une grande diversité d'infrastructures. Les meubles intérieurs et les planchers sont d'autres applications susceptibles d'intéresser les industriels à court ou moyen terme. La forte croissance de la demande en CBP pourrait s'expliquer par de meilleures propriétés mécaniques, un prix de revient plus faible et des produits plus légers par rapport aux polymères chargés de fibres de verre (Centre de Recherche Industrielle du Québec, 2003). D'autre part, si on les compare aux produits du bois et aux bois traités (tel l'arséniate de cuivre chromaté), on dénote une stabilité dimensionnelle nettement supérieure, une meilleure

résistance à l'humidité, une durabilité accrue et l'absence de produits chimiques contestés. Ces matériaux servant souvent en usage extérieure, nous avons jugé nécessaire d'étudier le photovieillissement en conditions accélérées et naturelles des échantillons de CBPs.

## **Chapitre II:**

# **ELABORATION ET CARACTERISATION DES COMPOSITES BOIS/POLYMERES**

## **Chapitre II: ELABORATION ET CARACTERISATION DES COMPOSITES BOIS/POLYMERES**

Avant de décrire les techniques de fabrication des composites, nous allons nous étendre un peu sur les constituants du renfort (le bois), les propriétés de la charge (le polymère) et les rôles des différents additifs qui sont souvent employés.

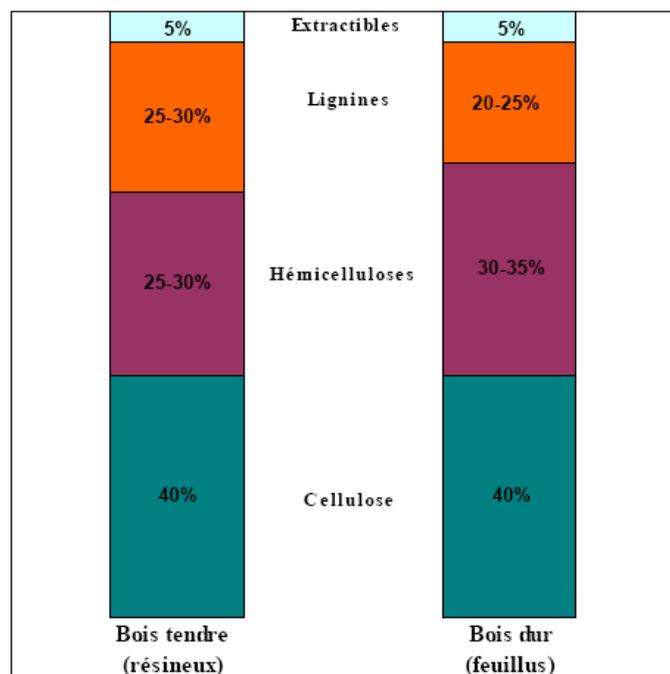
### **II.1 : Caractéristiques chimiques des constituants des composites**

#### **II.1.1. Les constituants chimiques du bois**

Le bois, d'une manière générale, peut être divisé en deux grandes familles : les bois durs ("hardwood") et les bois tendres ("softwood"). Le bois et ses constituants seront d'abord décrits d'un point de vue anatomique et chimique.

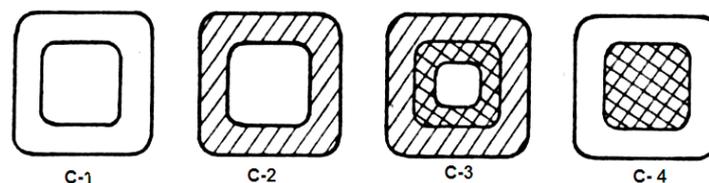
Le bois possède une constitution chimique assez complexe. Il est principalement constitué de :

- la cellulose (40-50%) doté d'un haut poids moléculaire,
- les hémicelluloses (25-30%) associées à la cellulose, sont ramifiées et de faible poids moléculaire,
- la lignine (15-30%) de structure phénolique et qui agit comme liant entre les micros fibrilles des parois cellulaires et enfin,
- les extractibles et les composés inorganiques en infimes quantités.



**Figure 2.1:** Comparaison des compositions chimiques des bois dur et tendre

Le bois est un matériau écologique qui, dans le contexte de développement durable actuel, suscite un intérêt croissant. Il possède notamment de nombreux avantages techniques tels que : une bonne résistance mécanique, un module élastique élevé, une faible densité, des propriétés isolantes, un caractère renouvelable, un faible coût et un esthétisme agréable. Mais lorsqu'il est utilisé en tant que matériau, il présente certains défauts liés notamment à son anisotropie, son caractère hydrophile et sa photosensibilité; de telles propriétés ont un impact non négligeable sur son vieillissement (instabilité dimensionnelle, biodégradation, photo dégradation...). Le caractère hydrophile de la matière lignocellulosique est également responsable des problèmes de compatibilité entre fibre et matrice, lorsque le bois est utilisé en tant que renfort, dans le domaine des composites à matrice polymère. Tous ces inconvénients nécessitent donc l'utilisation de traitements de préservation ou de méthodes de fonctionnalisation, destinés à minimiser leurs effets. Ces traitements ont pour but de diminuer le caractère hydrophile du bois et de le stabiliser dimensionnellement, en substituant les nombreux groupements hydroxyles présents sur ses principaux constituants. La structure du bois peut être modifiée de plusieurs façons : modification cellulaire par remplissage du lumen et/ou modification moléculaire des constituants de la paroi cellulaire. La figure 2.2 indique les différentes localisations envisageables des produits imprégnés dans le bois lors d'une éventuelle modification :

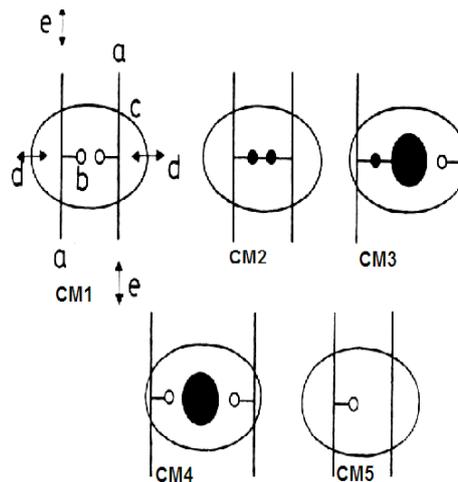


**Figure 2.2:** Localisations possibles de produits dans le bois [8].

La paroi cellulaire du bois est multicouche. Elle possède essentiellement une couche intercellulaire, une paroi primaire et une paroi secondaire. Chaque couche est un milieu composite constitué de filaments de cellulose (microfibrilles) scellés dans une matrice de lignine et d'hémicelluloses. C1 est la coupe transversale d'une fibre de bois non modifiée, sur laquelle on distingue la paroi cellulaire qui entoure le lumen au centre. Les coupes C2, C3 et C4 représentent les trois principales catégories dans lesquelles on peut classer les bois modifiés. Sur la coupe C2, nous constatons que la paroi cellulaire est modifiée, le lumen intact. La coupe C3 indique une modification de la paroi cellulaire ainsi qu'un dépôt de produit dans le lumen. En C4, nous observons une paroi cellulaire intacte alors que le lumen est partiellement ou totalement rempli.

Les groupements hydroxyles sont responsables du caractère hygroscopique du bois ; ainsi, pour assurer sa stabilisation il faudra agir sur ces groupements. On peut :

- greffer des molécules sur les groupements hydroxyles des constituants de la paroi cellulaire de façon à occuper la plus grande part possible de sites susceptibles de se lier à l'eau,
- imprégner la paroi cellulaire d'un composé chimique, sans liaison entre celui-ci et le bois, de façon à provoquer un gonflement de la paroi, et ainsi empêcher la pénétration d'eau,
- remplir les vides cellulaires sans pénétration dans la paroi. Le produit ainsi contenu dans le lumen sera ou non lié à la face interne des parois. Ce type de traitement ne provoque pas de gonflement du bois, mais ralentit considérablement l'absorption éventuelle d'eau puisque l'accès aux parois cellulaires, donc aux sites hydroxyles, est rendu plus difficile,
- une dernière possibilité consiste à dégrader les groupements hydroxyles ou à créer des ponts entre les différents sites [9]. Le type de liaison existant entre le produit et le bois influence également les caractéristiques du produit final. La figure 2.3 représente la fonctionnalisation au niveau moléculaire :



**Figure 2.3** : Représentation de la fonctionnalisation au niveau moléculaire [9]

\*C: Couche, M: Matrice, CM : matrice de la couche

Sur la partie CM1, (a) représente une microfibrille de cellulose de la couche interne de la paroi secondaire. Sur cette chaîne se trouve un groupement hydroxyle  $-OH$  (b) susceptible de se lier à un groupement  $-OH$  adjacent ou à une molécule d'eau. La boucle (c) représente la couche extérieure de la paroi secondaire. Les directions (d) et (e) illustrent les déformations possibles de la structure : retrait/gonflement (d) et cisaillement (e). Les représentations CM2, CM3, CM4 et CM5 correspondent aux configurations moléculaires possibles. En CM2, les groupes  $-OH$  sont liés donc indisponibles. Cet effet de réticulation empêche l'expansion

latérale. En CM3 et CM4, une molécule de forte masse crée un effet encombrant. Si ce réactif est hydrophile, il peut se lier aux groupements –OH du bois, mais il supprime les liaisons hydrogène d'un côté pour créer un nouveau site de sorption de l'autre côté (CM3). Si l'agent encombrant est hydrophobe, il n'interagit pas avec les constituants du bois, ni avec l'eau (CM4). La figure CM5 représente les changements structurels pouvant être obtenus par pyrolyse, cette pyrolyse effectuée sous atmosphère inerte, à température et pression contrôlées, mène à la réticulation. Ce traitement engendre des modifications physico-chimiques intrinsèques au bois : craquage des hémicelluloses et modification de la lignine. Le bois devient alors un matériau plus hydrophobe et plus rigide [10], tout type de modification chimique peut être caractérisé par une combinaison des deux critères C et CM. Vu la stabilité thermique limitée du bois, sa modification chimique débute à partir de 160°C. Généralement dans les composites bois-polymère (CBP), on évolue à des températures en dessous de 225°C (température de dégradation du bois). Il est important de mentionner que la performance d'un composite renforcé par du bois dépend en grande partie de l'adhésion entre le bois et la matrice thermoplastique.

En conclusion, nous retiendrons que le bois est un matériau hygroscopique: il adsorbe et désorbe de l'eau en fonction de l'humidité relative et de la température de l'air qui l'entoure. Ce facteur influence ses dimensions et ses propriétés physico-mécaniques. Ainsi, les propriétés du bois varient selon la direction considérée, ce qui fait de lui un matériau anisotrope (c'est son caractère orthotrope). À l'échelle macroscopique, le bois est considéré comme un matériau homogène et orthotrope. En plus, le bois a une structure tridimensionnelle (formée de feuillus) et poreuse (son réseau cellulaire qui est formé par les parois, les lumens et les ponctuations des différents éléments cellulaires présente des cavités et pores).

En ce qui concerne la matrice polymère, de nombreux scientifiques ont largement expliqué la nature des polymères et leur réactivité chimique. Cependant nous essayerons de rappeler quelques propriétés en relation avec nos travaux de recherche.

### **II.1.2. Caractéristiques des polymères**

Un polymère peut être défini comme un système formé par un ensemble de macromolécules. La notion de polymère a été définie pour la première fois par Staudiger dans les années 1920, et la notion de macromolécules s'est imposée dans les années 1930 après s'être opposée à la théorie « micellaire ». Une macromolécule est une « grande » molécule d'origine naturelle ou synthétique, contenant généralement des atomes de C, H, O, N... en grand nombre.

Elle est issue de l'assemblage d'un grand nombre d'unités répétitives que l'on nomme monomères. Dans le cas des polymères de synthèse, cet assemblage est obtenu par un procédé de polymérisation, qui consiste à préparer la macromolécule en établissant des liaisons covalentes entre les monomères à l'aide d'une réaction chimique. Le polymère peut alors être représenté en indiquant uniquement la structure chimique du motif de répétition et le nombre de motifs (Tableau 2.1).

**Tableau 2.1** : Dénomination des quatre polymères synthétiques les plus utilisés

monomères	polymère	Nom IUPAC	Nom courant	Abréviation
$H_2C=CH_2$	$\left( H_2C-CH_2 \right)_n$	polyméthylène	polyéthylène	PE
$H_2C=CH$   $CH_3$	$\left( H_2C-CH \right)_n$   $CH_3$	poly (1- méthyléthylène)	polypropylène	PP
$H_2C=CH$   Cl	$\left( H_2C-CH \right)_n$   Cl	poly chloroéthylène	Polychlorure de vinyle	PVC
$H_2C=CH$   	$\left( H_2C-CH \right)_n$   	poly (1- phényléthylène)	polystyrène	PS

La nomenclature officielle suit les recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Elle consiste à nommer le motif de répétition suivant la nomenclature de la chimie organique, mettre ce nom entre parenthèse et le faisant précéder du préfixe poly (Tableau 2.1). D'une manière générale on utilise aussi l'appellation poly (monomère). Il existe une grande variété de polymères synthétiques et de nombreuses façons de les associer. Chaque plastique répond à des besoins spécifiques en termes de caractéristiques physiques, mécaniques ou même électriques. Deux grandes catégories de polymères sont utilisées pour élaborer des composites bois polymères: les polymères réticulés dits thermodurcissables (époxy, polyuréthane, colles phénoliques) et les thermoplastiques,

qui contrairement aux précédents ont la capacité d'être moulés et mis en forme une fois la température de mise en œuvre suffisamment élevée (PP, PE, PVC).

En raison de la rapidité et de la simplicité de mise en œuvre, les polymères possèdent un avantage certain par rapport aux autres matériaux. En effet, comme la singularité d'une structure se retrouve largement dans les propriétés physiques (mécaniques, électriques, thermiques ...), il est possible de choisir, pour une application donnée, le polymère de base qui va le mieux répondre aux attentes.

Les polymères peuvent également être utilisés en solution (stabilisation des mousses dans l'industrie alimentaire et cosmétique), mais leur état de prédilection reste l'état solide. Celui-ci peut être soit relativement souple pour les matières caoutchouteuses ou élastomères (utilisées par exemple pour les pneumatiques), soit plus rigide pour les matières thermodurcissables et thermoplastiques. Selon leur comportement vis-à-vis de la chaleur, les polymères peuvent être divisés en deux grandes classes: les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les thermoplastiques, peuvent se ramollir chaque fois qu'ils sont portés à une température déterminée après leur mise en forme (Polypropylène PP, Polyéthylène PE, Chlorure de polyvinyle PVC, etc.).

L'autre groupe est celui des matériaux polymères thermodurcissables (Époxy, Polyuréthane, colles phénoliques, etc.). Ces polymères ont des structures réticulées, formant un réseau tridimensionnel (3D) et caractérisés par des liaisons covalentes qui assurent les pontages entre les chaînes. Différents exemples d'application sont donnés dans le tableau 2.2.

**Tableau 2.2** : Applications des polymères thermoplastiques répertoriées de haut en bas

Applications	Polymères
Emballages (40%)	Polyéthylène (PE)
(alimentaire, transport, ...)	Polystyrène (PS)
Bâtiment (20%)	(PVC)
Automobile	Polypropylène (PP)
Electroménager	Polypropylène (PP)
Textiles et électricité. Autres (jouets, agriculture, aéronautique ...)	

La mise en forme sous l'effet de la chaleur ou de la lumière entraîne une réticulation des chaînes par réaction chimique [6], ce qui explique que les thermoplastiques sont souvent mis en forme par chauffage et refroidissement conduisant à des chaînes uniquement liées entre elles par des interactions intermoléculaires (liaisons hydrogènes et interactions dipolaires

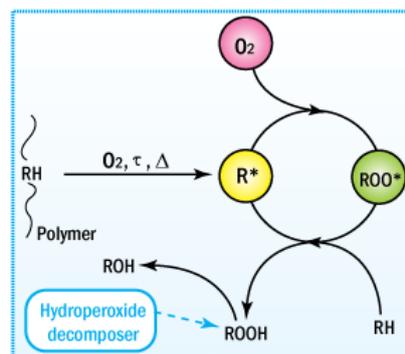
majoritairement). Deux types de comportement peuvent être observés lors du refroidissement de l'état liquide visqueux condensé, (appelé fondu dans lequel les polymères thermoplastiques se trouvent à haute température) à l'état solide : les chaînes peuvent soit s'ordonner partiellement pour aboutir à un système semi-cristallin, soit rester sans ordre à longue distance, conservant ainsi la structure amorphe du fondu liquide. Dans ce dernier cas, le passage de l'état liquide à l'état solide pour de tels polymères amorphes est la transition vitreuse. Aujourd'hui, l'utilisation massive des polymères n'est pas sans conséquence pour notre environnement. En effet, le principal inconvénient des matériaux polymères réside dans le fait qu'ils ne sont pas biodégradables et pose ainsi le problème de la gestion de leurs déchets industriels ou de consommation qui s'accumulent de manière inquiétante. Ce n'est que depuis quelques années seulement que le traitement des déchets de matières plastiques est devenu une préoccupation première dans la préservation de l'environnement. La valorisation des matières plastiques fait alors l'objet de toutes les attentions, notamment dans le monde scientifique où de nombreuses études se sont penchées sur ce phénomène mondial.

Ce pourquoi, le mélange bois polymère s'avère comme une piste intéressante car on peut espérer produire des matériaux biodégradables.

Dans notre travail, nous avons utilisé le polypropylène (PP). C'est un polymère qui fut synthétisé par Giulio Natta dans les années 1950. Il est devenu le thermoplastique le plus populaire aujourd'hui en cours d'utilisation. Son faible coût, combiné avec son inertie relative et une bonne processabilité, font de lui un matériau omniprésent dans la fabrication de centaines de produits allant des bouteilles de jus de fruits au matériel médical en passant par les textiles à l'isolation. Le PP est très similaire au PEHD, mais présente une faible densité ( $0,90 \text{ g/cm}^3$ ) et un point de ramollissement plus élevé, ce qui lui permet de résister à l'eau bouillante et beaucoup d'opérations de stérilisation [11]. Le PP présente également une résistance à la traction et une rigidité à des températures élevées supérieures à celles du PEHD. La raison du choix du PP réside également dans son adaptabilité. En effet, le PP peut aussi bien être injecté, extrudé, thermoformé, filé ou soufflé, ce qui lui permet de se substituer aisément aux matériaux traditionnels (aluminium, verre, . . .) ou à d'autres matières plastiques. Le PP sera mélangé à du bois qui de par la présence de lignines, de celluloses et d'hémicelluloses (éléments riches en fonctions hydroxyles polaires au sein des parois cellulaires du bois) fait de lui un matériau à fort caractère hygroscopique, doté d'une grande instabilité dimensionnelle et d'une faible résistance aux attaques biologiques (insectes et moisissures). Par ailleurs, l'association de la cellulose comme renfort dans les composites à base de matrice polymère où le caractère polaire de la surface du bois est peu compatible avec

les matières plastiques hydrophobes telles que le polypropylène (PP) ou le polyéthylène (PE), connaît un facteur limitant des propriétés physiques et mécaniques des produits finis. Parmi les solutions préconisées contre les problèmes liés au caractère hygroscopique du bois, les modifications chimiques de ce matériau, conduites par plusieurs équipes de recherche ont montré un potentiel intéressant et constituent une réponse contre l'instabilité dimensionnelle, la faible résistance aux attaques fongiques et l'incompatibilité des résidus de bois très hydrophiles avec les polymères hydrophobes comme le PP ou le PE.

Cependant, les plastiques vieillissent rapidement sous les effets de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur, ce qui conduit à une perte de résistance, de rigidité de la flexibilité et une décoloration ainsi qu'une perte de la brillance. Les antioxydants, les stabilisants et les atténuateurs optiques peuvent aider à lutter contre ces effets non souhaités qui interviennent au cours du temps. Des réactions chimiques initiées par ces facteurs précités, génèrent des changements dans la composition chimique et la masse moléculaire du polymère. Ces réactions, à leur tour, conduisent à un changement dans les propriétés physiques et optiques du polymère. Dans la pratique, toute modification des propriétés du polymère par rapport à l'état initial des propriétés souhaitables est appelée dégradation. En ce sens, la dégradation est un terme générique pour toutes sortes de réactions qui sont possibles dans un polymère. La photo oxydation de nombreux polymères est souvent modélisée par un système développé à l'origine pour le caoutchouc naturel:



**Figure 2.4 :** Mécanisme de photo oxydation d'un polymère

L'aspect important de ce schéma est que dès que l'oxydation commence, elle déclenche une réaction circulaire en chaîne qui accélère la dégradation bien que les stabilisateurs soient utilisés pour interrompre le cycle de l'oxydation. L'exposition aux rayons solaires et lumières artificielles peuvent avoir des effets néfastes sur l'utilisation des produits en plastique. En effet, les radiations UV induisent des modifications chimiques dans le polymère, entraînant

une rupture des liaisons chimiques avec pour conséquence une perte des propriétés physiques. La plupart des polymères purs sont théoriquement incapables d'absorber la lumière UV directement, ce sont les impuretés présentes au sein du polymère, tels que produits de dégradation ou des résidus du catalyseur, qui absorbent les UV déclenchant ainsi la photo dégradation. Pour cette raison, un traitement préalable contre ce vieillissement est nécessaire pour optimiser l'utilisation de la plupart des matériaux plastiques.

### **II.1.3. Les adjuvants**

Comme cela a été mentionné précédemment, il existe une incompatibilité entre le bois et le polymère d'où la nécessité d'ajouter à leur formulation des agents compatibilisants. On a ainsi recours aux agents de couplage qui agissent comme un pont qui lie les fibres de bois à la matrice thermoplastique par un ou plusieurs des mécanismes: par liaison covalente, par enchevêtrement avec la chaîne moléculaire du polymère, et fortes liaisons secondaires telles que les liaisons hydrogènes [12, 13]. Généralement, la structure moléculaire de l'agent de couplage comprend au moins deux groupes fonctionnels. En effet, l'une des faces peut avoir des groupes fonctionnels tels que des isocyanates ( $-N=C=O$ ), des anhydrides maléiques [ $-(CO)_2 O-$ ] et des dérivées de diclorotriazine ( $-Cl-$ ), qui interagissent avec les groupes hydroxyles ( $-OH$ ) de la cellulose et de la lignine pour former des liaisons covalentes ou des liaisons hydrogènes [14]. Par l'autre face, les agents de couplage peuvent se lier à la matrice thermoplastique par greffage des copolymères sur la chaîne moléculaire du thermoplastique. Ce type de mécanisme est typique des agents de couplage commercialisés et ils assurent un bon remède pour le manque de compatibilité entre les fibres de bois et les polymères synthétiques.

Une propriété bien connue des fibres naturelles est leur capacité d'absorption d'eau. Ayant une structure poreuse, les fibres peuvent donc, lorsqu'elles sont incorporées dans un polymère, absorber des liquides par capillarité. En vertu du caractère hydrophile du bois et celui hydrophobe du polymère, il convient d'adjoindre un ou des adjuvants dans l'optique d'assurer de bonnes liaisons et améliorer l'adhésion entre les éléments du produit final. Ces agents additifs mixés permettent également de modifier l'aspect ou d'améliorer les caractéristiques du produit final. En effet, une bonne dispersion du polymère et un bon mouillage des fibres de bois augmentent la qualité du produit final. Ainsi, les agents compatibilisants accomplissent plusieurs rôles, en vue d'améliorer la miscibilité du mélange:

- ils améliorent la dispersion d'une ou plusieurs phase/s présente/s dans une autre,

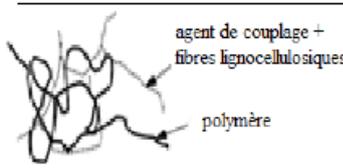
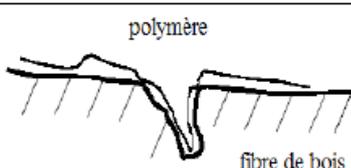
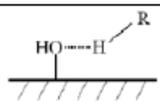
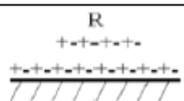
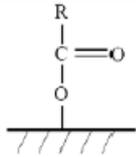
- ils renforcent la cohésion au niveau de l'interface entre les différentes phases présentes,
- ils se présentent sous forme d'agents de couplage, de lubrifiants, de pigments de coloration et d'agents anti-UV, etc...

On ajoute souvent aux formulations des agents anti-UV en vue de retarder le vieillissement induit par les rayons UV. Ces agents anti-UV ont pour fonction de protéger le matériau des rayons UV, susceptibles de casser les liaisons chimiques du polymère (photo dégradation), engendrant ainsi la perte des propriétés physiques, l'apparition de craquelures à la surface du matériau, l'aspect farineux de sa surface et le ternissement des couleurs. Leur rôle est d'absorber l'énergie reçue, sans réémettre dans le visible. Généralement, on retrouve trois types de stabilisant UV :

- les absorbeurs, qui empêchent la pénétration des rayons UV,
- les extincteurs, qui désactivent les états excités par les photons,
- les pigments comme le noir de carbone [15].

Cependant, les pigments sont majoritairement utilisés en tant que colorant pour améliorer l'aspect visuel des produits finaux qu'ils soient fabriqués en injection, extrusion ou en compounding. Les principaux produits utilisés sont la benzophénone et le benzotriazol. Il faut noter également que l'introduction de certains pigments (oxyde métallique, noir de carbone) favorise l'application de revêtement. Des lubrifiants sont également incorporés aux polymères plastiques afin d'assurer une lubrification externe et interne. D'une part, ils réduisent le frottement externe entre le polymère et la surface métallique de l'équipement de mise en forme; d'autre part, ils améliorent les caractéristiques d'écoulement interne du polymère, tout en augmentant les propriétés de mouillage des composants. Dans l'industrie des CBP, on emploie les additifs (sous forme de lubrifiants et d'agents de couplage) qui favorisent l'adhésion du bois au polymère. C'est souvent le couplage des agents chimiques (traitement à l'anhydride maléique) [16,14] qui est utilisé pour améliorer l'affinité et l'adhésion fibre-

matrice. Lors de leur étude sur les agents de couplage dans les composites bois-plastiques,

Type d'adhésion	Structure à l'interface	
Adhésion mécanique		
	<u>enchevêtrement de la chaîne moléculaire</u>	<u>Ancrage mécanique</u>
Liaisons secondaires (<10 Kcal/mol)		
	<u>Liaison hydrogène</u>	<u>forces de van der Waals</u>
Liaisons Covalentes (>50 Kcal/mol)		
	<u>Estérification</u>	

**Figure 2.5 :** Différents schémas de mécanismes d'adhésion entre fibres de bois et matrices thermoplastiques [17].

Certains auteurs [14] ont mis en évidence le fait que les agents organiques génèrent une meilleure adhésion que les agents inorganiques. D'une manière générale, il est possible d'améliorer la résistance à l'impact grâce à une grande quantité d'additif (10%). Les compatibilisants ou "émulsifiants" peuvent être regroupés en deux catégories différentes :

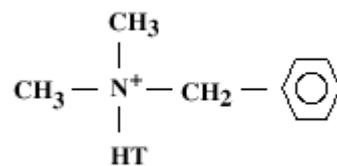
- les compatibilisants non-réactifs qui permettent la compatibilisation physique, c'est-à-dire l'entremêlement des macromolécules permettant ainsi d'assurer une meilleure cohésion physique.
- les compatibilisants réactifs qui permettent la compatibilisation chimique, c'est-à-dire la création de liaisons chimiques entre les macromolécules. De la même façon que pour les compatibilisants non-réactifs, ils sont réactifs avec une ou deux phases du mélange, permettant ainsi de se placer à l'interface et d'assurer une cohésion chimique.

Notons que beaucoup de compatibilisants peuvent assurer à la fois les deux modes de compatibilisation, comme certains copolymères greffés qui, comme leur nom l'indique, sont greffés (liaison chimique) à l'une des phases du mélange et peuvent être miscibles (liaison

physique) avec une autre. De ce fait, les compatibilisants les plus usités sont exclusivement des copolymères à bloc et des copolymères greffés. Ces copolymères ont le plus souvent, comme monomères de base, ceux des polymères (homopolymères) présents dans le mélange concerné.

Dans notre travail, nous avons utilisé comme agent comptabilisant le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PPgMA). Nous l'avons souvent utilisé dans notre laboratoire pour la préparation de nanocomposites à base de polypropylène et ceci avec succès.

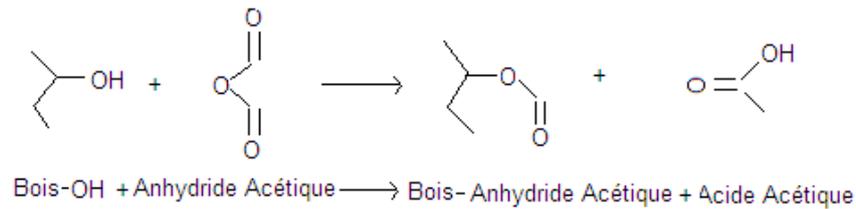
Nous avons également produit des composites triphasés contenant du bois, polymère, MAPP et argile. La raison est toute simple : étant donné que le bois est très inflammable et que dans les matériaux d'aujourd'hui, on exige une bonne tenue au feu, la prise en compte de ce dernier paramètre est devenue une nécessité. Etant donné que dans nos nombreuses études menées dans notre laboratoire en collaboration avec des laboratoires américains et allemands, nous avons démontré que la présence d'argile dans les formulations améliore la tenue au feu des matériaux, nous avons estimé que des produits triphasés pouvaient donner entière satisfaction par rapport aux exigences actuelles. La charge argileuse favorite la plus usitée est la montmorillonite, l'espèce utilisée dans notre travail:



**Figure 2.6:** Closite 10A (dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium)

Cependant la présence de plusieurs renforts peut devenir une limitation au développement des composites par manque d'homogénéité du mélange. Ainsi, pour favoriser l'interaction polymère/charge argilaire, la montmorillonite très apolaire donc incompatible avec de nombreux polymères est chimiquement modifiée pour rendre sa surface plus hydrophobe. On utilise principalement les cations ammonium organiques, qui peuvent être échangés avec les cations inorganiques collés à la surface du silicate. Cet échange d'ions rend l'argile organophile et permet une importante augmentation de l'espace inter lamellaire [18] ce qui diminue les forces électrostatiques de Van der Waals et devrait faciliter l'insertion des chaînes polymères. On peut également modifier le polymère de base pour faciliter le mélange. C'est ainsi que des réactions d'estérification sont souvent utilisées dans le cas de la modification chimique du bois. La plus connue d'entre elles est l'acétylation. Cette dernière consiste à

modifier le bois avec l'anhydride acétique de formule  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_3$  (AA) selon l'équation bilan ci-dessous :



**Figure 2.7:** Equation bilan de la réaction d'acétylation du bois (température < 120°C).

Ce procédé se fait en utilisant le N, N-diméthylformamide (DMF) et la pyridine (Py) respectivement comme solvant et catalyseur. Le DMF et la pyridine sont connus pour être à fort caractère gonflant pour le bois. Ils assurent une pénétration maximale de l'anhydride acétique dans les parois cellulaires et facilitent ainsi son accès aux fonctions hydroxyles de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose.

Après avoir énumérer ces quelques propriétés des constituants du composite, on peut aborder les techniques de manufacture.

## II .2. Procédés de fabrication des composites bois polymères

### II .2.1. Les techniques plasturgistes

La conception et l'élaboration de composites bois/plastique sous forme de stratifiés ou de mélange homogène tiennent à la fois de la science des matériaux et du génie des procédés. Les problèmes d'adhésion de l'interface bois/plastique relèvent du domaine de la physico-chimie. Les techniques plasturgistes ont pour point commun la réalisation de mélange des matières premières à une température correspondant à la phase liquéfiée des plastiques. Ce mélange à chaud (melt-blending) est obtenu de plusieurs manières et peut être conduit selon différents modes de fabrication. Le plus commun est l'utilisation d'un dispositif de mélange thermocinétique qui permet de réaliser un mélange homogénéisé à haute température de fibres cellulosiques et du thermoplastique. Une fois le mélange réalisé, il est possible de fabriquer le produit par thermoformage (moulage sous compression/injection/extrusion). Il est important de noter que les paramètres de fabrication comme la vitesse de rotation du mélangeur, la température, le temps, l'humidité et autres, influencent les propriétés du composite final.

## II .2.2. L'extrusion

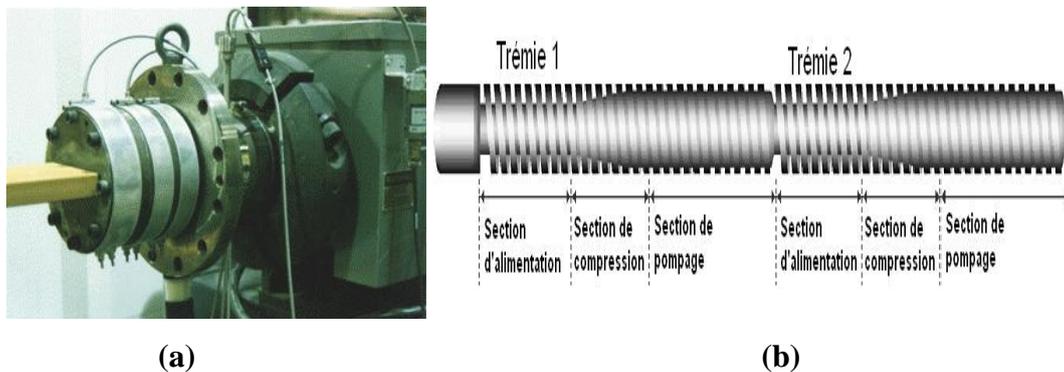
L'extrusion est un procédé de fabrication et de transformation de matières à l'état granulaire ou poudre en un profilé [19]. Lors de l'extrusion, le bois est incorporé au thermoplastique fondu à l'aide d'un système de vis. À la sortie de l'extrudeuse, le mélange est extrudé sous forme d'un profilé. Le système se divise habituellement en trois zones: l'alimentation, la compression et le pompage. La zone d'alimentation permet la plastification du polymère. Ensuite, le matériau va être comprimé dans la deuxième zone. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La sortie de l'extrudeuse (filière) donnera la forme finale à l'extrudé. La vitesse de rotation des vis et le profil de température sont des paramètres très importants pour les matériaux extrudés. En effet, en utilisant des vitesses et/ou des températures très élevées, les fibres sont dégradées [20]. Plusieurs types d'extrudeuses peuvent être utilisés : équipements à simple-vis, à double-vis ou un tandem simple et double-vis. Les extrudeuses à double-vis permettent notamment d'améliorer la qualité du mélange bois-polymère.



**Figure 2.8.** Extrudeuse bi-vis avec les différentes zones d'extrusion et de trémies d'alimentation.

Une extrudeuse comporte : une entrée de matière dite trémie, un corps formé d'un cylindre dans lequel tourne une vis sans fin et une tête d'extrudeuse qui sert de support à une filière, pièce interchangeable dont la forme détermine celle de l'objet à fabriquer. La pièce essentielle de la machine est la vis qui assure le transport de la matière depuis l'entrée jusqu'à la filière, ainsi que son homogénéisation et sa compression. Le corps de l'extrudeuse est chauffé par des résistances électriques ; cependant, pour les machines de dimensions importantes, un refroidissement peut à certains moments être nécessaire. Les vis ont différentes formes : à

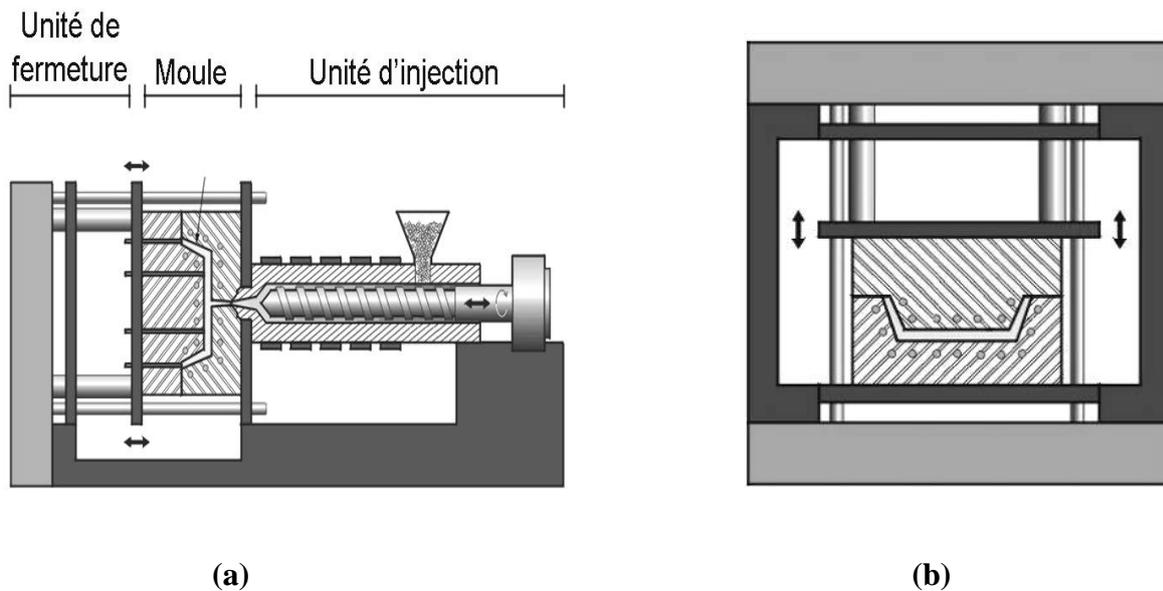
noyaux coniques sur toute l'étendue de la vis ou sur certaines sections seulement, à noyaux cylindriques, à pas constant ou dégressif, à filet simple ou à filets multiples, à zone de compression courte ou longue. Le choix de la vis dépend de la nature du matériau et de la forme de la sortie. L'extrudeuse a, en principe, trois fonctions auxquelles correspondent trois zones plus ou moins bien définies. À partir de l'orifice d'entrée de la matière, on distingue successivement la zone d'alimentation, la zone de compression et la zone d'extrusion.



**Figure 2.9:** Extrudeuse [21, 22].

### II .2.3. L'injection

L'injection est un procédé semi-continu dans lequel un polymère fondu est injecté d'abord, dans un moule tempéré et retenu sous pression. Puis, on le retire lorsqu'il est solidifié. En fait, une presse à injection peut être représentée comme un hybride entre une extrudeuse et une presse à compression (Fig.2-7(a)). Comme l'extrusion, la résine est incorporée dans une trémie et plastifiée par une vis d'accumulation. À la différence de l'extrusion, la vis de la presse recule à mesure que s'effectue la plastification. Le polymère fondu et homogénéisé, s'entasse à l'avant de la vis dans la zone d'accumulation. Lorsqu'une quantité prédéterminée de polymère a été plastifiée, la vis agit comme un piston et injecte la résine à haute pression vers le moule tempéré. Avec ce procédé, on peut fabriquer une large variété de produits pour différentes applications. En particulier, les CBP fabriqués par injection ont l'avantage d'avoir des performances supérieures à ceux fabriqués par extrusion puisque les fibres de bois dans ce cas sont mieux orientées dans la matrice plastique [23, 24].



**Figure 2.10:** (a) Schéma d'une presse à injection et (b) Schéma d'une presse à compression [25]

#### II.2.4. La Compression

Le moussage par compression nécessite un pré-mélange du polymère et du bois pour assurer une dispersion adéquate. Le composite et l'agent gonflant sont alors introduits entre deux plaques chauffantes et soumis à de grandes pressions (Figure 2.7 (b)). Ici encore la température doit être choisie de façon à assurer une décomposition adéquate de l'agent gonflant et affliger un minimum de dégradation thermique à la fibre. La pression appliquée force la solubilisation du gaz ainsi produite. Le moussage n'aura lieu que suite au retrait de la pression. Le moule doit être refroidit rapidement pour limiter la coalescence des cellules.

#### II.3. Matériels

Pour les échantillons manufacturés au laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, France, nous disposions de poudre de bois, d'environ 425 microns d'épaisseur, qui nous a été gracieusement offerte par la firme American Wood fibers (Schofield, WI). L'utilisation d'un tel matériau s'explique par la disponibilité et la facilité avec laquelle la farine de bois s'intègre aux procédés de mise en forme du plastique. Cette poudre de bois est principalement constituée d'érable, de chêne, d'épicéa, de cèdre et de pin. Le bois est un matériau hygroscopique qui gonfle en absorbant l'humidité et se contracte en perdant l'humidité en-dessous du point de saturation des fibres ce qui entraîne des changements dimensionnels importants [26].

Ainsi, avant toute opération de mélange, le bois est séché à l'étuve à 100°C pendant 24 h pour éliminer l'humidité. Deux types de polymère ont été utilisés comme matrice de base :

- le polypropylène isostatique ayant une densité de 0.900g/cm<sup>3</sup> et un indice de fluidité de 2.5g/10 min.

- le polyéthylène haute densité (HDPE) de densité 0.963g/cm<sup>3</sup> et d'indice de fluidité de 0.72g/10min.

Tous les polymères utilisés nous ont été offerts par la société Solvay Co. (Groupe international de chimie et pharmacie). Le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PPgMA) avec 3% en poids d'anhydride et quelques additifs dont l'argile proviennent de la société américaine Aldrich Chemical Company, Inc de Milwaukee, WI. Aucun traitement supplémentaire n'a eu lieu sur ces polymères avant usage.

Les matériaux composites ont été obtenus par mixage dans un mélangeur Brabender EBG 330. Pour l'extraction des gaz nocifs, la hotte était ouverte. Dans un premier temps, le polymère est introduit pendant 5 min à 170°C et la vitesse de la vis fixée à 40 tr / min. Dans une deuxième étape, les granulés de bois et d'autres compatibilisants sont introduits. Le système est mélangé pendant 10 min à 180°C à 90 tr / min. Après la phase de traitement, chaque échantillon est sandwiché pendant 1 min entre deux feuilles de Téflon et pressé à 175°C sous une pression de 200 bars pour obtenir des films avec des épaisseurs entre 100 à 200 microns pour l'analyse spectroscopique ou de quelques mm pour l'étude des différentes propriétés macroscopiques. Pour chaque matrice de polymère (PP, PE), quatre formulations ont été produites avec différentes teneurs en bois. Le profil de température dans la machine a été maintenu inférieur à 190°C afin de minimiser la dégradation thermique du bois. Nous avons utilisé les deux méthodes à savoir l'extrusion et l'injection molding lors de la conception des échantillons au laboratoire de Michigan State University aux USA (tableau 3.3). Pour les échantillons fabriqués par extrusion, le compounding a été accompli avec une co-rotative double-vis d'extrusion Davis-Standard (Pawcatuck, CT) de 32 mm pour homogénéiser les grains de composites. La température de fonte varie entre 320 et 338°C (buse 320°C, zone avant 320°C, zone du milieu 320°C, zone arrière 338°C). Pour ceux élaborés par injection, le mélange composite a été mis à l'étuve à 105°C avant moulage par injection. Les éprouvettes ayant servi aux tests ont été moulées dans une machine 33-tonnes Cincinnati Milacron (Batavia, OH) à-vis alternative d'injection molding. Le moule ASTM utilisé pour les échantillons destinés aux tests de flexion, était de dimensions suivantes : 120x 3x12 mm. La température a été fixée à la norme ASTM 400.

Dans ce chapitre, nous allons passer à une brève description des différents mélangeurs utilisés pour fabriquer les composites et les moyens techniques de préparation des échantillons.

### II.3.1. Mélangeur interne

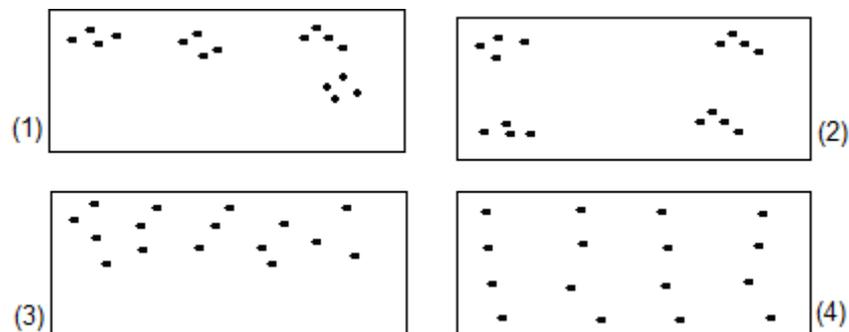
Le mélangeur interne utilisé est de type Haake Rheocord R600 avec le système d'exploitation Haake PolyLab. Les conditions de mise en œuvre sont une température de 180°C pour les composites. La vitesse de rotation est fixée à 100 rpm pendant 10 min. Les mélanges ont été réalisés en diverses proportions (voir tableau récapitulatif des échantillons) introduites dans la chambre de mélange.

### II.3. 2. Presse hydraulique manuelle

Les films de polymère et de composite sont obtenus par compression entre deux feuilles de téflon à l'aide d'une presse hydraulique manuelle. La température de mise en œuvre est de 175°C pour tous les échantillons à base de PP et de HDPE. L'échantillon est placé entre les plateaux pendant 1 min 30 avant d'être pressé sous une pression 100 bars pendant une minute. Les films obtenus sont refroidis à température ambiante.

### II.4. Caractérisation

L'un des problèmes majeurs pour la production des composites bois polymères est d'obtenir une bonne dispersion et distribution des renforts. Sans ces propriétés, on perd l'importante finesse en surface de contact, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défaut et limitent les propriétés physiques et mécaniques des matériaux.



**Figure 2.11:** Concept de dispersion et distribution dans les composites

(1) : Mauvaise dispersion et mauvaise distribution ; (2) : Mauvaise dispersion et bonne distribution ; (3) : Bonne dispersion et mauvaise distribution ; (4) : Bonne dispersion et bonne distribution

La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon.

Une des limitations au développement des composites est liée à la capacité de mise en œuvre de procédés de fabrication permettant une répartition homogène des renforts. Avec du MAPP en adjonction avec de l'argile, nous avons pu produire des échantillons triphasés (bois, polymères, MAPP/argile). Cependant, l'état de dispersion et de distribution peut être connu dans les composites en utilisant un microscopie électronique à balayage.

#### **II.4.1. Microscopie électronique à balayage**

Cette technique d'analyse microscopique est fréquemment utilisée dans le domaine des matériaux composites. Le principal avantage que présente ce moyen d'analyse est la visualisation des particules grâce au contraste électronique existant avec la matrice. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives. L'état de dispersion du bois à l'intérieur de la matrice polymère est analysé en utilisant la microscopie optique. La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour obtenir les fissurations sur les surfaces des micros photographies des composites. Elle est réalisée au moyen d'un FEI Quanta 400 microscope fonctionnant sous une tension de 30 kV. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) est le suivant: un faisceau d'électrons primaires est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. L'intensité des électrons réémis par la surface dépend de l'orientation et de la composition de celle-ci. Les électrons réémis sont collectés par un détecteur et le signal électrique obtenu, amplifié, sert à moduler l'intensité du faisceau d'électrons d'un écran cathodique.

Le principe général est en somme assez simple: l'échantillon à observer est balayé par un faisceau électronique et on vient détecter les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité

du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, c'est pourquoi le MEB fournit des images en noir et blanc où chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté. Cette technique permet de visualiser la pénétration et l'adhésion du polymère fondu dans le lumen des cellules du bois. Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides. Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ. Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire ( $10^{-5} < \text{Pression} < 10^{-6}$  mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques  $1\mu\text{m}$  (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels).

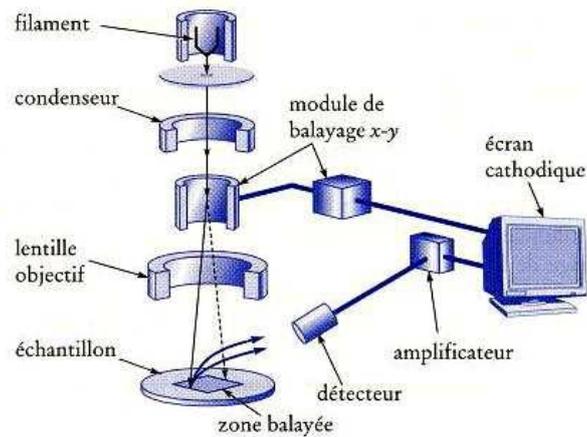
L'échantillon et sa préparation : L'échantillon va participer activement au processus de formation de l'image. Sa nature chimique et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Mais le microscope impose ses conditions préalables.

Les échantillons doivent respecter :

\* La compatibilité avec le vide : Le microscope conventionnel fonctionnant sous vide poussé (Pression  $< 10^{-5}$  mbar), l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader. Traditionnellement, les échantillons contenant de l'eau doivent être déshydratés de manière contrôlée, rincés à l'acétone, étuvés, ou deséchés sous vide.

\* La conductibilité électrique : Elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent en principe pas de problèmes. Les isolants seront recouverts d'une mince couche conductrice. Dans le cas d'échantillons isolants poreux ou de grande surface, il est bon de masquer les parties inutiles avec du papier aluminium et de faire de bonnes liaisons électriques entre cet alu, l'échantillon et le porte-échantillon.

\* La tenue au faisceau d'électrons : L'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipé en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou le courant. Ceci peut modifier, voir détruire l'échantillon, aussi bien que polluer le microscope par du dégazage. Il s'agit donc de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon. Les matériaux sensibles sont les polymères, les échantillons biologiques, certaines espèces minérales (zéolites) ou amorphes.



**Figure 2.12:** Représentation schématique du microscope électronique à balayage [27].

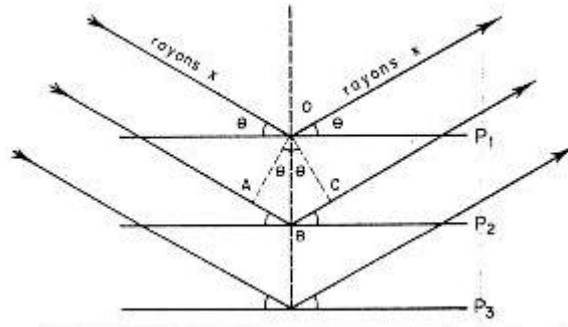
La surface du composite est examinée avec un microscope optique Leica en mode de transmission. Les épaisseurs des échantillons sont assez minces d'où il ne fut pas nécessaire de faire un traitement spécial avant leur observation.

#### II.4.2. Diffraction aux rayons X: Principe de la méthode

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires  $\{h, k, l\}$ . Les distances inter réticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å-15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$n$  : ordre de la diffraction  
 $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X,  
 $d$  : distance de deux plans réticulaires,  
 $\theta$  : angle d'incidence des rayons X.

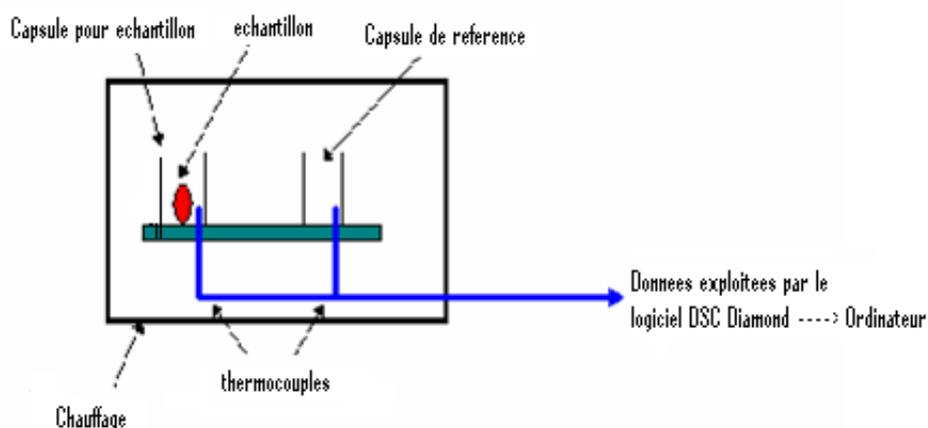


**Figure 2.13:** Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires. P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, etc....sont les plans de cette famille :  $\theta$  est l'angle de Bragg

Dans la figure ci-dessus, la différence de marche entre deux plans consécutifs est ici égale à  $AB+BC$ . Or  $AB+BC = 2 OB \sin\theta$ . Comme  $OB$  est la distance inter réticulaire  $d$  et que  $AB+BC$  doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde  $\lambda$ , en posant  $n =$  nombre entier, on retrouve la formule de Bragg :  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche (fig.2.13) des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence  $\theta$  et est caractéristique de la distance inter planaire ou inter réticulaire  $d$ . Si l'on connaît la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle  $\theta$  l'équidistance  $d$  et ainsi identifier la nature du cristal.

### II.4.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)



**Figure 2.14:** Exemple de machine de calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse thermique différentielle plus connue sous la dénomination anglaise DSC (Differential Scanning Calorimeter) consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon (matériau inerte thermiquement) à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1er ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2<sup>ème</sup> ordre sera caractéristique d'un matériau semi-cristallin avec un premier palier qui correspond à la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation (transformation de la matière amorphe en matière cristalline) et un pic endothermique de fusion. A des températures suffisamment élevées, le composite peut se décomposer si la température de stabilité thermique du polymère est dépassée, des réactions exothermiques ou endothermiques de dégradation peuvent avoir lieu selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère de test. Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés appelés cristaux. Lors de ces arrangements cristallins, ils libèrent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. La température au point le plus haut est appelée Température de cristallisation du polymère, T<sub>c</sub> ; il est également possible de mesurer l'aire du " pic " qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère.

Expérimentalement l'échantillon et une référence sont placés chacun dans une coupelle placée sur une plaque thermoélectrique, elle-même placée dans le four dont la température est programmée.

Sous l'emplacement des deux coupelles sont soudés deux thermocouples permettant l'enregistrement d'une tension Y proportionnelle à la différence de température DT entre les deux coupelles.

*Cas d'un chauffage à vitesse constante :*

Si Y est le signal mesuré par rapport au zéro de l'appareil obtenu, les deux coupelles étant vides :

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha.Y \quad (\text{II.4.3.1})$$

$\frac{dQ}{dt}$  étant la puissance calorifique absorbée par l'échantillon et  $\alpha$  la constante d'étalonnage de l'appareil.

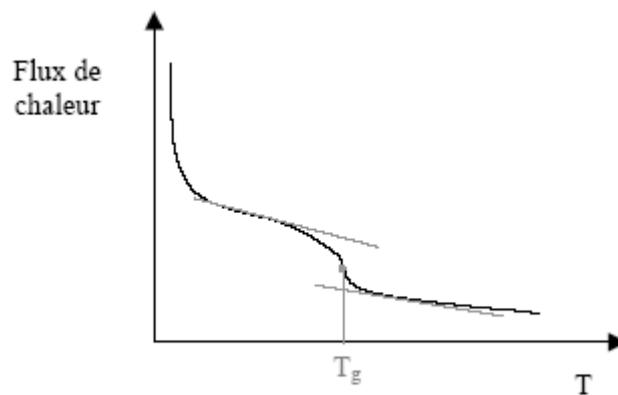
- Lorsque l'on chauffe à la vitesse  $v = \frac{dT}{dt}$  un échantillon inerte de masse  $m$  et de

chaleur massique  $c$  : 
$$\frac{dQ}{dt} = m.c.\frac{dT}{dt} = m.c.v \quad (\text{II.4.3.2})$$

il s'établit donc une nouvelle ligne de base d'ordonnée  $Y_1 = \frac{m \cdot c_1 \cdot v}{\alpha}$  (II.4.3.3)

- Si l'échantillon change brutalement de chaleur massique (par exemple : transition

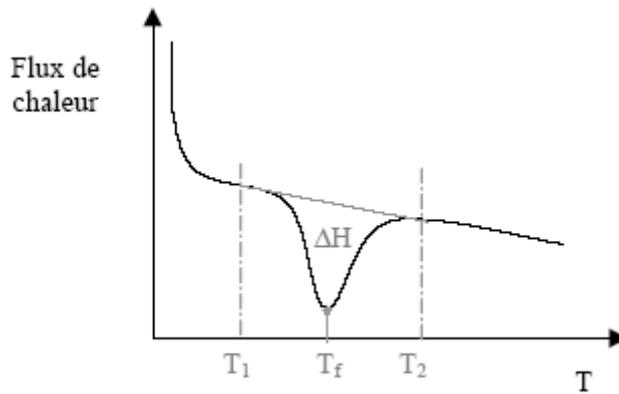
vitreuse), on observe un saut de ligne de base  $\Delta Y = \frac{m.v.\Delta c}{\alpha}$ . (II.4.3.4)



**Figure 2.15:** Représentation schématique d'une transition vitreuse mesurée par DSC.

Si l'échantillon subit entre  $T_1$  et  $T_2$  une transformation e.g. une fusion, dont l'enthalpie vaut  $\Delta H$ , la chaleur massique restant identique de part et d'autre de la transformation, en intégrant le pic observé on obtient :

$$\Delta H = \alpha \int_{T_1}^{T_2} (Y - Y_1) dt \quad (\text{II.4.3.5})$$



**Figure 2.16:** Représentation schématique d'un pic de fusion mesuré par DSC

On peut donc déduire  $\Delta H$  de l'aire du pic observé et ainsi pouvoir déterminer les taux de cristallinité. La matière se présente dans la nature suivant deux grands états : ordonné ou désordonné. Si la plupart des polymères peuvent se présenter sous un état désordonné ou amorphe, on peut noter que certains peuvent s'ordonner pour donner des cristaux possédant des caractéristiques bien définies. C'est principalement la présence de régularité dans la structure des polymères qui favorise la possibilité d'une cristallisation; ainsi il est préférable d'avoir des chaînes linéaires (ou très peu ramifiées), une régularité chimique (un homopolymère ou un copolymère à bloc), une régularité configurationnelle i.e. une stéréorégularité favorable (isotactique ou syndiotactique) et une régularité conformationnelle i.e. la possibilité d'adopter des conformations privilégiées comme un zig-zag planaire ou une hélice résultant de la stéréorégularité via la conformation d'énergie minimale. D'un point de vue thermodynamique la cristallisation apparaît lorsque l'arrangement régulier des macromolécules permet de minimiser l'énergie libre du système. Dans ce cas la variation d'enthalpie  $\Delta H$  doit être suffisamment négative pour compenser l'augmentation du terme  $-T.\Delta S$  qui résulte de l'apparition d'ordre et induit une diminution de  $\Delta G$  l'entropie libre).

En outre, parce que le polymère dégage la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique. La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation  $T_c$ , nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion. Quand nous atteignons la température de fusion du polymère  $T_f$ , les cristaux du polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement. Lors de la cristallisation, le polymère dégage de la chaleur, pendant la fusion cette chaleur est reprise, on a une transformation endothermique. Il existe une chaleur

latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur. Le thermo gramme de la DSC fournit la température de fusion ( $T_f$ ) à laquelle une transition se produit. Il fournit également la variation d'enthalpie  $\Delta H$  associée à la transition. De cette étude de la variation d'enthalpie, on peut déduire les variations de la capacité thermique lors de la fusion. Tous ces paramètres aident à la caractérisation complète de la stabilité thermique du matériau.

#### II.4.3.1. Méthode analytique de la DSC

Le dispositif du Differential Scanning Calorimeter ou DSC utilisé est constitué des éléments suivants: Un four (source de chaleur), un réservoir d'azote liquide, un processeur, un ordinateur et une microbalance, deux creusets l'un contenant l'échantillon, l'autre étant vide. Les thermo grammes sont enregistrés en régime anisotherme entre la température de fusion  $T_f$  et la température  $T_i$ .

Dans la cellule calorimétrique, la quantité de chaleur  $Q$  dispensée par la source thermique, pendant une durée très courte  $dt$ , est reliée à la variation de température  $dT$  par la relation:

$$\frac{Q}{dt} = \frac{Q}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{Q}{dt} \cdot \alpha_T \quad (\text{II.4.3.6})$$

$\alpha_T$  : vitesse de balayage en température ( $10 \text{ K min}^{-1}$ ).

Pendant  $dt$ , pour une variation de température  $dT$ , la différence des variations d'enthalpie du creuset 1 (contenant l'échantillon) et du creuset 2 (vide) est:

$$dH = dH_1 - dH_2 \quad (\text{II.4.3.7})$$

Si les creusets ont une capacité calorifique équivalente,  $dH$  est la variation instantanée d'enthalpie de l'échantillon, et d'après l'équation 1:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \cdot \alpha_T \quad (\text{III.4.3.8})$$

Contrairement aux cristaux purs, les polymères fondent (ou cristallisent) sur un intervalle de température ( $T_f - T_i$ ), de quelques degrés à plusieurs dizaines de degrés, selon le degré de pureté et la morphologie des phases cristallines. En régime anisotherme, les transitions du premier ordre, telles que la fusion (ou la cristallisation) des polymères plus ou moins cristallisés, sont définies par la variation d'enthalpie:

$$\Delta H = H_f - H_i = \alpha_T \int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{dH}{dT} \right) dt \quad (\text{II.4.3.9})$$

Ceci se traduit sur les thermo grammes par des pics endothermiques (fusion) ou exothermiques (cristallisation), plus ou moins étalés en température. Les transitions vitreuses, observables avec les polymères, correspondent au passage progressif de l'état vitreux d'une phase amorphe à l'état caoutchouteux par augmentation du volume libre, associé à une modification de la chaleur spécifique. Ce phénomène est plus progressif qu'un changement de phase et ne se traduit pas par un pic endothermique, mais par un décrochement plus ou moins marqué de la ligne de base du thermo gramme avec l'augmentation de la température, suivie d'une inflexion. Sur le thermo gramme, la température de transition vitreuse  $T_g$  est repérée à l'inflexion.

#### **II.4.3.2. Méthode expérimentale de la DSC**

Les échantillons à analyser sont prélevés sur des plaquettes de  $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$ . Leur masse acquise par une microbalance est comprise entre 8,5 et 10,5 à plus ou moins 2 mg. La cellule calorimétrique est équipée de deux creusets, l'un contenant l'échantillon, l'autre étant vide. Les thermogrammes sont enregistrés en régime anisotherme. Les tests de la décomposition des échantillons ont été effectués à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage DSC Mettler-Toledo 820 (température maximale:  $600^\circ\text{C}$ ) à une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  dans une atmosphère purgée à l'azote gazeux (température minimale:  $-150^\circ\text{C}$ ). Un Processeur Mettler TC 10 connecté à un ordinateur a permis la collecte des thermogrammes. Pour chaque échantillon, les mesures ont été effectuées trois fois pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats.

Au cours des tests, le premier chauffage s'effectue de  $40.00^\circ\text{C}$  à  $180.00^\circ\text{C}$  à un flux de  $20.00^\circ\text{C}/\text{min}$  mais il est important de noter que le passé thermique de l'échantillon a été effacé au préalable. Le choix du domaine de température s'est fait de manière à se situer de part et d'autre de la température de fusion et de cristallisation du polymère. En effet, la température de fusion et de cristallisation du PP sont respectivement au voisinage de  $160$  et  $120^\circ\text{C}$ .

Dans la phase de refroidissement qui suit, ce dernier va de  $180.00^\circ\text{C}$  à  $40.00^\circ\text{C}$  à un flux de  $10.00^\circ\text{C}/\text{min}$  en vue de détecter la température de cristallisation ( $T_c$ ).

Pour obtenir la température de fusion, une seconde chauffe est nécessaire. Elle va de  $40.00^\circ\text{C}$  à  $180.00^\circ\text{C}$  à un flux de  $10.00^\circ\text{C}/\text{min}$ .

A partir de toutes les données collectées au cours des tests, le calcul de plusieurs paramètres peut se faire. Ainsi, le degré de cristallinité  $x(\%)$  de l'échantillon peut être déterminé à partir de l'équation :

$$x(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fo}} \quad (\text{II.4.3.10})$$

Avec  $\Delta H_f$  et  $\Delta H_{fo}$  les enthalpies de fusion respectives du composite et du polypropylène 100% cristallin. D'après la littérature,  $\Delta H_{fo} = 209\text{J/g}$ .

Par contre pour la détermination du degré de cristallinité, l'expression suivante a été utilisée :

$$x_{cor}(\%) = \frac{\Delta H_f (J/g)}{[1-Pb].209(j/g)}, \quad (\text{II.4.3.11})$$

avec 209 J / g prise comme valeur de l'enthalpie de fusion du PP complètement cristallin et Pb signifiant le pourcentage de bois dans l'échantillon considéré.

#### III.4.4. L'Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...). L'échantillon est pesé et la ligne de base établie, puis l'échantillon est soumis à la montée en température. Aux différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température. Un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectées par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermique et enthalpique différentielles. Soumis à des températures élevées, le bois et les polymères synthétiques sont susceptibles de dégradation de leurs propriétés mécaniques. L'optimisation de la température lors de la mise en œuvre des CBP est nécessaire. La méthode par variation thermogravimétrique (TGA) est une technique habituelle dans ce genre d'analyse. Cette méthode d'analyse est souvent employée pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que la cinétique d'oxydation, l'absorption, l'hydratation, etc. Pour nos essais, nous avons utilisé un analyseur thermogravimétrique de type Mettler Toledo SDTA851 qui mesure les variations de masse des échantillons. On a effectué le chauffage entre 25 °C et 1000 °C en fixant durant l'analyse, un taux thermique de 10°C/min. Le gaz vecteur utilisé est l'azote. Cette analyse permet de connaître la température de décomposition thermique d'un polymère. La perte de masse est enregistrée en fonction d'une température programmée avec un gradient donné.

## II.4.5. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

Cette méthode est une technique d'analyse expérimentale non destructive qui ne nécessite qu'un faible volume de matériau, couramment utilisée dans l'étude des polymères ou composites de polymères, permettant d'extraire les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau viscoélastique. On étudie ici la résistance aux vibrations du matériau dans une gamme de fréquences comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  Hertz. L'élasticité du matériau exprime la capacité du matériau à restituer de l'énergie pendant que la viscosité du matériau exprime sa capacité à dissiper de l'énergie. En utilisant les modèles analogiques de Maxwell, on étudie :

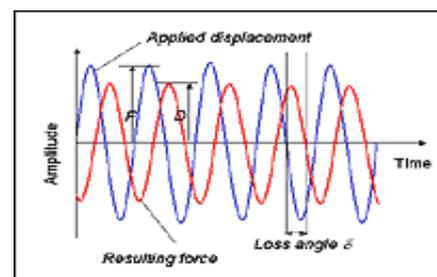
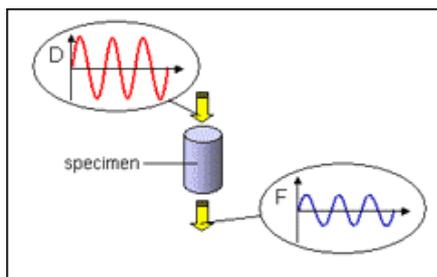
- l'énergie stockée par cycle de façon élastique  $E'$  (module de conservation ou Storage modulus),
- l'énergie stockée par cycle de façon visqueuse  $E''$  (module visqueux, ou module de perte en quadrature avec le déplacement– loss modulus): Le déphasage ( $\delta$ ) entre force et déplacement est appelé l'angle de perte du matériau. La tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ) est appelée le facteur de perte et correspond à l'amortissement du matériau.

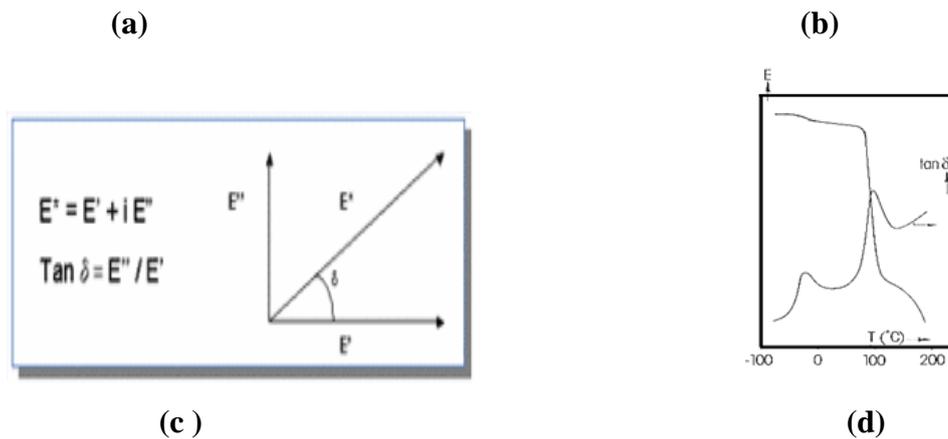
- Le rapport énergie dissipée par énergie stockée  $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$

Les données issues de la DMA peuvent être utilisées pour les matériaux composites polymères, afin de relier la morphologie et la structure aux performances du produit fini. Par exemple, la mesure de la transition vitreuse et de l'amortissement peuvent être utilisées pour prédire le domaine d'utilisation en température d'un produit, des propriétés à l'impact, et la raideur d'une pièce. Le principe de la méthode consiste à appliquer une contrainte périodique et mesurer la déformation correspondante. La réponse en amplitude diminue, et apparaît avec un décalage ( $\delta$ ) dans le temps, dû aux propriétés visqueuses des polymères [28]. Il en résulte un module complexe qui peut être divisé en deux composantes :

$$E = E' + iE''$$

Où,  $E'$  et  $E''$  désignent respectivement les modules de stockage et de perte. Le rapport entre ces deux composantes ( $E''/E'$ ) est désigné par  $\tan \delta$  ou facteur de perte.





**Figure 2.17:** Schéma de DMA

## II.5. Etude des Propriétés physiques

La manufacture et les propriétés désirées des composites bois polymères peuvent être améliorées par l'usage d'additifs tels que les lubrifiants, des agents de couplage, des antioxydants, des absorbeurs anti-UV et des agents antimicrobiens, entre autres. Les propriétés des composites bois polymères sont dépendantes de nombreux facteurs, y compris les espèces et formes des pâtes ou fibrilles de bois, les types de matrices polymère, la compatibilité et les liaisons chimiques entre les charges de bois et de la matrice polymère ainsi que des méthodes de manufacture adoptées. Les propriétés mécaniques des composites dépendent de la liaison inter faciale entre les charges de bois et du polymère ; liaison qui doit être assez forte pour permettre le transfert des contraintes du polymère à la charge. Cette liaison en interface bois-polymère est faible en raison de l'incompatibilité entre le bois hydrophobe et le polymère hydrophile. Dans ce cas, l'ajout d'agents de couplage est nécessaire pour améliorer la compatibilité et solidifier les liaisons inter faciales entre les deux constituants. Les agents de couplage des fonctions polyoléfiniques contenant l'anhydride maléique greffé (LLDPgMA, HDPEgMA, HDPEgAA et PPgMA) sont largement usités dans l'élaboration des composites en vue d'améliorer cette compatibilité et renforcer la liaison en interface. Le polypropylène maléaté (MAPP) et le polyéthylène maléaté (MAPE) sont bien présents dans la manufacture desdits composites. Ces agents de couplage renforcent significativement l'adhésion par l'amélioration de la compatibilité.

## II .5.1. Echantillonnage et conditionnement

Les échantillons ont été entreposés dans une chambre à environnement contrôlé à  $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  et une humidité relative de  $50 \pm 5\%$ , au moins 48 heures avant les essais. Les tests physiques et mécaniques ont été réalisés selon les normes ASTM en vigueur. Le tableau 2.3 ci-dessous montre les propriétés mesurées ainsi que les normes utilisées.

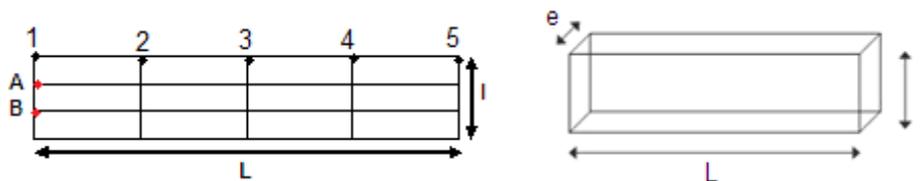
**Tableau 2.3:** Essais physiques et mécaniques réalisés et normes utilisées

Essai	Norme	Domaine
Immersion dans l'eau	ASTM D 1037 (1999)	Matériaux à base de bois
Flexion trois points	ASTM D 790 (2003)	Plastiques & Plast. renforcé
Traction simple	ASTM D 638 (2003)	Plastiques & Plast. renforcé
Ténacité	ASTM D 638 (2003)	Plastiques & Plast. renforcé

## II.5.2. Stabilité dimensionnelle (Absorption d'eau et Gonflement de l'épaisseur)

La connaissance du comportement du bois dans différentes conditions d'humidité est une condition essentielle pour une bonne et adéquate utilisation de ce matériau.

On a utilisé la norme D7031 « *Évaluation des propriétés physiques et mécaniques de produits composites bois et plastiques* ». Cette dernière nous réfère à la norme D1037 pour les fibres de bois et les panneaux de particules qui nous permet de mesurer l'absorption d'eau et le gonflement dans les trois directions. Selon cette norme, le test consiste à submerger les échantillons dans de l'eau à des températures fixées. En fin de test, on attend 10 minutes pour le séchage de ces derniers. Puis, on les pèse et on mesure leurs longueurs, leurs largeurs et leurs hauteurs.



**Figure 2.18:** Schéma de l'échantillon d'impact pour la mesure du gonflement de l'épaisseur des CBP. Dimensions (mm):  $L = 55$ ,  $l = 11,3$  et  $e = 3,18$ .

La longueur ( $L$ ) et l'épaisseur ( $e$ ) ont été mesurées à 5 points différents (notés de 1 à 5) et la largeur ( $l$ ) à deux points différents (notés de A et B) en respectant un même espacement entre les points (Figure 2.18). A partir de ces données, on peut calculer les propriétés suivantes : La

teneur en humidité, Le gonflement en épaisseur (dans les trois directions), le gonflement volumique et l'absorption d'eau.

La teneur en humidité d'un composite bois- plastique est la quantité d'eau contenue dans celui-ci. Elle est obtenue selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en humidité : } H\% = \frac{M_{H_2O}}{M_o} \cdot 100 = \frac{M_h - M_o}{M_o} \cdot 100 \quad (\text{II.4.3.12})$$

$H\%$  : Teneur en humidité

$M_{H_2O}$  : Masse de l'eau

$M_o$  : Masse anhydre du CBP (obtenue après 24h de séchage dans l'étuve à 100°C).

$M_h$  : Masse du CBP dû à la teneur en humidité h.

Le retrait et le gonflement sont les propriétés que possèdent un échantillon de changer de dimensions lorsque son taux d'humidité varie. Ce changement est mesuré suivant les 3 directions. Le gonflement en épaisseur à une teneur en humidité fixée est donné par la relation suivante :

$$\text{Gonflement en Epaisseur (\%)} = \frac{D_f - D_o}{D_o} \cdot 100 = \frac{\text{Augmentation de la dimension}}{\text{Dimension à l'état initial}} \cdot 100 \quad (\text{II.4.3.13})$$

$D_o$  et  $D_f$  étant respectivement les dimensions initiale et finale de l'échantillon considéré.

Le gonflement volumique :

L'absorption d'eau à une teneur en humidité est donnée par la formule suivante :

$M_{H_2O}$  : Masse de l'eau

$M_i$  : Masse du CBP à l'état initial

$M_h$  : Masse du CBP dû à la teneur en humidité

$$\text{Absorption d'eau : } AE\% = \frac{M_{H_2O}}{M_o} \cdot 100 = \frac{M_h - M_o}{M_o} \cdot 100 \quad (\text{III.4.3.14})$$

La densité est une propriété physique très importante pour les matériaux à base de bois. Il existe en effet, une étroite corrélation entre la majorité des propriétés physico-mécaniques, d'une part et la densité et la masse volumique d'autre part. La résistance et la rigidité du matériau à base de bois augmentent généralement en fonction de la densité [29]. Elle est définie comme le rapport de la masse d'un corps à la masse d'un même volume d'eau. La densité anhydre est déterminée selon l'équation (3.4). La densité humide est calculée selon l'équation :

$$D_0 : \text{Densité anhydre est telle que } D_0 = \frac{\frac{M_0}{V_0}}{\rho_e} \quad (\text{III.4.3.15})$$

$M_0$  : Masse du composite à l'état anhydre obtenue en séchant l'échantillon à 100°C pendant 24 heures

$V_0$  : Volume du composite à l'état anhydre

$\rho_e$  : Masse volumique de l'eau = 1g/cm<sup>3</sup> à 4°C

$$D_h : \text{Densité humide est telle que : } D_h = \frac{\frac{M_0}{V_h}}{\rho_e} \quad (\text{II.4.3.16})$$

$M_0$  : Masse du composite à l'état anhydre

$V_h$  : Volume du composite à une teneur en humidité

$\rho_e$  : Masse volumique de l'eau = 1g/cm<sup>3</sup> à 4°C

On peut définir aussi la densité basale  $\rho_b$  qui correspond au rapport de la masse à l'état anhydre  $M_0$ , sur le volume à l'état saturé en eau  $V_s$  de l'échantillon de bois.

Il est aussi possible de mesurer la densité d'un échantillon à partir de rayons X. Le principe de fonctionnement des densitomètres à rayons X réside dans l'atténuation des rayons X traversant un corps solide, tel que présenté dans l'équation (30) (Quintek Measurement Systems, 1999).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_\lambda \cdot h} \quad (\text{II.4.3.17})$$

Où :

$I$  = L'intensité de la radiation après avoir traversé l'échantillon,  $I_0$  = L'intensité de la radiation sans traverser l'échantillon,  $\mu_\lambda$  = Coefficient d'atténuation linéaire de l'échantillon (cm<sup>-1</sup>),

$h$  = épaisseur de l'échantillon (cm)

Le coefficient d'atténuation linéaire  $\mu_\lambda$  est relié à la densité de l'échantillon selon

l'équation  
(III.4.3.17)

$$\mu_\lambda = \mu_m \cdot \rho \quad (\text{II.4.3.18})$$

Où:  $\mu_m$  = Coefficient d'atténuation de masse de l'échantillon ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) et  $\rho$  = Masse volumique de l'échantillon ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

Ainsi, les densitomètres aux rayons X peuvent déterminer le profil de densité d'un échantillon CBP. Toutefois, la mesure obtenue étant une densité apparente, l'appareil nécessite une calibration pour chaque nouveau type de matière analysé.

La teneur en eau du bois est définie comme le poids de l'eau dans le bois exprimé en fraction, généralement en pourcentage, du poids du bois séché. Le poids, le rétrécissement, la force et d'autres propriétés dépendent de la teneur en humidité du bois. Le bois est stable dimensionnellement lorsque la teneur en eau est supérieure au point de saturation des fibres. Les dimensions du bois changent lors d'un gain ou d'une perte d'humidité en dessous de ce point. Il se rétrécit en cas de perte et se gonfle en cas de gain. Les composites bois polymères absorbent de l'eau. La teneur en humidité peut entraîner des changements de dimensions ou de propriétés comme des pertes diélectriques de résistance d'isolation électrique, la résistance mécanique et l'apparence. Le sur séchage et le sur chauffage peuvent détériorer les surfaces du bois en entraînant les extractibles à diffuser à travers la surface, occasionnant une réorientation des molécules surfaciques, et ceci de manière irréversible par la fermeture des plus grands micropores des parois cellulaires.

Les études du taux d'humidité des composites ont été menées suivant la méthode ASTM D 570-98. Six éprouvettes de chaque échantillon ont été immergés dans l'eau distillée à la température ambiante de la pièce. Les échantillons sont prélevés périodiquement et pesés immédiatement, après avoir essuyé l'eau sur la surface des échantillons. Le pourcentage de l'absorption d'eau à tout instant  $t$ , est calculé par l'équation suivante [30].

$$M_c (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100(\%) \quad (\text{II.4.3.19})$$

où  $M_t$  est la masse de l'échantillon au temps  $t$ , et  $M_0$  est la masse initiale de l'échantillon ( $t = 0$ ). A des instants prédéterminés du temps, les échantillons sélectionnés sont retirés de la solution d'eau et sont pesés. Immédiatement avant la pesée, la surface des échantillons est essuyée avec un tissu qui absorbe l'eau libre superficielle. Cinq endroits de la surface de chacun des échantillons ont été choisis pour mesurer la variation d'épaisseur au cours du temps. En même temps, le diamètre qui augmente avec le temps a également été mesuré pour quatre positions. Les valeurs moyennes des dimensions et poids augmentent en fonction du temps. L'eau dans le bois peut être sous trois formes:

L'eau de constitution, des molécules des fibres du bois qui ne peut s'extraire que par dégradation thermique.

L'eau liée des parois cellulaires due aux liaisons hydrogène ou liaisons de type Van der Waals.

L'eau libre reliée a la porosité du bois est maintenue sous forme liquide dans les lumens par des phénomènes de capillarité [31].

L'eau libre, des cavités cellulaires, principalement dans les cellules lumens et les vaisseaux, qui sont libres de des interactions avec les groupes hydrophiles des parois cellulaires.

L'eau liée, qui est retenue aux parois cellulaires par des liaisons hydrogène. Les cavités cellulaires sont les principaux chemins de passage de l'humidité au sein du bois [32].

Le taux d'humidité d'un matériau est le rapport, exprimé en pourcentage, de la quantité d'eau dans une masse donnée du matériau et la masse de ce même matériau à l'état sec.

L'immersion des échantillons dans le milieu aqueux abouti à une légère détérioration de la surface sous forme de décoloration, les micros fibrilles deviennent plus perceptibles (à partir de la matrice) ce qui dénote d'une réduction de la liaison inter faciale.

En raison de la nature hydrophile du bois, l'impact du taux de bois et de la température ont été évalués sur le gonflement des épaisseurs des échantillons. Les échantillons ont été immergés dans l'eau distillée à 21°C et 40°C pendant 2 heures et 24 heures. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'étuve durant 24 heures à 100°C après la fin de chaque période d'immersion. Les valeurs du gonflement de l'épaisseur (GE), en pourcentage, ont été calculées avec l'équation suivante :

$$TS(\%) = \left( \frac{T_f - T_i}{T_f} \right) \times 100 (\%) \quad (\text{II.4.3.20})$$

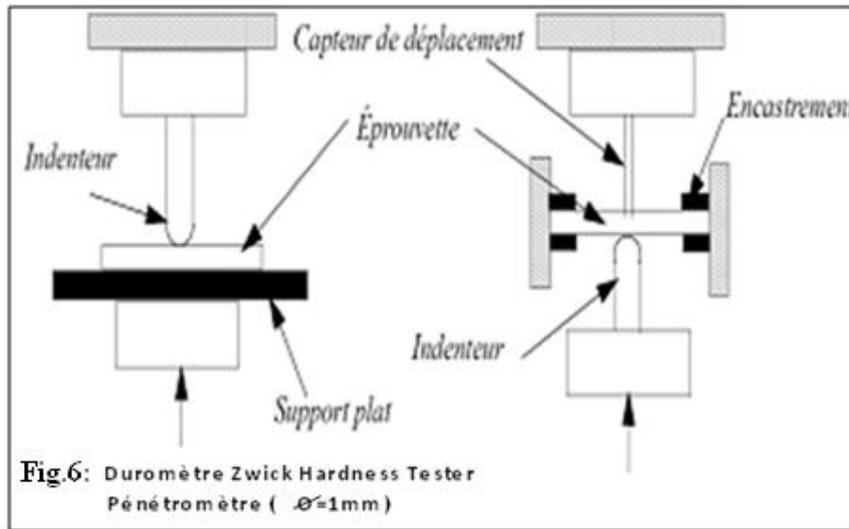
Où  $T_f$  et  $T_i$  sont respectivement l'épaisseur de l'échantillon séché et celle de l'échantillon avant immersion.

## **II.6. Etude des propriétés mécaniques**

### **III.6.1. Tests de la Dureté**

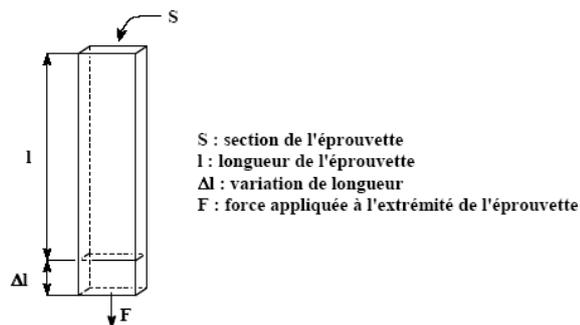
Des essais de dureté ont été effectués sur quelques échantillons a l'aide d'un duromètre Zwick Hardness Tester code 51 shore D muni d'un pénétromètre ( $\emptyset$  bille : 1mm). Les éprouvettes (de dimensions  $L = 80\text{mm}$ ,  $l = 10\text{mm}$  et  $e = 7\text{mm}$ ) ont été découpées dans les échantillons. Le test mesure la pénétration d'un indicateur dans le matériau dans des conditions particulières de

force et de temps. La valeur de la dureté est souvent utilisée pour identifier ou préciser une dureté d'élastomères ou, en tant que mesure de contrôle de la qualité des matériaux. Le pénétromètre est enfoncé dans le spécimen en s'assurant qu'il est bien parallèle à la surface latérale. Les résultats des duretés dérivent d'une échelle (On a plusieurs échelles de calibration). La dureté exprimée en Shore A s'opère avec les matériaux mous et en shore D dans le cas des matériaux durs. Dans notre expérience, le shore D a été utilisé.



**Figure 2.19:** Appareil de mesure de la dureté: (a) éprouvette simplement supportée sur une fondation rigide, (b) éprouvette encastrée de ses deux extrémités [33].

### II.6.2. Propriétés de flexion, de traction et d'impact au choc

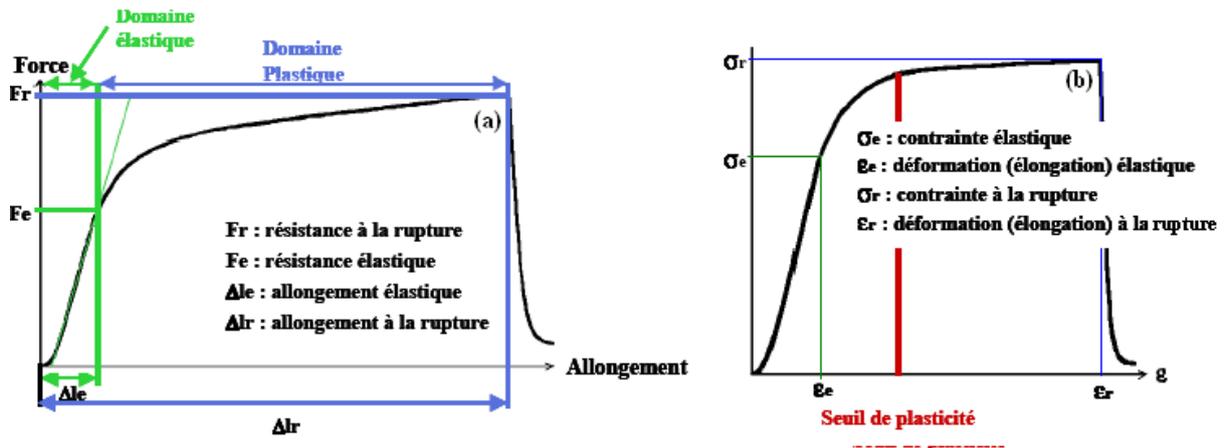


**Figure 2.20 :** Schématisation de l'étirement d'un échantillon de longueur  $l$  et de section  $S$ . Dans le cas, d'une faible déformation, un matériau polymère répond à une sollicitation mécanique d'élongation unidirectionnelle par une déformation instantanée impliquant une réversibilité spontanée. En mécanique, la réversibilité de la déformation est dénommée élasticité et on considère que tout matériau connaît une limite de déformation en dessous de laquelle il est élastique. En réponse à une contrainte  $\sigma$  qui est le rapport de la force appliquée  $F$  à la surface  $S$  concernée (fig.2.20), et quelle que soit la vitesse à laquelle elle est appliquée,

l'échantillon se déforme de manière proportionnelle. Dans le cas d'une elongation uni axiale, contrainte et déformation sont reliées par la loi de Hooke (partie linéaire de la courbe contrainte-déformation) :  $\sigma_e = E \cdot \epsilon_e$  (II.4.3.21)

Où E représente le module d'Young (module de traction ou d'élasticité) et où est l'allongement élastique relatif (ou déformation élastique) exprimée par :  $\epsilon_e = \frac{\Delta l}{l}$  .

Le module d'Young E correspond donc à la partie linéaire de la courbe (fig.2.20)



**Figure 2.21** : Représentation des courbes Force/Allongement (a) et Contrainte/Déformation (b) obtenues lors de tests en traction des échantillons de films plastiques cellulosiques.

Au-delà de la limite des petites déformations, le polymère à l'état solide ( $T < T_g$ ), perd sa capacité à se déformer de manière réversible. On qualifie de *plastique* la déformation permanente qu'il subit et la limite des déformations irréversibles est appelée seuil de plasticité. La section de l'échantillon diminue sous l'effet des mors de la machine de traction qui, en tenant l'éprouvette, provoque une concentration des contraintes. Ce phénomène de striction correspond à une orientation des chaînes macromoléculaires par l'application de l'elongation uniaxiale. Dans cette phase, les chaînes s'allongent et se disposent en fibrilles, ce qui, en réduisant l'espace intermoléculaire, renforce la cohésion du système. La déformation qui suit la striction intervient à une contrainte quasi constante.

- l'elongation à la rupture  $\epsilon_R = \frac{\Delta l_R}{l}$  ,
- la contrainte à la rupture  $\sigma_R = \frac{F_R}{S}$  .

$$(II.4.3.23)$$

Le dernier phénomène qui intervient lors de tests en traction est appelé la rupture. Dans le cas d'une déformation plastique irréversible, on parle de rupture ductile. Les

caractéristiques mécaniques de la rupture permettent d'évaluer le comportement d'un matériau.

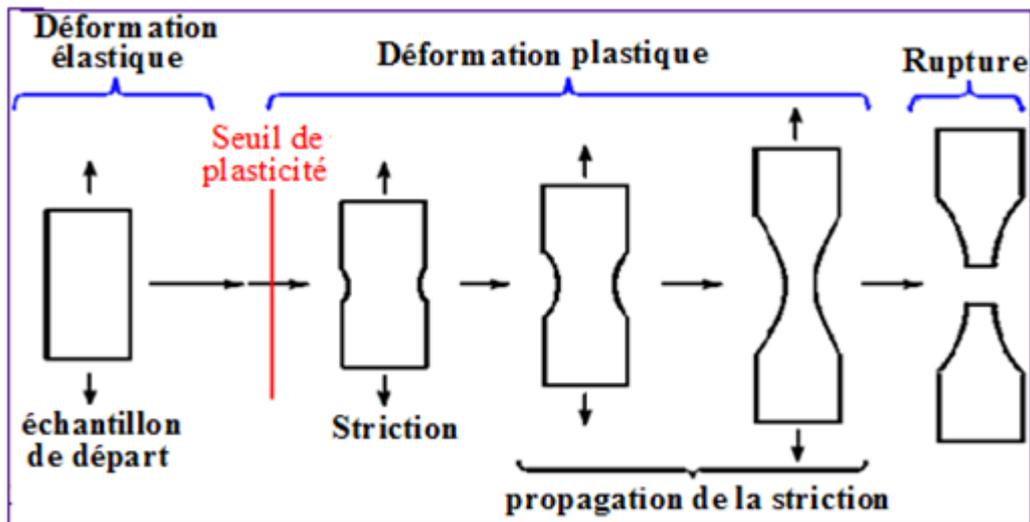


Figure 2.22 : Géométrie et dimensions des éprouvettes



Figure 2.23: Test de traction.



Figure 2.24: Test de flexion statique à trois points

Des machines universelles de tests mécaniques sont présentées aux figures 2.22 et 2.23.

L'essai de traction est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à résister aux contraintes extérieures, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. L'éprouvette normalisée, en forme d'haltère de dimensions précises, est placée entre deux mors et soumise à une force de traction unidirectionnelle, exercée par le déplacement de l'un des mors avec une vitesse constante. Les courbes de contrainte ( $F/S$ , la contrainte nominale, avec  $F$  la force exercée et  $S$  la section initiale de l'éprouvette) en

fonction de la déformation  $\varepsilon$  ( $\Delta L/L_0$ , la déformation nominale, avec  $\Delta L$  l'allongement mesuré et  $L_0$  la longueur initiale) sont tracées. Plusieurs types de comportement peuvent être ainsi caractérisés (Figure 2.22). Précisons que ces différents types de comportements sont conditionnés par la vitesse de déformation et la température : un même matériau peut être ductile à faible vitesse de déformation et température élevée, alors qu'il sera fragile à basse température lors d'une traction rapide. Les conditions de réalisation du test (température, humidité et vitesse de traction) doivent être précisées. Une contrainte est imposée à l'éprouvette et la déformation correspondante est enregistrée, toutes deux sont calculées à partir des équations suivantes:

$$\sigma(Pa) = \frac{F(N)}{S_0(m^2)}, \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad E(Pa) = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (II.4.3.24)$$

L'essai de traction parallèle aux surfaces des éprouvettes de la norme ASTM D1037 détermine le module d'élasticité en traction et la résistance à la traction parallèle aux faces. La géométrie et les dimensions des éprouvettes sont résumées dans la figure 2.21. Les contraintes de rupture sont calculées à partir des charges maximales observées. Celles-ci sont soumises à flexion à l'aide d'un dynamomètre. Les formules mathématiques utilisées pour le calcul des contraintes et des modules sont celles couramment employées dans la littérature (Essais mécaniques, essai de flexion des matériaux plastiques rigides. N.F.T51001, AFNOR, Paris décembre 1981). Les propriétés de la résistance à la traction et en flexion ont été évaluées en enceinte climatique (20°C, 60% d'humidité relative) au moyen d'une machine d'essai standard Qtest Elite 50LP traction \* 1000 - 50kN (11.250lbf) conformément à la norme protocolaire ASTM D. Les objectifs des essais en traction étaient de quantifier le module d'élasticité, la contrainte maximale ainsi que le stress à la rupture. Les résultats présentés illustrent graphiquement les valeurs moyennes de huit essais pour avoir une moyenne caractéristique acceptable de l'échantillon. Cette méthode permet la détermination simultanée du MOE et du MOR et s'inspire de la norme ASTM D-143-94. Il est l'un des plus importants tests caractérisant les propriétés intrinsèques d'un matériau.

La machine utilisée est la 'MTS Alliance RT 100' et le logiciel d'interface est le programme Blue Hill testing machine. L'essai de flexion, pratiqué en trois points et parfois en quatre, est souvent appliqué aux matériaux durs et fragiles et dont l'allongement à la rupture est faible, et en particulier aux composites dont la matrice est chargée de fibres. Les propriétés en flexion trois points et en traction ont été déterminées à l'aide d'un appareil d'essais universel entraîné par vis de marque Zwick/Roel modèle Z020. Avant chaque test, les mesures exactes de la largeur et de l'épaisseur étaient effectuées avec un vernier numérique afin de préciser les

calculs à venir. Ensuite, les échantillons de pin gris étaient placés de façon à ce que la charge soit appliquée par la tête mobile sur la face tangentielle, côté le plus près de la moelle, sur deux appuis dont la portée était de 152 mm. De façon globale, l'essai consistait à appliquer, à vitesse constante (5 mm/min), une force verticale induite par la tête mobile au milieu de l'échantillon (poutre) jusqu'à la rupture définitive de ce dernier ou décroissance de l'intensité de la charge. Les échantillons injectés correspondent à des éprouvettes d'essai d'épaisseurs 3,2 mm pour les tests mécaniques et physiques selon les normes ASTM correspondantes: - Éprouvette de traction ASTM D638, type I. - Éprouvette de dimensions 12,7 mm x 127 mm pour le test de flexion à 3 points. Les mécaniques des composites bois polymères est menée sur des éprouvettes normalisées, dont le principe est d'appliquer une contrainte mécanique spécifique à l'éprouvette en vue de mesurer les caractéristiques de résistance en traction, flexion, mais aussi la dureté et le comportement au choc. La force et la résistance à la déformation d'un matériau découlent directement de ses propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques étudiées se divisent en deux groupes: la propriété élastique et les propriétés relatives à la résistance. La propriété élastique se caractérise par le module d'élasticité en flexion (MOE exprimé en  $\text{N/mm}^2$ ), tandis que les propriétés de résistance seront étudiées par la dureté et le module de rupture en flexion (MOR). Le MOE est un paramètre qui sert à indiquer à partir de quelle charge la pièce commence à se déformer de façon irréversible (limite d'élasticité). Pour un test de flexion, cette limite d'élasticité correspond à la charge à partir de laquelle il n'y a plus de proportionnalité entre la charge appliquée et le déplacement. La dureté se détermine selon différentes méthodes de mesure, dans notre cas, on a utilisé pour les matériaux assez mous, la dureté Rockwell. Les comportements mécaniques des matériaux peuvent être classés dans deux catégories principales, le comportement fragile et le comportement ductile. Un matériau est dit fragile lorsqu'il se casse dans son domaine élastique. La déformation est élastique si la loi de Hooke s'applique (linéarité entre la force et le taux d'élongation), c'est-à-dire sans subir de déformation plastique avant la rupture, et il est ductile lorsqu'il peut subir de grandes déformations plastiques avant la rupture. La déformation plastique ou visqueuse se caractérise par une déformation résiduelle permanente après le relâchement des contraintes ; ainsi cette déformation est irréversible. Il est également clair des résultats que les propriétés mécaniques ont été renforcées. En général, les échantillons composites avec le PE ont donné de meilleurs résultats par rapport à ceux du PP. La résistance et la ténacité constituent les propriétés les plus importantes pour un matériau, notamment pour un matériau composite à base de bois et de plastique. En effet, la résistance

caractérise le comportement d'un matériau lorsqu'il est soumis à des contraintes. D'après Bowyer [34], la ténacité renvoie aux contraintes maximales qu'un matériau peut supporter sous l'effet d'une charge sans qu'il y ait rupture. Les tests de flexion sont réalisés selon la norme ASTM D790. Pour cela, on effectue les tests avec une machine pour essais statiques de type Zwick Z020 en utilisant des éprouvettes de dimensions 12,7 mm x 127 mm avec une épaisseur de 3,2 mm (Figure 2.21). On maintient la vitesse constante à 1,35 mm/min avec un espacement entre les appuis de 90 mm, tel qu'indiqué dans la norme.

La figure 3.21 décrit une machine universelle pour les tests de traction et la figure 2.22 pour le test de flexion à 3 points (three point bending). Deux caractéristiques essentielles sont mesurées grâce au test de flexion : le module d'élasticité (MOE) et le module à la rupture en flexion (MOR). Le module d'élasticité est défini comme étant le rapport entre une charge ( $\sigma$ ) dans la zone élastique et la déformation correspondante ( $\gamma$ ) dont l'expression est donnée par l'équation (1):

$$MOE = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (\text{II.4.3.25})$$

$$MOE = \frac{P_{Pl} L^3}{4 \delta_{PL} \cdot b \cdot d^3} \quad (\text{II.4.3.26})$$

$$MOR = \frac{3 P_m L}{2 b \cdot d^2} \quad (\text{II.4.3.27})$$

En pratique, on calcule les MOE et MOR respectivement par les équations (II.4.3.25) et (II.4.3.26),

$\sigma$  charge ou contrainte (Pa)

$\gamma$  : Déformation (%)

$P_{pl}$  : Force mesurée à la limite de proportionnalité, N

$P_m$  : Force maximale mesurée, N

$\delta_{pl}$  : Déformation mesurée à la limite proportionnelle, m

$b$  : Largeur de l'échantillon, m

$d$  : Épaisseur de l'échantillon, m

$L$  : Distance entre les appuis, m

Dans ce test, le module d'élasticité a été déterminé par une valeur moyenne observée après plusieurs essais préliminaires sur des éprouvettes, réalisés pour déterminer avec précision la charge optimale qu'on devrait appliquer tout en restant dans la zone élastique.

Le test de traction est effectué par déformation d'une éprouvette à vitesse constante. Il permet de déterminer plusieurs caractéristiques : le module d'élasticité (MOE), la résistance à la rupture exprimée par le module de rupture (MOR). La déformation générée sous l'action d'une sollicitation et qui disparaît lorsque la charge est retirée est une déformation élastique. L'appareil d'essai universel Zwick Z020 et la norme ASTM D638 sont utilisés pour ce test. La vitesse des essais a été maintenue constante à 5 mm/min. Des éprouvettes de traction de type I, ont été employées selon les spécifications de la norme ASTM D638. La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau, sous l'action d'un percuteur doté d'une énergie cinétique suffisante. L'impact est génère par une masse a mouvement pendulaire. L'angle de remontée du pendule après le choc permet de calculer l'énergie de rupture. L'appareil utilisé porte le nom de mouton - pendule, il est constitué d'un bâti rigide et massif, d'un support d'éprouvette, d'une masse oscillante comportant un percuteur et d'un dispositif de repérage de l'énergie absorbée (Fig.2.25)



**Figure 2.25** : Machine d'essai de choc pendulaire

Les essais de résilience Izod avec entaille ont été effectués à l'aide d'un pendule à essais d'impact de la compagnie Testing Machines Inc. Modèle N°.43-1. L'impact au choc d'un composite dépend en grande partie de la ductilité de la matrice polymère. L'incorporation de bois rend moins flexible le composite ce qui se traduit par une diminution de la résistance aux

chocs. La décroissance de la résistance aux chocs de nos composites est surtout due à la chute de leur élasticité par l'ajout d'un grand constituant à MOR élevé (celui du bois).

## **II.7. Dispositifs de photo vieillissement accéléré**

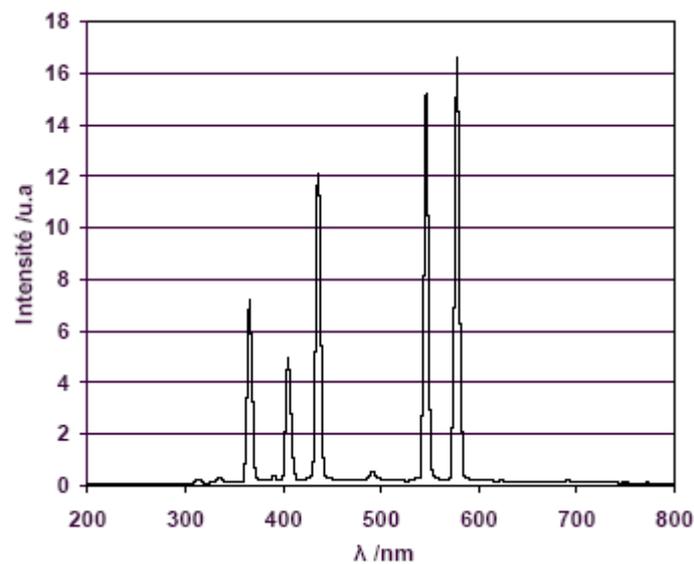
Il faut comprendre le comportement des composites en exposition naturelle à l'air libre, c'est ainsi qu'on a simulé des irradiations dans une enceinte SEPAP 12/24 émettant des longueurs d'onde  $\lambda \geq (300 \pm 5) \text{ nm}$  afin que le vieillissement soit représentatif du comportement en usage naturel. Mais l'irradiation génère: des phénomènes d'oxydation à la surface des composites, des variations du taux de cristallinité et des réactions de scissions de chaînes. Ces phénomènes engendrent une chute des propriétés mécaniques, une dégradation de l'interface (absorption de moisissure et autres). L'enceinte SEPAP 12-24 a été conçue par le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) de l'université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, France. C'est une enceinte parallélépipédique à base carrée qui comporte quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression de 400 W donnant un spectre de raies présenté sur la figure 3.26. Les lampes sont disposées à chacun des angles de l'enceinte. Ces enceintes SEPAP (Service d'Etude du Photo vieillissement Accéléré des Polymères) ont été décrites dans plusieurs publications [35, 36]. L'enveloppe des lampes en verre borosilicate (pyrex) filtre les radiations inférieures à 300 nm. Une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme (quatre tours par minute) est placée au centre de l'enceinte. Sur cette tourelle peuvent être fixés jusqu'à 48 échantillons. La distance des lampes aux surfaces des échantillons est de 20 cm. La température à la surface des échantillons est contrôlée et régulée à l'aide d'une sonde de platine (Pt100) en contact avec un film de polyéthylène. La sonde commande le fonctionnement de trois ventilateurs

placés sur les parois de l'unité SEPAP 12- 24. Dans notre étude, la température est réglée à



60°C.

**Figure 2.26** : SEPAP 12/24 : Outil d'évaluation de la durée de vie des matières plastiques et composites



**Figure 2.27**: Courbe de distribution spectrale de l'unité spectrale 12 / 24

Dans la production de composites bois polymère, les thermoplastiques et les thermodurcissables peuvent être à la fois utilisés. Les thermoplastiques sont formés de polymères linéaires ou légèrement ramifiés dans lesquelles les chaînes moléculaires s'interpénètrent les unes dans les autres. Ce type de plastique est sous forme solide à température ambiante, devient déformable à des températures élevées, et le processus de durcissement à basse température et de ramollissement à haute température est réversible.

D'autre part, les résines thermodurcissables sont de réseaux de polymères formés par

réactions de réticulation et ne peuvent être refondus. Les résines thermodurcissables tels que les composés phénoliques et les résines époxydes sont généralement utilisés dans des structures qui exigent de très bonnes propriétés mécaniques ou qui gardent leur l'intégrité sous traitement à des températures élevées. Le Polyéthylène et le Polypropylène sont les plus demandés comme matrice. Le Polyéthylène (PE) est l'un des polymères thermoplastiques composé de longues chaînes du monomère éthylène ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ), et est produite par polymérisation de l'éthane, et contient une faible proportion d'additifs. Il existe deux grandes catégories de PE: Le Polyéthylène haute densité (PEHD) et le Polyéthylène basse densité (LDPE). Le PEHD a une densité supérieure ou égale à  $0,941 \text{ g/cm}^3$  et un faible degré de ramification ce qui engendre une forte résistance intermoléculaire. Il présente une plus grande rigidité et physique avec un point de fusion plus élevé ( $130\text{-}135^\circ\text{C}$ ) que le LDPE, mais le PEHD est moins résistant à la fissuration. Le PEHD est souvent présent dans les récipients et l'emballage tels que les bouteilles de lait, bouteilles de détergent, des poubelles et des conduites d'eau. Les propriétés mécaniques du PE dépendent fortement de variables telles que l'étendue et le type de ramification, la structure cristalline et le poids moléculaire.

Le Polypropylène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) x (PP) est également l'un des thermoplastiques avec une structure semi-cristalline similaire à celle du polymère PE et est produit par polymérisation du propylène de gaz. Le PP a une excellente résistance au stress, a une faible densité, et de bonnes propriétés mécaniques telles que l'excellente résistance au choc. Il a un point de fusion de  $160\text{-}165^\circ\text{C}$ , une faible densité ( $0,85 \text{ g/cm}^3$  dans l'état amorphe et  $0,95 \text{ g/cm}^3$  dans l'état cristallin) et il est plus rigide et plus résistant que le PEHD. Il est utilisé dans un large éventail d'applications telles que les emballages alimentaires ou des contenants réutilisables de différents types.

Il ya trois différents types de PP: homopolymère, copolymère aléatoire et copolymère block. Le copolymère block utilisé est typiquement de l'éthylène.

Le co-monomère typiquement adjoint est l'éthylène. La gomme d'éthylène-propylène ajouté au homopolymère PP augmente sa résistance aux chocs en basse température. Le monomère aléatoire d'éthylène polymérisé ajouté au homopolymère PP diminue la cristallinité des produits et rend le polymère plus transparent.

Le caoutchouc éthylène-propylène ajouté au homopolymère PP augmente sa résistance aux chocs à basse température.

Le taux de fluidité (MFR) ou l'indice de fluidité (MFI) est un indicateur du poids moléculaire des thermoplastiques. Il renseigne sur la facilité du produit fondu à migrer lors du processing. Les plastiques ayant un MFR élevé verront le plastic fondre plus facilement durant l'injection

Molding ou le moulage par soufflage. L'accroissement du MFI s'accompagne cependant de la chute de quelques propriétés mécaniques telles que la résistance aux chocs. Les Thermoplastiques sont couramment utilisés comme matrice d'incorporation pour les composites avec du bois ou d'autres fibres naturelles. Les thermoplastiques dans la fabrication de ces composites doivent être soumis à des températures d'usage inférieures à la température de dégradation thermique du bois (~ 200 ° C).

Avec la contrainte liée à la stabilité thermique exigée du bois, les thermoplastiques tels que PEBD, PEHD, PP, PS et PVC répondent à ces exigences et sont utilisables aussi bien à l'état vierge que recyclé [37].

Après avoir caractérisé nos matrices et nos mélanges initialement, nous nous intéressons à leur durabilité face à la lumière. Pour cela des films pressés de 100 à 130 µm d'épaisseur sont irradiés en enceinte SEPAP 12-24 et analysés tout au long des irradiations.

Ces matériaux étant exposés aux aléas climatiques nécessitent une bonne compréhension du comportement chimique (photo oxydation, thermo oxydation...) et des propriétés physico mécaniques selon la teneur en bois et l'adjonction des additifs (anti UV, anti oxydants, retardant de flamme, argile et autres) ainsi que de leur nature.

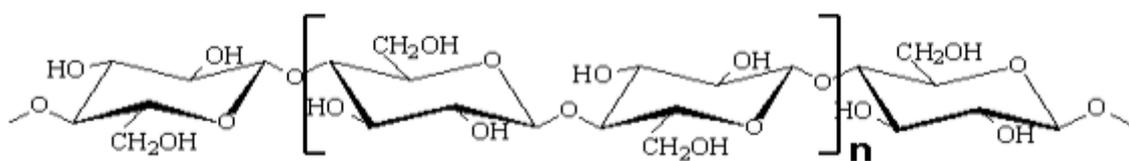
Le polymère ainsi que le bois sont sensibles à l'oxydation initiée par la chaleur, les irradiations UV ou  $\gamma$ . La photo-oxydation du composite doit donc être examinée. Lorsque le bois est exposé au rayonnement solaire, il se produit des réactions radicalaires au niveau de la lignine, qui dégradent et décolorent la surface du bois. Ces altérations résultent d'une séquence complexe de réactions dans lesquelles les radicaux phénoxyles jouent un rôle important. L'action de la lumière solaire sur le bois est principalement attribuée à la composante UV, qui, combinée à d'autres facteurs climatiques et aux agents oxydants comme l'oxygène ou l'ozone, dépolymérise la lignine et la cellulose [38]. Le processus de photodégradation commence avec l'absorption d'énergie au niveau des groupements phénoliques de la lignine. En effet, contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, les lignines contiennent plusieurs chromophores qui absorbent fortement dans la bande UV. Des radicaux libres sont ensuite formés et décomposés

par photo-oxydation, ce qui entraîne une dépolymérisation de la lignine et de la cellulose.

Bien que la profondeur maximale de pénétration de la lumière à la surface du bois ne dépasse pas 200 µm (75 µm pour la lumière UV et jusqu'à 200 µm pour le visible), les dégradations photochimiques (réactions en chaîne) peuvent être observées jusqu'à 2500 µm [39]. La plupart des photoproduits qui apparaissent durant l'irradiation doivent être identifiés, et le mécanisme de la photo-oxydation du CBP à l'heure actuelle n'est pas encore bien maîtrisé.

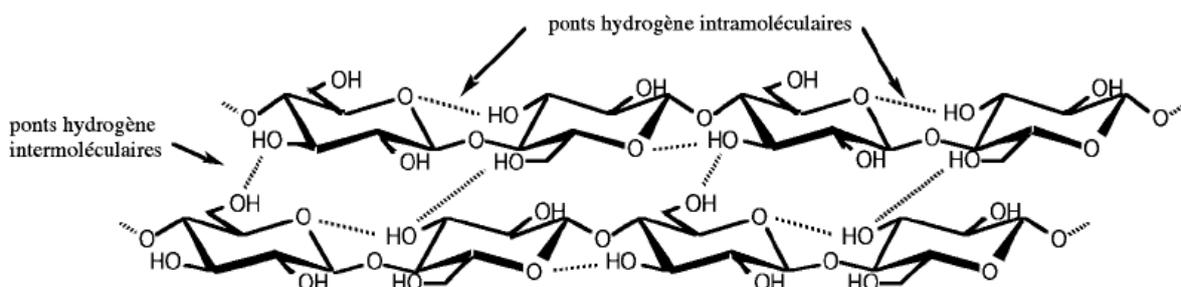
L'initiation du CBP est liée à la décomposition des impuretés chromophoriques, comme les hydro peroxydes formés au cours de la mise en œuvre [40], et, ou les résidus catalytiques. Les polymères les plus usités n'absorbent pas, en tant que tels, les radiations lumineuses de longueur d'onde supérieure à 300 nm et n'ont pas de liaisons suffisamment labiles pour être rompues aux températures d'utilisation. L'oxydation photochimique est de type radicalaire, elle peut donc être décrite par les trois étapes que sont l'amorçage, la propagation et la terminaison que nous expliciterons dans les chapitres suivants. Les nombreuses formulations possibles offrent la possibilité de mettre en œuvre des matériaux très spécifiques en fonction de l'application désirée et l'obtention des formes les plus complexes. Parce que la simulation de processus naturels est loin d'être parfaite et toutes ces prévisions sont incertaines, il est essentiel de combiner les essais en accéléré avec ceux de l'observation en temps réel.

Avant de discuter des processus de photo oxydation des composites bois polymères, penchons nous un peu sur les processus de photo dégradation des constituants principaux qu'est le bois et le polypropylène. Le bois est un matériau composite constitué essentiellement de trois grands polymères: cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Il contient également des extraits de quelques pourcentages (protéines, oses). Contrairement aux autres composantes des fibres qui ont une structure amorphe, la cellulose est essentiellement une structure cristalline. Les chaînes de cellulose sont réunies en micro fibrilles qui sont disposées en plusieurs couches.



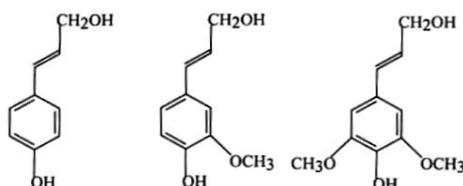
**Figure 2.28:** Structure chimique de la cellulose

Dans le bois, les chaînes moléculaires de la cellulose s'associent entre elles par liaisons hydrogène intra et intermoléculaires (figure 2.29), et forment des faisceaux appelés microfibrilles.



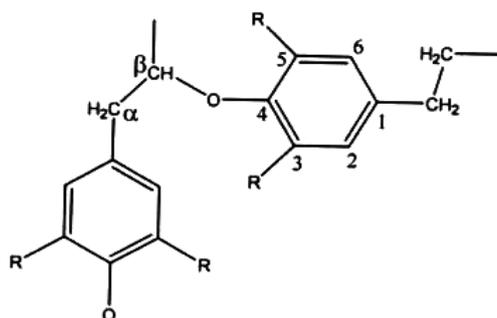
**Figure 2.29** Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose [41].

Ces microfibrilles présentent des zones cristallines et des zones amorphes (figure 2.29). Le degré de cristallinité de la cellulose du bois est de l'ordre de 60 à 70 %.



**Figure 2.30:** Monomères constitutifs de la lignine (Alcool coumarylique, coniférylique et synapylique).

Les fonctions alcools présents dans la lignine sont liés de diverses manières, les plus fréquentes liaisons sont représentées dans le schéma 2.30.



**Figure 2.31 :** Liaison *β alkyl – aryl – ether (β – O – 4) dans la lignine*

Il a été démontré que parmi les constituants du bois [42, 43], les lignines sont plus promptes à la dégradation. Le principal processus de dégradation de la lignine identifié par ces auteurs est la déméthoxylation de la partie guai acyle ou syringyle. Les radicaux phénoxy, qui sont les principaux intermédiaires, sont formés par différentes voies. Les phénols présents pourraient être oxydés en photo quinines et en acides muconiques. L'explication donnée est l'abstraction de l'hydrogène phénolique excité par un carbonyle ou un oxygène singulet. L'oxydation directe des phénols absorbant près de la lumière UV ou de l'homolyse du -O-4 en liaison aryle- glycérol-aryle éthers peut alors se produire. La scission de liaisons chimiques peut

également avoir lieu conduisant à une production de radicaux. Ce processus est considéré comme responsable du jaunissement du bois [44].

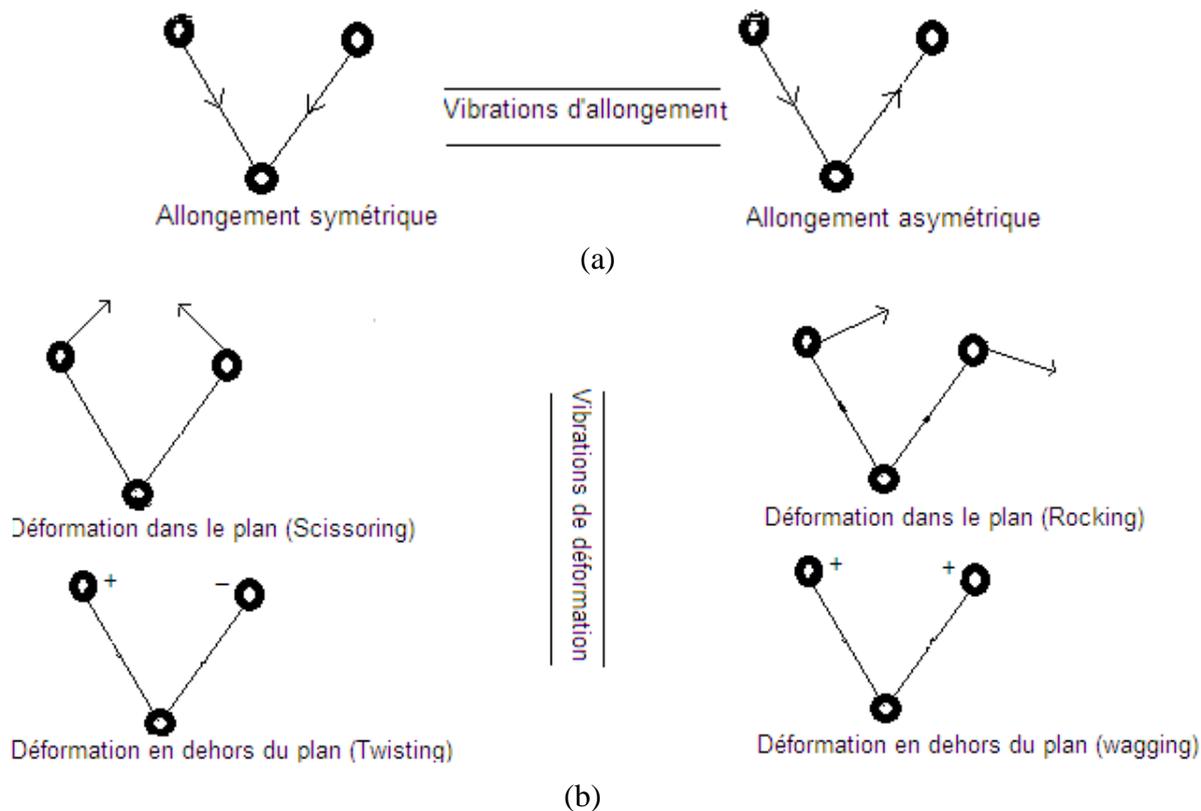
Initialement le bois possède une couleur naturelle, mais il est un bon absorbeur de lumière. Il interagit avec tout le spectre électromagnétique y compris la bande fluorescente et le spectre solaire. L'altération et la photo dégradation du bois sont de lents processus de réaction de la surface: ce qui mène à un changement radical dans son apparence, c'est-à-dire, la couleur, la perte de luminosité, et autres. À l'échelle microscopique, la paroi cellulaire peut être détériorée et la structure intrinsèque peut alors être détériorée.

Pour ce qui concerne le polypropylène, son irradiation par la lumière UV dans l'air est connue pour produire des modifications spectaculaires des spectres infrarouges des échantillons exposés. Comme mentionné ci-dessus, les constituants des composites bois polymères sont très sensibles à la dégradation de la lumière UV, et il en est de même pour les composites.

Si Les CBP sont en usage extérieur, ils sont inévitablement exposés au rayonnement solaire, à la pluie, au brouillard, à l'humidité ainsi qu'au gel et au dégel [45]. Sous irradiation, des changements au niveau des propriétés mécaniques surviennent pouvant être dus à une combinaison de changements, tels que l'oxydation de la surface des composites, changements de cristallinité de la matrice, et à une dégradation de l'interface due à l'absorption de moisissure [46].

### **Irradiation en UV-Visible et caractérisation chimique.**

Les atomes constituant une molécule sont en constante vibration les uns par rapport aux autres, à une fréquence propre se trouvant dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique. La plupart des fréquences de vibration des molécules sont comprises entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La spectroscopie infrarouge repose sur la probabilité d'absorption des radiations par une molécule : cette absorption se traduira par l'excitation de vibrations moléculaires. L'absorption a lieu lorsqu'un changement du moment dipolaire de la molécule se produit. La molécule peut effectuer des transitions d'un état vibratoire à un autre, ce qui met en jeu l'énergie de vibration qui doit être gagnée par la molécule, par exemple grâce à l'absorption d'un photon [47, 48, 49]. Il existe deux catégories de vibrations, l'allongement et la déformation, comme l'illustre la figure 2.32 suivante.



**Figure 2.32** : modes de vibration d'un groupe  $AX_2$ , + et - représentant les mouvements s'effectuant perpendiculairement au plan de la page [50].

En d'autres termes, la spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau s'effectue via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques [51]. Le domaine infrarouge, entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , correspond au domaine de l'énergie de vibration des molécules. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et la diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sera alors enregistrée. Toutefois l'absorption du rayonnement IR dépend aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie [52]. Par conséquent, à une molécule de composition chimique donnée correspond une bande d'absorption caractéristique permettant de l'identifier. L'ensemble des bandes d'absorption forme le spectre d'absorption d'un matériau donné. Les informations tirées des spectres sont généralement qualitatives. En effet, elles permettent l'identification des longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe qui sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. L'absorption UV de chaque échantillon a été mesurée au moyen d'un spectrophotomètre UV-510 Perkin-Elmer. L'irradiation s'effectuant dans des conditions

identiques à l'exposition en plein air ( $\lambda > 300$  nm) en présence d'air a été réalisée dans une SEPAP 12/24 unité de travail à une température de 60°C. Les détails sur ce vieillissement artificiel accéléré du dispositif sont détaillés en [53].

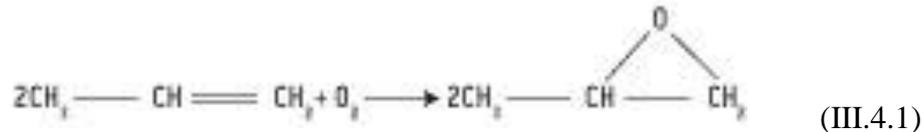
## **Chapitre 3**

# **RESULTATS & DISCUSSIONS**



## L'oxydation du PP

L'oxydation du PP a été réalisée selon la méthode décrite par Abdouss et Sharifi-Sanjani [54]. Selon cette méthode, d'abord le PP et le dodécanol-1 sont mélangés dans un mixeur interne (Brabender, Duisburg, Allemagne) puis ce mélange est séché à l'air pour enfin être mis en contact avec la masse fondue à un débit de 1 L / min. La réaction s'opère à une température entre 180 et 200 ° C pendant 2 h. Le PPO a été utilisé comme agent compatibilisant.



Réaction d'oxydation du propylène (à gauche) en oxyde de propylène (à droite) par l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>).

Une nouvelle série d'échantillons avec le MAPP et l'OPP ont été formulées, les codes et compositions sont fournis dans le tableau 3.2 suivant

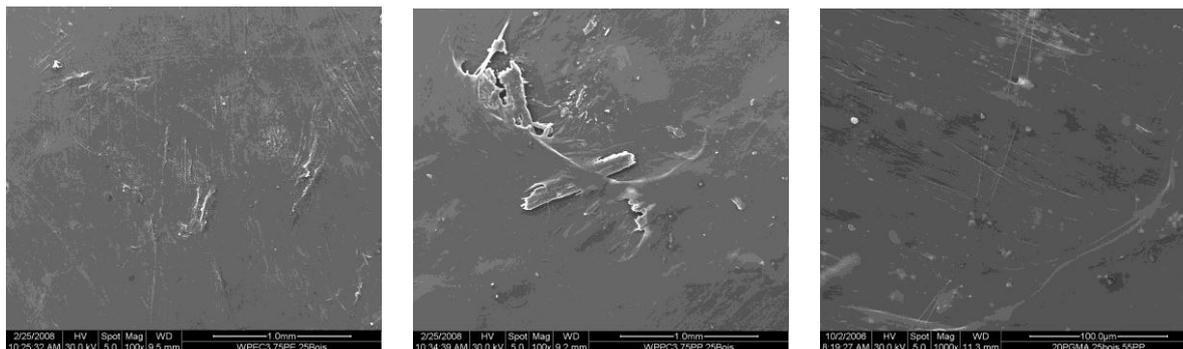
**Tableau 3.2:** Formulations des composites bois polymères

Sample code	PP	Wood	MAPP	OPP
PP	100	0	0	0
WPC	50	50	0	0
MAWPC	47	50	3	0
OPPWPC	47	50	0	3

## III.1. Caractérisation

### III.1.1. Microscopie électronique à balayage

Dès leur production, les échantillons ont été caractérisés. Pour cela, le MEB a été utilisé pour vérifier l'état de dispersion du bois dans la matrice du polymère. Des micrographes de surfaces sont observables sur la figure 3.1 alors que la figure 3.2 donne une vue de la fracture du composite. A l'observation de ces micrographes, nous obtenons un aperçu de l'état de dispersion du bois dans la matrice composite.

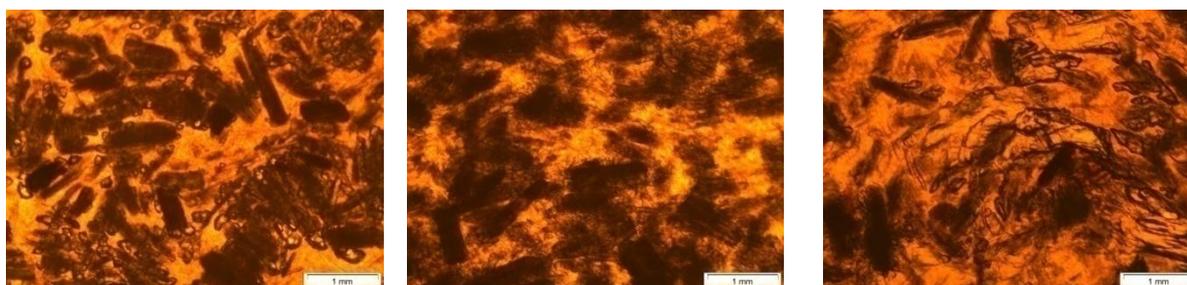


(a)

(b)

(c)

**Figure 3.1** : MEB micrographes d'échantillons de composites bois polymères avec bois/PE (a), bois/PP (b) et le bois/PP/PPgMA (c). Le bois est de 25% en poids dans tous les échantillons.



(a)

(b)

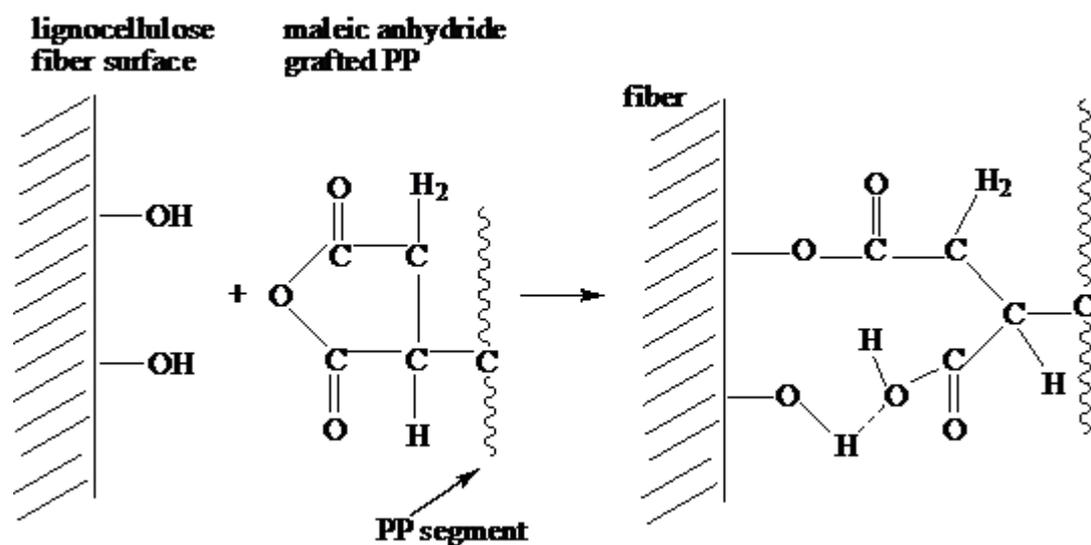
(c)

**Figure 3.2** : Les photographies des surfaces des composites: (a) Bois/PP, (b) bois/PP et (c) bois/PP/PPgMA.

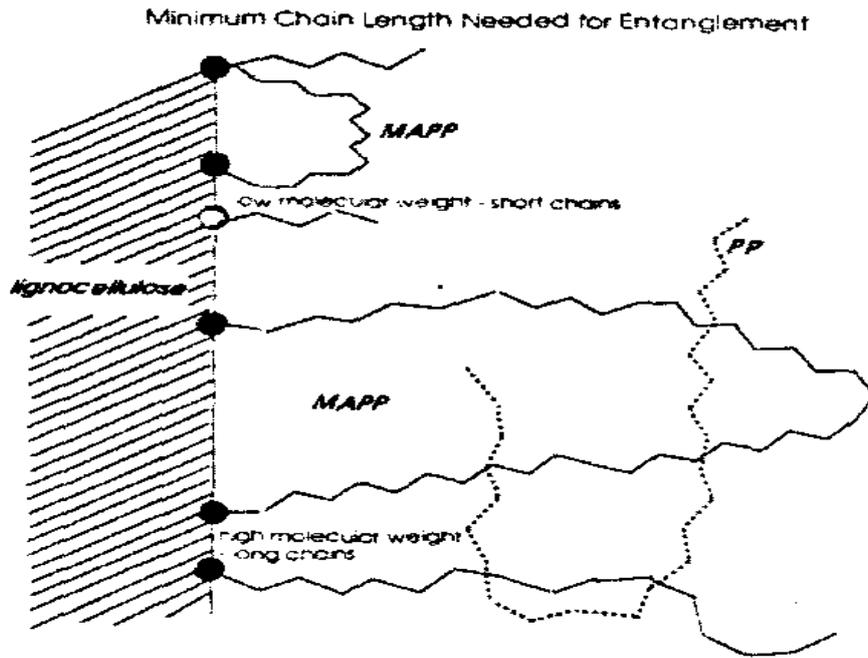
L'observation visuelle révèle des défauts dans les composites ne contenant que le polymère et du bois (PE/bois et PP/bois) probablement en raison d'une adhérence inter faciale déficiente, ce qui n'est pas le cas dans les échantillons de composites contenant en plus un agent de couplage qui est le PPgMA. A l'observation attentive des figures 3.1, on remarque certains vides sur les micros photographies du premier et second échantillon et de manière moins nette sur le dernier cas ayant le compatibilisant PPgMA. Les images de la dispersion du bois au sein de la matrice polymère révèlent une assez bonne dispersion en présence d'agent compatibilisant (fig. 3.1.c & 3.2.c).

Une façon d'améliorer l'adhérence entre deux polymères incompatibles consiste en l'ajout d'un compatibilisant copolymère diblocs A-B. Un des blocs étant compatible avec l'un des polymères et l'autre bloc est compatible avec le deuxième polymère ce qui génère une miscibilité. La même méthode peut être utilisée pour la fabrication des composites bois

polymères pour accroître l'adhésion de la matrice et du renfort. Dans ce cas, l'on ne peut pas obtenir une miscibilité complète mais on peut avoir une diminution de l'énergie inter faciale et donc une meilleure adhérence [55]. Dans notre cas, on peut dire que les groupements OH du bois réagissent avec l'anhydride maléique pour établir des liaisons, ce qui améliore ainsi la dispersion du bois dans le composite. Cet effet de Poisson, conduit à très peu de fissurations dans l'interface matrice renfort. Certains auteurs [56] ont proposé un mécanisme de réaction entre l'anhydride maléique et les groupes OH du bois. Tout d'abord, l'anhydride du MAPP réagit avec un groupe hydroxyle de la surface du bois formant une liaison ester. Le polymère du MAPP et l'anhydride du MAPP se lient avec le thermoplastique fondu ce qui génère lors de la fusion une liaison mécanique entre la lignocellulose hydrophile et le thermoplastique hydrophobe. L'utilisation de ce compatibilisant permet donc de rendre compatible deux matériaux immiscibles. D'après Kavasumi et al. [57], le groupe polaire à ajouter à la chaîne carbonée hydrophobe du PP pour le rendre hydrophile est l'anhydride maléique. Ce genre de produit est habituellement fait par extrusion réactive avec un initiateur (peroxyde) qui provoque la formation de radicaux libres par scission de la chaîne du PP. Un tel radical est l'emplacement réactif idéal auquel le groupement d'AM peut s'attacher. Un tel groupe peut réagir menant à la rupture des chaînes du PP et à une formation de dimères ou même de trimères.

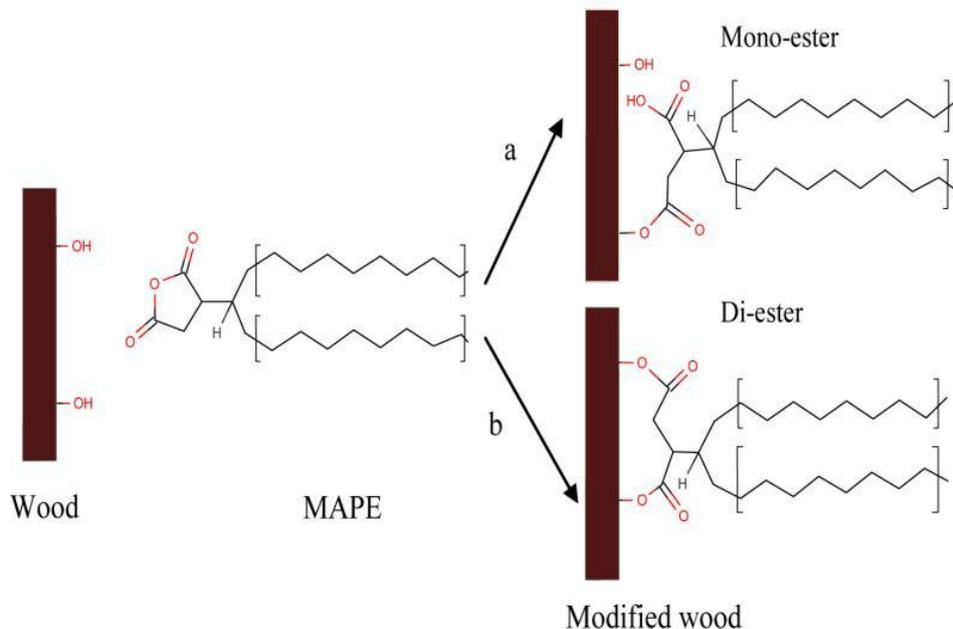


**Figure 3.3 :** Mécanisme réactionnel du MAPP avec un groupe hydroxyle en surface de la lignocellulose du bois. Longueur minimum de la chaîne nécessaire à l'enchevêtrement.



**Figure 3.4 :** Enchevêtrement du polypropylène fondu dans la réaction MAPP/lignocellulosique.

Dans l'estérification entre le MAPE (Polyéthylène greffé à l'anhydride maléique) et les fibres de bois, deux réactions sont possibles entre le MAPE et les particules de bois: une réaction au site unique, ce qui conduit à la formation de mono ester en plus de l'acide carboxylique (figure 3.5a), ou la formation de diester sans les groupes d'acides carboxyliques (figure 3.5 b) [58]. Après la réaction, le mélange est filtré pour isoler la farine de bois ayant réagi.



**Figure 3.5 :** Modèle de réaction d'estérification entre le MAPE et les fibres de bois [58].

Les améliorations générales dans les propriétés mécaniques en raison de l'ajout de MAPP aux composites indiquent que la compatibilité entre les matériaux hydrophiles cellulosiques et de polymères hydrophobes a augmenté, et le MAPP agit comme un agent de couplage. La fonction du MAPP dans le PP / bois a été expliquée par Maldas et Kokta [59]. Ils ont suggéré qu'en présence d'un initiateur (peroxyde organique), le PP et la cellulose sont reliés entre eux par du MAPP formant une greffe copolymère contenant un pont succinique demi-ester entre particules de bois et des segments de PP. Puis, le PP devient une partie de la chaîne du bois. En outre, les groupes hydroxyles  $-OH$  du bois ont la possibilité de former des liaisons hydrogène avec les groupes  $OCOOH$  du segment du MAPP. De cette façon, le MAPP développe une zone d'interface de chevauchement des particules de bois et de la matrice polymère. Cette réaction a également été récemment confirmée par Balasuriya *et al.* [60] avec des techniques de DSC et FTIR.

### III.1.2. Résultats de la diffraction aux rayons X

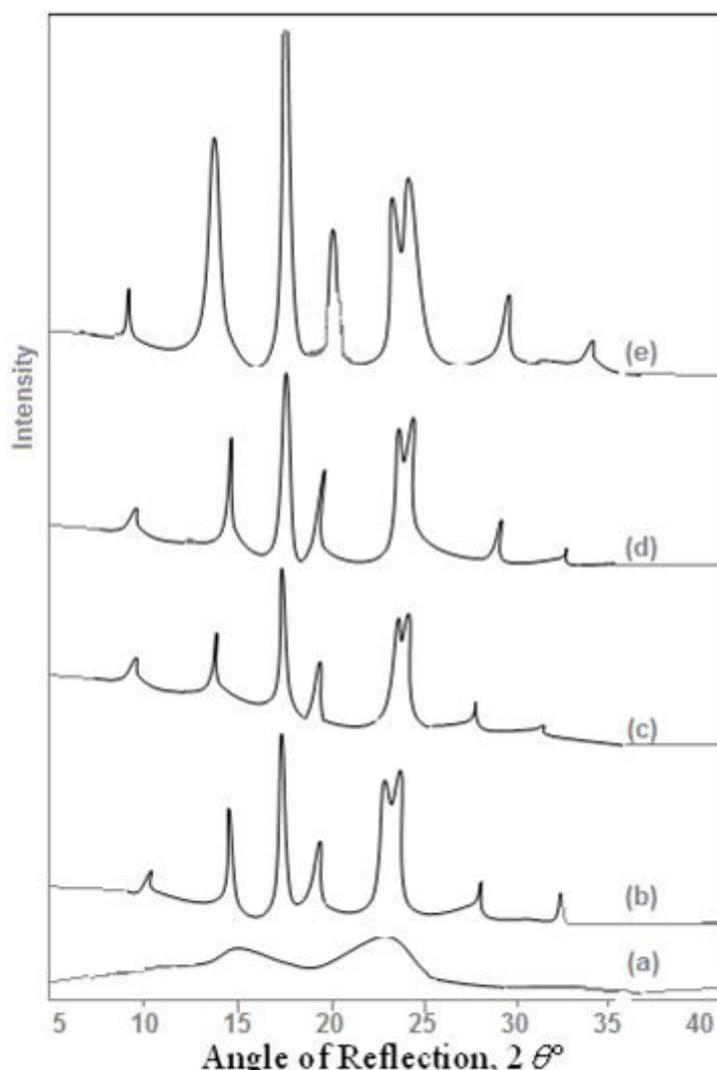
La diffraction aux rayons X sous de grands angles du PP et de ses composites a été menée avec un système de diffractomètre Bruker détecteur qui a enregistré l'intensité des rayons X diffractés par l'échantillon en fonction de l'angle de Bragg en utilisant le logiciel Bruker

adjoint à un ordinateur. Un rayonnement  $CuK_{\alpha}$  (longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) fonctionnant à 40 kV et 30 mA est utilisé avec un filtre en nickel. La gamme a été  $2\theta$  de  $5^{\circ}$  à  $40^{\circ}$  avec une vitesse de balayage de  $4^{\circ}/\text{min}$ . les images de diffraction bidimensionnel ont été obtenues au moyen d'un détecteur de rayons X Hi-Star X-ray detector. Le taux de cristallinité apparente dénommé indice de cristallinité (C.I. %) des composites a été calculée à partir de l'équation suivante (III.4.1) [61]

$$C.I.\% = \left( \frac{A_{cryst.}}{A_{Total.}} \right) \cdot 100 \quad (III.4.2)$$

$A_{Cryst.}$  est l'aire correspondante du pic due à la diffraction cristalline de l'échantillon et  $A_{Total}$  est l'aire totale du diffractogramme; partie cristalline ainsi que partie amorphe de l'échantillon.

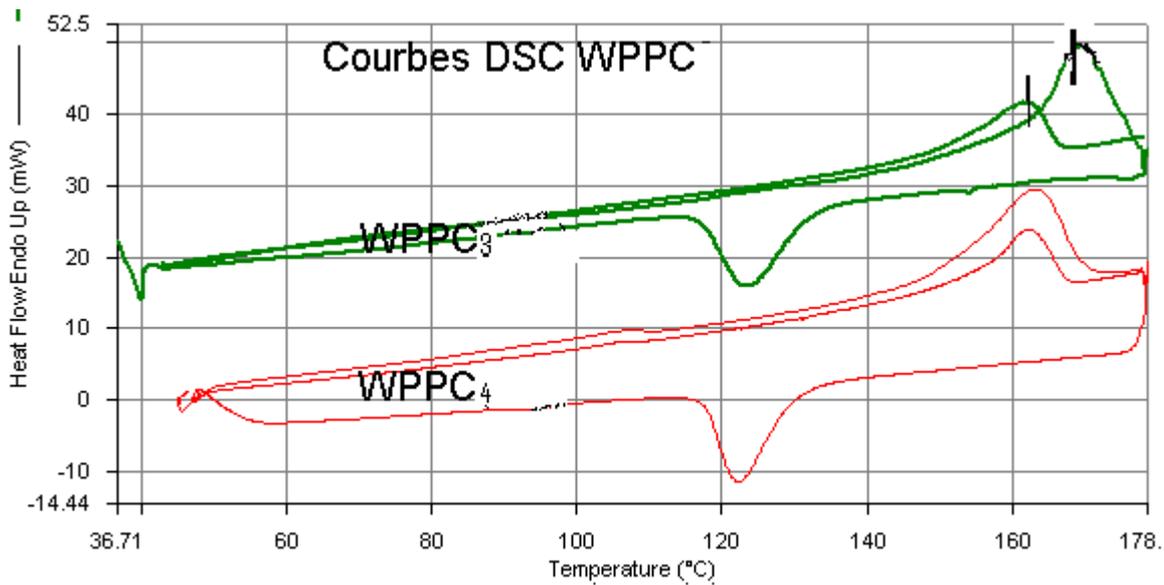
**Figure 3.6:** Diffractogrammes des composites



La figure 3.6 montre les diagrammes de diffraction aux rayons X du bois (fig.3.6 a), du PP (fig.3.6.e), du CBP (fig.3.6d), du MAWPC (fig.3.6c,) et du OPPWPC (fig.3.6 b) qui ont été refroidi à température ambiante à un taux de  $10 \text{ K min}^{-1}$ . En plus des pics de diffraction, on observe des épaulements sur la fig.3; bande de diffraction caractéristique des régions amorphes. Les pics caractéristiques du CBP, MAWPC et OPPWPC sont similaires à ceux du PP pur, comme le montre la figure3.6. Au regard des figures, les positions des pics ainsi que leur largeur sont fonction du taux de bois et des additifs incorporés. La caractéristique principale de ces résultats est la baisse des pics accompagnée d'une réduction de leur largeur en fonction de l'augmentation de la quantité de bois et des autres agents de couplage incorporés dans le composite. Il n'y apparaît pas de nouveaux pics caractéristiques ou des différences significatives dans les diffractions aux rayons X des composites, ce qui indique que la structure cristalline du PP reste inchangé après mélange avec le bois ou l'agent de couplage. Comme cela peut être observé dans la fig.3.6, toutefois, l'intensité du pic de cristallisation du PP (fig.3.6 e) diminue au fur et à mesure que le bois et l'additif sont ajoutés (fig.3.6: b, c et d). Le diffractogramme enregistrée sur le DRX pour la poudre de bois (fig.3a) est caractéristique de la forme cellulosique [62] et il ne change pas pendant la manufacture. Notre copolymère bloc PP cristallise dans sa forme  $\alpha$ . La possible présence de modification due à la forme  $\beta$  a été révélé en comparant le modèle enregistré à celui d'un échantillon sous sa forme entièrement cristallisée [63]; aucune trace de modification de la forme  $\beta$  n'a pu être décelée aussi bien dans le polymère pur que dans le composite. Le coumpounding n'a pas changé la structure cristalline du PP, et l'ajout de polymères fonctionnalisés n'a eu aucun effet sur la morphologie cristalline. La cellulose est ainsi indexée comme agent de nucléation du PP et induit la transcristallisation. Les  $T_c$  sont déplacées vers les températures plus élevées, en présence du MAPP dans le CBP (fig.3.12). Cela indique que le phénomène de cristallisation lors du refroidissement survient plus tôt dans le CBP avec du MAPP que dans le CBP n'ayant que du PP pur avec du bois seulement; ce phénomène conduit à une cristallinité plus élevée avec de plus épaisses lamelles [64, 65].

### III.1.3. Résultats de la DSC

Les mesures de DSC ont été menées sur les différents échantillons produits. Nous avons collecté un certain nombre de données provenant de ces mesures à savoir la température de fusion ( $T_f$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ), l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_C$ ), l'enthalpie de fusion  $\Delta H_F$  et le pourcentage de cristallinité  $\chi$  (%) ainsi que  $\chi_{cor}$  (%). Sur la figure 3.6 sont représentés des thermogrammes de deux échantillons composites de PP contenant différent pourcentage de bois.

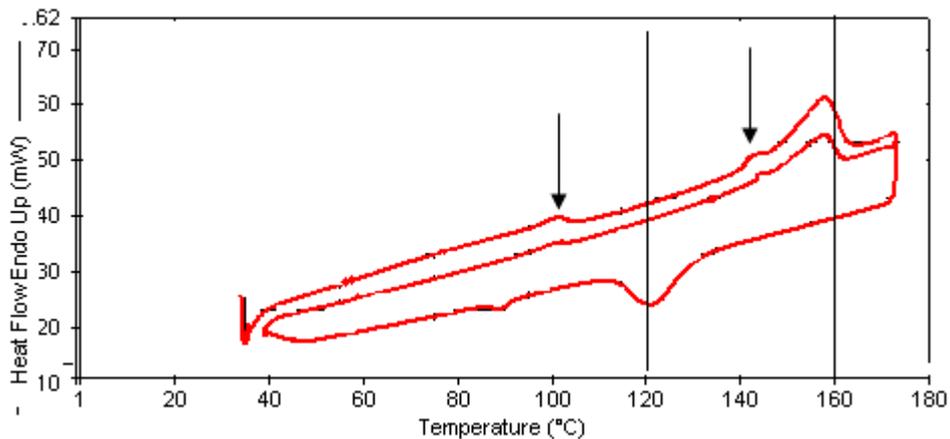


**Figure 3.7(a):** Thermogrammes de composites Bois /PP contenant différents pourcentages de bois : 25% pour WPPC3 et 50% pour WPPC4)

A l'image des thermogrammes de la figure 3.7(a), les thermogrammes de tous les échantillons révèlent des pics exothermiques entre 160 et 170°C pendant le chauffage (heating) et des pics endothermiques entre 120 et 130°C lors du refroidissement (cooling).

Comme le montrent les deux courbes supérieures (1<sup>er</sup> et second chauffage) de la figure 3.7(a), on relève un léger écart d'environ  $\pm 4^\circ\text{C}$  entre les températures de fusion. L'existence d'un écart de  $4^\circ\text{C}$  entre les deux températures de fusion a déjà été observée. Cet écart est probablement dû à la réorganisation à l'état fondu, à la variation des dimensions cristallines ou à la présence des cristallites de stabilité différente. Le comportement de fusion des polymères semi-cristallins à chaînes semi-rigides est généralement qualifié de multiple car il est caractérisé par l'apparition de plusieurs pics endothermiques de fusion lors d'une chauffe. Pour décrire l'origine de ce phénomène, plusieurs modèles ont été proposés, dont les deux

principaux sont présentés ci-dessous. Dans le premier modèle, les pics multiples de fusion s'expliquent par la présence de cristaux de différentes épaisseurs dans la structure semi-cristalline [66, 67]. De ce fait, les cristaux de plus faible épaisseur fondent en premier à plus basse température. Ces cristaux seraient alors incapables de se réorganiser en cristaux plus parfaits fondant à plus haute température. Dans ce cas, le pic de fusion finale est principalement associé aux cristaux les plus épais formés durant la cristallisation initiale. Il est souvent montré que le nombre de pics de fusion dépend des conditions expérimentales de cristallisation [68,69] Le deuxième modèle évoque le mécanisme de fusion-recristallisation [70]. Selon ce modèle, les cristaux imparfaits produits à basse température de cristallisation peuvent fondre et recristalliser pour former des cristaux de meilleure qualité qui fondraient alors à plus haute température. Pour expliquer l'origine de la réorganisation des cristaux à haute température, on évoque parfois la présence d'un processus de désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires à haute température et de relaxation des phases amorphes interlamellaires. Dans la suite de ce travail, nous avons choisi d'analyser et de comparer les résultats des mesures de la DSC de nos échantillons en se basant sur les pics de fusion de la deuxième chauffe.

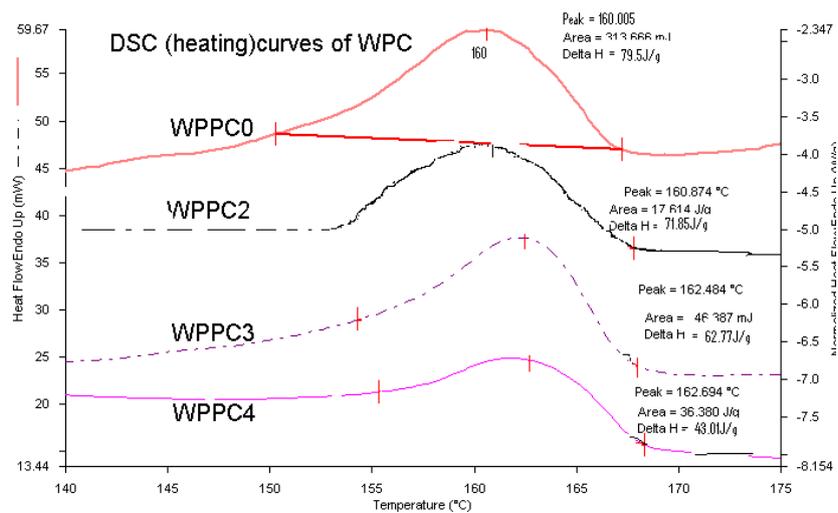


**Figure 3.7(b):** Thermogrammes de composites Bois /PP

Les doubles pics endothermiques de fusion sont visibles sur les thermogrammes (figure 3.7b). En raison de la réorganisation au cours du chauffage, le composite semble glisser à une phase plus stable qui fond à une température plus élevée. On sait que pour le PP pur un seul pic endothermique de fusion se produit à 160°C correspondant à la fusion de sa phase cristalline. Par contre, sur les thermogrammes des échantillons ayant un taux de bois supérieur ou égal à 25(%), on remarque de légers pics à 110°C et 145°C avant le pic principal du composite au voisinage de 160°C. Ceci corrobore le caractère hétérogène du matériau [71].

Cependant, certains auteurs pensent que [72], la présence des pics à 110° et 145°C n'est pas un effet réel, mais simplement le résultat de la différence des capacités thermiques entre les échantillons de PP pur et ceux imprégnés de bois, ce qui entraîne un décalage apparent dans la mesure des températures.

Nous avons également tenté d'examiner l'effet du pourcentage de bois sur les caractéristiques calorimétriques des échantillons. Ainsi, sur la figure 3.8 sont représentés les thermogrammes de composites contenant différents pourcentage de bois.



**Figure 3.8:** Thermogrammes de DSC d'échantillons de WPC contenant différents taux de bois : WPPC0, 0% ; WPPC2, 10% ; WPPC3, 25% ; WPPC4, 50%.

On remarque que l'ajout de bois a pour effet de repousser la température de fusion. En effet, on constate une augmentation de cette dernière avec le pourcentage en bois (tableau 3.3)

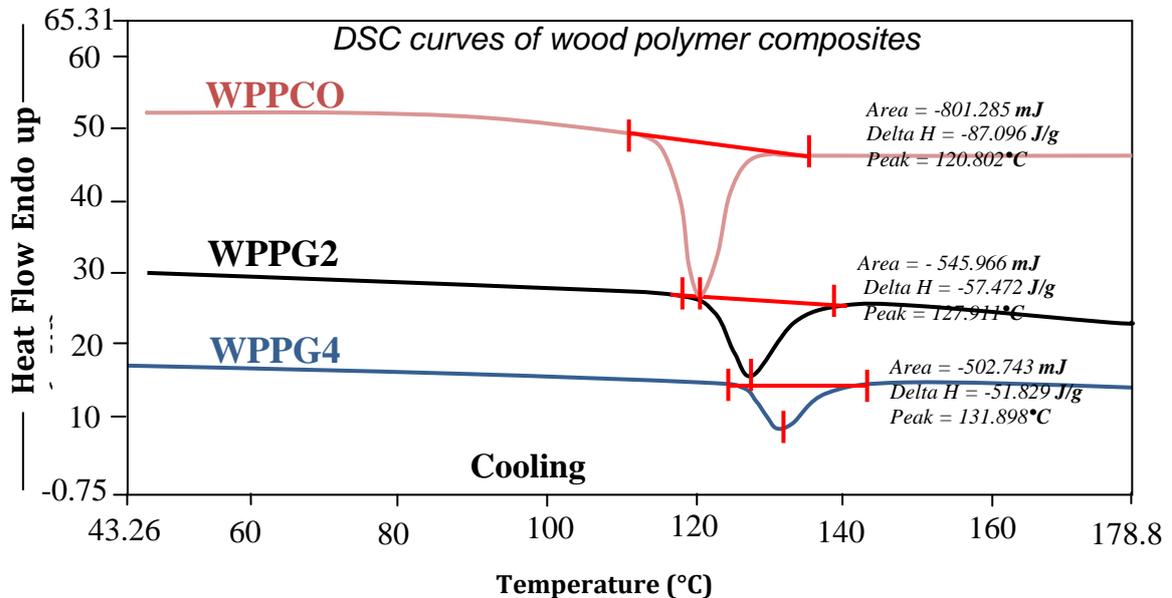
Echant.	Tc (°C)	$-\Delta H_c (J.g^{-1})$	Tf (°C)	$\Delta H_f (J.g^{-1})$	x(%)	$x_{cor}$ (%)
WPPC0	120.802	87.9	160.1	79.25	37.9	37.9
WPPC2	123.401	88.9	160.8	71.85	34.4	38.2
WPPC3	124.750	92.7	162.5	62.77	30.1	40.1
WPPC4	125.010	98.8	162.7	43.01	20.6	41.2

**Tableau 3.3 :** Propriétés thermiques des CBP

Cela peut s'expliquer par le fait que pour fondre, le polymère a besoin de chaleur or le bois n'est pas un bon conducteur thermique. Les grains de bois intercalés dans la matrice polymère jouent le rôle d'isolant et freinent le processus de circulation de la chaleur par conduction. Ce qui retarde le phénomène de fusion qui varie dans le même sens que la variation du taux de bois. Les multiples pics dénotent des phénomènes de recristallisation du PP et/ou la réorganisation de processus qui ont lieu lors du chauffage [73]. Une légère augmentation en  $x_{cor}$  (%) s'observe avec l'augmentation du pourcentage de bois. Le bois agit comme sites de nucléation qui induisent la cristallisation de la matrice polymère [74]. L'augmentation du taux de cristallinité peut être due aux changements du poids moléculaire qui survient lors de la dégradation du polymère, ce qui entraîne la rupture de chaînes et sans doute une cristallisation secondaire. Dans le composite, l'accroissement du taux de cristallinité est du à une décroissance du poids moléculaire [75]. L'effet le plus important du bois sur la structure semi cristalline des thermoplastiques est sa capacité à agir comme un agent de nucléation ce qui favorise la cristallisation du PP. Rappelons qu'il existe deux types de nucléation. La formation d'une bulle au sein d'un liquide parfaitement uniforme est dite nucléation homogène. La présence d'une seconde phase, ou simplement un creux dans la tension de surface du polymère, mène nécessairement à la nucléation hétérogène. On entend par phénomène de nucléation une dispersion de fines particules solides réparties dans la matrice. Il est évident qu'en accroissant la teneur de cristallinité, le module d'élasticité du PP augmente pendant que la contrainte maximale et la flexibilité diminuent. L'accroissement du poids moléculaire ou de la cristallinité provoquent un déplacement de la compaction et un léger shift de la température de fusion à des valeurs supérieures à celle du PP pur. Matuana *et al.* [76] constatent que l'ajout de farine de bois dans la matrice polymère dans le cas du PVC augmente la durée de la fusion, et que cette durée croît au fur et à mesure que le taux de bois augmente. Ils expliquent ce phénomène par le fait qu'à la température de traitement de 180°C, le pouvoir calorifique du bois sec est de 1,86 J / g K [76] et elle est plus grande que celle du PVC pur qui est de 0,9 J / g K. En raison de la capacité calorifique élevée du bois, la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température de l'enceinte (chaleur de friction) serait beaucoup plus élevée avec le composite qu'avec le polymère pur. En conséquence, la fusion du composite polymère/bois retardée dans le temps, peut être attribuée au caractère mauvais conducteur thermique du bois. La cristallinité du composite joue un rôle particulier

dans le vieillissement du matériau, les zones cristallines étant peu sensibles à la photo-oxydation contrairement aux zones amorphes [77].

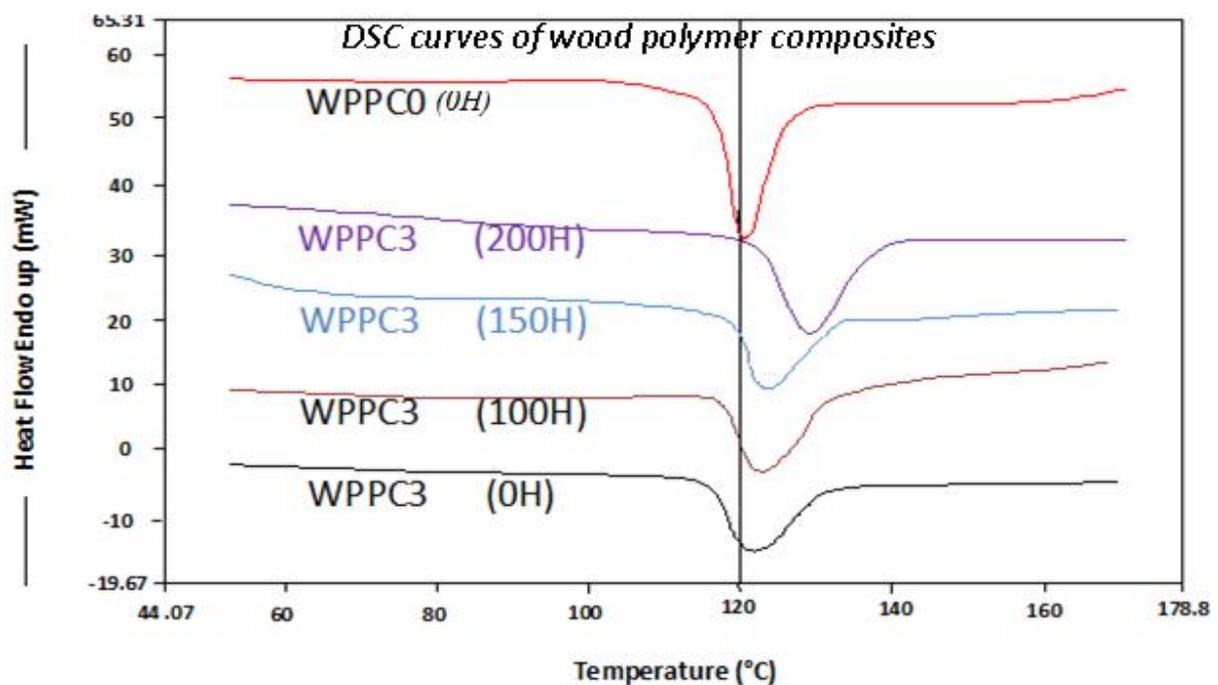
Les thermogrammes de fusion (courbes exothermiques de refroidissement en DSC) de PP pur et de composites PP/Bois et PP/bois/PPgMA sont illustrés sur la figure 3.9.



**Figure 3.9:** Thermogrammes de fusion de composites Bois polymères

On remarque sur ces figures que le phénomène de cristallisation lors du refroidissement se manifeste plus rapidement que dans le cas du PP pur. L'effet de l'augmentation des taux de cristallisation est évident pour tous les composites, ce phénomène montre qu'il s'agit d'une conséquence de la présence de bois et il est indépendant des différentes compatibilités matrice-bois ou matrice-bois-additifs [73]. En comparant les thermogrammes de WPPG2 et WPPG4, on peut déduire que le PPgMA à son tour, apporte un effet précurseur et d'accentuation de la cristallisation ce qui veut dire que le maléique anhydride peut jouer le rôle d'agent de nucléation [78]. D'autre part il est bien visible que si la cristallisation débute à des températures plus élevées, la cristallisation maximale met plus de temps et s'aplatit. Cela signifie que le temps pour atteindre l'ultime degré de cristallinité perdure en plus le taux de cristallisation s'abaisse cela étant dû à la diminution du degré de refroidissement ( $T_f - T_c$ ). Dans ces cas, la cristallisation du matériau est fortement ralentie en raison de la vitrification de la partie amorphe de ce système, caractérisée par une  $T_g$  élevée. L'accélération du phénomène de cristallisation conduit à une phase amorphe non homogène d'où une plus grande mobilité dans les composites PP / bois, ce qui aboutit à une température de transition

vitreuse Tg plus basse comme cela est confirmé par l'analyse mécanique dynamique [73]. Ces auteurs constatent que l'ajout de compatibilisant (MAPP), cependant, donne lieu à une diminution de 1,5°C de la température de cristallisation par rapport à celle de l'échantillon PP/ bois. La bonne interaction entre le MAPP et le bois restreint la mobilité moléculaire près de la surface du bois et érode la capacité de nucléation. Ce phénomène est également observé sur les thermogrammes des échantillons de WPPC3. Cependant, lorsque les échantillons subissent une irradiation UV, ce phénomène est shifté et le composite tend à retrouver la température de cristallisation initiale du polymère. L'irradiation a tendance à annihiler l'effet d'agent de nucléation du bois à l'égard du polymère. Les CBP (75% PP + 25% Bois) irradiés à des durées différentes en photo oxydation artificielle accélérée en SEPAP 12/24 montrent des comportements intéressants. Une légère réduction du point de fusion en fonction du temps d'exposition de 0 à 200 heures s'opère comme l'indique la figure 3.10. Les réactions de scission des chaînes moléculaires, la diminution du poids moléculaire, et les réactions d'oxydation à la surface (qui est en contact avec le milieu ambiant oxygéné et la chaleur), tous ces processus augmentent l'énergie libre des cristaux du composite et le catalysent à une cristallisation précoce [79].



**Figure 3.10:** Evolution des thermogrammes de fusion de composites bois polymères après irradiation UV.

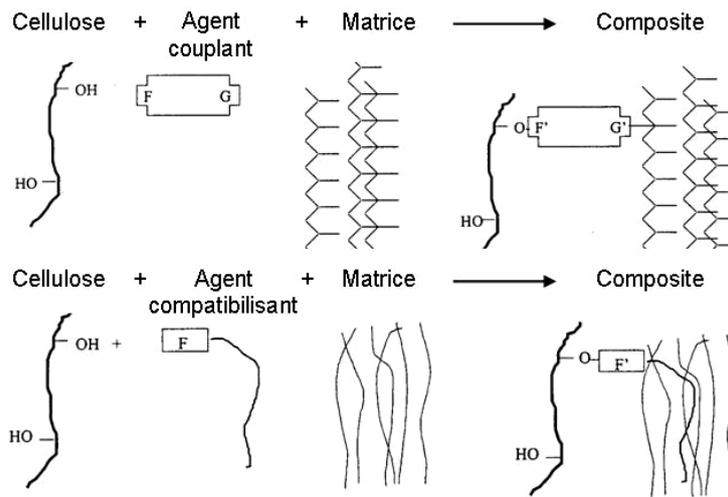


Figure 3.11: Modification de l'interface bois/plastique [80]

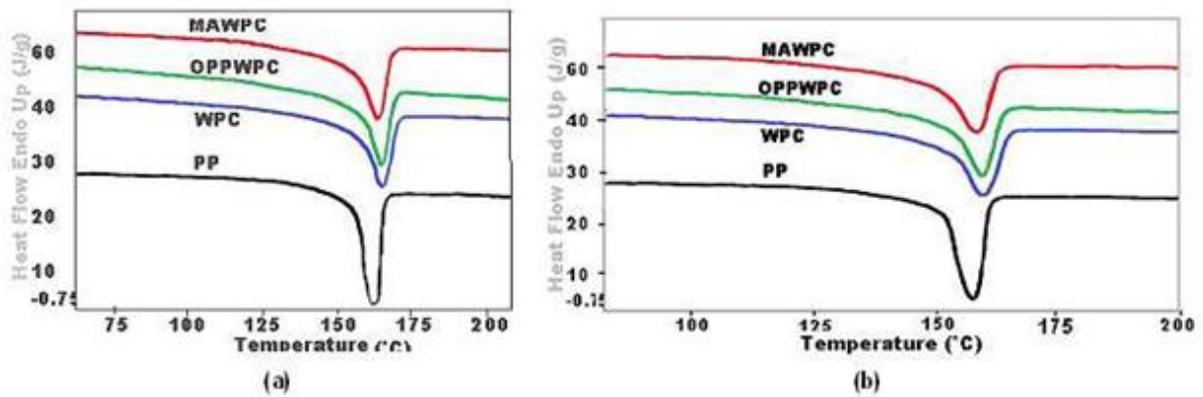


Figure 3.12 : Thermogrammes de la DSC à des vitesses de chauffage différentes:  
(a) 5K/min, (b) 10K/min

Tableau 3.4 : Paramètres thermiques des composites bois polymères à  $V_{\text{chauffage}} = 5\text{K/mn}^{-1}$

Sample	$T_c$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_m$ (°C)	C.I.(%)	$\chi_{\text{cor.}}$ (%)
PP	120.5	119.0	165.0	43.5	52.7
WPC	122.7	122.2	166.5	37.8	45.6
MAWPC	125.0	123.5	166.1	39.7	47.5
OPPWPC	123.8	121.6	166.3	38.6	46.2

La figure 3.12 montre les thermogrammes DSC pour le PP et ses composites à des taux de refroidissement sélectionnés : (a) 5 et (b) 10 K.min<sup>-1</sup>.

Les résultats sont résumés dans le tableau 3.4. Pour le PP pur un seul pic endothermique de fusion apparaît au voisinage de 158 ° C correspondant à la fusion de la phase cristalline  $\alpha$ . Les CBP montrent des températures de fusion légèrement plus élevées (1-5 ° C) que celle du PP. Dans la fig.3.12, on observe une diminution de  $T_c$  et  $T_p$  selon que la vitesse de refroidissement s'accroît. Par exemple,  $T_p$  du PP diminue d'environ 4 K lorsque la vitesse de refroidissement augmente de 5 à 10 Kmin<sup>-1</sup>. Un comportement similaire est observé pour les composites. Plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus la température à laquelle la cristallisation débute s'abaisse. Un taux de refroidissement plus lent permet une meilleure fluidité et une diffusivité des molécules due à la faible viscosité ce qui laisse beaucoup plus de temps d'activation aux noyaux à une température plus élevée. Au contraire, plus les taux de refroidissement vont vite, l'activation des noyaux se produit à une température inférieure [81]. Le bois associé à du PPO ou du MAPP agit comme agent effectif de nucléation [82, 83]. La présence d'agent de couplage conduit à une augmentation évidente de la TP, qui est bien observable dans la figure 2. Ceci implique que ces agents de couplage sont efficaces pour augmenter la vitesse de cristallisation du polymère. L'effet du PPO est inférieur à celui du MAPP dans les composites. Ceci peut être attribué à l'affaiblissement de la capacité de nucléation du PPO et la meilleure adhérence inter faciale entre le PP et OPP dans les composites où le mouvement des segments de PP sont inhibées, conduisant ainsi à la réduction de la vitesse de cristallisation du PP dans les composites.

#### **III.1.4.Conclusion**

La caractérisation par microscopie électronique à balayage a montré que l'ajout d'un agent de couplage tel que le MAPP améliore significativement la dispersion du bois dans la matrice polymère. La capacité de nucléation, à différents taux de bois, a été évaluée grâce à la variation de la fraction cristalline, au taux de conversion en cristal, et à la température de cristallisation du PP. Il a été remarqué que la nucléation a été améliorée avec l'ajout de particules de bois à la matrice du PP. Les thermogrammes de la DSC affichent un accroissement du taux de cristallinité en fonction du taux de bois admis dans le composite. Dans cette partie du comportement thermique, la cristallisation des composites avec ou sans agent de couplage (MAPP) débute plus tôt par rapport à celle du PP pur. Cela suggère que le

bois et le MAPP agissent comme agents de nucléation et sont responsable de l'évolution de la fusion vers des températures plus élevées

### III.1.5. Résultats de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Pour nos essais, nous avons utilisé un analyseur thermogravimétrique de type Mettler Toledo SDTA851 qui mesure les variations de masse des échantillons (Figure 3.13). On a effectué le chauffage entre 25 °C et 1000 °C en fixant durant l'analyse, un taux thermique de 10°C/min. Le gaz vecteur utilisé est l'azote. Cette analyse permet de connaître la température de décomposition thermique d'un polymère. La perte de masse est enregistrée en fonction d'une température programmée avec un gradient donné. D'après les courbes de thermogravimétrie, on remarque en premier lieu une perte de masse pour les différents échantillons ayant du bois, ce qui correspond à la perte d'eau. À partir de 200°C, il y a un début de variation de masse avec un changement de l'allure de la courbe. C'est la température de début de dégradation du bois. La courbe de la première dérivée est associée à la courbe de TGA (DTG, vitesse des variations de masse).

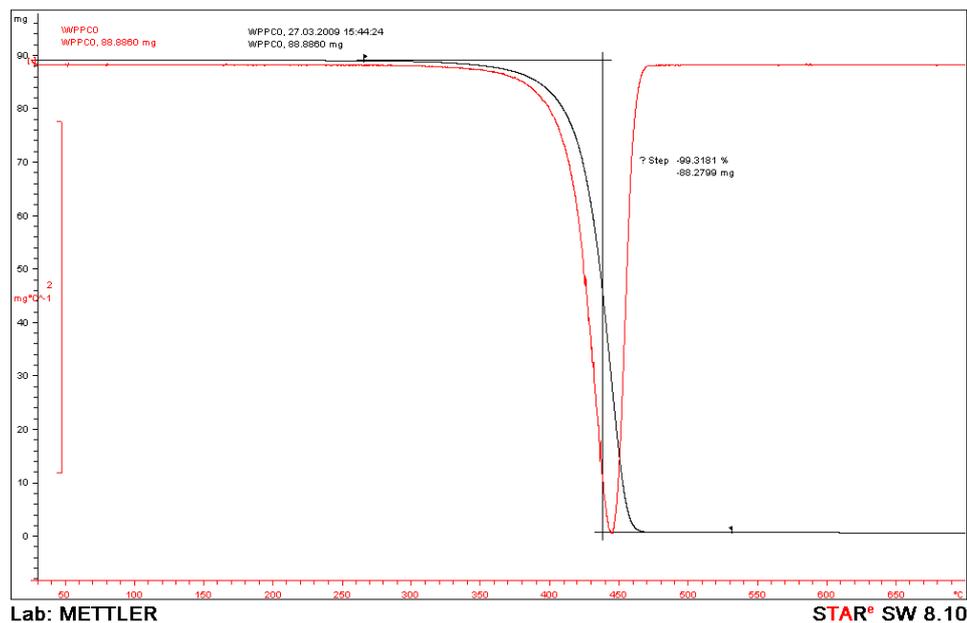
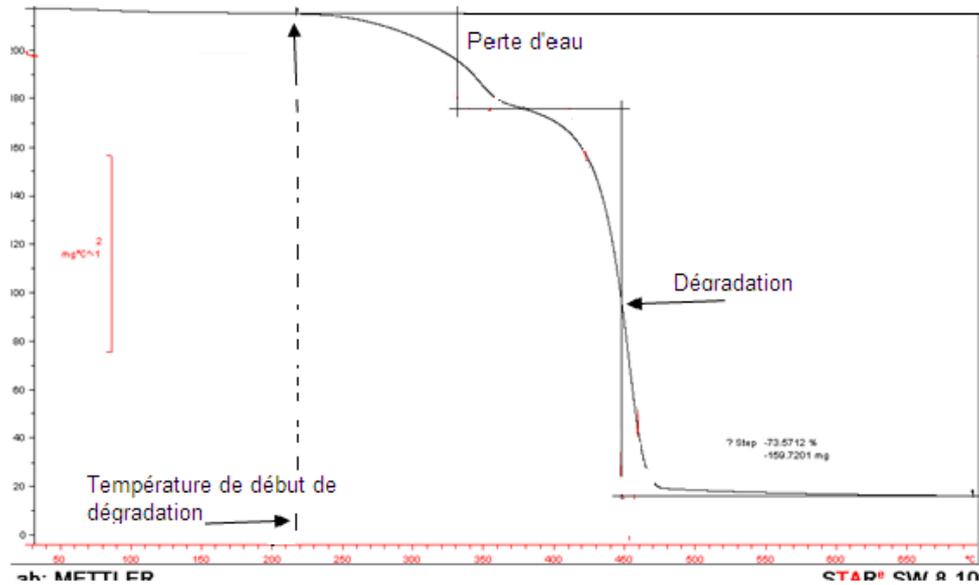
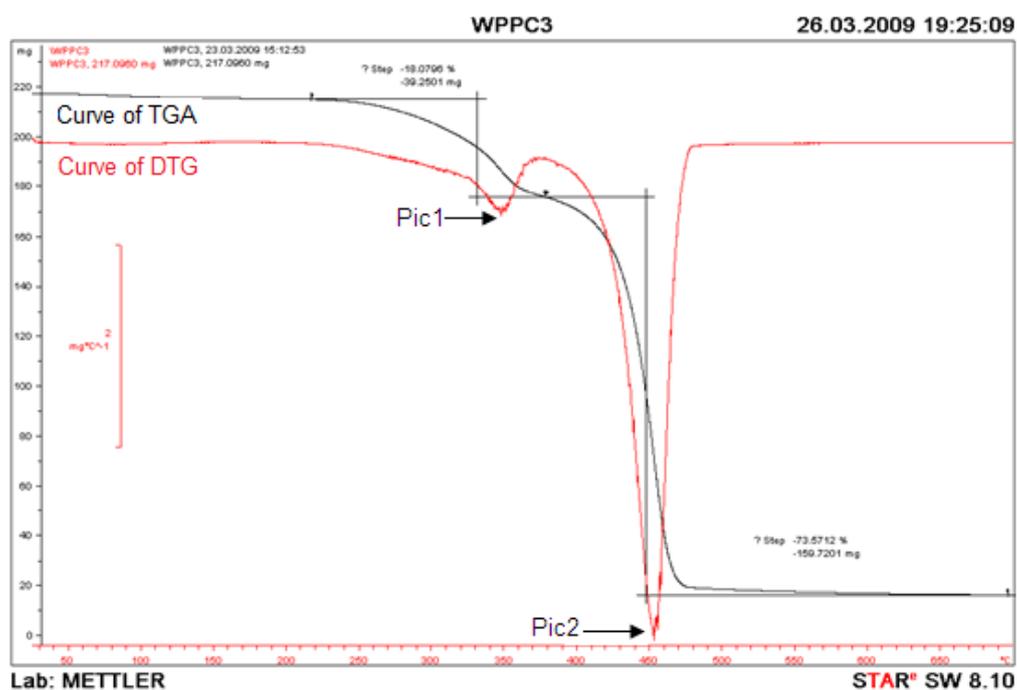


Figure 3.13: Courbes TGA de la décomposition d'un PP pur



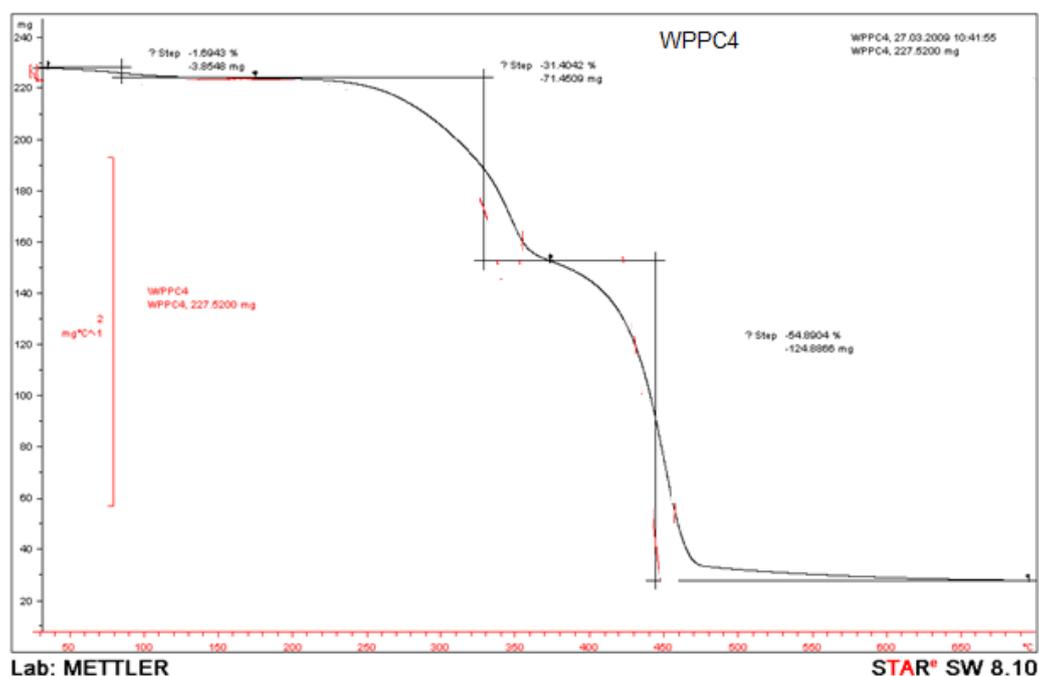
**Figure 3.14:** Courbe TGA de la décomposition du WPPC3

La figure 3.14 montre les courbes TGA et DTG de l'échantillon WPPC3. L'évolution de la masse est généralement représentée en valeurs relatives (en %) par rapport à la masse initiale de l'échantillon. La dérivée de la courbe TGA ainsi obtenue, la courbe DTG, est souvent représentée en fonction du temps ou de la température pour une meilleure clarté. Elle met en évidence la vitesse de l'évolution de la masse en  $(\%)/\text{min}$  ou en  $(\%)/^\circ\text{C}$ .



**Figure 3.15:** Courbes TGA et DTG de la décomposition d'un WPPC3

La dégradation thermique présente deux paliers, comme on peut le voir sur la courbe DTG. Dans la plage de température du premier palier, se produit une déshydratation jusqu'à 350°C environ, séparation de l'humidité et de l'eau de constitution dans le bois. La température du début de la déshydratation est prise comme mesure de la stabilité thermique du WPC. La perte de masse au cours de ce palier est de 18%. Le polymère restant se décompose au cours du deuxième palier. L'échantillon perd au total 81% de sa masse jusqu'à 600°C. On peut relever de la courbe du présent exemple une température de début d'effet thermique de 205°C. Les informations sur la perte de la masse obtenues par l'analyse thermogravimétrique ne spécifient pas le type des produits de décomposition. Ceci n'est possible que si l'appareil TGA est couplé par une interface adaptée. Des équipements d'analyse des gaz, avec un spectromètre infrarouge avec cellules à atmosphère gazeuse ou un spectromètre de masse par exemple.



**Figure 3.16** : Courbe thermogravimétrique des CBP cas du WPPC4.

Ces résultats sont confirmés par ceux de la littérature [27, 31]. Donc, il faudrait un réglage des températures aux alentours de 200°C pour éviter leur dégradation lors des procédés de fabrication (extrusion, injection). La perte de masse en fonction du temps ou de la température est un processus irréversible en raison de la dégradation thermique. On peut en déduire que les composants de la cellulose et l'hémicellulose du bois sont les principaux contributeurs à la décomposition entre 250 et 370°C, tandis que la lignine est principalement responsable de la formation de carbonisation du bois à plus de 400°C.

### III.2. Résultats du gonflement de l'épaisseur et de la prise d'eau

Le taux d'humidité d'un matériau est le rapport, exprimé en pourcentage, de la quantité d'eau dans une masse donnée du matériau et la masse de ce même matériau à l'état sec.

L'immersion des échantillons dans le milieu aqueux abouti à une légère détérioration de la surface sous forme de décoloration, les micros fibrilles deviennent plus perceptibles (à partir de la matrice) ce qui dénote d'une réduction de la liaison inter faciale.

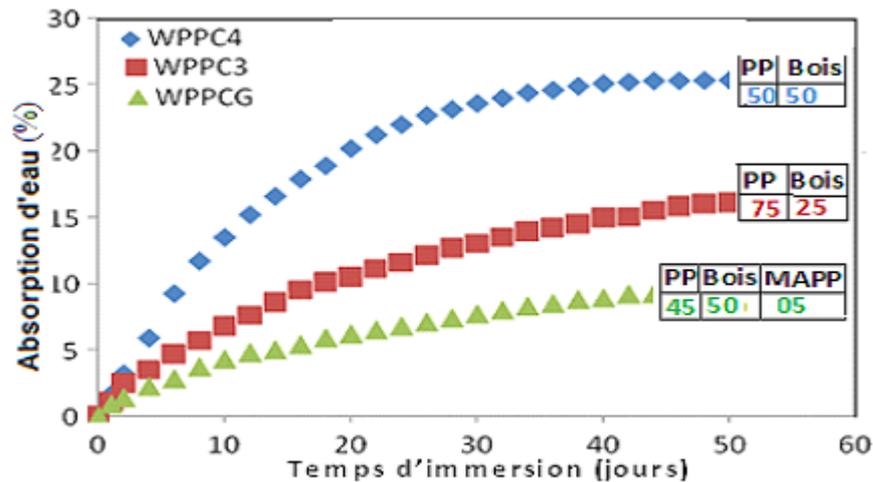
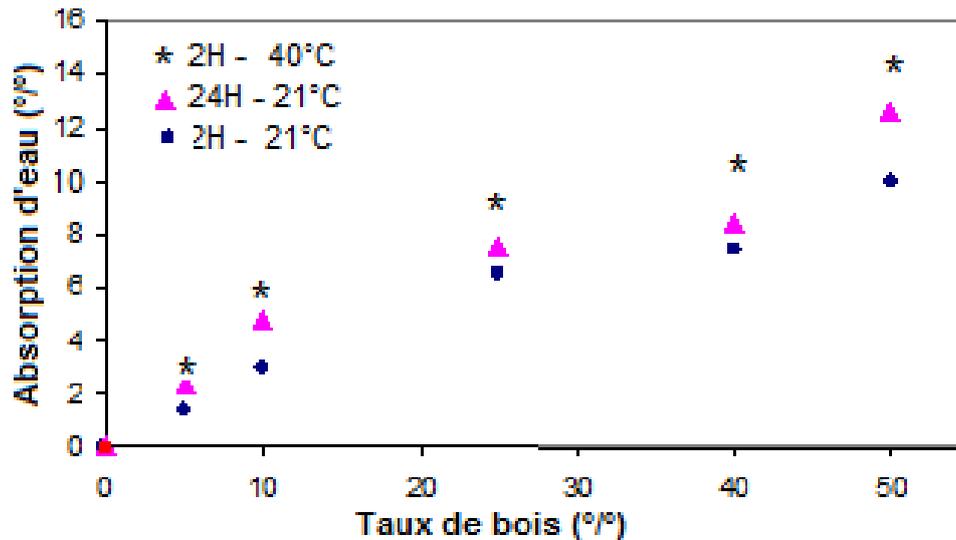


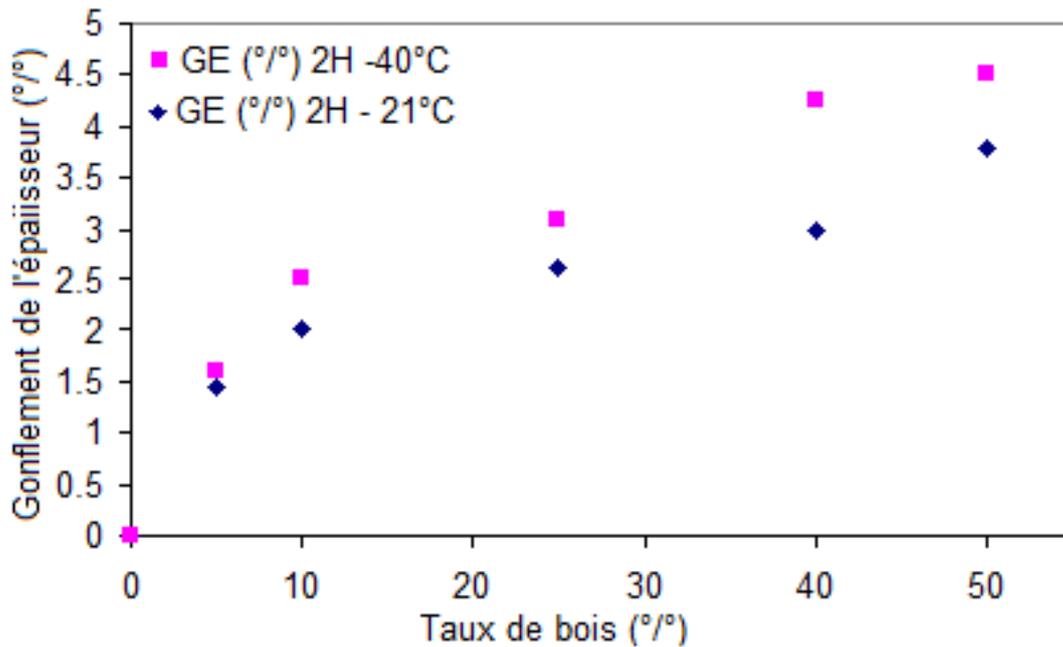
Figure 3.17: Absorption d'eau en fonction du taux de bois

L'absorption d'eau est fonction du taux de bois incorporé. L'ajout d'un agent de compatibilisant au CBP produit un impact significatif sur l'absorption d'eau et le gonflement en épaisseur. Pour toutes les matrices polymères (PP, PE), l'utilisation d'un agent de couplage réduit l'absorption d'eau. Ce résultat est en accord avec les trouvées dans la littérature [84 ,85]. Certains auteurs ont attribué l'absorption mécanique d'eau des CBP par capillarité en raison des lacunes et des défauts à l'interface entre le bois et le polymère, en plus de l'absorption naturelle des particules du bois elles-mêmes



**Figure 3.18:** Absorption d'eau des CBP en fonction du taux de bois à différents temps d'immersion et à différentes températures.

Les groupes hydroxyles de la cellulose régissent les interactions possibles, qui génèrent une absorption d'eau par le biais des liaisons hydrogène [86]. Avec la montée en température, il y'a une dilatation des granulés de bois ce qui implique plus de capture d'eau d'où une augmentation des dimensions et du poids. Lors de cette montée en température, le milieu devient de plus en plus polaire et fournit plus de radicaux capables d'accueillir des liaisons hydrogène. Les interactions à l'interface sont très faibles dans le bois du composite, parce que l'énergie à la surface libre entre la charge et le polymère est faible [59]. Par conséquent, l'adhésion doit être améliorée pour obtenir des propriétés acceptables. Diverses techniques sont utilisées ou du moins essayées pour l'amélioration de l'adhérence inter faciale comprenant le traitement du bois avec de l'hydroxyde de sodium [87, 88], le couplage avec des groupements fonctionnels silanes [89], ou le traitement de la farine de bois avec de l'acide stéarique [90]. Toutefois, le MAPP, l'anhydride maléique (MA) ou l'acide acrylique (AA) sont introduits le plus souvent dans les composites à matrice polymère [91]. Les groupes fonctionnels de ces polymères ont montré une forte interaction, voire une réaction chimique avec la surface du bois [92], tandis que les longues chaînes alkyle diffusent à travers la matrice permettant le possible transfert de stress. L'eau dissout très bien les ions, car elle possède à la fois une grande polarité et un pouvoir dissociant élevé.



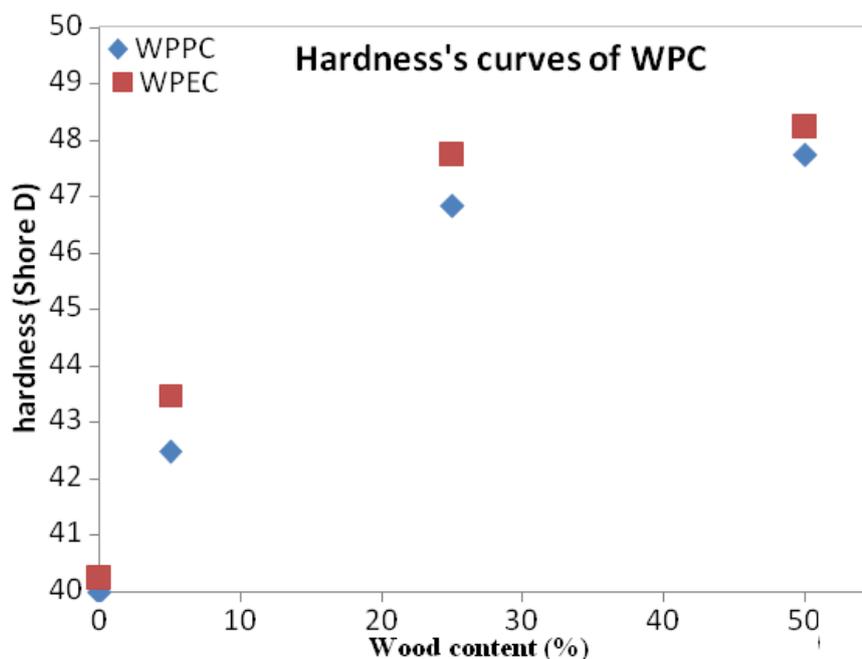
**Figure 3.19:** Courbes de gonflement de l'épaisseur en fonction du taux de bois

Les évolutions du gonflement de l'épaisseur en fonction de la quantité de bois incorporée dans les échantillons sont présentées dans la figure. Les valeurs de ces épaisseurs sont mesurées au moyen d'un micromètre numérique ( $\pm 1mm$ ). Au départ, les espaces vides dans le composite prennent de l'eau, sans augmentation des dimensions [93]. L'épaisseur n'est pas infiniment expansible, au fur et à mesure que le temps s'écoule, il se produit progressivement une dilatation des dimensions jusqu'à un certain seuil avant stabilisation car le point de saturation est atteint. Ces observations montrent que le gonflement de l'épaisseur (GE) augmente avec le pourcentage de bois, et cet effet est plus prononcé lorsque l'augmentation de la température du milieu est plus élevée. Le gonflement de l'épaisseur est la conséquence directe de l'absorption d'eau, due à la nature hydrophile du bois [94, 95]. L'évolution de l'épaisseur avec la température peut être expliquée par la dilatation des granulés de bois ce qui permet plus de capture d'eau, entraînant une augmentation en dimension et en masse. L'augmentation de la température rend le milieu plus polaire et accroît les liaisons hydrogène, ce qui augmente l'absorption d'eau. Les mêmes observations sont constatées dans l'évolution du taux d'humidité par rapport à la teneur de bois (fig. 3.4). Le GE des échantillons considérés varie de 1.45 à 3.8 dans les conditions de 20°C pendant 2h et le GE de ces mêmes échantillons va de 1.54 à 4.5 quand ils sont à 40°C pour 2h de temps. Nous pouvons donc conclure que le GE est fonction du taux de bois mais aussi de la température

Les résultats que nous avons présentés montrent que les composites traités avec un agent de couplage tel que du MAPP relatent considérablement une amélioration des propriétés mécaniques et en stabilité dimensionnelle par rapport aux composites non traités; tous étant en conditions de vieillissement. Les composites bois polymères sont sensibles au changement d'humidité atmosphérique et peuvent subir des variations dimensionnelles considérables dans les directions tangentielle et radiale [96]. Ce phénomène, connu depuis longtemps, s'explique par la présence de nombreuses fonctions hydroxyles hydrophiles dans la partie bois. Lorsque le matériau est soumis à une atmosphère humide, l'eau adsorbée au niveau des sites hydroxyles de la partie bois agit comme un plastifiant : les molécules d'eau s'intercalent par liaison hydrogène entre les polymères de la paroi cellulaire et le matériau gonfle. Ce gonflement s'accompagne d'une réduction des propriétés mécaniques. Ce processus étant réversible, un retrait est observé lorsque la partie bois perd de l'eau. Lors d'un usage en extérieur, l'alternance répétée de périodes sèches et humides provoque à la longue l'apparition de microfissures puis de fissures à la surface.

### III.3. Etude des propriétés mécaniques

#### III.3.1 Résultats de la dureté



**Figure 3.20** : courbes de dureté en fonction du taux de bois.

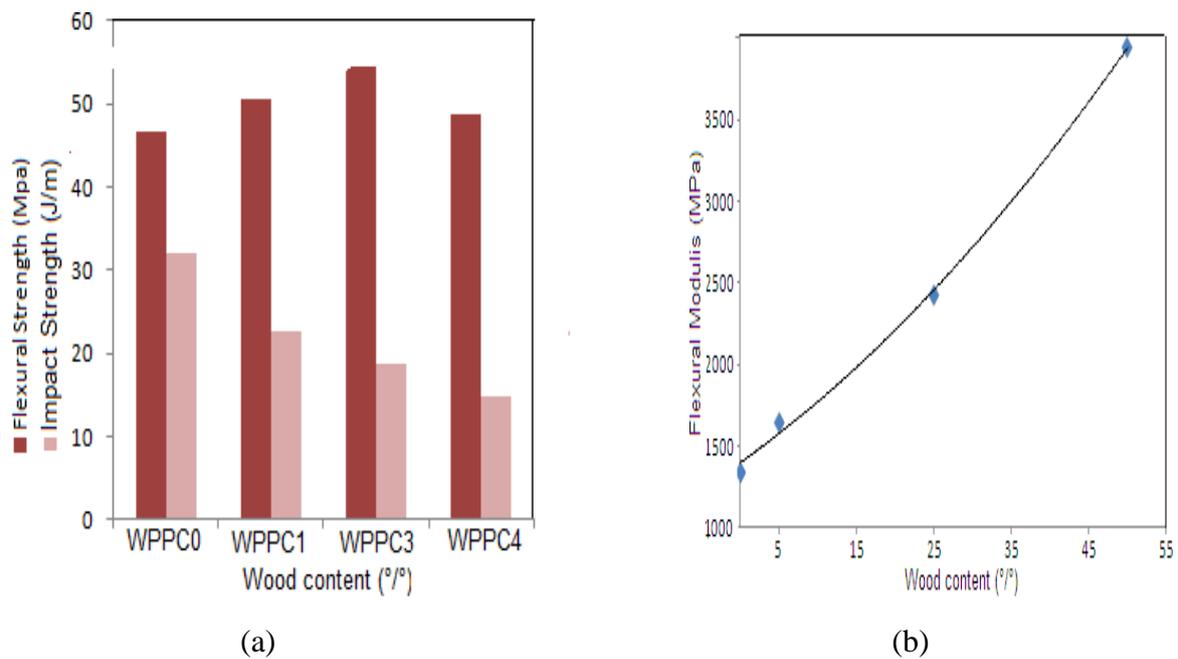
Dans la pratique on utilise deux types de procédés de durcissement du bois avant le mélange à la matrice polymère : le durcissement chimique et le durcissement par thermo compression. Le durcissement chimique consiste à imprégner un monomère dans le bois et le polymériser in situ. Ce procédé confère aux bois mous une dureté très significative. Le durcissement par thermo compression consiste à compresser le bois sec ou humide sous l'effet de la chaleur, il n'y apparaît aucun produit chimique.

L'absorption d'eau a diminué légèrement avec l'utilisation d'un agent coupleur (le MAPP). Ce résultat est en accord avec la littérature [84,85]

### III.3.2. Résultats des tests en traction et de flexion

Les échantillons injectés correspondent à des éprouvettes d'essai d'épaisseurs 3,2 mm pour les tests mécaniques et physiques selon les normes ASTM correspondantes:

- Éprouvette de traction ASTM D638, type I.
- Éprouvette de dimensions 12,7 mm x 127 mm pour le test de flexion à 3 points.

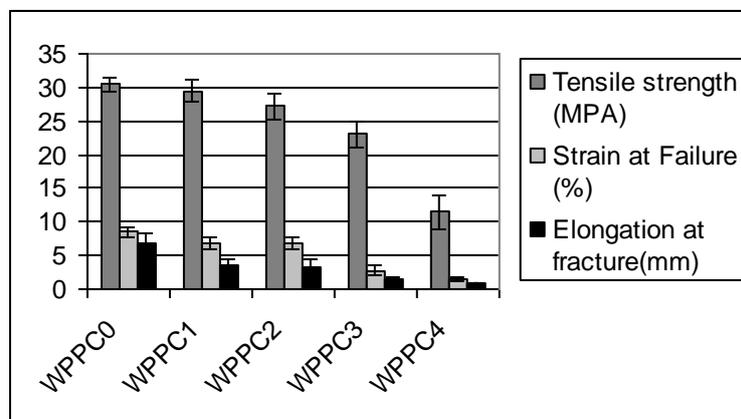


**Figure 3-21** : courbes de la résistance à la flexion (a) et du module de flexion (b) en fonction du taux de bois.

La résistance à la flexion (fig.3.21 a) et le module de flexion (fig.3.21b) augmentent en fonction du taux de bois. Il est admis que les propriétés de flexion d'un composite dépend en grande partie des propriétés des éléments constitutifs, la charge et le renfort. L'introduction

du bois avec un module de flexion élevée dans le composite se répercute sur le module du matériau. D'un autre côté, l'introduction de 5% d'argile n'affecte pas significativement la résistance à la flexion, pendant que le module de flexion décroît dramatiquement. En comparant le WPPC4 (50% bois + 50%PP) et le WPPCC (50% bois + 45%PP + 5% argile), cette valeur chute de 3944 à 1606 MPa. La comparaison de WPPC4 et WPPCG dans lequel on a introduit 5% de MAPP (agent dopant) fait croître cette propriété de 3944 à 4396 MPa. Cela est dû à la bonne dispersion jouée par le MAPP contrairement au cas de l'argile (très apolaire) générant une dispersion médiocre. Dans le WPPCCG, l'effet dopant du MAPP est réduit par l'effet annihilant de l'argile, il n'y a pas eu de synergisme.

La ténacité des composites diminue avec l'augmentation de la concentration de farine de bois en raison de l'adjonction de bois qui est rigide à une dure matrice. Il est bien établi que la propagation des fissures devient plus difficile dans des matrices polymères renforcés avec du bois que dans les matrices polymères vierges [97]. La chute de la résistance au choc avec le taux de bois pourrait être attribué à la présence de concentrations de contraintes considérables qui se produisent et génèrent des micro fissures et des décollements des fibres de bois de la matrice, même dans le cas des matrices ductiles [98]. Ces microfissures pourraient causer l'initiation de fissures et par conséquent, de potentielles fractures du composite.



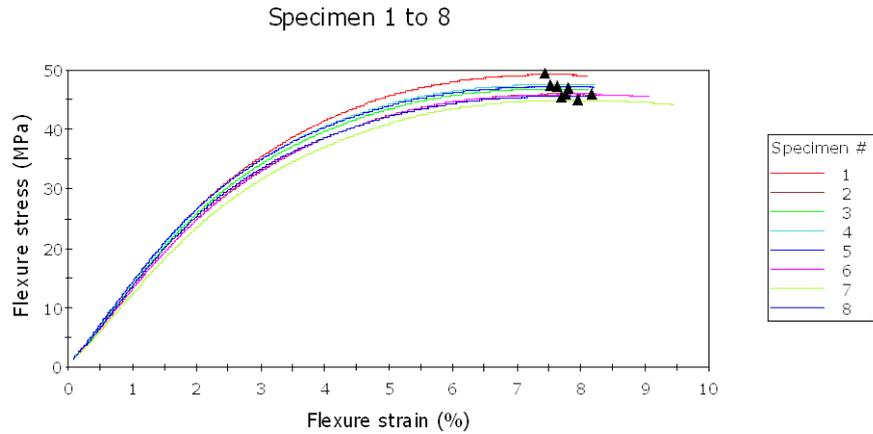
**Figure 3-22:** Courbes (TS, SF et EF) d'une éprouvette de traction en haltère, WPC3.

Il est fondamental de savoir comment la matière va réagir en présence d'une charge pour comprendre ses performances. Ces résultats ont indiqué que les propriétés mécaniques testées ne sont pas significativement affectés jusqu'à un taux de 10% de bois incorporé. La diminution observée ensuite dans le composite contenant plus de 10% en bois peut avoir plusieurs raisons. Une pauvre dispersion des particules dans la matrice pourrait être une raison parmi tant d'autres. En effet, même si la dispersion est acceptable dans WPPC, les

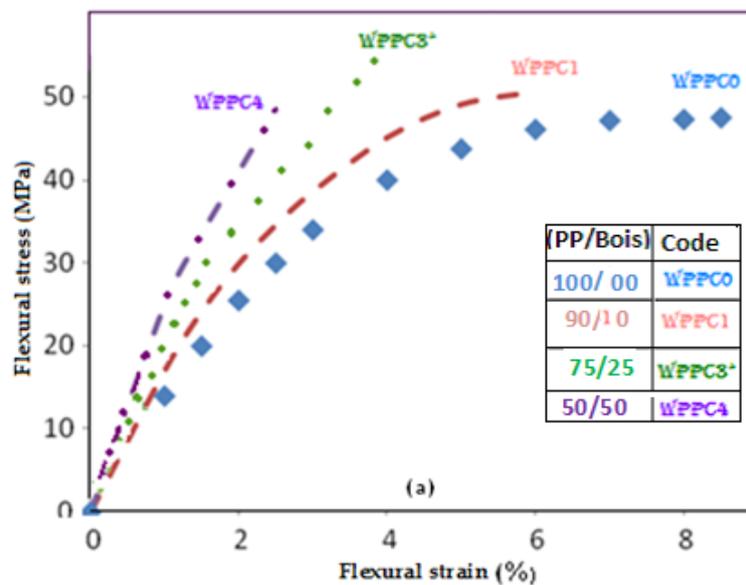
photographies montrées précédemment relatent que les particules de bois demeurent toujours ensemble, résistant à la dispersion individuelle; ce phénomène est exacerbé lorsque la teneur en bois augmente. La capture de l'humidité pourrait également se produire au cours du stockage, du traitement et du test mécanique de l'échantillon. Il a été noté précédemment que jusqu'à 10% de bois, le taux d'humidité était relativement faible. Quant à l'allongement à la rupture, il diminue régulièrement avec l'augmentation du pourcentage de bois, il en est de même avec des fibres de bois, dans les mêmes conditions l'élongation à la rupture diminue lorsque la teneur en fibres augmente. Ce comportement est assez généralement observé sur les différents types de composites renforcés par des fibres [99]. L'adhérence inter faciale entre les particules de bois et la matrice est souvent mise en avant pour expliquer les propriétés mécaniques des composites de bois et polymères. Nos résultats sont la preuve de cette faible adhésion qui pourrait être une raison de la diminution de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en bois. L'augmentation de la teneur en bois augmente les modules en tension et en flexion.

**Tableau 3.4** : Récapitulatif des valeurs en test de flexion 3 points

Echantillons	Maximum Load (lbf)	Maximum Stress (MPa)	Flex Modulus (MPa)
WPPC0	18.39	46.69	1345.67
WPPC1	20.20	51.03	1636.23
WPPC3	21.67	54.43	2438.00
WPPC4	19.33	48.78	3944.34



**Figure 3-23:** test de flexion à 3 points d'un échantillon (moyenne de 8 essais par échantillon).



**Figure 3-24 :** l'allongement à la rupture des échantillons de PP et CBP.

La limite élastique à rupture ainsi est bien plus faible pour les éprouvettes ayant un renfort de bois.

### III.3.3.Résistance au choc

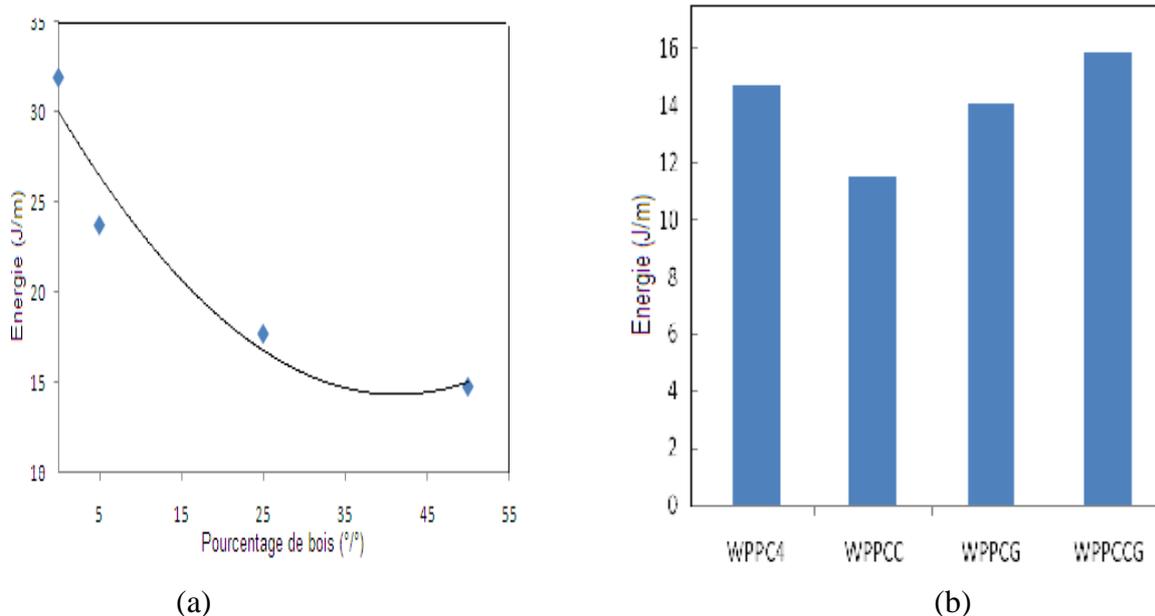
La résistance aux chocs des composites, comme le montre le tableau 3.4, diminue progressivement, au fur et à mesure que le bois incorporé augmente. L'impact au choc d'un composite dépend en grande partie de la ductilité de la matrice polymère. L'incorporation de bois rend moins flexible le composite ce qui se traduit par une diminution de la résistance aux chocs. La décroissance de la résistance aux chocs de nos composites est surtout due à la chute de leur élasticité par l'ajout d'un grand constituant à MOR élevé (celui du bois).

**Tableau 3.5** : récapitulatif des énergies de rupture des CBP.

Tous ces échantillons ont 50% de bois.

Echantillon	WPPC0	WPPC1	WPPC2	WPPC3	WPPC4
Energie (J/m)	31.9	23.7	20.8	18.2	14.7

On voit qu'avec 5% d'argile ou de PPgMA il y'a décroissance de l'énergie (plus accentuée avec l'argile) par rapport à WPPC4 qui n'a ni argile ni PPgMA. Pour l'échantillon ayant l'argile la chute drastique est due à l'ajout d'une masse molaire plus faible. Cependant la combinaison de 2.5% d'argile et 2.5% de PPgMA rehausse l'énergie nécessaire ce qui traduit une bonne adhésion entre la matrice polymère et le renfort grâce à la compatibilité de ces additifs. Le PPgMA, avec un site réactif permet l'enchevêtrement avec la matrice polymère, mais sa longue chaîne limite la mobilité, ce qui se traduit en perte d'élasticité. Dans les composites, le renfort conditionne la limite de rupture (résistance en traction bien supérieure à celle de la matrice; allongement à la rupture atteinte est élevé) mais c'est la capacité de l'interface fibre-matrice à dissiper l'énergie qui sera le paramètre mécanique prépondérant. Dans un CBP, les charges appliquées sur une pièce sont transférées de la matrice plastique vers les fibres par scission à l'interface fibre-matrice.



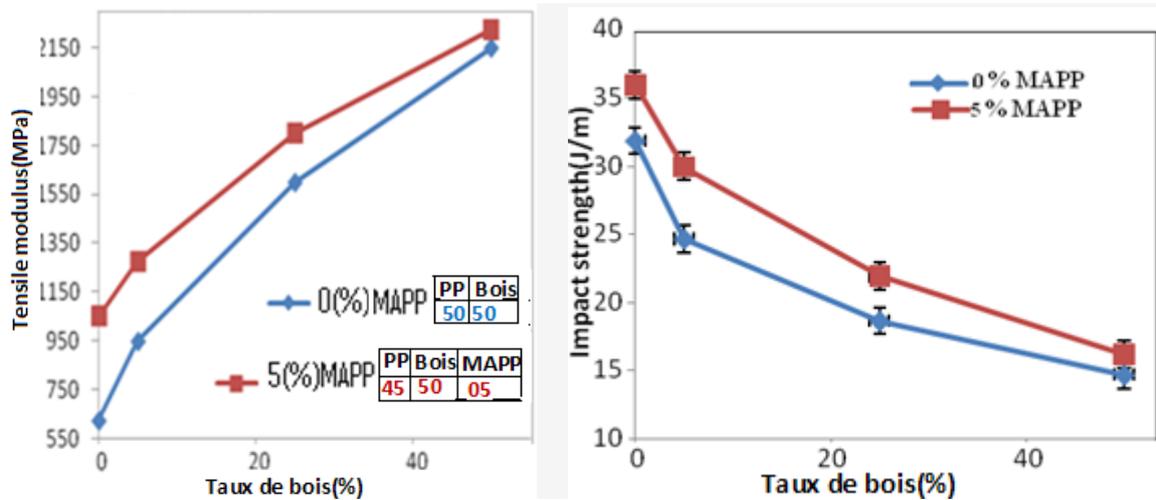
**Figure 3-25:** impact à la rupture fonction du taux de bois des CBP : (a) Bois/PP, (b) Bois /PP/MAPP ou Argile.

Le bois augmente la rigidité de l'échantillon mais diminue sa résistance à l'impact (Izod), celle-ci est significativement détériorée par le renfort de bois. Cette chute des propriétés d'impact des composites peut être due à la faiblesse des interfaces Bois /PP. Ces résultats sont en accord avec ceux de Doroudiani *et al.* [100].

La rupture est la séparation d'un matériau en deux ou plusieurs parties, sous l'action d'une contrainte. La rupture est fortement influencée par la présence de microfissures, de pores, d'inclusions de particules fragiles (défauts internes) et par la présence d'entailles (macro fissures) résultant de défauts de fabrication. Cette ténacité du matériau est liée aux conditions de propagation des fissures dans le matériau en fonction des forces appliquées. En présence de bois et sous l'effet des contraintes, les microfissures deviennent instables et conduisent à la rupture lorsque la contrainte appliquée dépasse une valeur critique. Juste avant d'atteindre la charge maximale une courte et légère plasticité est observée dans les échantillons chargés de bois. La dernière phase reflète le début d'un comportement non linéaire caractérisant l'aire d'affaiblissement dans laquelle, la charge chute graduellement, et la fissure croît sous des conditions stables. Dans la figure le seuil de plasticité est repoussé inversement avec le taux de bois, il y a rigidification du comportement de la matrice polymère avec l'accroissement du renfort. Plus le taux de renfort est élevé, moins le polymère a le temps de s'accommoder et il y a un retard de la viscosité. La farine de bois augmente la rigidité de l'échantillon mais diminue sa résistance à l'impact (Izod), celle-ci est significativement détériorée par le renfort de bois. Cette chute des propriétés d'impact des composites peut être due à la faiblesse des interfaces Bois /PP. Ces résultats sont en accord avec ceux de Doroudiani *et al.* [100].

La rupture est la séparation d'un matériau en deux ou plusieurs parties, sous l'action d'une contrainte. La rupture est fortement influencée par la présence de microfissures, de pores, d'inclusions de particules fragiles (défauts interne) et par la présence d'entailles (macro fissures) résultant de défauts de fabrication. Cette ténacité du matériau est liée aux conditions de propagation des fissures dans le matériau en fonction des forces appliquées. En présence de bois et sous l'effet des contraintes, les microfissures deviennent instables et conduisent à la rupture lorsque la contrainte appliquée dépasse une valeur critique. Juste avant d'atteindre la charge maximale une courte et légère plasticité est observée dans les échantillons chargés de bois. La dernière phase reflète le début d'un comportement non linéaire caractérisant l'aire d'affaiblissement dans laquelle, la charge chute graduellement, et la fissure croît sous des conditions stables. Dans la figure le seuil de plasticité est repoussé inversement avec le taux de bois, il y a rigidification du comportement de la matrice polymère avec l'accroissement du

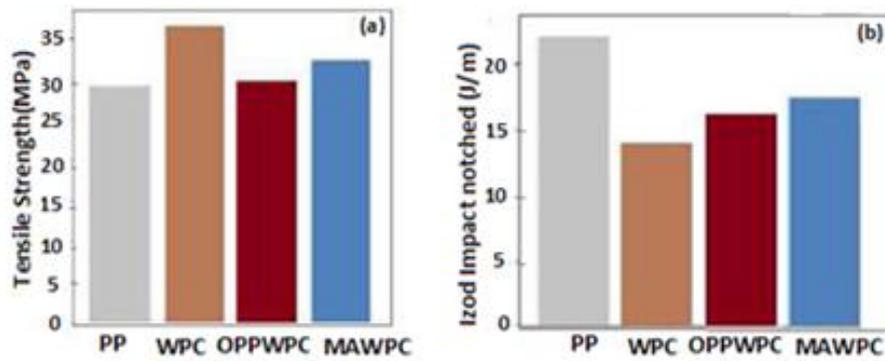
renfort. Plus le taux de renfort est élevé, moins le polymère a le temps de s'accommoder et il y a un retard de la viscosité.



**Figure 3-26:** Courbes du module de traction et de la résistance à l'impact en fonction du taux de bois incorporé (%)

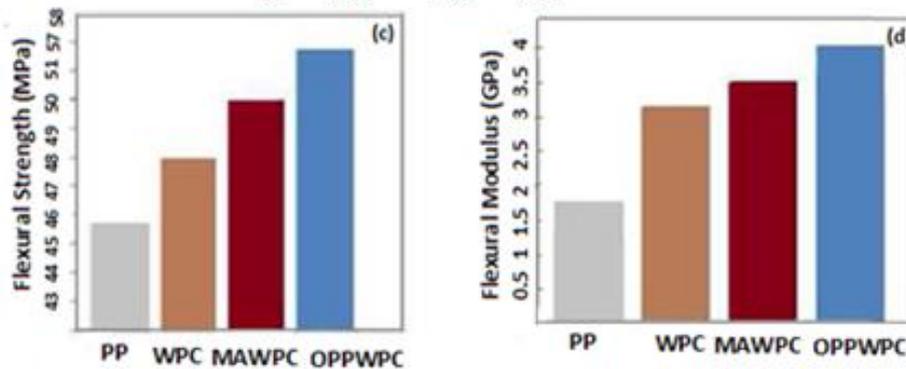
La figure 3.26 montre le module de traction et la force de l'impact des. Le module de traction (Fig.3.26a) augmente avec la teneur en bois dans le composites à la fois avec et sans compatibilisant. Sans agent de couplage, le module de traction des échantillons varie entre 713 MPa à 2160 MPa, avec un taux de bois allant de 0 à 50%, qui s'accompagne important transfert du stress de la matrice aux fibres en fonction du taux de bois incorporé. Le module de traction des composites avec compatibilisant est de loin supérieur à celui des composites sans compatibilisant. Certains Chercheurs en Ontario ont remarqué qu'un composites avec une pauvre liaison inter faciale tend à dissiper plus d'énergie qu'un composites avec une bonne adhérence à l'interface. Dans notre récente étude [101], il a été démontré que l'augmentation du bois menait à un accroissement du taux de cristallinité des composites au cours du refroidissement. Les cristallites ont des modules de traction beaucoup plus élevés que ceux des parties amorphes et peuvent augmenter la contribution de la matrice polymère du module du composite [101]. L'énergie d'impact diminue avec le taux de bois dans le composite (fig.3.26 b). L'effet de l'agent de couplage réduit ce phénomène.

L'augmentation de la teneur en bois génère un accroissement de la concentration de contrainte à cause de la faible adhésion entre le bois et le polymère. La propagation des fissures devient difficile dans la matrice polymère renforcée avec du bois.



### Récapitulatif des propriétés mécaniques des CBP :

(a) RT, (b) ER, (c) RF, (d) MOE



**Figure 3.27 :** Propriétés mécaniques (traction, flexion et résistance à l'impact Izod) des CBPs

La figure 3.27 résume les principales propriétés mécaniques étudiées lors de nos travaux, elle montre la force de traction (a) et de flexion(c), le module de flexion(d), et la résistance à l'impact Izod (b). La résistance et le module de flexion du PP et de ses composites sont présentés respectivement en figs.3.27 c et 3.27d. Dans les deux cas, l'ajout de bois augmente ces deux propriétés en flexion des composites par rapport à celles du PP pur. Une amélioration significative de la résistance à la flexion est observée pour les composites avec l'agent de couplage par rapport à celles des composites sans additif. Comme le bois est un matériau de coefficient en module de flexion élevé, une forte concentration en bois (50%) requiert de stress élevés pour la même déformation et un degré élevé de l'adhérence interfaciale entre le bois et la matrice fournit un meilleur transfert du stress de la matrice à la charge. L'ajout du bois a considérablement augmenté le module de flexion et la résistance à la flexion des composites. Les changements de module 1,8 à 4,0, ce qui correspond approximativement à une augmentation de 120%. Avec l'ajout d'agent de couplage le phénomène devient plus marqué en particulier avec le MAPP. L'augmentation du module lors de l'addition de MAPP ou d'OPP est probablement causée par une amélioration de la dispersion des fibres de bois dans la matrice polypropylène. A des teneurs similaires de compatibilisant, les composites avec l'OPP exposés un plus haut module de flexion que ceux

contenant du MAPP. L'ajout de 3% de MAPP a augmenté le module de flexion d'environ 15%, tandis que l'ajout de 3% en PPO augmente de façon significative le module de flexion d'environ 35% par rapport à celui du PP de référence. L'ajout de bois dans les composites accroît la rigidité, cependant, réduit l'allongement à la rupture. La concentration des contraintes aux extrémités des fibres et la pauvre adhésion à l'interface entre le bois et la matrice PP ont été reconnues comme les principales causes de fragilisation. L'incorporation de bois tend à diminuer l'allongement à la rupture et la résistance à l'impact du PP, comme l'a montré nos récents travaux récents [101, 103]. L'ajout du bois augmente la surface interfaciale et affaiblit l'interaction entre la charge et la matrice, ce qui entraîne une tendance à la baisse de la résistance à la traction [104, 105].

Afin d'atteindre de meilleures propriétés mécaniques des composites, l'agent de couplage est le bienvenu. Les liaisons interfaciales entre la charge et la matrice de PP sont améliorées grâce à la présence de l'additif, et les fissures interviennent au sein même des fibres de bois. Cela signifie que le stress se propage bien entre la charge et la matrice polymère, résultant en une résistance accrue de la flexion et du module en réponse au stress. Les courbes de l'énergie d'impact Izod (échantillons entaillés) des CBP sont montrées en fig.3 (b). La force d'impact des composites est régie principalement par deux facteurs: premièrement, la capacité de la charge à absorber l'énergie ce qui peut arrêter la propagation des fissures et le second facteur, une mauvaise adhésion interfaciale qui induit des micro-espaces, entre la charge et la matrice, ce qui entraîne facilement la propagation de fissure [106,107]. La liaison interfaciale entre la charge et la matrice PP est améliorée par l'additif.

La machine de test d'impact utilisée dans cette étude n'était pas capable de fournir assez d'énergie pour briser le PP pur en raison de la grande flexibilité de la matrice de PP. En revanche, tous les matériaux composites étaient complètement coupés. L'énergie d'impact diminue lorsque le taux de bois en renfort croît dans les composites. Le taux de bois dans les composites, conduit à une concentration accrue de stress en raison de la mauvaise liaison entre le bois et le polymère. Bien que la propagation de fissure devienne difficile dans la matrice polymère renforcée de bois, la diminution de l'énergie à l'impact observée est imputable aux fibres, dans lesquelles apparaissent des microfissures et des décollements entre les fibres et la matrice. Une autre raison de la diminution de la résistance aux chocs peut être due au raidissement des chaînes de polymère en raison de l'adhésion entre les fibres de bois et la matrice [103]. La présence de fibres de bois dans la matrice PP fournit des points de concentrations de contraintes, générant ainsi des sites d'amorçage de fissures. Les composites avec l'OPP montrent une résistance à l'impact plus élevée que celle des composites avec du

MAPP. Des valeurs légèrement plus élevées de résistance aux chocs pour les composites avec le MAPP et le PPO pourraient être dues à une interaction plus favorable entre les particules de bois et la matrice PP. L'augmentation de la résistance à la traction et la rigidité sont attribuées à l'amélioration des liaisons inter faciales entre les principales constituants du composite. Cette amélioration est due à la formation de liaisons ester entre les groupes carbonyle d'anhydride du MAPP et les groupes hydroxyles des fibres de bois [108,109]

. Cette hypothèse est confirmée par des études antérieures [67] qui stipulent qu'avec de l'anhydride comme agent de couplage dans les polyoléfines fonctionnalisés, une réaction d'estérification est initiée avec les groupements hydroxyles en surface de la farine de bois. Après estérification, les chaînes de polyoléfine exposées diffusent dans la phase PP et s'inter pénètrent avec des chaînes de PP pendant le pressage à chaud. Ces changements créent des liaisons chimiques à l'interface entre le bois et la matrice PP ; ce qui améliore la compatibilité entre les deux, ceci, à son tour, améliore les propriétés mécaniques des composites

### **III.3.4.Conclusion**

L'ajout de compatibilisant conduit à un plus grand renforcement des matériaux composites, comme indiqué par l'amélioration des propriétés mécaniques. La résistance à la traction des composites s'est vue améliorée de près de 45%, tandis que le module de flexion passe à 85% d'augmentation. Cette amélioration pourrait être liée à une meilleure dispersion des grains de bois dans la matrice PP ou à des interactions inter faciales et des modifications morphologiques dues à la présence de compatibilisant. Cependant l'ajout de compatibilisant conduit à un plus grand renforcement des matériaux composites, comme indiqué par l'amélioration des propriétés mécaniques. La résistance à la traction des composites s'est vue améliorée de près de 45%, tandis que le module de flexion passe à 85% d'augmentation. Cette amélioration pourrait être liée à une meilleure dispersion des grains de bois dans la matrice PP ou à des interactions inter faciales et des modifications morphologiques dues à la présence de compatibilisant. Cependant l'ajout de fibres de bois a entraîné une diminution de l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs des composites. Les résultats de ce travail montrent clairement que le PP et la farine de bois peuvent être utilisés avec succès pour produire des CBP dimensionnellement stables et résistant grâce à l'adjonction d'agents de couplage tels que le MAPP. Les composites avec du MAPP montrent des valeurs légèrement plus élevée par rapport à celles sans additif, ce qui suggère une meilleure dispersion de

particules de bois dans la matrice et un meilleur transfert des contraintes du PP (à faible module) au bois (à haut module). L'amélioration des propriétés mécaniques des composites avec des additifs suggère qu'il y a un meilleur contact interfacial entre le bois et le polymère qui sont de natures divergentes en termes de polarité.

La teneur en eau augmente significativement avec l'augmentation de la charge en bois dans le mélange. Les surfaces des composites ayant cet agent sont plus lisses et présentent moins d'absorption d'eau que les autres. L'augmentation de la teneur en bois améliore la résistance et la rigidité du composite, mais diminue l'allongement et la ténacité. Les agents de couplage tels que les anhydrides maléiques greffés jouent un rôle important dans l'amélioration de l'affinité interfaciale entre les fibres lignocellulosiques polaires et les polymères synthétiques apolaires. Au niveau de l'interface, les liaisons covalentes, les liaisons secondaires, l'enchevêtrement des chaînes moléculaires ainsi que l'ancrage mécanique sont les principales formes d'adhésion entre les fibres de bois et les matrices thermoplastiques. L'ajout de fibres de bois dans la matrice de PEHD a augmenté sa rigidité et a diminué d'une façon très importante la déformation à la charge maximale. Ce résultat est généralement observé dans la littérature [110] et s'explique facilement ; le bois a une rigidité beaucoup plus grande que le plastique.

### III.4. Etude chimique des composites bois polymères.

#### III.4.1. Irradiation en UV-Visible et caractérisation chimique.

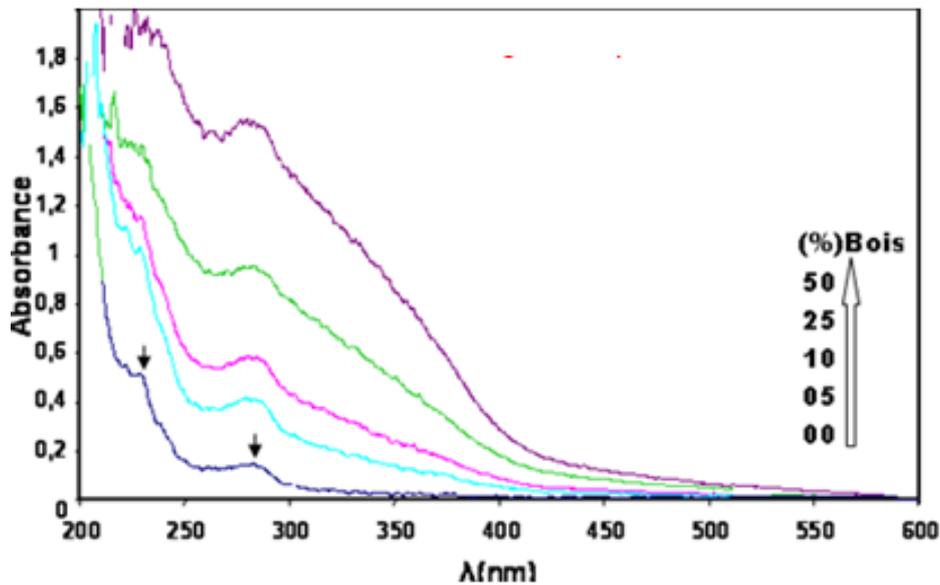


Figure 3-28: Spectres UV-visible des échantillons de PP et de CBP

Dans la figures 3-28, sont montrés des spectres UV-visible de films de CBP: les courbes vont de bas en haut en fonction du pourcentage de bois incorporé dans l'échantillon 0, 5, 10, 25 et 50 (%) de bois.

#### III.4.2.L'absorption en UV-visible:

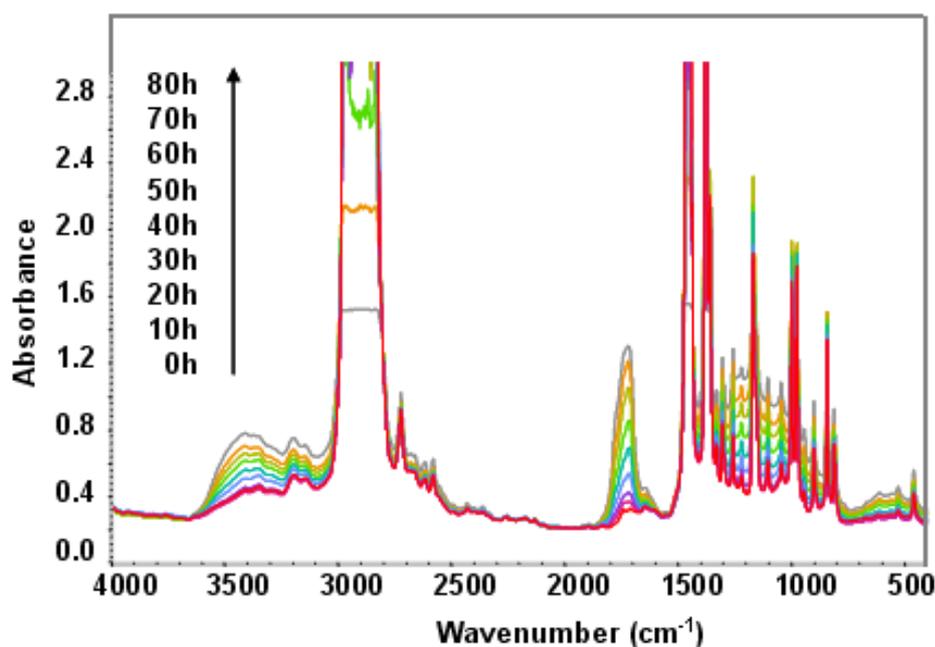
Les échantillons de CBP produits avec du PP et différents pourcentages de bois de 0 à 50(%) ont été caractérisés par leur spectre UV-visible avant irradiation. La *figure 3-28* montre les courbes obtenues pour de minces films (épaisseur d'environ 100 microns) de CBP de 0(%), 5(%), 10(%), 25(%) et 50(%) de bois (WPPC0 à WPPC4). Les spectres UV-visible d'un film PP indiquent la présence de deux maxima à 230 nm et 280 nm ce qui correspond à la transformation d'antioxydants phénoliques restant lors de la mise en œuvre des polymères. En présence de bois, les spectres UV-visible des CBP révèlent une augmentation de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde élevées de la partie visible du spectre. L'absorbance augmente avec la quantité de bois, mais la présence de l'antioxydant est encore observable même dans l'échantillon ayant la plus forte teneur en bois. Les mêmes observations peuvent être formulées sur le spectre d'absorption en UV-visible des échantillons de composites de Bois/PE. Le bois joue ainsi un rôle de catalyseur dans la photo oxydation.

### III.4.3. Influence de l'irradiation UV sur la structure chimique du PP, du PE et des composites

#### III.4.3.1. Analyse Infrarouge

Les irradiations ont été effectuées dans une SEPAP 12-24. La SEPAP 12/24 est conçue pour effectuer des photo vieillissements artificiels. Ce dispositif a bien été décrit dans de nombreux documents de recherche [35, 36]. On peut rappeler que la SEPAP 12-24 est équipée de quatre lampes de mercure sous moyenne pression Mazda MA 400) qui sont placées dans les coins d'une chambre parallélépipédique. Les échantillons sont fixes sur une tourelle centrale en rotation dans la chambre. La distance de l'échantillon à l'axe central des lampes est de 25 cm. A l'intérieur du dispositif, la température est réglée à 60°C.

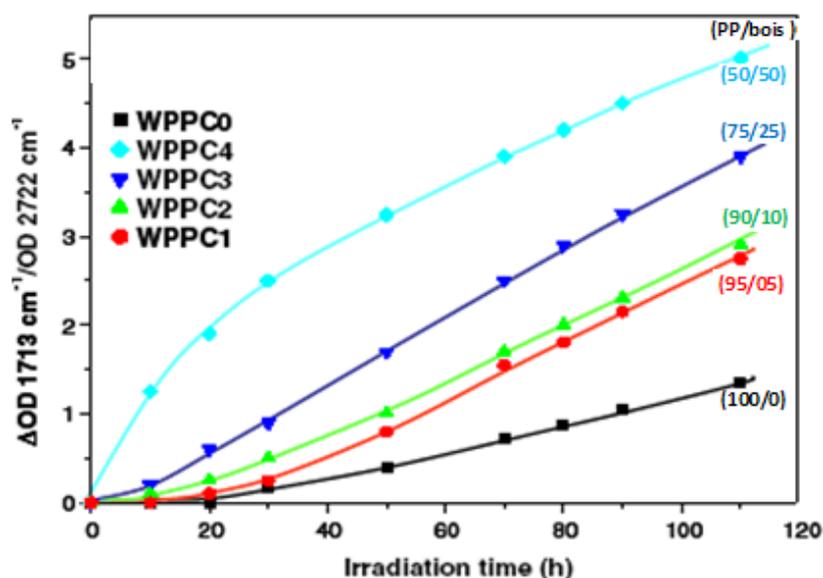
L'irradiation du PP dans l'air par la lumière UV est connue pour produire des modifications spectaculaires des spectres infrarouges des échantillons exposés. Les modifications des spectres IR des films de CBP irradiés en présence d'oxygène sont comparables à ceux du polypropylène vierge, et sont caractérisés principalement par une augmentation de l'absorbance dans les domaines des hydroxyles et des carbonyles, comme le montre la figure 3.28.



**Figure 3-29:** Spectre IR d'un film WPPC2 (PP/bois (5%)) au cours de la photooxydation.

La photo oxydation du polypropylène aboutit à la formation d'hydroxyles (principalement des hydro peroxydes et alcools) et des groupes carbonylés (principalement des cétones, esters et acides) facilement détectables par spectroscopie infrarouge, respectivement, dans les

domaines  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  et  $1500-1900\text{ cm}^{-1}$ . La structure chimique des principaux produits d'oxydation peut être considérée comme bien établie et les mécanismes par lesquels l'oxydation se produit sont maintenant assez bien compris [103]. Dans le domaine des carbonyles, l'oxydation photochimique du PP mène à la formation d'une large bande avec plusieurs maxima, avec un pic à  $1713$ ,  $1735$  et  $1780\text{ cm}^{-1}$ . Les photoproduits correspondant à ces maxima d'absorption ont été identifiés précédemment [111, 112, 113], et il est convenu que les principales absorptions à  $1713\text{ cm}^{-1}$  sont celles des acides carboxyliques sous forme de dimère. La formation d'acides carboxyliques se produit avec scission de chaînes, qui est en partie responsable de la formation de nano/microfissures à la surface du polymère et conduisent à la dégradation des propriétés mécaniques du matériau. Les modifications chimiques du polymère mesurées par la concentration de l'oxydation des photos produites peuvent être quantitativement liées à la dégradation mécanique du matériau [114]

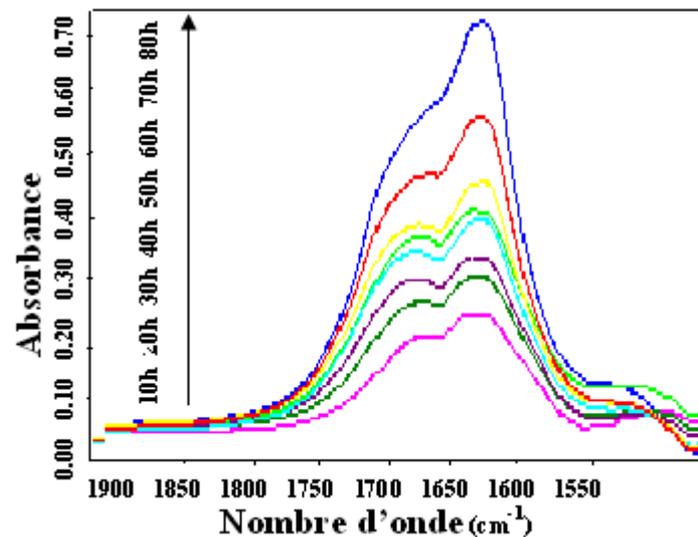


**Figure 3-30** : Variation de l'absorbance normalisée en carbonyle en fonction du temps d'irradiation des CBP.

Les courbes de la cinétique d'oxydation des échantillons avec différents taux de bois, ont été tracées en fonction de l'absorbance à  $1713\text{ cm}^{-1}$  et de l'absorbance à  $2722\text{ cm}^{-1}$  (CH) stretching vibration caractéristique de la bande PP. La fig.3.30 montre que, dans le cas du PP vierge (WPPC0), aucune augmentation de l'absorbance n'est observée au cours de la première exposition de 20 h, c'est également le cas dans le domaine des hydroxyles. L'oxydation peut être détectée seulement après cette première étape. Après cette période d'induction, les résultats de la disparition des effets de l'antioxydant, qui est consommé comme un additif sacrificiel sont observables [115, 103]. Sur les spectres infrarouges des échantillons contenant du bois (WPPC1 à WPPC4), on peut remarquer que l'absorbance dans le domaine des

carbonyles augmente légèrement dans les 20 premières heures d'irradiation. Un examen attentif dans le domaine des hydroxyles, montre une non augmentation de l'absorbance dans ce dernier domaine pour le même temps d'irradiation. Dans le cas du PP pure (WPPC0), aucune augmentation de l'absorbance n'est observée au cours de cette période, ni dans le domaine des carbonyles, ni dans celui des hydroxyles. L'oxydation dans le cas du PP vierge peut être détectée seulement après cette première période de 20 heures. Un deuxième point important est que l'augmentation de l'absorbance de carbonyle dans le cas du PP / bois composites dans les 20 premières heures est proportionnelle à la quantité de bois au sein des échantillons. Ces observations suggèrent que l'augmentation initiale de l'absorbance de carbonyle est liée à l'oxydation du bois. Les courbes de cinétique des échantillons de bois/PP sont représentées dans la figure 3.30.

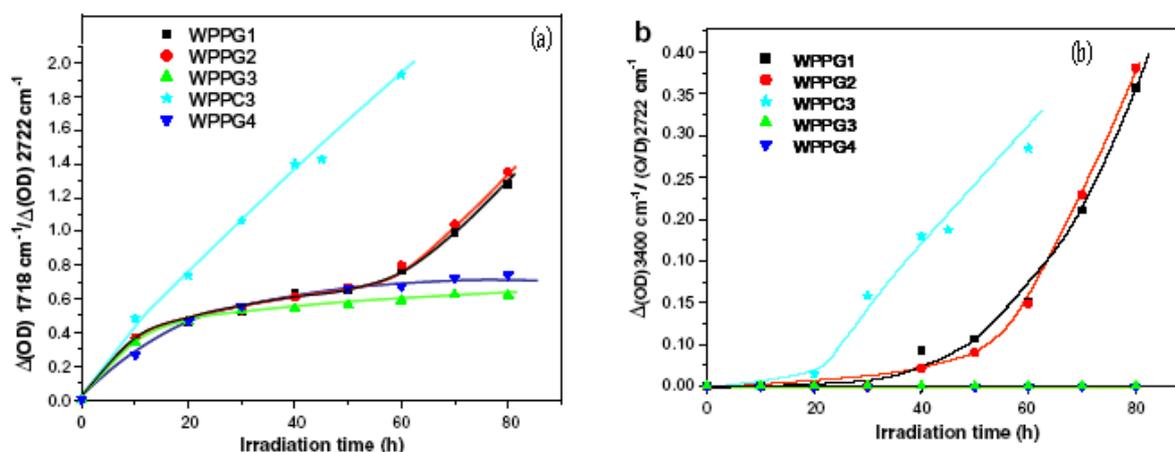
Après la première période, l'oxydation du polymère commence avec un taux plus important pour les échantillons composites avec du bois que pour le pur PP. Ce taux est en légère augmentation avec la quantité de bois incorporée dans le composite, mais une tendance à la stagnation vers un plateau est atteint pour des concentrations supérieures à 25% de bois. Ces résultats indiquent que la présence de bois écourte considérablement la durée de vie du matériau.



**Figure 3-31:** Modifications du spectre infra rouge des spectres d'un échantillon PP/PPgMA/wood (WPPG1) sous photooxydation à  $\lambda > 300$  nm, 60 °C (différences des spectres dans le domaine des carbonylés 10–0 h, 20–0 h, . . . 80 – 0 h).

Les CBP à base de matrice PP et de bois associés au MAPP, Outre l'étude des matériaux composites de bois et de PP ou PEHD, la photo oxydation de composites de bois, PP et un

agent de couplage qu'est le MAPP a été examinée afin de caractériser l'influence de l'agent compatibilisant (MAPP) sur la photo dégradation des CBP. La figure 3.31 montre les modifications du spectre infrarouge (d'un échantillon constitué de 25% du bois) résultant de l'irradiation UV dans en présence d'air du (WPPG1). Le spectre initial d'un échantillon de WPPG1 montre une large bande d'absorption complexe dans le groupe carbonyle II en résulte de cette bande la présence des deux entités le bois (25%) et l'anhydride maléique (3%). Au cours de l'irradiation UV, les bandes d'absorption se développent dans le domaine des carbonyles (fig.3.31). Des études précédentes sur la photo-oxydation des échantillons de PPgMA ont montré qu'il n'ya pas de photo produits spécifiques de la dégradation de l'anhydride maléique détectées [115, 101]. Les modifications observées dans la fig.3.31 indiquent alors la formation des photo produits d'oxydation qui proviennent uniquement du bois et du PP, et non pas du MAPP. Comme indiqué ci-dessus, dans la première période des 20 h, les modifications révèlent une oxydation rapide du bois. Le même comportement est observé dans le cas des échantillons ayant du MAPP mais qui ne sont pas présentés ici (WPPG2-WPPG4).



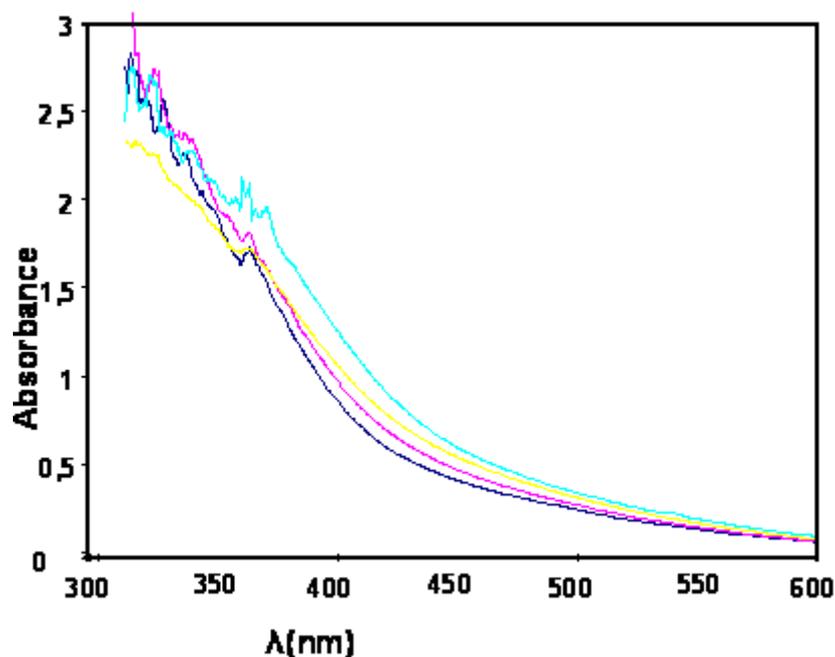
**Fig.3.32.** Variations de :

- (a) l'absorbance de carbonyle normalisée :  $\Delta\left(Do(1718\text{ cm}^{-1})/Do(2722\text{ cm}^{-1})\right)$  et  
 (b) l'absorbance d'hydroxyle normalisée :  $\Delta\left(Do(3400\text{ cm}^{-1})/Do(2722\text{ cm}^{-1})\right)$   
 fonction du temps d'irradiation des films de PP/Bois(25%)/PPgMA/ pendant la photo oxydation accélérée à  $\lambda > 300\text{nm}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$  , (WPPG1).

Sur la base des spectres infrarouges de différents échantillons contenant des taux variables en MAPP, le taux de photo oxydation des CBP (WPPG1-4) peuvent être comparés. Les fig.3.32(a et b) présentent les cinétique d'oxydation de ces échantillons et la comparaison

avec celle de l'échantillon contenant du PP/ bois (25%), (WPPC3) extraite de la fig.3.30. Deux séries de courbes sont affichées, l'un dans le domaine des carbonyles (figure 3-32 a) et une autre pour le domaine relative aux hydroxyles (figure 3-32 b). Dans les deux cas on peut faire les mêmes remarques. Premièrement il est clairement observé que la présence du MA en tant qu'agent compatibilisant a pour effet de diminuer le taux d'oxydation du PP dans le composite. Toutes les courbes présentées dans les figures 3-32 a et 3-32 b sont en dessous de la courbe correspondante à l'échantillon qui n'a pas de compatibilisant (WPPC3). En outre, il peut être clairement observé que l'augmentation du taux de PPgMA assure la stabilité du polymère. Après 80 h d'irradiation, aucune oxydation ne peut être observée dans le cas des échantillons avec PPgMA (WPPG3 et WPPG4), tandis que dans le cas de WPPC3, l'oxydation a commencé après seulement 20 h sous irradiation. Cet effet de stabilisation résultant de la présence d'anhydride maléique doit être considéré comme assez important en termes d'applications des CBP.

### III.4.3.2. Analyse du spectre UV-visible

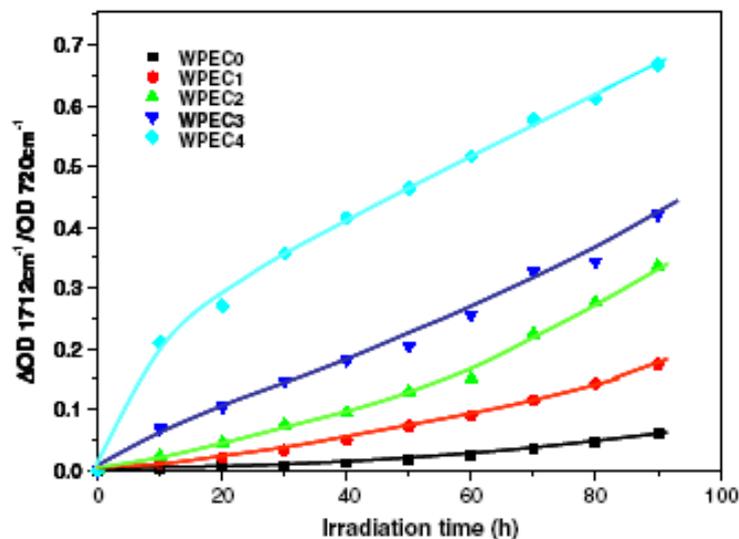


**Figure 3-33:** Spectre UV-visible du WPPC4 film ( $e \sim 100 \mu\text{m}$ ) pendant la photooxydation ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) (les courbes vont du bas vers le haut en fonction du temps d'irradiation 0h, 30h, 60h and 80h).

La figure 3-33 montre les modifications du spectre UV-vis des échantillons WPPC4 (PP / bois 50/50) au cours de la photooxydation. Cette figure montre que l'absorbance dans le domaine visible augmente avec le temps d'irradiation. Aucune modification du spectre

d'absorption du PP vierge n'est attendue dans ce domaine du visible (au-dessus de 300 nm) [115], même pour des temps d'irradiation plus longs. Ce résultat suggère que les modifications de l'absorption UV-vis peuvent être valablement attribuées à une transformation photochimique du bois dans la matrice polypropylène. La réaction impliquée dans ce processus a été largement rapportée dans la littérature [42, 44, 116] Compte tenu de la composition chimique du bois, la lignine est la structure clé de la photo dégradation du bois du fait que seule la lignine absorbe dans ce domaine spectral UV-visible. Le mécanisme de la photodégradation de la lignine est complexe, impliquant différentes voies qui mènent à la formation d'espèces radicalaires. Ces radicaux libres réagissent avec l'oxygène pour générer des groupes chromophores comme les groupes carbonyle et carboxyle, qui à leur tour conduisent aussi à un clivage de la chaîne et au jaunissement. L'un des principaux radicaux est le radical guaiacoxy à longue durée de vie, qui subit une transformation de structures quinoïde qui sont à l'origine du jaunissement du bois [101, 117, 118]

#### III.4.3.3. Etude du taux d'oxydation :



**Fig.3.34.** Variations de l'absorbance normalisée  $\Delta(Do(1712\text{ cm}^{-1})/Do(720\text{ cm}^{-1}))$  fonction du temps d'irradiation des films de HDPE/Bois (WPEC0 - 4) pendant la photo oxydation accélérée à  $\lambda > 300\text{nm}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$

La photo oxydation des films avec la matrice HDPE des CBP a été suivie par analyse Infra rouge. Les mêmes conclusions que pour les CBP à base de PP peuvent être tirées concernant la stœchiométrie de la réaction. La photo oxydation de HDPE pur donne un temps d'induction de 30 h, et en présence de bois l'oxydation du polymère commence plus tôt (figure 3-34). Par ailleurs, une augmentation du taux d'oxydation est observée par l'augmentation du

pourcentage de bois. Ces observations indiquent que la présence de bois participe à l'initiation de la dégradation mais ne modifie pas la stœchiométrie de la réaction comme montré précédemment.

#### **III.4.4. Conclusion**

Les polymères renforcés par de la poudre de bois sont devenus très attrayants pour de nombreuses applications à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques, et thermiques convenables à leur poids. Ces composites allient les caractéristiques à la fois des polymères traditionnels (flexibilité, bonne résistance à la rupture) et celles des composites massifs (légèreté, résistance, tenue à l'oxydation). De son abondance, son faible coût et son aptitude à la mise en forme, l'incorporation de fibres de bois comme matière de charge dans les matériaux composites gagne en popularité. Le bois est plus attractif, accessible et abordable par rapport aux produits composés entièrement de polymère et au polymère armé de fibre de verre ou de minéraux. Pour les caractéristiques mécaniques des matériaux, on a opéré à une série d'essais: dureté, flexion simple, traction simple, flexion par choc. On a observé une amélioration croissante des modules de flexion, d'élasticité et de tension, avec une augmentation du taux de bois. Par contre, la résistance à la traction diminue faiblement, tout comme l'énergie de rupture avec des échantillons entaillés. Toutefois, il existe un certain nombre de paramètres environnementaux (non biologique) qui contribuent de manière significative à la dégradation du bois tels que l'humidité, la température, l'irradiation solaire, le temps, l'ozone contenu dans l'atmosphérique, et la pollution. Il convient alors d'évaluer et améliorer les profils environnementaux des produits, Évaluer et réduire les risques pour la santé. Les propriétés d'élongation, la résistance à l'impact sont amoindries par l'accroissement de la quantité de bois. L'augmentation du pourcentage de renforts lignocellulosiques améliore quasi systématiquement les performances mécaniques des CBP. Cependant, une trop grande quantité de bois implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performance dans certains cas. Les problèmes liés à l'humidité sont amoindris par le thermoplastique, qui améliore les propriétés mécaniques sous conditions humides du composites bois polymères. Les composites de bois polymère à base de PE et PP ont montré des caractéristiques intéressantes. La caractérisation des échantillons à l'aide de la microscopie électronique à balayage complétée par des photographies microscopiques ont révélé un niveau de dispersion acceptable des particules de bois dans la matrice polymère. L'ajout de PPgMA dans les matériaux composites à base de polypropylène améliore

sensiblement cette dispersion, ce qui pourrait être expliqué par la formation de liaisons entre les groupes OH du bois et ceux de l'anhydride maléique. Le suivi du comportement de la photo oxydation des échantillons souligne que la présence du bois dans ces composites polymères n'a aucune influence sur le mécanisme de photo oxydation du polymère (PP ou PE). Cela signifie que les mêmes photo produits sont formés aussi bien dans CBP et que le polymère vierge, dans les mêmes relatives concentrations. Toutefois, le bois absorbe dans la région UV-vis, comme observé sur les spectres des échantillons WPC qui présentent plus d'absorbance dans le domaine UV (300-400 nm) que les échantillons de polymère. Le bois n'est pas inerte sous UV-Visible, des photo produits spécifiques provenant de l'oxydation du bois sont détectés dans les 20 premières heures d'irradiation. Sous irradiation, les lignines qui sont considérées dans la littérature comme principales structures impliquées dans la dégradation du bois génèrent des radicaux phénoxy, et les phénols pourraient être oxydés [42, 116, 117, 119]. L'influence du bois dans les matériaux composites s'exprime dans la durabilité du CBP par la modification de la cinétique de photo-oxydation. Les résultats montrent que le bois n'a pas d'effet marqué sur le temps d'induction à l'oxydation du polymère, ce qui correspond à la disparition de l'antioxydant résiduel lors de la manufacture [114,74]. Cependant on peut clairement constater que la présence de bois dans les résultats entraîne une augmentation du taux d'oxydation de la matrice polymérique, après la période d'induction. Cet effet est de plus en plus accentué avec des quantités croissantes de bois dans le CBP, jusqu'à 25%. Cela peut être expliqué par la présence d'espèces radicalaires produites par photo-oxydation du bois qui sont susceptibles d'initier l'oxydation du polymère une fois que l'antioxydant est consommé pendant la période d'induction. Le bois agit ensuite comme un initiateur de la photooxydation de la matrice polymère, PP ou PE, dans le matériau CBP. Cependant, en augmentant le pourcentage de bois, la quantité de polymère dans le composite diminue, et l'effet global sur la durabilité du matériau CBP pourrait être positif si l'on considère le niveau de dégradation du composite et du polymère pur après le même temps de vieillissement. Dans les échantillons PP / PPgMA / bois, les fibres sont séparées. Cette meilleure dispersion a été attribuée à la réaction possible de certains des groupes OH du bois avec l'anhydride maléique pour former des liaisons et améliorer ainsi la dispersion du bois dans le composite [101, 102]. Ces résultats sont intéressants dans l'optique d'une amélioration de la photo stabilité des composites CBP adjointe à du PPgMA pour un meilleur comportement à long terme dans le but d'applications de ces matériaux à l'extérieur. La prochaine étape de cette étude sera l'analyse de l'évolution des propriétés de la matière utilisée CBP, qui a été caractérisée avant vieillissement.

Au regard de tous ces phénomènes, nous avons proposé un mécanisme de photo oxydation des composites bois polymères (figure 3.35) :

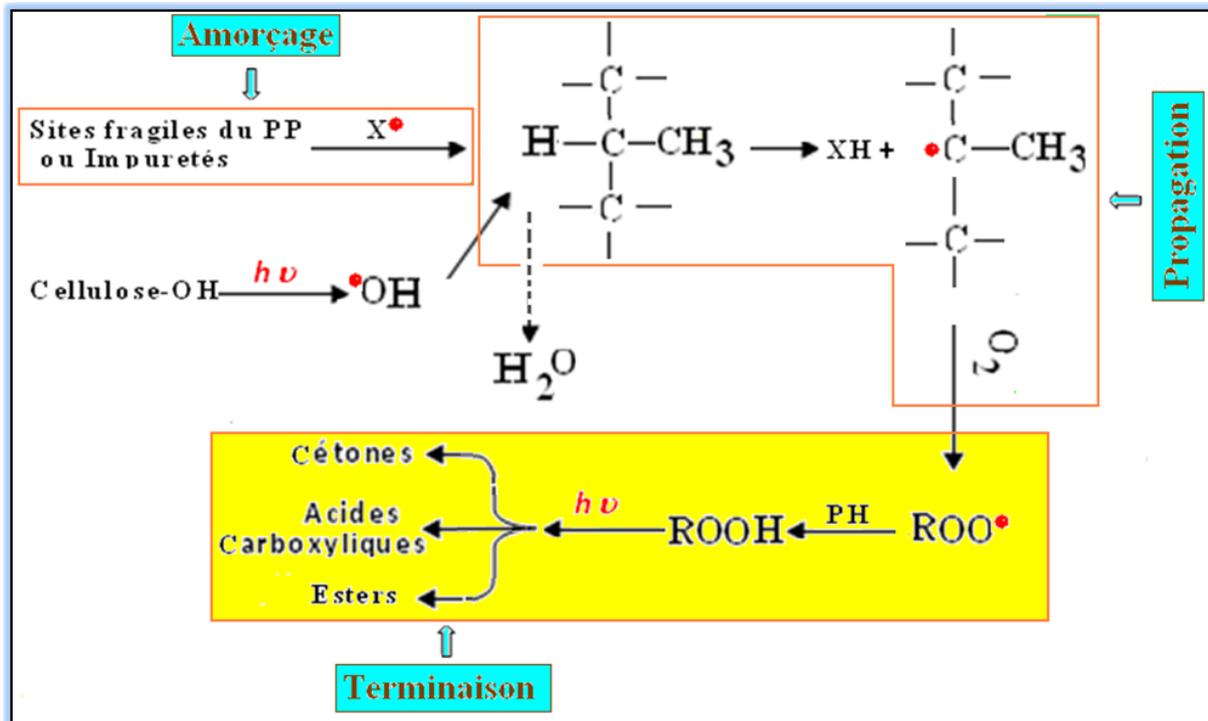


Figure 3.35 : Mécanisme de photo oxydation des composites bois polymères

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Etant données les préoccupations environnementales actuelles, il est important de s'intéresser dès à présent aux matériaux entièrement biodégradables. C'est pourquoi nous étudions des mélanges composites polymères biodégradables chargés d'origine naturelle.

Matériau en phase solide constitué d'au moins deux constituants dont les qualités respectives se complètent pour former un matériau aux performances globales améliorées.

Un matériau composite structural est généralement constitué d'un renfort et d'une matrice. Le renfort, le plus souvent sous forme fibreuse ou filamentaire, assure l'essentiel des propriétés mécaniques. La matrice joue le rôle de liant afin de protéger le renfort de l'environnement, de le maintenir dans sa position initiale et d'assurer la transmission des efforts. Un matériau composite, pris en sens adopté dans cette étude, est constitué d'une matrice continue renforcée par des particules. Ces particules de bois sont, noyées dans une matrice polymère qui assure d'une part le maintien de la forme du renfort et d'autre part, assure la cohésion de l'ensemble. Le renfort apporte au matériau composite ses performances mécaniques élevées. La teneur en eau augmente significativement avec l'augmentation de la charge en bois dans le mélange. Les surfaces des composites ayant cet agent sont plus lisses et présentent moins d'absorption d'eau que les autres. Les composites constitués d'une matrice polymère renforcée de fibres végétales présentent des atouts mécaniques et physiques très attractifs, avec des propriétés qui sont fonction de celles de leurs constituants de base (renfort et matrice). Ce type de matériau tire profit de la faible densité du bois ou des fibres végétales, de leur faible coût, de leurs bonnes propriétés spécifiques ainsi que de leur biodégradabilité. Toutefois, l'incompatibilité entre les fibres végétales hydrophiles et les matrices polymères hydrophobes, limite leurs utilisations. La caractérisation par microscopie électronique à balayage a montré que l'ajout d'un agent de couplage tel que le MAPP améliore significativement la dispersion du bois dans la matrice polymère. La capacité de nucléation, à différents taux de bois, a été évaluée grâce à la variation de la fraction cristalline, au taux de conversion en cristal, et à la température de cristallisation du PP. Il a été remarqué que la nucléation a été améliorée avec l'ajout de particules de bois à la matrice du PP. La teneur en eau augmente significativement avec l'augmentation de la charge en bois dans le mélange. Les surfaces des composites ayant cet agent sont plus lisses et présentent moins d'absorption d'eau que les autres. Ce même produit joue le rôle d'agent de nucléation et contribue à la cristallisation précoce du composite comme c'est le cas du bois. L'augmentation de la teneur en bois améliore la résistance et la

rigidité du composite, mais diminue l'allongement et la ténacité. Les agents de couplage tels que les anhydrides maléiques greffés jouent un rôle important dans l'amélioration de l'affinité inter faciale entre les fibres lignocellulosiques polaires et les polymères synthétiques apolaires. Au niveau de l'interface, les liaisons covalentes, les liaisons secondaires, l'enchevêtrement des chaînes moléculaires ainsi que l'ancrage mécanique sont les principales formes d'adhésion entre les fibres de bois et les matrices thermoplastiques. Concernant les propriétés mécaniques, la réduction de la rigidité occasionnée par la diminution du taux de cristallinité facilite la croissance cellulaire. Les propriétés en tension suivent généralement la loi des mélanges. La résistance et le module élastique montrent une synergie positive tandis que l'élongation à la rupture est légèrement détériorée. La résistance à la rupture quant à elle est significativement améliorée dans le composite. Contrairement aux tests en traction, la résistance à l'impact (Izod) est significativement détériorée par l'addition de bois dans la phase polymère. Ceci s'explique par la faiblesse des interfaces bois /polymère. Par contre, la présence des particules de bois empêche la propagation des failles et assure ainsi aux composites une résistance bien améliorée.

- ☛ Ce travail de thèse est avant tout, une étude exploratoire qui s'inscrit dans le cadre d'un domaine de recherche, les composites bois polymère, matériaux recyclables, dont le développement est récent et en pleine expansion.
- ☛ Etant données les préoccupations environnementales actuelles, il est important de s'intéresser dès à présent aux matériaux biodégradables. Les matériaux issus de ressources renouvelables sont en plein essor du fait de la prise en compte du développement durable.
- ☛ Les résultats de ce travail ont montré, à travers la SEM que l'ajout de MAPP améliore significativement la morphologie de surface par une meilleure dispersion et distribution du renfort dans la matrice PP.

Le MAPP produit un impact très significatif avec réduction de l'absorption d'eau et du gonflement de l'épaisseur; ce qui est facteur important pour la stabilité dimensionnelle.

- ☛ Le bois ainsi que l'additif jouent le rôle d'agent de nucléation et contribuent à la cristallisation précoce du composite bois polymère tout en retardant la fusion.
- ☛ Cet agent contribue au bon renforcement des CBP par l'amélioration de certaines propriétés mécaniques par contre on assiste à une diminution de l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs des CBP ainsi que la limite d'élasticité. Le composite perd beaucoup en ductilité et en ténacité, mais sa rigidité augmente sensiblement.

- Le bois agit comme initiateur de la photo oxydation de la matrice polymère d'où la nécessité d'adjoindre des anti-UV pour allonger la durée de vie des CBP.

# PERSPECTIVES

Le travail futur consistera à une :

- ☞ Amélioration et au contrôle de la qualité de la dispersion et de la distribution des renforts au sein de la matrice polymérique fondue.
- ☞ Prolongation du temps d'irradiation, pour mieux contrôler la photo dégradation.
- ☞ Corrélation des tests mécaniques, des analyses calorimétriques différentielles (DSC) et des tests de micrographie électronique à balayage (SEM) avec l'irradiation des composites
- ☞ Suivi de l'effet des agents anti-UV et agents de compatibilisation sur les performances mécaniques et thermiques des composites bois polymères.

## **REFERENCES**

## REFERENCES

1. M.Geier, D. Duedal «*Guide pratique des matériaux composites*», TEC & Doc (Lavoisier), Paris, 1985, 349P.
2. Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., Jacobson, R. E., and Rowell, R. M. *Reinforcing polypropylene with agricultural fibers*. Proceedings, International Jute and Allied Fibre Symposium on Biocomposites and Blends, New Delhi, India, 163, 1994.
3. Clemons: [www.fpl.fs.fed.us](http://www.fpl.fs.fed.us) (2002), dernière visite : 23 septembre 2008.
4. Source: Kline & Company, Inc: *Opportunities for Natural Fibers in Plastic Composites*. 6th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, May 2001.
5. Wrap : [www.wrap.org.uk](http://www.wrap.org.uk) (2003), dernière visite : 24 août 2008.
6. J.M.Berthelot : Matériaux composites: Comportement mécanique et analyse des structures, *Ed. Masson, Paris, 1992, 620P.1.*
7. Douglas P., Murphy W.R. et McNally G.M., The effect of surface active agent on the mechanical properties of wood-polymer composites, *Annual Technical Conférence (Antec)*, 310 (2004).
8. Norimoto M., Chemical modification of wood, Wood and cellulosic chemistry, *D.N.S. Hon and N. Shiraishi Editors, Marcel Dekker, New-York 573-598 (2001).*
9. Marion Noël, thèse de Doctorat : Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique à l'Université Henry poincaré-Nancy/2007.
10. R. Guyonnet, J. Bourgois, Procédé de fabrication d'un matériau lignocellulosique par traitement thermique et matériau obtenu par ce procédé, *FR Patent 2 604 942, 1985.*
11. Chanda, M. and Roy, S.K. 1998. *Plastics technology handbook*. 3rd edition. *Published by Marcel Dekker, Inc., New York, 1195P.*
12. Raj, R. G., B. V. Kokta, D. Maldas and C. Daneault (1988). "Use of wood fibers in thermoplastic composites. VI. Isocyanate as a bonding agent for polyethylenewood fiber composites. *Polymer Composites 9(6): 404-411.*
13. Maldas, D., B. V. Kokta and C. Daneault (1989a). Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites. *J. Appl. Polym. Sci. 37: 751-775.*

14. Lu, J. Z., Q. Wu and H. S. Mc Nabb Jr (2000). "Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments." *Wood and Fiber Science* **32**(1): 88-104.
15. Joel Soucy, Potentiel d'utilisation des fibres de papier dans la conception de composites bois polymères par une technologie d'extrusion, 2007, Maîtrise en ingénierie de l'Université du Québec à Chicoutimi
16. Garcia R., A. Cloutier, B. Riedl. 2006 Chemical modification and wetting of MDF panels produced from fibres treated with maleated polypropylenewax, *Wood Sc. Technol.* **40**(5): 402-416.
17. Lu, Z. (2003). "Chemical Coupling in Wood-Polymer Composites." *Forestry, Wildlife, & Fisheries*. Louisiana State University. Doctor of Philosophy (Ph.D.) thesis. 238 P.
18. G.W.Beal and S.J. Tsipursky, Nanocomposites produced utilizing a novel ion-dipole clay surface modification, *Chemistry and technology of polymer additives*, edited by S.Al-Malaika, A.Golovoy and C.A.Wilkie, (1999)
19. Trotignon, J.P., J. Verdu, A. Dobraczynski et M. Piperau. 1996. *Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation. Édition Nathan.*
20. Le Baillif M., and K. Oksman. 2006. The influence of the extrusion process on the bleached pulp fiber and its composites. *Progress in Wood & Bio Fibre Plastic Composite 2006. Internationnal Conference. Toronto, Canada.*
21. Wood-Plastic Composites Industry Directory. *Principia, September 2002.*
22. Soarnol : [www.soarnol.com](http://www.soarnol.com) (2003), dernière visite : 30 septembre 2004.
23. M. D. H. Beg and K. L. Pickering, The Effects of Lignin Content on Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites, *Advanced Materials Research*, 29-30, 323-326 (2007).
24. N.M. Stark, Matuana L.M., Effect of processing method on surface and weathering characteristic of wood –Flour / HDPE composites, *Journal of applied polymer science*, 2004.
25. IDSA : [www.idsa-mp.org](http://www.idsa-mp.org), dernière visite : 20 Décembre 2006
26. Kollmann, Franz F. P. & Cote, Wilfred A., *Principles of wood science and technology*, 1968.
27. Bâillon, J.-P. and J.-M. Dorlot. *Matériaux. Montréal, Presses Internationales Polytechniques. 736 P. 2000.*
28. Degallaix, S., M. Boussuge and B. Ilschner. Caractérisation expérimentale des matériaux, *Press Polytechniques et Universitaires Romandes. 402 P, (2007)*

29. Bledzki, A. K., J. Gassan and S. Theis (1998). Wood-filled thermoplastic composites. *Mechanics of Composite Materials* 34(6): 563-568.
30. Sombatsompop, N., C. Yotinwattanakumtorn and C. Thongpin (2005). "Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on mechanical properties of PP/wood sawdust composites. *Journal of Applied Polymer Science* 97(2): 475-84.
31. Frank Michaud: Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : aptitude au post formage, *thèse* 2003
32. Schneider, M.H. Wood Polymer Composites. *Wood and Fiber Science*, 26(1), (1994).142-151.
33. Williamson JE. and Lacage PA., "Response mechanism in the impact of graphite/epoxy honeycomb sandwich panels," in *Proceeding of the Eighth ASC Technical Conference*, Cleveland, OH, 1993, pp. 287-297.
34. Bowyer, J., Briggs D., Lippke, B., Perez-Garcia, J., Wilson, J., 2005. Life cycle Environmental Performance of Renewable Materials in context of Residential Building Construction: *Phase I research Report. Consortium for research on renewable industrial materials, Corrim Inc, WA www. Corrim.org/ reports/phase.*
35. G. Penot, R. Arnaud, J. Lemaire, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. 117, 71- 84 (1983),*
36. A. Tidjani, R. Arnaud, *Polymer, Vol. 36, 72, 2841-2844 (1995).*
37. Youngquist JA, Myers GE, Muehl JH, Krzysik AM, Clemens CM, and Padella F. Composites from recycled wood and plastics: a project summary: *US- Environment Protection Agency; 1994.*
38. Hon D.N.S. and W. Fiest (1992). Hydroperoxidation in photoirradiated wood surfaces. *Wood and Fibre Science.* 24(4): 448-455.
39. Arnold, M., Sell, J., Feist, W.C. (1991). "Wood weathering in fluorescent ultraviolet and xenon arc chambers", *Forest Products*, 41, 40-46.
40. Phillipart JL, Sinturel C, Gardette JL. Influence of light intensity on the photooxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* 1997;58:261–8.
41. Navi, P. & Heger, F. (2005). "Comportement thermo-hydrromécanique du bois", Presses polytechniques et universitaires romandes)
42. Bearnais-Barbry S., Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux 1: Etude de la photoreactivité de la méthoxy-p-quinone et de phényl-p-benzoquinones en solution, 2001.

43. Lundquist L, Marque B, Hagstrand P-O, Leterrier Y, Manson J-AE. Novel pulp fibre reinforced thermoplastic composites. *Compos Sci Technol* 2003; 63:137–52.
44. Mitsui K, Tsuchikawa S. Low atmospheric temperature dependence on photodegradation of wood. *J Photochem Photobiol B: Biol* 2005; 81:84–88.
45. English, B.W. and Falk, R.H. 1996. Factors that affect the application of wood fiber-plastic composites. In: *Woodfiber-Plastic Composites*. Forest Products Society. pp. 189-194.
46. Matuana, L. M.; Kamdem, D. P. and Zhang, J. 2001. Photo-ageing and Stabilization of Rigid PVC/Wood-Fiber Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (11): 1943-1950.
47. Rodriguez F. « Principles of polymer systems », chapitres 4 et 5, Taylor & Francis (1996).
48. Avat F: Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C, transformations chimiques et caractérisation physico-chimiques. *Thèse de doctorat de l'École des Mines de Saint- Etienne, France* 1993.
49. Mazet J. F., « Couleur et qualité des placages de chêne et étude de leur comportement photochimique », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1 (1988).
50. Mansfield S. D., Meder R., « Cellulose hydrolysis – the role of monocomponent cellulases in crystalline cellulose degradation », *Cellulose* 10 159-169 (2003).
51. Gordon, M. H. and R. Macrae (1989). *Instrumental analysis in the biological sciences*. Blackie & Son Ltd. 256 P.
52. Colthup, N. B., L. Daly and S. E. Wiberley (1975). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. New York, Academic Press 523 P.
53. Lemaire J, Arnaud R, Gardette JL. Le vieillissement des polymeres: pincipes d'étude du photovieillissement. *Rev Gen Caoutch Plast* 1981; 613:87–92.
54. Abdouss, M, Sharifi-Sanjani, N, (1999). *Pure Appl Chem*, 36, 1521.
55. K.Oksman Wood science and technology 30(1996) 197-205, Improved interaction between wood and synthetic polymers in wood/polymer composites.
56. Proceedings of the 8<sup>th</sup> Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium
57. Kawasumi, M., N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, et A. Okada, Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. *Macromolecules*, 1997, 30 (20): p. 6333-6338.
58. Carlborn, K. and L. M. Matuana (2006). "Functionalization of wood particles through a reactive extrusion process." *Journal of Applied Polymer Science* 101(5): 3131-3142.

59. D. Maldas and B.V. Kokta. 1993. Role of Coupling Agents and Treatments on the Performance of Wood Fiber-Thermoplastic Composites. in Woodfiber/ Polymer.
60. P. W. Balasuriya, L. Ye, Ye.-W. MAai, J. WU Mechanical Properties of Wood Flake–Polyethylene Composites. II. Interface Modification. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 83, 2505–2521 (2002)
61. Valentini, L, Biagiotti, J, Kenny, J. M, and Santucci, S. (2003). Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites, Compos Sci Techno, vol. 63: 1149-1153.
62. Tasker S, Badyal J.P.S, Backson S.C.E, and Richards R.W, (1994). Hydroxyl accessibility in celluloses. Polymer , 35(22):4717–21]
63. Bengtsson, M, Baillif, M, and Oksman, K, (2007). Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber- polypropylene composites. Compos A, 38, 1922-1931
64. Varga J, (1992). Supermolecular structure of isotactic polypropylene. J Mater Sci, 27(10):2557–79.
65. Pukańszky B, Mudra I, and Staniek P, (1997). Relation of crystalline structure and mechanical properties of nucleated polypropylene, J Vinyl Additive Technol, 3(1):53–57.
66. Keener T and Brown T. Epolene™ maleated polyethylene coupling agents. In: Proceedings of seventh international conference on wood-fibre-plastic composites; 2002; Wisconsin, USA.; 2002.
67. Matuana LM, Balatinecz JJ, Sodhi RNS, Park CB. Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy. Wood Science and Technology 2001; 35(3):191-201.
68. Wang, Z.-G.; Hsiao, B.S.; Sauer, B.B.; Kampert, W.G.; Polymer, 40, 1999, p. 4615.
69. Georgiev, G.; Dai, P.S.; Oyebode, P.; Cebe, C.; Journal of Materials Science, 36, 2001, p.1349]
70. Roberts, R.C.; J. Poly. Sci., Polym. Lett. 8, 1970, p. 381. 80
71. Maillard et Cie (The crystallization of ultrathin films of polylactides — Morphologies and transitions) Canadian Journal of Chemistry, Volume 86, Number 6, 1 June 2008, pp. 556-563(8).
72. D. T. Quilin, D. F. Caulfield, J. A. Koutski, J. Appl. Polym. Sci. 1993, vol. 50, 1187-1194

73. Velicho Hristov et al. Macromolecular Materials and engineering- Dynamic mechanical and thermal properties of modified polypropylene wood fiber composites -2003, 288, 798-806.
74. Norma E. Marcovich, Marcelo A. Villar- Journal of applied polymer science, vol.90, 2003 2775-2784].
75. Jabarin, S.A. and Lofgren, E.A. 1994. Photo-oxidative effects on properties and structure of high density polyethylene. Journal of Applied Polymer Science. 53(4): 411-423
76. Laurent M. Matuana and Jae-Woo Kim, journal of vinyl and additive technology 2007 Fusion Characteristics of Rigid PVC/Wood-Flour Composites by Torque Rheometry - journal of Vinyl and Additive Technology, Volume 13, Issue 1 (p 7-13)
77. J. Verdu, Techniques de l'ingénieur, plastiques – plasturgie A 3151 (1990) 10
78. Sachin N. Sathe, G. S. Srinivasa Rao,' and Surekha Devi Journal of Applied Polymer Science Volume 53 Issue 2, Pages 239 – 245 *Published Online: 10 Mar 2003 Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene: Synthesis.*
79. Gao Z. et Tsou A.H., *Mechanical properties of polymers containing fillers*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **37**, 155-172 (1999)..
80. Gauthier R., Gauthier H. et Joly C., *Compatibilization between lignocellulosic fibers and a polyolefin matrix*, The fifth international conference on woodfiber-plastic composites, 153-163 (1999).
81. DiLorenzo, M, and Silvestre, C, (1999). “Non-isothermal crystallization of polymers,”Prog. Polym. Sci. 24, 917-950
82. Borysiak, S, and Doczekalska, B, (2006). “Influence of chemical modification of wood on the crystallisation of polypropylene,” Holz. Roh. Werkst. 64, 451-454.
83. Bouafif, H, Koubaa, A, Perré, P, Cloutier, A, and Riedl, B, (2009). Wood particle/highdensity polyethylene composites: Thermal sensitivity and nucleating ability of wood particles, J. Appl. Polym. Sci. 113, 593-600.
84. Steckel, V.;Clemons, C. M.;Thoemen, H. *J Appl Polym Sci* 2006, **103**, 752,
85. Bledzki, A. K.;Faruk, O. *Appl Compos Mater* 2003, **10**, 365.
86. Bengtsson M, Gatenholm P, Oksman K. The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites. *Compos Sci Technol* 2005;65:1468–79
87. Cantero G, Arbelaiz A, Mugika F, Valea A, Mondragon I. Mechanical behaviour of wood/polypropylene composites: Effects of fibre treatments and ageing processes. *J Reinf Plast Compos* 2003; 22(1):37–50.

88. Beg MDH, Pickering KL. Fiber pretreatment and its effects on wood fiber reinforced polypropylene composites. *Mater Manuf Process* 2006; 21(3):303–7,
89. Ichazo MN, Albano C, Gonzalez J, Perera R, Candal MV. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Compos Struct* 2001; 54(2-3):207–14
90. Raj RG, Kokta BV. Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers I: The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties. *Polym Eng Sci* 1991; 31(18):1358–62
91. Bledzki AK, Faruk O, Huque M. Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites. *Polym Plast Techn Eng* 2002;41(3):435–51
92. Kazayawoko M, Balatinecz JJ, Matuana LM. Surface modification and adhesion mechanism in woodfiber-polypropylene composites. *J Mater Sci* 1999; 34(24):6189–99.
93. Sheldon Q. Shi, Douglas J. GardnerSheldon, Hygroscopic thickness swelling rate of compression molded wood fiberboard and wood fiber/polymer composites , *Composites: Part A* 37 (2006) 1276–1285.
94. Lehmann WF. Retarding dimensional changes of particleboards. *Information Circular* 20. Corvallis, Oregon: Forest Research Laboratory, Oregon State University; 1964.
95. Mantanis GI, Young RA, Rowell RM. Swelling of wood. Part IV. A statistical model for prediction of maximum swelling of wood in organic liquids. *Wood Fiber Sci* 1995; 27(1):22–24
96. Rowell, R M (1984), ‘Penetration and reactivity of cell wall components, in *The Chemistry of Solid Wood*, Rowell, RM ed., The American Chemical Society, Washington, DC, 176, 1984.
97. Kinloch, A. J.; Young, R. J. *Fracture Behavior of Polymers*; Applied Science: London, 1983.38
98. Kim, J.-K.; Mai, Y.-W. *Engineering Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, 1st ed.; Elsevier: Oxford, 1998; Chapter 6.
99. Raj, R. G., Kokta, B. V., Maldas, D., and Daneault, C. ,(1989), Use of Wood Fibers in Thermoplastics. VII. The Effect of Coupling Agents in Polyethylene-Wood Fiber Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 37,
100. Doroudiani S., Kortschot M.T. et Park C.B., *Structure and mechanical properties study of foam wood fiber/polyethylene composites* , ANTEC Annual Technical Conference, 541 (1997).

101. Diene, N, Matuana, L. M, Sandrine M.T, Vidal, L, Tidjani, A, and Gardette, J.L, (2011). Thermal and mechanical properties of polypropylene/wood-flour composites, *J Appl Polym. Sci*, 119(6): 3321-3328.
102. A.J.Nunez, JM Kenny, MM Reboredo, M. I. Aranguren, et n.é. Marcovich: thermique et dynamique de caractérisation mécanique du polypropylène-woodflour composites. *Polym Sci Eng*, 42, 733-742 (2002). 17
103. Ndiaye, D, Fanton, E, Morlat-Therias, S, Vidal, L, Tidjani, A, and Gardette, J. L, (2008). Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties, *Compos Sci Technol*, 68: 2779-2784.
104. Bengtsson, M, Baillif, M, and Oksman, K, (2007). Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber- polypropylene composites, *Compos A*, 38: 1922-1931.
105. Chen-F. K, Chen-Chi M. M., Hsu-Chiang K, Han-Lang W, Yu-Mei L, Wu, H. L, and Liao, Y. M, (2006). Preparation and characterization of the novel water-crosslinked cellulose reinforced poly(butylene succinate) composites, *Compos Sci Technol*, 66(13): 2231-224.
106. Yang H.S, Kim H.J, Son J, Park H.J, Lee B.J, and Hwang T.S, (2004). Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study, *Compos Struct*, 63: 305- 312.
107. Jamal SM, Ahmad I, Abdullah I, (2006). Effect of rice husk filler on the mechanical and thermal properties of natural rubber compatibilized high density polyethylene/natural rubber blends, *J Polym Res*, 13: 315-321.
108. Felix JM, Gatenholm P. Effect of compatibilizing agents on the interfacial strength in cellulose–polypropylene composites. (1991). *Atlanta, USA: Publ by ACS, Washington, DC, USA: 123–124.*
109. Kazayawoko M, Balatinecz J.J, and Woodhams R.T, (1997). Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectra of wood fibers treated with maleated polypropylenes, *J Appl Polym Sci*, 66(6): 1163–1173.
110. Wolcott, M. P. et K. Englund (1999). A technology review of wood-plastic composites. Proceedings of the 33rd international particleboard and composite materials symposium. Pullman, WA, États-Unis. 12-15 avril. 9 pp.).
111. Phillipart JL, Sinturel C, Gardette JL. Influence of light intensity on the photooxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* 1997;58: 261–8.].

112. Phillipart JL, Sinturel C, Arnaud R, Gardette JL. Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* 1999; 64:213–25.
113. Lacoste J, Vaillant D, Carlsson DJ. Gamma-, photo- and thermally-initiated oxidation of isotactic polypropylene. *J Polym Sci A: Polym Chem* 1993;31(3):715–22.
114. Frechou C. Influence des conditions d'injection sur le comportement photochimique de polypropylenes. Ph.D. Thesis, Universite Blaise Pascal, 1994.
115. Morlat S.T, Mailhot B, Gonzalez D, Gardette JL. Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites: Part I. Influence of nanoclay and compatibilising agent. *Chem Mater* 2004; 16(3):377–83.
116. Ruggiero R, Machado AEH, Gardrat C, Hoareau W, Grelier S, Siegmund B, et al. Photodegradation of sugar cane bagasse acidolysis lignins. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2005; 173: 150–5.
117. George B, Suttie E, Merlin A, Deglise X. Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art. *Polym Degrad Stab* 2005; 88: 268–74.
118. Ayadi N, Lejeune F, Charrier F, Charrier B, Merlin A. Color stability of heattreated wood during artificial weathering. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2003; 61: 221–6.
119. Colom X, Carrillo F, Nogues F, Garriga P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polym Degrad Stab* 2003; 80:543–549.

# Annexes : Publications parues dans des revues internationales

Articles déjà parus: 1/3

Composites Science and Technology 68 (2008) 2779–2784



Contents lists available at ScienceDirect

Composites Science and Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/compscitech](http://www.elsevier.com/locate/compscitech)



## Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties

Diène Ndiaye<sup>a</sup>, Elisabeth Fanton<sup>b</sup>, Sandrine Morlat-Therias<sup>b</sup>, Loïc Vidal<sup>c</sup>, Adams Tidjani<sup>d</sup>, Jean-Luc Gardette<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Université Gaston Berger de Saint-Louis, Senegal

<sup>b</sup> Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Université Blaise Pascal - UMR CNRS 6505, 63170 Aubière, France

<sup>c</sup> Service de Microscopie Electronique, Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces UPR CNRS 9069, 15 rue Jean Starcky, BP 2488 F-68057 Mulhouse, France

<sup>d</sup> IRNA, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Senegal

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 23 October 2007

Received in revised form 27 May 2008

Accepted 1 June 2008

Available online 21 June 2008

#### Keywords:

A. Polymer–matrix composites (PMC)

A. Wood

B. Durability

D. Infrared (IR) spectroscopy

### ABSTRACT

The photooxidation of wood-based composites (WPC) using thermoplastics (PE, PP) as a continuous phase has been investigated. WPC are increasingly used in applications in which UV exposure has become a concern. The composites were produced by melt blending in a Brabender at 180 °C. Characterization of the samples, with the aid of scanning electron microscopy supplemented by microscope photography, showed a good dispersion of wood in the polymeric material. Dispersion was improved by adding polypropylene grafted with maleic anhydride (PPgMA). The results clearly displayed that the presence of wood in polymer composites does not change the pathway of photooxidation of the host polymer. However, wood absorbs in the UV–vis domain and can contribute to the degradation initiation through the creation of radicals. The outstanding outcome of this study is the significant improvement of the photo-stability of WPC made with PPgMA. This opens a door of better long term behaviour of this last formulation in the objective of outdoors applications.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

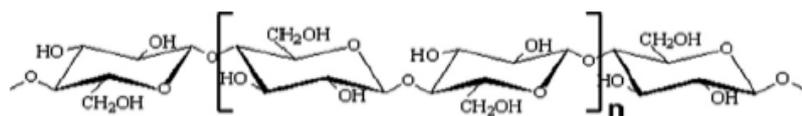
Composites made from blend of thermoplastic and natural fibres have attracted a number of researchers and manufacturers because of their great advantages [1]. Among them, one can quote a reduction of the production cost, a low density of the material, and good mechanical properties combining with renewability. So far, various thermoplastics, including polyethylene and polypropylene, have been used as host material for research and development, both on laboratory and industrial scales [2]. The enthusiasm in this field is explained by the number of potential applications. For example wood–polymer composites (WPC), mostly manufactured through extrusion and injection moulding processes are used in automotive (dashboards or screen-doors of the vehicles) and construction industry (interior floor coverings, profiled for doors and windows, ornamental panels, external shutters, pavements, garage or entrance doors, and so on). However, because they are constituted of organic materials, polymers and wood fibres, WPC are sensitive to UV light and thermal ageing. Then, in applications which demand routine exposure to solar radiations, WPC are likely to undergo degradation that limits their use.

The first key point for the production of acceptable WPC is the compatibility between wood and polymer host matrix. Wood is hydrophilic in nature (high surface tension), which lowers the compatibility with hydrophobic polymeric material (low surface tension) during composite preparation. Scanning the literature, one can find different surface treatments that have been experienced to improve wood/polymer adhesion in composites. Remind that the level of adhesion and/or the dispersion state of wood are the key points for the improvement of mechanical properties of the composites. Indeed, the wood particles which have high strength and modulus – with good adhesion and uniform dispersion – can impart better mechanical properties to the host polymer in order to obtain a composite with better properties than those of the unfilled polymer. Maleic anhydride is the usual choice as a coupling agent [2]. Thus, the surface tension of wood fibres is reduced approaching that of the molten polymer. From this point, wetting and adhesion are improved via mechanisms such as diffusion and mechanical interlocking between the two entities.

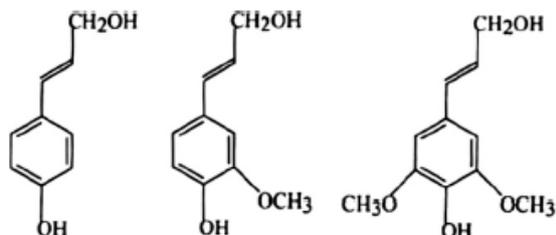
WPC are produced starting from wood (up to 70%), in the form of pellets, “flour” (fine particles) or fibres, mixed with a polymeric matrix: for instance polyethylene, polypropylene or polyvinylchloride. The unit is supplemented by many additives (antioxidants, pigments, fungicides, stabilizing anti-UV, etc. ...).

Wood is a composite material consisting mainly of three major polymers: cellulose, hemicellulose and lignin (Schemes 1 and 2). It

\* Corresponding author. Tel.: +33 4 73 40 71 77; fax: +33 4 73 40 77 00.  
E-mail address: [luc.gardette@univ-bpclermont.fr](mailto:luc.gardette@univ-bpclermont.fr) (J.-L. Gardette).



Scheme 1. Chemical structure of cellulose.



Scheme 2. Monomers constitutive of lignin (alcohol coumarylic, coniferyl and syringic).

also contains extractives in few percentages (proteins, oses). Contrary to the other components of the fibres which have an amorphous structure, the cellulose has mainly a crystalline structure. The cellulose chains are joined together into microfibrillates which are arranged into several layers.

As mentioned above, WPC are very sensitive to UV-light degradation. It has been shown that lignins are keener to degradation among constituents of the wood [3–8]. The main degradation process of lignin identified by the authors is the demethoxylation of the guaiacyl or syringyl ring. Phenoxy radicals, which are the key intermediates, are formed through different pathways. Phenols present might be photo oxidized into quinines and muconic acids. The explanation given is the abstraction of phenol hydrogen by excited  $\alpha$ -carbonyl or singlet oxygen. Direct oxidation of phenols absorbing near UV light or homolysis of the  $\beta$ -O-4 bond in aryl glycerol- $\beta$ -aryl ethers can then occur. Scission of chemical bonds can also take place leading to a production of radicals. This process is claimed to be responsible for yellowing of wood [6].

The aim of this work is to develop photostable composite materials from polyolefin (polypropylene and polyethylene) and wood flour. A first series of specimen was obtained by blending wood flour and polymeric material. In a second series, polypropylene-grafted-maleic anhydride was added to the previous ingredients. The behaviour of these materials under UV light was studied. The evaluation of mechanical properties of the produced composites through several tests (thickness swelling, hardness and moisture content) was also carried out and will be reported in a forthcoming article.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The wood flour particles of 425 microns (40-mesh) in size were kindly donated by American Wood fibers (Schofield, WI) and are constituted predominantly with ponderosa pine, maple, oak, spruce, southern yellow pine, cedar. The wood was oven dried at 100 °C for 24 h before processing to remove moisture.

The isotactic polypropylene matrix (PP) has a density of 0.900 g/cm<sup>3</sup> and a melt flow index of 2.5 g/10 min. High density polyethylene (HDPE) used has a density 0.963 g/cm<sup>3</sup> and a melt index of 0.72 g/10 min. Both polymers were provided by Solvay Co.

Polypropylene grafted with maleic anhydride (PPgMA) with an approximate maleic anhydride (MA) content of 3 wt% was purchased from Aldrich Chemical Company, Inc. (Milwaukee, WI). All ingredients were used as received.

### 2.2. Compounding and processing

The composite materials were obtained by melt blending in a chamber of a Brabender mixer AEV 330 at 180 °C for 10 min at 90 rpm. For the extraction of volatile and harmful gases, the hood was open. At first, polymer was introduced for 5 min at 170 °C and the screw speed fixed at 40 rpm. In a second step the wood granulates and others compatibilizers were introduced. The system was mixed during 10 min at 180 °C at 90 rpm. After the processing step, each sample was sandwiched during 1 min between two Teflon papers and pressed at 175 °C under a pressure of 200 bars to obtain films with thicknesses between 100 and 200 microns. For each polymer matrix (PP, PE), four formulations were produced with various content of wood (Table 1).

### 2.3. Electron and optical microscopy

The state of dispersion of the wood inside the polymeric matrix was analyzed using optical microscopy on samples of 100–200  $\mu$ m thick. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to obtain microphotographs of the fracture surfaces of the wood composites. These fractures have been performed in liquid nitrogen to avoid any deformation. SEM has been performed using a FEI Quanta 400 microscope working at 30 kV.

The polymer surface was examined with LEICA optical microscope working in a transmission mode. Samples were thin enough that no special preparation of the samples was needed for their observations with the optical microscope.

### 2.4. UV-irradiation and chemical characterization

The UV absorption of each sample was measured using a UV-510 Perkin-Elmer spectrophotometer. Irradiation in conditions rel-

Table 1  
Composition of the wood/polymer composites (percentage is in weight)

Sample	PP (%)	Wood (%)	
WPPC0	100	000	
WPPC1	95	5	
WPPC2	90	10	
WPPC3	75	25	
WPPC4	50	50	
	HDPE (%)	Wood (%)	
WPEC0	100	0	
WPEC1	95	5	
WPEC2	90	10	
WPEC3	75	25	
WPEC4	50	50	
	PP (%)	PPgMA(%)	Wood (%)
WPPG <sub>1</sub>	70	5	25
WPPG <sub>2</sub>	65	10	25
WPPG <sub>3</sub>	60	15	25
WPPG <sub>4</sub>	55	20	25

evant to outdoor exposure ( $\lambda > 300$  nm) in the presence of air was carried out in a SEPAP 12/24 unit working at a temperature of 60 °C. Details on this artificial accelerated photoaging device are given elsewhere [9]. To follow the degradation of the UV-light irradiated specimen, the infrared spectra were recorded with a Nicolet 55X FTIR-spectrometer, working with OMNIC software. Spectra were obtained using 32 scans and a  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution.

### 3. Experimental results

#### 3.1. Characterization of the initial properties of the WPC samples

##### 3.1.1. Morphology and dispersion of the composites

Fig. 1 shows the SEM micrographs of the fracture surface of the WP composites made from PP, PE and PP with PPgMA.

Visual observation reveals a separation between particles and matrix in PP and PE composites probably because of the lack of interfacial adhesion. In composites in which a coupling agent is used, it looks smooth. This could result from the presence of PPgMA that could bind the two phases together due to the OH groups of the wood that react with maleic anhydride to form bonds [2]. This provides sufficient adhesion between the components to resist cracks forming as the consequence of the Poisson effect. Note that in all cases, an absence of fibre pull-out, which indicates a weak interfacial adhesion [2,10,11]. The actual images of the wood dispersion acquired display a good dispersion of wood in the polymeric material whatever the host material (Fig. 2). However, in PE and PP composites, the wood remains compact at opposite to PP/PPgMA in which the fibres are separated. This good dispersion could be attributed to the fact that some of the OH groups of wood react with maleic anhydride to form linkages and thereby improve the dispersion of wood in the composite [10].

##### 3.1.2. UV-vis absorption

The WPC samples made with PP and different percentages (from 0% to 50%) of wood were characterized by their UV-vis spectrum before irradiation. Fig. 3 shows the curves obtained for thin films

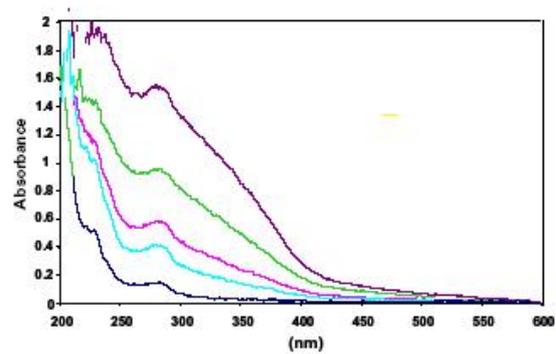


Fig. 3. UV-vis spectra of film of WPC made with PP and wood: the curves go from bottom to the top according to the percentage of wood incorporated in the sample (0%, 5%, 10%, 25%, and 50% wood's weight).

(thickness around 100 microns) of WPC with 0%, 5%, 10%, 25% and 50% of wood (WPPC0-4). The UV-vis spectrum of a PP film shows the presence of two maxima at 230 and 280 nm which correspond to the processing phenolic antioxidant remaining in the processed polymer. In presence of wood, the UV-vis spectra of WPC reveal an increase of absorbance towards the long wavelengths in the visible part of the spectrum. The absorbance increases with the amount of wood, but the presence of the processing antioxidant is still observable even for the highest contents in wood.

Very similar observations can be made on the basis of the analysis of the UV-visible absorption spectra of the PE/wood composites.

#### 3.2. Influence of UV-irradiation on the chemical structure of PP and PE wood polymer composites

##### 3.2.1. PP/wood composites (WPPC)

3.2.1.1. Infrared analysis. UV light irradiation of PP in air is known to produce dramatic modifications of the infrared spectra of the ex-

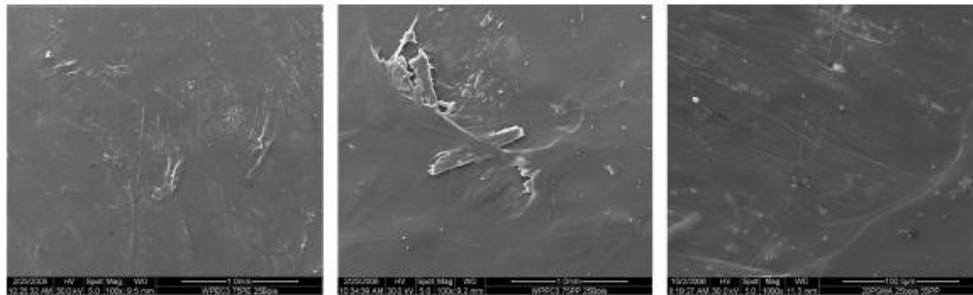


Fig. 1. SEM micrographs of WP composites with PE (left) PP (middle) and PP/PPgMA (right). The percentage of wood is 25% in all samples.

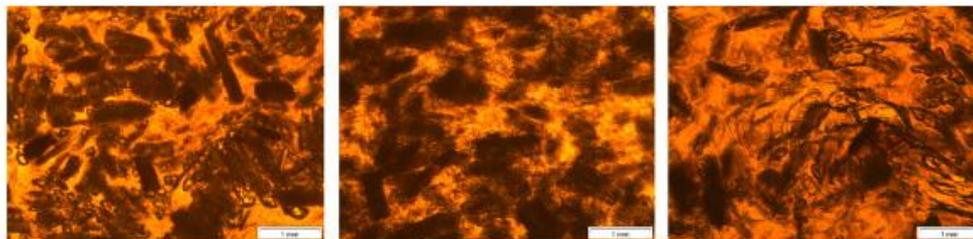


Fig. 2. Photographs of the composite surfaces: PE/wood (left), PP/wood (middle) and PP/PPgMA/wood (right).

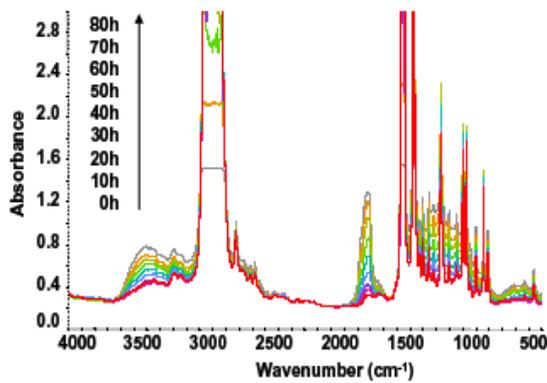


Fig. 4. IR spectra of a WPPC2 film (PP/wood (5%)) during photooxidation.

posed samples. The modifications of the IR spectra of all the WPC films upon irradiation in the presence of oxygen are comparable to that of pristine polypropylene, and are mainly characterized by an increase of absorbance in the hydroxyl and carbonyl regions, as observed on Fig. 4, which shows the IR spectrum of the sample with 5% of wood.

The photooxidation of polypropylene results in the formation of hydroxyl (mainly hydroperoxides and alcohols) and carbonyl groups (mainly ketones, esters and acids) easily detectable by infrared spectroscopy, respectively, in the 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$  and 1900–1500  $\text{cm}^{-1}$  domains. The chemical structure of the main oxidation products can be considered as well established and the mechanisms by which oxidation occur is now fairly well understood [12]. In the carbonyl domain the photochemical oxidation of PP leads to the formation of a broad band with several maxima, peaking at 1713, 1735 and 1780  $\text{cm}^{-1}$ . The photoproducts corresponding to these absorption maxima have been identified formerly [13,14], and it is agreed that the main absorption at 1713  $\text{cm}^{-1}$  is that of the carboxylic acids in the dimer form. The formation of carboxylic acids occurs with chain scissions, which are partly responsible for the formation of nano/microcracks at the surface of the polymer and lead to the degradation of the mechanical properties of the material. The chemical modifications of the polymer measured by the concentration of the oxidation

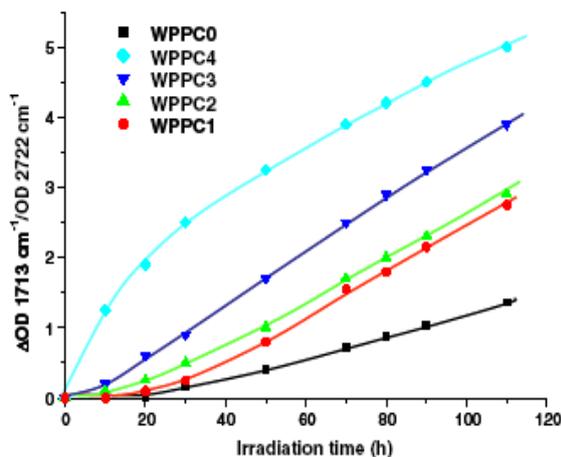


Fig. 5. Variations of the normalized carbonyl absorbance ( $\Delta(\text{OD}(1713 \text{ cm}^{-1})/\text{OD}(2722 \text{ cm}^{-1}))$ ) as a function of irradiation time for films of PP/wood during photooxidation at  $\lambda > 300 \text{ nm}$ , 60 °C (WPPC0–4).

photoproducts can be quantitatively related to the mechanical degradation of the material [15].

**3.2.1.2. Rates of photooxidation.** Fig. 5 shows the variation of the ratio 1713  $\text{cm}^{-1}/2722 \text{ cm}^{-1}$  as a function of irradiation time, respectively, for PP and PP/wood films with different percentages of wood flour (WPPC0–4). Because the content of polymer was different for the various samples as a result of the different contents of wood flour, the kinetic curves of oxidation were plotted as the ratio of the absorbance at 1713  $\text{cm}^{-1}$  versus the absorbance at 2722  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) stretching vibration band characteristic of PP).

Fig. 5 shows that in the case of pristine PP (WPPC0), no increase of absorbance is observed during the first 20 h of exposure. This is also the case in the domain of hydroxyl not shown here. Oxidation can be detected only after this first period. This induction period results from the disappearance of the processing antioxidant, which is consumed as a sacrificial additive [16].

At opposite, it can be observed on the infrared spectra of all the samples containing wood (WPPC1–4) that the absorbance in the carbonyl domain increases within the first 20 h of irradiation. A careful examination of the hydroxyl domain shows that no increase of absorbance occurs in this last domain for the same irradiation time (see for example Fig. 4 relative to WPPC2). This observation suggests that oxidation is not coming from the PP matrix. A second important point observed in Fig. 5 is that, within these first 20 h, the carbonyl absorbance in the case of PP/wood composites increases with the amount of wood in the samples. These observations indicate that the initial increase of the carbonyl absorbance is related to the oxidation of wood and not that of PP.

After the first period, oxidation of the polymer starts with a rate which is more important for the samples with wood than for the PP one. The rate is slightly increasing with the amount of wood in the composite but a plateau is reached for concentrations above 25% of wood. These results indicate that the presence of wood considerably shortens the durability of the composite.

**3.2.1.3. UV-visible analysis.** Fig. 6 shows the modifications of the UV-vis spectrum of WPPC4 (PP/50% wood) during photooxidation. This figure shows that the absorbance in the visible domain increases with irradiation time. No modifications of the absorption spectrum of pristine PP are expected in this domain of the visible absorption (above 300 nm) [16], even for longer irradiation times. This result suggests that the modifications of the UV-vis absorption can be unambiguously attributed to a photochemical transformation of wood in the polypropylene matrix. The reaction involved in this process has been largely reported in the literature [3,4,6]. Considering the chemical composition of wood, lignin is the key

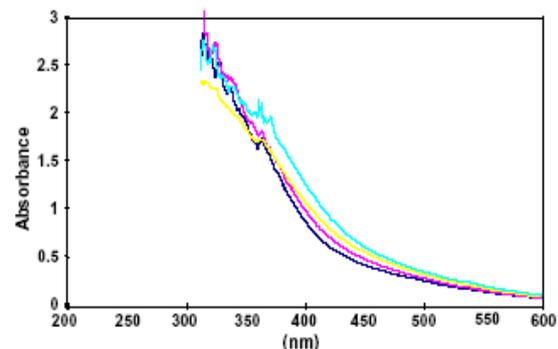


Fig. 6. UV-vis spectra of a WPPC4 film ( $e \sim 100 \mu\text{m}$ ) during photooxidation ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ , 60 °C) (the curves go from bottom to the top according to the irradiation time 0 h, 30 h, 60 h and 80 h).

structure in wood photodegradation as only lignin absorbs in the UV–vis spectral domain [5–7]. The mechanism of lignin photodegradation is complex, involving different pathways giving the formation of radical species. These free radicals react with oxygen to produce chromophoric groups as carbonyl and carboxyl groups, which also lead to chain cleavage and yellowing. One of the main radicals is a long life guaiacoxyl radical, which undergoes transformation into quinoid structures which are the origin of the yellowing of wood [5–7].

3.2.2. HDPE/wood composites

3.2.2.1. Rate of oxidation. Photooxidation of WPC films with HDPE as polymer matrix (samples WPEC 0–4) was followed by IR analysis. The same conclusions as for WPC with PP (samples WPPC0–4) can be drawn concerning the reaction stoichiometry. The photooxidation of pure HDPE gives an induction time of 30 h, and in presence of wood the oxidation of the polymer starts earlier (Fig. 7). Moreover, an increase of the rate of oxidation is observed by increasing the percentage of wood. These observations indicate that the presence of wood participates in the initiation of degradation but does not change the reaction stoichiometry as seen previously.

3.2.3. WPC made with PP/PPgMA/wood

Beside the study of composites of wood and PP or HDPE, the photooxidation of composites with wood, PP and a compatibilizing agent (PPgMA) was examined in order to characterize the influence of a compatibilizing agent (PPgMA) on the photodegradation of WPC. Fig. 8 shows the modifications of the infrared spectrum of a sample made with 25% of wood resulting from UV light irradiation in the presence of air (WPPG1). The initial spectrum of a WPPG1 film shows a broad complex absorption band in the carbonyl domain. This band results of the presence of both wood (25%) and maleic anhydride (3%). During the UV irradiation, absorption bands develop in the carbonyl domain (Fig. 8). Previous studies of the photooxidation of PPgMA samples have shown that no specific photoproducts of maleic anhydride degradation were detected [16]. The modifications observed in Fig. 8 indicate then the formation of oxidation photoproducts that come only from wood and PP, and not from MA. As reported above, in the first 20 h, the modifications reveal a rapid oxidation of wood. The same behaviour is observed in the case of the other samples not presented here (WPPG2–4).

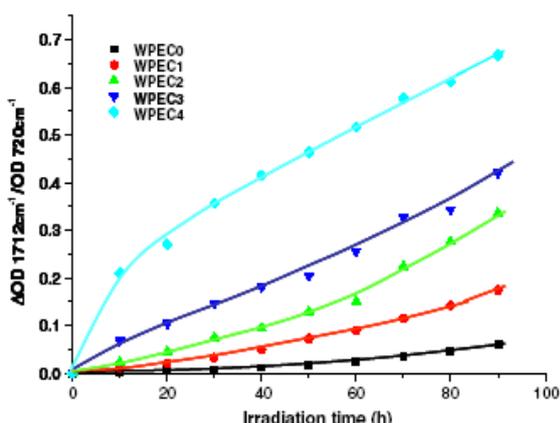


Fig. 7. Variations of normalized absorbance ( $A(OD)1712\text{ cm}^{-1}/OD(720\text{ cm}^{-1})$ ) as a function of irradiation time for films of HDPE/wood (WPEC0–4) during photooxidation at  $\lambda > 300\text{ nm}$ ,  $60^\circ\text{C}$ .

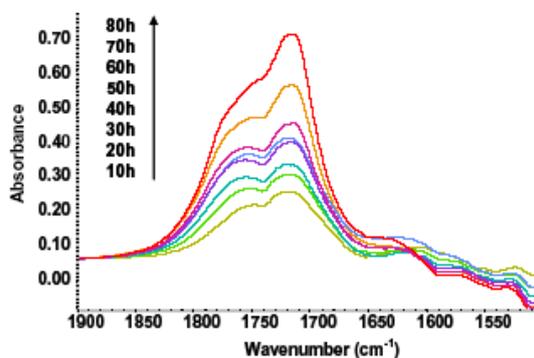


Fig. 8. Modifications of the infrared spectra of PP/PPgMA/wood (WPPG1) under photooxidation at  $\lambda > 300\text{ nm}$ ,  $60^\circ\text{C}$  (differences of spectra in the carbonyl domain 10–0 h, 20–0 h, ... 80–0 h).

On the basis of the infrared spectra of the various samples, the rates of photooxidation of WPC containing increasing amount of PPgMA (WPPG1–4) can be compared. Fig. 9 represents the kinetic curves of oxidation for these samples and compares them with the curve obtained in the case of the sample of PP/wood (25%)

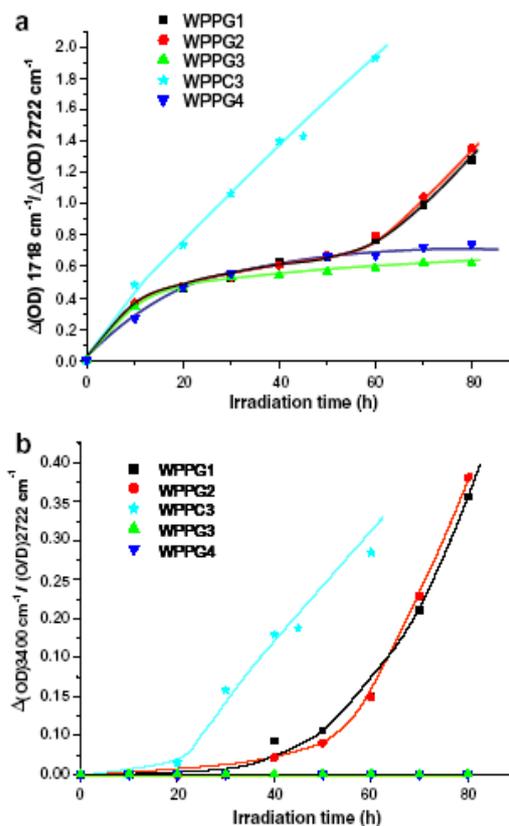


Fig. 9. Variations of (a) normalized carbonyl absorbance ( $A(OD)1718\text{ cm}^{-1}/\Delta(OD)2722\text{ cm}^{-1}$ ) and (b) normalized hydroxyl absorbance ( $\Delta(OD)3400\text{ cm}^{-1}/OD(2722\text{ cm}^{-1})$ ) as a function of irradiation time for films of PP/PPgMA/wood (25% of wood) during photooxidation at  $\lambda > 300\text{ nm}$ ,  $60^\circ\text{C}$  (WPPG1–4) and film of PP/wood (WPPC3).

(WPPC3) extracted from Fig. 5. Two sets of curves are given, one for the carbonyl domain (Fig. 9a) and another one for the hydroxyl domain (Fig. 9b). In both cases one can make the same remarks. At first it is clearly observed that the presence of MA as a compatibilizer has for effect to decrease the oxidation rate of PP in the WPC. All the curves presented in Fig. 9 are below the curve corresponding to the sample that has no compatibilizer. Moreover it can be clearly observed that increasing the amount of PPgMA increases the stability of the polymer. After 80 h of irradiation, no oxidation can be observed in the case of the samples with PPgMA (WPPG3 and 4), whereas in the case of WPPC3, oxidation started after only 20 h under irradiation. This stabilizing effect resulting from the presence of maleic anhydride has to be considered as rather important in terms of applications of WPC.

#### 4. Conclusion

The wood polymer composites produced using PE and PP as the host polymer showed interesting features. The characterization of the samples with the help of electron microscopy supplemented with microscope photographs revealed an acceptable level of dispersion of the wood particle in the polymeric material. Addition of PPgMA in polypropylene composites appreciably improved this dispersion, which might be explained by the formation of linkages between the OH groups of wood and maleic anhydride.

The following of the photooxidation behaviour of the samples highlights that the presence of wood in polymer composites has no influence on the mechanism of photooxidation of the polymer (PP or PE). This means that the same photoproducts are formed as well in WPC and as the pristine polymer, in the same relative concentrations. However, wood absorbs in the UV-vis region, as observed on the spectra of the WPC samples that present a higher absorbance in the UV domain (300–400 nm) than the polymer samples. Wood is not inert under UV-vis light and specific photoproducts coming from the oxidation of wood are detected in the first 20 h of irradiation.

Under irradiation, lignins that are considered in the literature as the key structures involved in the degradation of wood generate phenoxy radicals, and phenols might be oxidized [3–5,19]. The influence of wood in composites expresses itself in the durability of the WPC by the modification of the kinetics of photooxidation. The results show that wood has no marked effect on the oxidation induction time of the polymer, which corresponds to the disappearance of the residual processing antioxidant [17,18]. However one can clearly observe that the presence of wood results in an increase of the oxidation rate of the polymeric matrix, after the induction period. This effect is more and more accentuated with increasing amounts of wood within the WPC, up to 25%. This can be explained by radical species produced by photooxidation of wood that are likely to initiate the oxidation of the polymer once the antioxidant has been consumed within the induction period. Wood acts then as an initiator on the photooxidation of the polymer matrix, PP or PE, in the WPC material. However, by increasing the percentage of wood, the amount of polymer in the composite is lower, and the global effect on the durability of the WPC material

might be positive if one considers the level of degradation of the composite and of the pure polymer after the same ageing time.

In PP/PPgMA/wood composites the fibres are separated. This better dispersion has been attributed to the possible reaction of some of the OH groups of wood with maleic anhydride to form linkages and thereby improve the dispersion of wood in the composite. Interestingly this results in an improvement of the photostability of WPC composites made with PPgMA and a better long-term behaviour in the objective of outdoors applications.

The next step of this study will be the analysis of the evolution of the used properties of the WPC material, which have only been characterized before ageing.

#### References

- [1] Stark MN, Matuana ML. Surface chemistry and mechanical property changes of wood-flour/high-density-polyethylene composites after accelerated weathering. *J Appl Polym Sci* 2004;94:2263–73.
- [2] Sombatsompop N, Yotinwattanakumtom C, Thongpin C. Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on mechanical properties of PP/wood sawdust composites. *J Appl Polym Sci* 2005;97:475–84.
- [3] Béarnais-Barbry S. Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux 1: Etude de la photoréactivité de la méthoxy-p-quinone et de phenyl-p-benzoquinones en solution, 2001.
- [4] Ruggiero R, Machado AEH, Gardrat C, Hoareau W, Grelier S, Siegmund B, et al. Photodegradation of sugar cane bagasse acidolysis lignins. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2005;173:150–5.
- [5] George B, Suttie E, Merlin A, Deglise X. Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art. *Polym Degrad Stab* 2005;88:268–74.
- [6] Mitsui K, Tsuchikawa S. Low atmospheric temperature dependence on photodegradation of wood. *J Photochem Photobiol B: Biol* 2005;81:84–8.
- [7] Ayadi N, Lejeune F, Chamier B, Merlin A. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh- und Werkstoff* 2003;61:221–6.
- [8] Lundquist L, Marque B, Hagstrand P-O, Leterrier Y, Manson J-AE. Novel pulp fibre reinforced thermoplastic composites. *Compos Sci Technol* 2003;63:137–52.
- [9] Lemaire J, Amaud R, Gardette JL. Le vieillissement des polymères: principes d'étude du photovieillissement. *Rev Gen Caoutch Plast* 1981;613:87–92.
- [10] Kadem DP, Jiang H, Cui W, Freed J, Matuana LM. Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service. *Compos Part A* 2004;35:347–55.
- [11] Bengtsson M, Gatenholm P, Oksman K. The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites. *Compos Sci Technol* 2005;65:1468–79.
- [12] Phillipart JL, Sinturel C, Gardette JL. Influence of light intensity on the photooxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* 1997;58:261–8.
- [13] Phillipart JL, Sinturel C, Amaud R, Gardette JL. Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* 1999;64:213–25.
- [14] Lacoste J, Vaillant D, Carlsson DJ. Gamma- and thermally-initiated oxidation of isotactic polypropylene. *J Polym Sci A: Polym Chem* 1993;31(3):715–22.
- [15] Fréchet C. Influence des conditions d'injection sur le comportement photochimique de polypropylenes. Ph.D. Thesis, Université Blaise Pascal, 1994.
- [16] Morlat S, Mailhot B, Gonzalez D, Gardette JL. Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites: Part I. Influence of nanoclay and compatibilising agent. *Chem Mater* 2004;16(3):377–83.
- [17] Morlat-Thénias S, Mailhot B, Gonzalez D, Gardette JL. Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites: Part II. Interactions with antioxidants. *Chem Mater* 2005;17(5):1072–8.
- [18] Marcovich NE, Villar MA. Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites. *J Appl Polym Sci* 2003;90:2775–84.
- [19] Colom X, Carrillo F, Nogues F, Garriga P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polym Degrad Stab* 2003;80:543–9.

**Articles déjà parus: 2/3**

**Publications parues dans des revues internationales 2/3**



## Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/ Wood-Flour Composites

Diène Ndiaye,<sup>1</sup> Laurent M. Matuana,<sup>2</sup> Sandrine Morlat-Therias,<sup>3</sup> Loïc Vidal,<sup>4</sup>  
Adams Tidjani,<sup>5</sup> Jean-Luc Gardette<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Université Gaston Berger de Saint-Louis, Sénégal

<sup>2</sup>School of Packaging, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824-1222

<sup>3</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Unité Mixte de Recherche (France), Centre National de la Recherche Scientifique 6505, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>4</sup>Service de Microscopie Electronique, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Centre National de la Recherche Scientifique Laboratoire de Recherche Commun 7228, 15 rue Jean Starcky, BP 2488 F-68057 Mulhouse, France

<sup>5</sup>Laboratoire de Rayonnements Naturel et Artificiel, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal

Received 23 December 2009; accepted 6 June 2010

DOI 10.1002/app.32985

Published online 29 September 2010 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

# Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Wood-Flour Composites

Diène Ndiaye,<sup>1</sup> Laurent M. Matuana,<sup>2</sup> Sandrine Morlat-Therias,<sup>3</sup> Loïc Vidal,<sup>4</sup> Adams Tidjani,<sup>5</sup> Jean-Luc Gardette<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Université Gaston Berger de Saint-Louis, Sénégal

<sup>2</sup>School of Packaging, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824-1222

<sup>3</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Unité Mixte de Recherche (France), Centre National de la Recherche Scientifique 6505, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>4</sup>Service de Microscopie Electronique, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Centre National de la Recherche Scientifique Laboratoire de Recherche Commun 7228, 15 rue Jean Starcky, BP 2488 F-68057 Mulhouse, France

<sup>5</sup>Laboratoire de Rayonnements Naturel et Artificiel, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal

Received 23 December 2009; accepted 6 June 2010

DOI 10.1002/app.32985

Published online 29 September 2010 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

**ABSTRACT:** In this research, polypropylene/wood-flour composites (WPCs) were blended with different contents of wood and/or maleated polypropylene (MAPP) and clay. We found that the addition of MAPP or clay in the formulation greatly improved the dispersion of the wood fibers in the composite; this suggested that MAPP or clay may have played the role of an adhesion promoter in the WPCs. The results obtained with clay indicate that it also acted as a flame retardant. The thermal tests carried out with the produced samples showed an increased crystallization temperature ( $T_c$ ), crystallinity, and melting temperature ( $T_m$ ) with wood loading. The increase of the two former parameters was explained by the incorporation of wood flour, which played the role of nucleating agent and induced the crystallization of the matrix polymer. On the other hand, the  $T_m$  increase was ascribed to the insulating

properties of wood, which hindered the movement of heat conduction. The effects of UV irradiation on  $T_m$  and  $T_c$  were also examined.  $T_c$  increased with UV exposure time; this implied that UV degradation generated short chains with low molecular weight that could move easily in the bulk of the sample and, thus, catalyze early crystallization. The flexural strength and modulus increased with increasing wood-flour content. In contrast, the impact strength and tensile strength and strain decreased with increasing wood-flour content. All of these changes were related to the level of dispersion of the wood flour in the polymeric matrix. © 2010 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 119: 3321–3328, 2011

**Key words:** composites; crystallization; mechanical properties; nucleation; thermal properties

## INTRODUCTION

Composites made from blends of thermoplastics and natural fibers have gained popularity in a variety of applications because they combine the desirable durability of plastics with the cost effectiveness of natural fibers as fillers or reinforcing agents.<sup>1–3</sup> The addition of natural fibers, such as wood fibers, into the plastic matrix leads to an improvement in the stiffness of the composite and decreases in the abrasiveness on processing equipment and density of the product compared to mineral fillers. Because of these attributes, polypropylene/wood-flour composites (WPCs) are used in a variety of innovative applications, such as decking, docks, landscaping timbers, fencing, playground equipment, and window and door frames.<sup>1–5</sup> Despite these attributes,

the compatibility between the wood fibers and polymeric matrix constitutes one important factor in the production of WPCs with improved mechanical properties.<sup>5–10</sup> Wood is hydrophilic in nature (with a high surface tension), which lowers its compatibility with hydrophobic polymeric materials (with a low surface tension) during composite preparation; this leads to WPCs with poor dispersions of wood fibers.<sup>5,7–10</sup>

Substantial research has been carried out on the surface modification of wood fibers with coupling agents to improve the strength properties of WPCs.<sup>3,5–10</sup> Among these, the addition of maleated polypropylene (MAPP) in polypropylene (PP)-based WPCs has been shown to appreciably improve the dispersion of fibers in the matrix and the mechanical properties of WPCs because of the formation of linkages between the OH groups of wood and maleic anhydride.<sup>5,10</sup> Many in-depth studies have elucidated the mechanisms of adhesion between MAPP-treated wood fibers and the PP matrix that cause the improvement.<sup>5–10</sup> Recently, investigations have

Correspondence to: D. Ndiaye (diene.ndiaye@ugb.edu.sn).

shown that the mechanical properties of WPCs can also be significantly improved by the addition of nanoclay to the composites.<sup>3,11</sup> The use of clay instead of MAPP is interesting in terms of the fire retardancy of the WPCs, which tend to burn quite easily; this is a heavy drawback.

Although the influence of the surface treatment of wood flour with MAPP on the strength properties of WPCs has been extensively investigated,<sup>5-10</sup> little information is available in the open literature on the effect of combining MAPP with nanoclay on the thermal and mechanical properties of WPCs. Therefore, in this study, we examined the effects of combining MAPP and nanoclay, as a coupling agent, and the wood-flour content on the mechanical properties and thermal behaviors of the WPCs. In this study, we aimed to identify the synergistic effect between MAPP and nanoclay in enhancing the properties of the WPCs.

Emphasis was also placed on the study of the photoaging behavior of WPC specimens because, in several of their applications (dashboards or screen doors in automobiles, floor covering in the construction industry, profiles for doors and windows, ornamental panels, etc.), they are used under conditions where they experience environmental degradation.<sup>1,2,4,12</sup> Because WPCs are very sensitive to photoaging, another goal of this study was to examine the evolution of the aforementioned mechanical and thermal properties in UV-degraded WPCs.

## EXPERIMENTAL

### Materials

Pine wood particles of 425  $\mu\text{m}$  (40-mesh size) supplied by American Wood Fibers (Schofield, WI) were used as wood flour. PP from the Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN) was used as the matrix. It had a melt flow index of 5.2 g/10 min (at 190°C and a 2.16 kg load) and a density of 0.910 g/cm<sup>3</sup>. MAPP (G-2010), supplied by Eastman Chemical Co., was used as the coupling agent. In some samples, nanoclay (Cloisite 10A, Texas) from Southern Clay was added to the formulation. This nanoclay was organically modified with dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, and quaternary ammonium (with modifier concentrations of 125 mequiv/100 g of clay). All ingredients were used as received.

### Compounding and processing

Before compounding, the wood flour was dried in an oven for at least 48 h at 105°C to a moisture content of less than 1%. The dried wood flours were stored in a sealed plastic container to prevent the absorption of water vapor. The PP matrix, dried

TABLE I  
Compositions of the WPCs

	Composition			
	PP (%) <sup>a</sup>	Wood flour (%) <sup>a</sup>	MAPP (%) <sup>a</sup>	Clay (%) <sup>a</sup>
WPPC0	100	0		
WPPC1	95	5		
WPPC3	75	25		
WPPC4	50	50		
WPPG1	70	25	5	
WPPG2	65	25	10	
WPPG3	60	25	15	
WPPG4	55	25	20	
WPPCC	45	50	0	5
WPPCG	45	50	5	0
WPPCCG	45	50	2.5	2.5

WPPG = wood polypropylene maleated polypropylene; WPPG1 = sample n° 1 (70°/°PP, 25°/°wood and 5°/°MAPP); WPPG2 = sample n° 2 (65°/°PP, 25°/°wood and 10°/°MAPP); WPPG3 = sample n° 3 (60°/°PP, 25°/°wood and 15°/°MAPP).

<sup>a</sup> The percentage is based on the total weight of the composite.

wood flour, MAPP, and/or clay were added to a high-intensity mixer (Papenmeier, TGAHK20, Germany) and dry-blended at room temperature for 10 min. After blending, the compounded materials were stored in a sealed plastic container. Several formulations were produced with various contents of wood flour, MAPP, and clay (Table I). For the mechanical property experiments, test specimens were molded in a 33-Cincinnati Milacron reciprocating screw-injection molder (Batavia, OH). The nozzle temperature was set to 204°C. The extrudate, in the form of strands, was cooled in the air and pelletized. The resulting pellets were dried at 105°C for 24 h before they were injection-molded into the ASTM test specimens for flexural, tensile (Type I, ASTM D 638), and Izod impact strength testing. The dimensions of the specimens for the flexural tests were 120  $\times$  3  $\times$  12 mm<sup>3</sup> (Length  $\times$  Thickness  $\times$  Width).

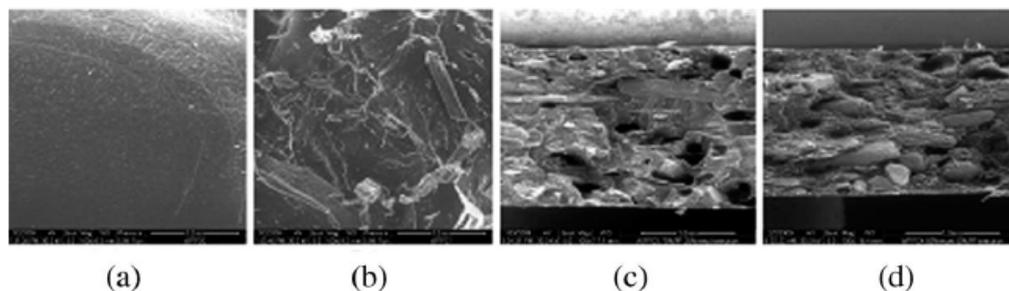
### Property evaluation

#### Scanning electron microscopy (SEM)

The state of dispersion of the wood flour in the polymeric matrix was analyzed with SEM. A FEI Quanta 400 microscope (NE Dawson Creek Drive, Hillsboro, Oregon) working at 30 kV was used to obtain microphotographs of the fractured surfaces of the composites. Samples were cut in liquid nitrogen to avoid any deformation of the surfaces.

#### Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC is widely used to characterize the thermal properties of WPCs. DSC can measure important



**Figure 1** SEM micrographs of (a) pure PP and composites containing (b) 5, (c) 25, and (d) 50 wt % wood flour.

thermoplastic properties, including the melting temperature ( $T_m$ ), heat of melting, degree of crystallinity [ $\chi$  (%)], crystallization, and presence of recyclates/regrinds, nucleating agents, plasticizers, and polymer blends (the presence, composition, and compatibility). Thermal analysis of the WPC samples was carried out on a differential scanning calorimeter (PerkinElmer Instruments, Pyris Diamond DSC, Shelton, Connecticut) with the temperature calibrated with indium. All DSC measurements were performed with powdered samples of about  $9.5 \pm 0.1$  mg under a nitrogen atmosphere with a flow rate of 20 mL/min. Three replicates were run for each specimen. All samples were subjected to the same thermal history with the following thermal protocol, which was slightly modified from the one reported by Valentini et al.<sup>13</sup>:

1. First, the samples were heated from 40 to 180°C at a heating rate of 20°C/min to erase the thermal history.
2. Second, the samples were cooled from 180 to 40.00°C at a cooling rate of 10°C/min to detect the crystallization temperature ( $T_c$ ).
3. Finally, the samples were heated from 40 to 180°C at a heating rate of 10°C/min to determine  $T_m$ .

$T_m$  and the heat of fusion ( $\Delta H_m$ ) were calculated from the thermograms obtained during the second heating. The values of  $\Delta H_m$  were used to estimate  $\chi$ , which was adjusted for each sample.

#### Mechanical properties

Tensile tests (tensile strength and tensile strain) and three-point flexural tests (flexural modulus and flexural strength) were carried out on an Instron 5585H testing machine (Norwood, MA) with crosshead rates of 12.5 and 1.35 mm/min according to the procedures outlined in ASTM standards D 638 and D 790, respectively. Eight replicates were run to obtain

an average value for each formulation. Before each test, the films were conditioned in a 50% relative humidity chamber at 23°C for 48 h.

The Charpy impact strength was measured with an Instron impact pendulum tester (model PW5) according to ASTM D 256 with acutely notched specimens (notch depth = 2 mm) at room temperature. Each mean value represented an average of eight tests. The *impact strength* is defined as the ability of a material to resist the fracture under stress applied at a high speed. The impact properties of composite materials are directly related to their overall toughness. In the Charpy standard test, the only measured variable is the total energy required to break a notched sample.

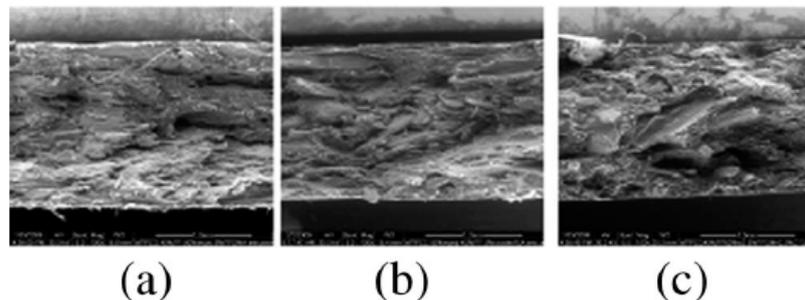
#### UV irradiation

Irradiation in conditions relevant to outdoor exposure ( $\lambda > 300$  nm) in the presence of air was carried out in a SEPAP (Service d'Etudes du Photovieillissement Accéléré des Polymères, Clermont-Ferrand, France) 12/24 unit working at a temperature of 60°C for 200 h. Details on this artificial accelerated photoaging device were given elsewhere.<sup>14</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

### Characterization of the initial properties of the WPC samples

Micrographs taken from the fractured surface of the specimens showed different organization of the fibers in the composites, depending on the content of wood flour and/or the presence of MAPP or clay (Figs. 1 and 2). The surface of pure PP was homogeneous [Fig. 1(a)], whereas microparticles appeared when wood flour was added to the formulations [Figs. 1(b–d)]. The incorporation of filler into the polymer matrix disrupted the homogeneity of the matrix. At a 5% wood-flour content, the matrix encapsulated the fiber surface quite well [Fig. 1(b)]. The composites exhibited interfacial debonding with



**Figure 2** SEM micrographs for WPCs containing (a) 5 wt % MAPP, (b) 5 wt % clay, and (c) 2.5 wt % MAPP and 2.5 wt % clay. All of the samples contain 50 wt % wood flour.

the appearance of voids and fiber pullout with further increases in the wood-flour content [Fig. 1(c,d)]. This suggests poor interfacial adhesion between the filler and the matrix when the wood content was increased.

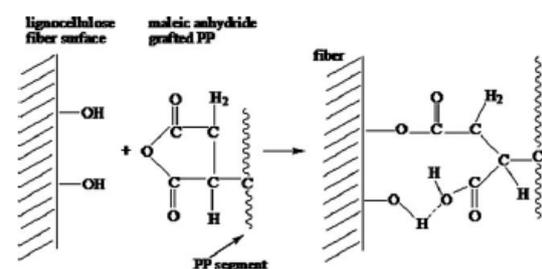
The addition of MAPP to the formulation greatly improved the fiber dispersion. Comparing Figure 1(d) and Figure 2(a), one can see that the presence of MAPP greatly improved the homogeneity of the blends. Strong interfacial shear strength between the filler and the matrix was observed; this indicated that the presence of MAPP helped to bind the two phases together. Some of the OH groups of wood flour reacted with maleic anhydride to form linkages and, thereby, improved the dispersion of wood in the composites.<sup>5,7–10</sup> Then, the incorporation of MAPP provided covalent bonds across the interface, which permitted segmental crystallization and, thus, cohesive coupling between the fiber and matrix.<sup>12,14</sup> The following mechanisms (Fig. 3) were suggested by Kazayawoko et al.<sup>5</sup> and other researchers<sup>7–10</sup> to describe the ability of MAPP not only to wet and disperse the wood fiber efficiently into the polymer matrix but also to form an adhesive bridge between maleic anhydride and the OH groups of wood. First, the anhydride of MAPP reacted with hydroxyl groups of the wood surface to form ester bonds. The polymer of MAPP and the anhydride of MAPP bonded with molten thermoplastic; this generated a mechanical link between the hydrophilic lignocellulose and the hydrophobic thermoplastic during processing.

The addition of clay in the formulation also led to the improvement of the fiber dispersion, as shown in Figure 2(b,c). This dispersion was even better when clay replaced the MAPP [comparison of Fig. 2(a) with Fig. 2(b)]. When both clay and MAPP were added, no synergetic effect was observed. Studies have shown that the presence of wood flour favors the separation of clay platelets.<sup>11</sup> Additionally, the clay platelets could be separated with the

forced orientation of the extruder, which accounted for the good dispersion obtained when MAPP was replaced by clay. On the other hand, when both were present, an antagonistic effect prevailed. More investigations are needed to clarify this antagonistic effect. Nevertheless, the possibility of replacing MAPP with clay appears to be interesting because the combination of wood flour with the polymeric matrix made the composite more sensitive to flame.<sup>15</sup> So far, halogenated flame retardants, such as organic brominated compounds, are generally used to improve the flammability of composites, but they usually increase both smoke and carbon monoxide yield rates, which is catastrophic for the environment. Clay, when used instead of MAPP, may play the role of flame retardant and also improve the mechanical properties.

### Thermal properties

$T_m$ ,  $T_c$ , crystallization enthalpy ( $\Delta H_c$ ), enthalpy of fusion ( $\Delta H_f$ ), and  $\chi$  are reported in Table II for WPCs containing different percentages of wood flour. An increase in  $T_c$  was observed when wood flour was loaded into the polymer matrix. The addition of wood flour had the effect of shifting  $T_m$  to higher values. This increase was accompanied by an



**Figure 3** Reaction mechanisms of MAPP with a hydroxyl group on the surface of the wood flour.

**TABLE II**  
**Thermal Properties of the WPCs Containing Different Concentrations of Wood Flour**

Sample	$T_c$ (°C)	$-\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi$ (%)	$\chi_{cor}$ (%)
WPPC0	120.8	87.9	160.1	79.3	37.9	37.9
WPPC1	123.4	89.0	160.9	71.9	34.7	38.2
WPPC3	124.80	92.8	162.5	62.8	30.0	40.0
WPPC4	125.0	98.9	162.7	43.0	20.6	41.1

increased  $\chi$ . We corrected the degree of crystallinity of the composites [ $\chi_{cor}$ (%)] by taking into account the wood-flour concentration.<sup>16,17</sup>

$$\chi_{cor} (\%) = \frac{\Delta H_m (J/g)}{[1 - MF]_{\Delta H_0} (J/g)}$$

where  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_0$  are the enthalpies of fusion of the composite and polymer, respectively, with 100% crystallinity and MF is the mass fraction of the filler in the composite.

These results suggest that crystallization occurred with the incorporation of wood flour, which played the role of a nucleating agent. Wood flour provided sites for heterogeneous nucleation; this induced crystallization of the polymeric matrix. As for the change in  $\chi$ , it seemed to be independent of the degree of compatibility between the matrix and the filler.

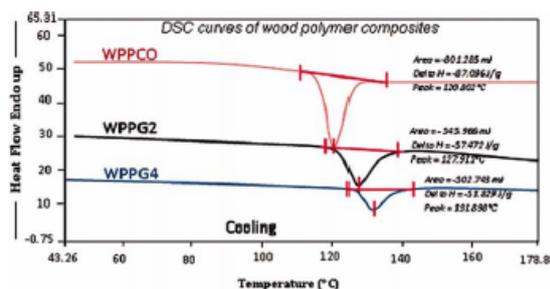
$T_m$  showed a similar trend with the addition of wood flour. This was ascribed to the poor thermal conductivity of wood. In the composite, wood flour acted as an insulating material, hindering the heat conductivity. As a result, the WPC compounds needed more heat to melt. Similar findings were previously reported by Matuana and Kim<sup>18</sup> for PVC-based wood-plastic composites.<sup>18</sup> They found that the addition of wood flour to the PVC resin caused significant increases in the temperature and energy at which fusion between the particles started. The delayed fusion time observed in rigid PVC/wood-flour composites was attributed to the poor thermal conductivity of the wood flour; this decreased the transfer of heat and shear throughout the PVC grains. These phenomena were consistent with the results of this study.

The influence of the MAPP content on the  $T_c$  values of the WPCs was also examined. A shift in  $T_c$  toward higher temperatures in the presence of MAPP was observed in the WPCs (Fig. 4). This indicated that the phenomenon of crystallization during the cooling occurred more rapidly in WPCs containing MAPP than in the pure PP. The effect of rising crystallization rates was clear for all of the composites containing MAPP. The results imply that MAPP acted as a precursor and increased crystallization. Our results contradicted a previous study, which found that good interaction between MAPP and wood flour

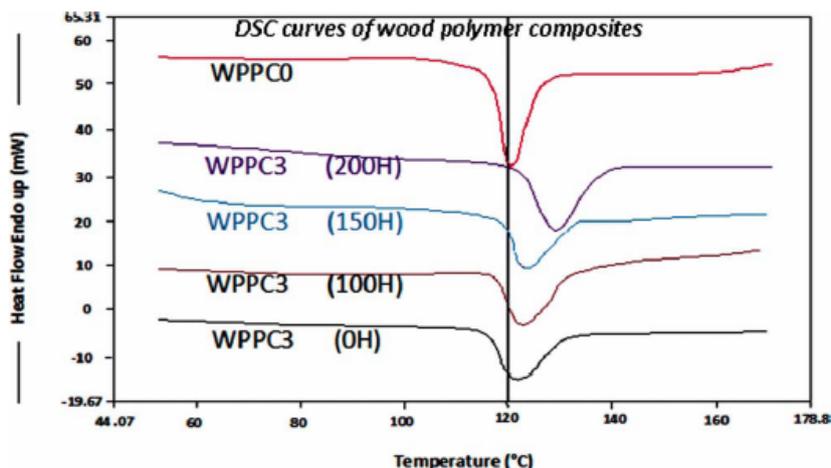
limited molecular mobility near the wood surface and eroded the ability of nucleation.<sup>19</sup>

As previously mentioned, in many applications, WPC products are subjected to UV-light exposure, which causes photodegradation. The consequences of this degradation were the loss of chemical and physical properties, which reduced the lifetime of the WPC products.<sup>4</sup> Then, some attention was paid to the effect of the UV-light-induced degradation on the thermal characteristics (Fig. 5). Specimens of the WPCs were UV irradiated with a SEPAP 12/24 unit working at 60°C in the presence of air. Figure 5 illustrates that  $T_c$  increased with UV exposure time. It increased from 124°C for the nonirradiated composite (WPPC3-0H, wood polypropylene composite – irradiated for 0 h) to 131°C for the composite that was UV-irradiated for 200 h.

Most of the products generated by the photooxidation of PP have been identified and quantified.<sup>20</sup> On the basis of the characterization of the chemical structure of the many photoproducts formed, a simplified mechanism was proposed to account for the main routes of the photoinitiated oxidation of PP.<sup>21</sup> It was shown that the primary oxidation products formed are mainly tertiary hydroperoxides, with secondary ones representing less than 10%. The photochemical or thermal decomposition of hydroperoxides, even at relatively low temperatures, produces alkoxy macroradicals, which can rearrange by  $\beta$  scission. This can provoke scissions of the



**Figure 4** DSC curves of WPCs with different MAPP contents (the curves were vertically moved for clarity). The compositions of the samples are described in Table I. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]



**Figure 5** Thermograms of the pure PP and irradiated WPPC3 (75 wt % PP + 25 wt % wood flour). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

macromolecular chains.<sup>22</sup> The chain scissions generate short chains with low molecular weights that can easily move in the bulk of the composites. This suggests that the chemical process of chains scissions, the reduction of molecular weight, and the formation of oxidized groups increase the free energy crystals of the composite, which catalyzes the early crystallization.

### Mechanical properties of the WPCs

#### Flexural and Izod impact properties

The flexural properties and notched Izod impact strength of WPCs containing different percentages of wood flour and/or clay and MAPP are summarized in Table III. The flexural strength and flexural modulus increased with wood flour content. It is accepted that the strength and modulus of a composite system depend on the properties of the blend components, the filler and the matrix. The incorporation of wood with a high modulus in WPCs increased the modulus. On the other hand, the addition of 5% clay in the formulation did not affect the flexural strength; conversely, the flexural modulus decreased dramatically [cf. the wood polypropylene composite (sample n°4:50°/°wood+50°/°PP) (WPPC4) and wood polypropylene clay composite (WPPCC) values]. In contrast, the incorporation of the same percentage (5 wt %) of MAPP in the formulation significantly increased the flexural modulus (from 3944 to 4396 MPa) because of the good dispersion of the wood fibers in the PP matrix containing MAPP. The addition of both, MAPP and clay, showed an antagonistic effect.

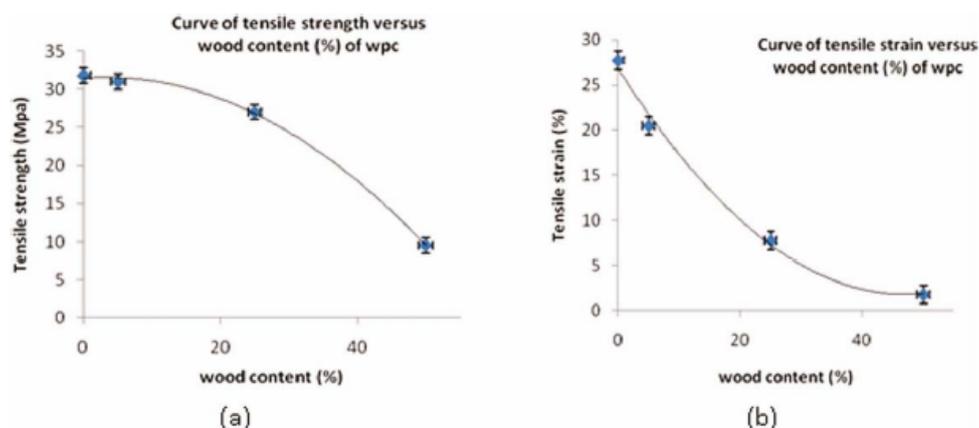
The effect of the wood-flour content on the notched Izod impact energy for the WPCs is also listed in Table III. The impact test machine used in this study did not provide enough energy to break the neat PP because of the high flexibility of the PP matrix. By contrast, all of the composites broke completely. The impact energy decreased with increasing wood flour loading in the composites. Increasing the wood content in the composites led to an increased stress concentration because of the poor bonding between the wood flour and the polymer. Although crack propagation became difficult in the polymeric matrix reinforced with filler, the decrease

**TABLE III**  
Flexural Properties and Notched Izod Impact Strength of WPCs Containing Different Percentages of Wood Flour and/or Clay and MAPP

Sample <sup>a</sup>	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (MPa)	Impact strength (J/m)
WPPC0	46.75	1345.6	31.90
WPPC1	50.50	1623.2	22.72
WPPC3	54.40	2438.0	18.71
WPPC4	48.78	3944.3	14.78
WPPCC	49.90	1606.7	13.62
WPPCG	83.35	4396.3	15.38
WPPCCG	75.15	4219.7	15.88

WPPCG = wood polypropylene composite with maleated polypropylene (45°/°PP + 50°/°wood+5°/°MAPP); WPPCCG = wood polypropylene composite with clay and maleated polypropylene (45°/°PP + 50°/°Wood +2.5°/°Clay +2.5°/°MAPP).

<sup>a</sup> The compositions of the samples are described in Table I.



**Figure 6** Effect of the wood flour content on the tensile strength and tensile strain of the WPCs. No coupling agent or clay was used in the composites. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

in the impact energy observed was ascribed to fiber ends, at which microcracks formed and fibers debonded from the matrix. These microcracks were a potential point of composite fractures. Another reason for the decreased impact strength may have been the stiffening of polymer chains due to the bonding between the wood fibers and the matrix. For high-impact properties, in fact, a slightly weaker adhesion between the fiber and polymer is desirable, as it results in a higher degradation of impact energy and supports the so-called fiber pullout.<sup>25</sup>

#### Tensile strength and tensile strain

Figure 6 shows the tensile strength and tensile strain of WPCs containing different amounts of wood flour. The tensile strength did not change significantly up to 25% wood in the composite. At the 50% content, a drastic decrease was observed. On the other hand, the tensile strain progressively decreased with wood content. When the wood content exceeded 25%, the matrix coverage was insufficient, and many voids appeared; this led to poor interfacial adhesion. Any break initiated spread easily, and this reduced the strength of the material. The decrease in both properties may have then been due to the poor dispersion of the wood fibers in the polymer bulk and moisture pickup. The reduced flexibility of the polymer matrix could also have been an additional reason for the decreased strengths. Some authors<sup>24</sup> explained this loss in strength when wood increases by moisture pickup. As the wood fiber absorbed moisture, it expands; this results in the formation of microcracks in the matrix and the degradation of the wood-flour/PP interface. The addition of wood to a nonpolar polymer matrix decreases the tensile strength of the composites.

With a certain treatment that makes the polymer matrix polar, the addition of wood enhances the tensile strength according to some authors.<sup>25</sup>

#### CONCLUSIONS

The effects of the wood-flour and other compatibilizer (MAPP and clay) contents on the interfacial adhesion in the polymer matrix, the melting and crystallization behaviors, and the mechanical properties of the WPCs were studied. The characterization of samples with SEM showed different behaviors, which depended on the percentage of wood flour or MAPP incorporated into the samples. Poor dispersion was observed in the blends containing only wood flour and PP, but the addition of MAPP in the WPCs led to significant dispersion; this might have been due to the formation of linkages between the OH groups of the wood flour and maleic anhydride. The use of MAPP improved the interaction and adhesion between the fibers and matrix; this led to better stress transfer from the matrix to the fiber. The addition of MAPP greatly improved the dispersion when the content was low (5%). Increases in the wood content led to interfacial debonding with the appearance of voids and fiber pullout. An attempt to replace MAPP in the composites with clay gave unexpected results. Good adhesion was observed, and the addition of clay seemed very important in terms of the flammability of the WPCs.

The thermal properties revealed the strong nucleation ability of the wood flour and MAPP on PP crystallization. Crystallization of the WPCs and composites with the coupling agent MAPP began earlier compared to that of pure PP. This suggested that the wood fiber and MAPP compatibilizer acted as

nucleation agents and were responsible of the shift of crystallinity toward higher temperatures. The presence of wood in the composite generated imperfect adhesion between the components of the composite; this increased the concentration of stress and decreased the impact strength. The results show that the presence of wood flour in the composite was accompanied by an evolution of the crystallization.

UV irradiation of these composites increased  $T_m$  and  $T_c$ . The short chains issuing from the polymer degradation were supposed to catalyze the crystallization. The tensile strength and strain of all of the composites decreased as the percentage of wood flour increased, probably because of either the decrease in the amount of matrix material and/or the increased irregularities in the matrix. The impact strength of the composites also decreased with the addition of wood flour or other additives to the matrix.

## References

- Pilarski, J. M.; Matuana, L. M. *J Vinyl Addit Technol* 2005, 11, 1.
- Pilarski, J. M.; Matuana, L. M. *J Appl Polym Sci* 2006, 100, 35.
- Faruk, O.; Matuana, L. M. *Compos Sci Technol* 2008, 68, 2073.
- Stark, M. N.; Matuana, L. M. *J Appl Polym Sci* 2004, 94, 2263.
- Kazayawoko, M.; Balatinecz, J. J.; Matuana, L. M. *J Mater Sci* 1999, 34, 6189.
- Carlbom, K.; Matuana, L. M. *J Appl Polym Sci* 2006, 101, 3131.
- Li, Q.; Matuana, L. M. *J Thermoplast Compos Mater* 2003, 16, 551.
- Matuana, L. M.; Balatinecz, J. J.; Sodhi, R. N. S.; Park, C. B. *Wood Sci Technol* 2001, 35, 191.
- Li, Q.; Matuana, L. M. *J Appl Polym Sci* 2003, 88, 278.
- Woodhams, R. T.; Thomas, G.; Rodgers, D. K. *Polym Eng Sci* 1984, 24, 1166.
- Zhong, Y.; Poloso, T.; Hetzer, M.; De Kee, D. *Polym Eng Sci* 2007, 47, 797.
- Ndiaye, D.; Fanton, E.; Morlat-Therias, S.; Vidal, L.; Tidjani, A.; Gardette, J. L. *Compos Sci Technol* 2008, 68, 2779.
- Valentini, L.; Biagiotti, J.; Kenny, J. M.; Santucci, S. *Compos Sci Technol* 2003, 63, 1149.
- Lemaire, J.; Arnaud, R.; Gardette, J. L. *Rev Gen Caoutch Plast* 1981, 613, 87.
- Borysiak, S.; Paukszta, D.; Helwig, M. *Polym Degrad Stab* 2006, 91, 3339.
- Mandelkern, L. In *Crystallization of Polymers*; Series in Advanced Chemistry; McGraw-Hill: New York, 1964; Chapter 5.
- Norma, E. M.; Villar, M. A. *J Appl Polym Sci* 2003, 90, 10, 2775.
- Matuana, L. M.; Kim, J. W. *J Vinyl Addit Technol* 2007, 13, 7.
- Hristov, V.; Vasileva, S. *Macromol Mater Eng* 2003, 288, 798.
- Lemaire, J.; Gardette, J. L.; Lacoste, L.; Delprat, P.; Vaillant, V. In *Polymer Durability*; Clough, R. L.; Billingham, N. C.; Gillen, K. T., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1996; p 577.
- Lemaire, J.; Arnaud, R.; Gardette, J. L. *Pure Appl Chem* 1983, 55, 1603.
- Carlsson, D. J.; Wiles, D. M. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem* 1976, 14, 65.
- Bengtsson, M.; Baillif, M. L.; Oksman, K. *Compos A* 2007, 38, 1922.
- Stark, N. M.; Matuana, L. M. *Polym Degrad Stab* 2006, 91, 3048.
- Kuan, C. F.; Ma, C. C. M.; Kuan, H. C.; Wu, H. L.; Liao, Y. M. *Compos Sci Technol* 2006, 66, 2231.

Article 3 paru:

## Journal of Composite Materials



### Effects of coupling agents on thermal behavior and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites

Diène Ndiaye<sup>1</sup> and Adams Tidjani<sup>2</sup>

Journal of Composite Materials  
0(0) 1-9  
© The Author(s) 2012  
Reprints and permissions:  
[sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav](http://sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav)  
DOI: 10.1177/0021998311435675  
[jcm.sagepub.com](http://jcm.sagepub.com)



#### Decision Letter (JCM-11-0496.R2)

**From:** [spearing@soton.ac.uk](mailto:spearing@soton.ac.uk)  
**To:** [diene.ndiaye@ugb.edu.sn](mailto:diene.ndiaye@ugb.edu.sn)  
**CC:**  
**Subject:** the Journal of Composite Materials - Decision on Manuscript ID JCM-11-0496.R2  
**Body:** @@date to be populated upon sending@@  
Dear Dr. NDIAYE:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "EFFECTS OF COUPLING AGENTS ON THERMAL BEHAVIOR AND MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD FLOUR / POLYPROPYLENE COMPOSITES." in its current form for publication in the Journal of Composite Materials. I am satisfied that you have addressed the reviewers' comments.

If you would like your article to be freely available online immediately upon publication (as some funding bodies now require), you can opt for it to be published under the SAGE Choice Scheme on payment of a publication fee. Please simply follow the link to the Contributor Agreement form in the next email and you will be able to access instructions and further information about this option within the online form.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of the Journal of Composite Materials., we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,  
Prof. Mark Spearing  
Editor, the Journal of Composite Materials  
[spearing@soton.ac.uk](mailto:spearing@soton.ac.uk)  
Reviewer(s)' Comments to Author:

**Date Sent:** 20-Dec-2011

Diène NDIAYE<sup>1\*</sup> and Adams TIDJANI<sup>2</sup>.

1. Université Gaston Berger de Saint-Louis, UFR Sciences Appliquées et Technologie.

2. Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Faculté des Sciences, Département de Physique.

\* Corresponding author E-mails: [diene.ndiaye@ugb.edu.sn](mailto:diene.ndiaye@ugb.edu.sn) // [diendiay@yahoo.fr](mailto:diendiay@yahoo.fr)

**Abstract:**

The efficiency of two coupling agents in wood-polymer composites (WPC) was investigated in this study. Thermal behavior of neat polypropylene (PP), wood flour (WF)/PP composite (WPC), maleated anhydride polypropylene (MAPP) reinforced WPC (MAWPC), and oxidized polypropylene (OPP) reinforced WPC (OPPWPC) was investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) in order to obtain information on the dispersion of the wood flour in the polymeric matrix, on the crystallization kinetics of PP and, the macrostructure of its composites. The results confirm the expected nucleant effect of wood with and without the coupling agents used. The wide angle X-ray diffraction (WAXD) patterns indicated enhanced compatibility between PP and wood with the addition of coupling agent. As a coupling agent, MAPP had a better performance in WPC than polypropylene oxide (PO), and neat polypropylene (PP) because of its stronger interfacial bonding. Coupling agents help overcome the polarity disparity increase. All the results showed that with MAPP, OPP or without any coupling agent, wood flour acted as nucleating agent and increased the crystallization rate of PP. For the composites, wood with MAPP was a more effective nucleating agent for PP than wood with OPP. The mechanical properties were evaluated and the samples with coupling agent showed superior results like tensile and flexural properties.

**Keywords:** polypropylene; wood fiber; mechanical properties; thermal properties

**I. Introduction:**

Polypropylene (PP) is one of the most extensively used plastics both in developed and developing countries. It provides advantages in regard to economy (price), ecological (recycling behavior) and technical requirements (higher thermal stability). During the past decade, wood plastic composites (WPCs) have received significant attention both in the academia and in the industry. WPCs are considered to be a new way to utilize natural lignocellulosic materials effectively, and may play an important role in resolving environmental problems arising from waste lignocellulosic materials and plastic products. The new composite takes advantage of wood's low density, low cost, UV resistance, and machining properties, while the thermoplastic component facilitates flow during melt processes and acts as a barrier layer to retard moisture intrusion and biological attack. They

offer the possibility of resolving various environmental problems and fabricating products with a variety of physical properties and effective functions. In spite of all the advantages mentioned above, WPC's application in many fields (structural and engineering construction) is still restricted because of the large difference in surface polarity between hydrophilic wood and hydrophobic polyolefin matrix. The main disadvantage of wood/polymer composites is that the poor compatibility between the hydrophobic polymeric matrix and the hydrophilic wood fiber places limitation on its uses, as the natural fiber degradation point prohibits the use at high temperatures. This poor compatibility leads to the formation of a weak interface, which results in poor mechanical properties [1]; however, in order to increase this poor compatibility between these two entities, several treatments have been reported to improve the fiber matrix interfacial bonding. We know that this difference usually leads to poor interfacial adhesion, thus giving poor mechanical properties to the final materials [2], especially lower impact toughness [3]. In WPC, weak adhesion may generate poor composite strength which results from the lack of stress transfer from the polymer matrix to the load bearing natural fibers [4]. This lack of interaction has led many researchers to investigate ways to couple the two phases [5]. In order to improve the affinity and adhesion between wood fibers and thermoplastic matrices in production, chemical coupling agents have been employed [6, 7, 8, 9]. Coupling agents are usually coated on the surface of wood fiber, polymer or both by compounding, blending, soaking, spraying, or other methods. The most common example is the use of maleic anhydride polypropylene as a coupling agent. MAPP copolymer displays efficacy as a coupling agent at low concentrations when dry blended with the wood and isotactic polypropylene (PP) [10]. In our recent works [11, 12], it was indicated that the addition of a 5% of MAPP could significantly improve the tensile, flexural, and impact properties of wood flour/PP composite. In many studies, MAPP acts as compatibilizers in WPC [13, 14]. The methyl isocyanate is also a monofunctional reactant which lowers the surface energy of the fiber, and makes it non-polar, more similar to the plastic matrix. Since the crystalline structure is expected to significantly influence physical and mechanical properties of polymer composites, it is of great importance to investigate the crystallization behavior of polymer composites [15]. The objective of this study was to examine the effect of MAPP and OPP compatibilizers on thermal, mechanical and morphological properties of PP-based composites. Wide angle X-ray diffraction (WAXD) and stress-strain behavior were used to evaluate composite properties. In this work it was established a relative comparison of the thermal behavior of neat PP and its composites (with WF, WF and MAPP, WF and OPP) using differential scanning calorimeter (DSC). Regardless

of formulation, the introduction of wood fiber into a PP melt leads to a change in the morphology of the crystallizing polymer [16]. The cellulose fiber provides a surface upon which crystals may nucleate. With sufficiently high nucleation density, the embryonic crystals may impinge on one another and grow radially from the fiber surface.

## **II. Experimental**

### **II. 1 Materials.**

Pine wood particles of 425  $\mu\text{m}$  (40-mesh size) supplied by American Wood Fibers (Schofield, WI) were used as wood flour. The wood flour was dried to 1–2 % moisture content using an oven at a temperature of 80°C, and then stored in polyethylene bags until needed. PP from the Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN) was used as the matrix. Neat PP was in the form of homopolymer pellets with a melt flow index of 5.2 g/10 min (at 190°C and a 2.16 kg load) and a density of 0.910 g/  $\text{cm}^3$ . In order to promote adhesion between the hydrophilic wood surface and hydrophobic polymer matrix, two coupling agents were used: OPP and MAPP (G-2010), supplied by Eastman Chemical Co. The molecular weight and maleic anhydride grafting level of MAPP were respectively 40 000 g/mol and 5%. All ingredients were used as received.

#### **II.1.1 Oxidation of PP**

The oxidation of PP was realized according the method described by Abdouss and Sharifi-Sanjani [17]. According to this method, first PP and dodecanol-1 were mixed in an internal mixer (Brabender, Duisburg, Germany). Dried, filtered air was then put in contact with the molten mass at a flow rate of 1 L/ min. The reaction was conducted at temperature between 180 and 200°C for 2 h. OPP was used as a compatibilizer.

#### **II.1.2 Compounding and processing**

Before compounding, the wood flour was dried in an oven for at least 48 h at 105°C to a moisture content of less than 1%. The dried wood flours were stored in a sealed plastic container to prevent the absorption of water vapor. First, the PP was put in the high-intensity mixer (Papenmeier, TGAHK20, Germany), and the wood flour was added after the PP had reached its melting temperature. The mixing process took 10 min on average. After blending, the compounded materials were stored in a sealed plastic container. Several formulations were produced with various contents of wood flour, MAPP, and OPP (table I). For the mechanical property experiments, test specimens were molded in a 33-Cincinnati Milacron reciprocating

screw-injection molder (Batavia, OH). The nozzle temperature was set to 204°C. The extrudate, in the form of strands, was cooled in the air and pelletized. The resulting pellets were dried at 105°C for 24 h before they were injection-molded into the ASTM test specimens for flexural, tensile (Type I, ASTM D 638), and Izod impact strength test. The dimensions of the specimens for the flexural tests were 120 x 3 x 12 mm<sup>3</sup> (length x thickness x width). The different samples and their code are summarized in the following table 1:

Sample code	PP	Wood	MAPP	OPP
PP	100	0	0	0
WPC	50	50	0	0
MAWPC	47	50	3	0
OPPWPC	47	50	0	3

**Table 1:** Wood plastic composite formulations (percent by weight)

## II. 2 Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC is widely used to characterize the thermal properties of WPCs. DSC can measure important thermoplastic properties, including the melting temperature ( $T_m$ ), heat of melting, degree of crystallinity  $\chi$  (%), crystallization, and presence of recyclates/ regrinds, nucleating agents, plasticizers, and polymer blends (the presence, composition, and compatibility). Thermal analysis of the WPC samples was carried out on a differential scanning calorimeter (Perkin Elmer Instruments, Pyris Diamond DSC, Shelton, Connecticut) with the temperature calibrated with indium. All DSC measurements were performed with powdered samples of about  $9.5 \pm 0.1$  mg under a nitrogen atmosphere with a flow rate of 20 mL/min. Three replicates were run for each specimen. All samples were subjected to the same thermal history with the following thermal protocol, which was slightly modified from the one reported by [18].

First, the samples were heated from 40 to 180°C at a heating rate of 20°C/min to erase the thermal history.

Second, the samples were cooled from 180 to 40°C at a cooling rate of 10°C/min to detect the crystallization temperature ( $T_c$ ).

Finally, the samples were heated from 40 to 180°C at a heating rate of 10°C/min to determine the melting temperature ( $T_m$ ).  $T_m$  and the heat of fusion ( $\Delta H_m$ ) were calculated from the

thermograms obtained during the second heating. The values of  $\Delta H_m$  were used to estimate  $\chi$ , which was adjusted for each sample.

### II. 3 WAXD analysis

Wide-angle X-ray scattering (WAXS) analysis of PP, and other composites was performed with a Bruker General Area Detector Diffraction System that recorded the intensity of the X-rays diffracted by the sample as a function of the Bragg angle using Bruker computer software. A  $Cu K\alpha$  radiation (wavelength  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) operated at 40 kV and 30 mA was used with a nickel filter. The  $2\theta$  range was from  $5^\circ$  to  $40^\circ$  with a scanning speed of  $4^\circ/\text{min}$ . Two-dimensional scattering patterns were obtained by means of a Hi-Star X-ray detector. The percentage of apparent crystallinity denominated crystallinity index (C.I. %) of the composites was calculated as the following equation (1) [19].

$$\text{C.I. \%} = \left( \frac{A_{cryst.}}{A_{Total}} \right) \quad (1)$$

$A_{Cryst.}$  is the corresponding area of the peak due to crystal diffraction of the sample and  $A_{Total}$  is the total area; crystal and amorphous of the sample diffractograms.

### II. 4 Mechanical properties

Tensile tests (tensile strength and tensile strain) and three-point flexural tests (flexural modulus and flexural strength) were carried out on an Instron 5585H testing machine (Norwood, MA) with crosshead rates of 12.5 and 1.35 mm/min according to the procedures outlined in ASTM standards D 638 and D 790, respectively. Eight replicates were run to obtain an average value for each formulation. Before each test, the films were conditioned in a 50% relative humidity chamber at  $23^\circ\text{C}$  for 48 h. The Izod impact strength was measured with an Instron impact pendulum tester (model PW5) according to ASTM D 256 with acutely notched specimens (notch depth 2 mm) at room temperature. Each mean value represented an average of eight tests. The impact strength is defined as the ability of a material to resist the fracture under stress applied at a high speed. The impact properties of composite materials are directly related to their overall toughness. In the Izod standard test, the only measured variable is the total energy required to break a notched sample.

### III. Results and discussions

#### III.1 SEM

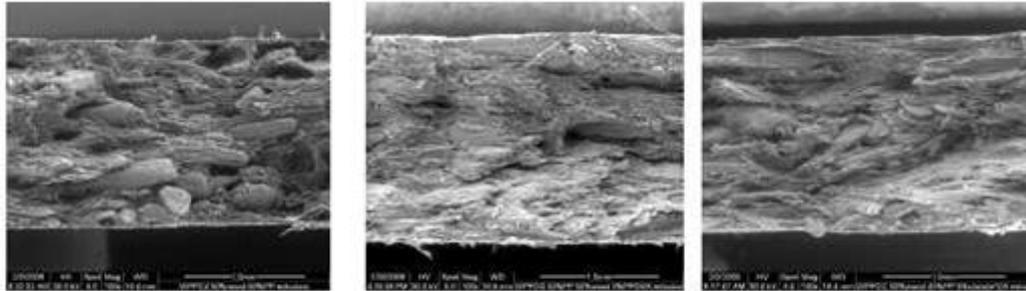


Figure 1: SEM micrographs of the fracture surfaces of the wood flour/PP composites: (a) WPC, (b) OPPWPC with 3% OPP, and (c) MAWPC with 3% MAPP.

The SEM micrographs of the impact fracture surfaces of the wood flour–PP composites at a filler loading of 50 wt% are shown in Figure 1. The composite (without coupling agent) surface (Fig.1a) had more voids than composites with MAPP or OPP, it exhibits numerous cavities and pulled-out fibers. The presence of these cavities and pulled-out fibers confirms that the interfacial bonding between the wood and the polymer matrix generates poor adhesion between the two entities. In the samples with coupling agent, the photographs appear smooth with fewer voids. The surfaces of the pull-out fibers have a rough appearance because they contain traces of polymer matrix adhered to their surface. These images show that there are no clear gap between wood flour and PP matrix, indicating good interface bonding. This clearly demonstrates a better adhesion between the PP and wood because of the presence of the coupling agent. Fig.1c shows the micrograph of fracture surface of the 3 wt% MAPP incorporated composite filled with 50 wt% wood flour. It is also seen that a crack running through the wood fiber, and this could be an indication of stress-transfer from the weaker matrix to the stronger wood fiber [20]. The interfacial bonding between the filler and the polymer matrix is improved due to the esterification mechanism [21], and the fracture occurred at the filler itself. This means that the stress is well propagated between the filler and the polymer matrix, resulting in enhanced flexural strength and modulus in response to stress.

### III. 2 Thermal properties

The effects of wood flour, MAPP and OPP on the crystallization behavior of PP were quantitatively analyzed through DSC experiments. Figure 2 shows the crystallization thermograms of PP and its composites at selected cooling rates of 5 and 10 K.min<sup>-1</sup>. From these plots, the crystallization temperature ( $T_c$ ) and crystallization peak temperature ( $T_p$ ), defined respectively as the crystallization onset temperature and the crystalline peak of PP or its composites, can be determined, and the results are summarized in Table 2. The specimens' relative percentage of crystallinity ( $\chi_{cor}$ ) was calculated according to the next equation (2):

$$\chi_{cor. \%} = \frac{\Delta H_m (J/g)}{(1-MF) \cdot \Delta H_0 (J/g)} \quad (2)$$

where  $\Delta H_m$  is the heat of fusion of the PP, MAPP and composites,  $\Delta H_0$  is the heat of fusion for 100 % crystalline PP ( $\Delta H_0 = 138$  J/g) [22] and MF is the mass fraction for PP in the composites.

Sample	$T_c$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_m$ (°C)	C.I.(%)	$\chi_{cor.}$ (%)
PP	120.5	119.0	165.0	43.5	52.7
WPC	122.7	122.2	166.5	37.8	45.6
MAWPC	125.0	123.5	166.1	39.7	47.5
OPPWPC	123.8	121.6	166.3	38.6	46.2

Table 2: Thermal parameters for PP and its composites determined from DSC exotherms at the cooling rate of 5 K.min<sup>-1</sup>

Table 2 shows the thermal parameters of PP, WPC, MAWPC and OPPWPC.

The crystallinity of iPP is much higher than that of all the composites. Wood and lignocellulosic materials are complex materials which consist mainly of cellulose, hemicellulose and lignin. Cellulose represents the crystalline structure of wood while the hemicelluloses and lignin are amorphous structures [23]. The crystallinity of MAWPC composite was slightly higher than that of OPPWPC and WPC, suggesting that the crystallization behavior of iPP with MAPP is slightly higher than that with OPP due to chain branching of MA and the better dispersion of MAPP in the polymer matrix [24].

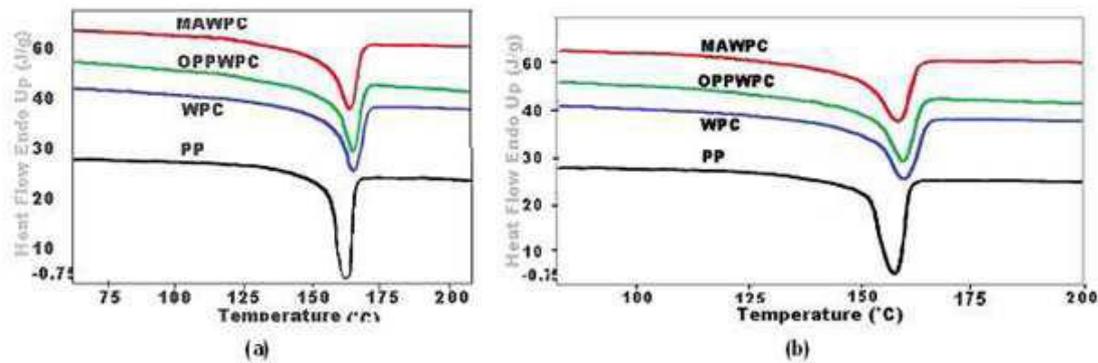


Figure 2: DSC thermograms for PP and its composites at two cooling rates of (a) 5 and (b) 10 K.min<sup>-1</sup>

Figure 2 shows the DSC thermograms for PP and its composites at selected cooling rates of (a) 5 and (b) 10 K.min<sup>-1</sup>. The results are summarized in table 2. For the neat PP only a single endothermic melting peak occurs at 158°C corresponding to the melting of its  $\alpha$  crystalline phase. WPC showed a slightly higher melting temperature (1–5°C) than neat PP. In fig.2, it was observed that both  $T_c$  and  $T_p$  decreased as the cooling rate increased. For example,  $T_p$  of neat PP decreased about 4 K when the cooling rate increased from 5 to 10 K.min<sup>-1</sup>. A similar behavior was observed for the composites. The faster the cooling rate, the lower the temperature range at which the crystallization occurred. A slower cooling rate provides better fluidity and diffusivity for molecules due to low viscosity and allows much more time to activate nuclei at a higher temperature. On the contrary, at faster cooling rates, the activation of the nuclei occurs at a lower temperature [25]. On the basis of these results, it can be concluded that better nucleation ability was achieved when chemically modified beech wood was used to obtain composites of iPP [26], other authors [27] have noticed that the nucleation ability is improved when the wood particles are added to HDPE matrix. The presence of coupling agent in PP leads to an obvious increase in  $T_p$ , which can be observed intuitively in fig.2. This implies that wood with these coupling agents is an effective nucleating agent to increase the rate of crystallization of the polymer. The effect of OPP is less than that of MAPP. This may be ascribed to the weakened nucleating ability of OPP and the improved interfacial adhesion between PP and OPP in the composites where the movement of PP segments are inhibited, thus leading to the reduction of the crystallization rate of PP in the composites. In the composites with and without coupling agent it can be seen an obvious increase in  $T_m$ . The addition of wood flour to neat PP leads to some difference in crystallization index which implies that the wood flour acts as a nucleating agent for the

polymer matrix. Similar results were obtained in previous studies, it has been reported in some papers that wood particles act as effective nucleating agents [27, 28, 29].

### III. 3 Wide-Angle X-ray scattering

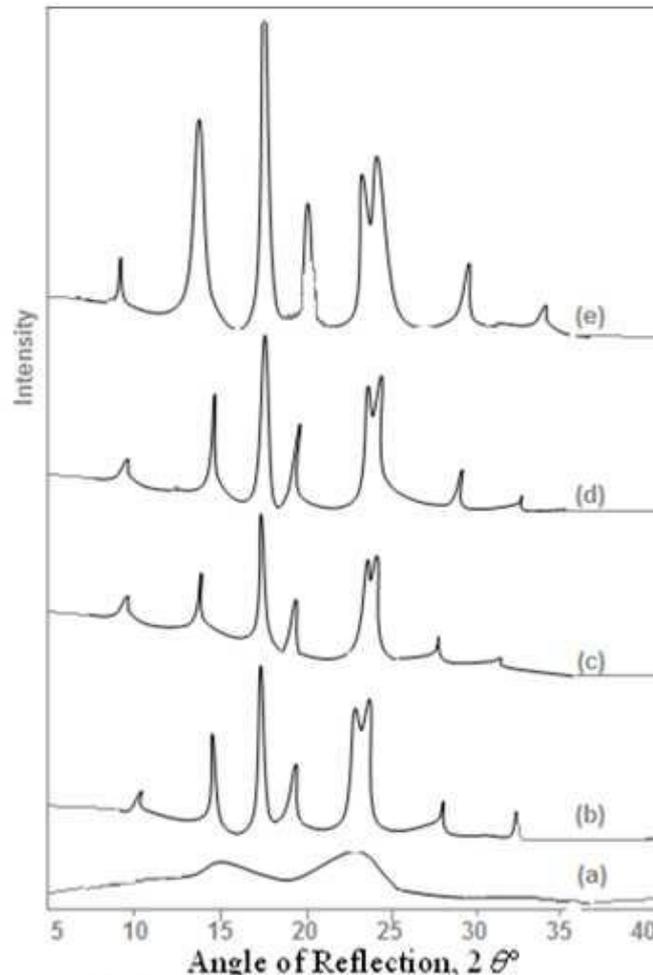


Figure 3: Wide-Angle X-ray scattering for characterization and morphology of neat PP, wood and their composites

Figure 3 shows the X-ray diffraction patterns of wood (fig.3a), PP (fig.3e), WPC (fig.3d), MAWPC (fig.3c,) and OPPWPC (fig.3 b) which were cooled down to room temperature at a rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ . In addition to the sharp diffraction peaks, the shoulder on fig.3 is the characteristic diffraction band of the amorphous regions. The characteristic peaks of WPC, MAWPC, and OPPWPC are similar to those of neat PP, as shown in fig.3. The figures show the dependence of the peaks position and its width on the wood and additives' incorporation. The main feature of these results is the decrease of the peaks accompanied by a reduction of its width by increasing the amount of wood and other agents incorporated in the composite.

b There are no new characteristic peaks or significant differences appearing in the X-ray patterns of the composites, indicating that the crystalline structure of PP remains unchanged

upon blending with WF or coupling agent. As can be seen in fig.3, however, the intensity of the crystalline peaks of PP (fig.3 e) decreases as WF and coupling agent was added (fig 3: b, c, and d). The XRD trace recorded on the wood flour (fig.3a) is characteristic for the cellulose form [30] and it does not change during compounding. Our PP block copolymer crystallizes in the  $\alpha$ -form. The possible presence of the  $\beta$ -form modification was revealed by comparing the recorded pattern to that of a sample crystallized entirely in this form [31]; no trace of the  $\beta$ -form modification could be found either in the neat polymer or in the composites. Compounding did not change the crystal modification of PP, and the addition of functionalized polymers did not have any effect on crystalline morphology either. The cellulose was indexed as a nucleating agent of PP and induces transcrystallinity. The shift of Tc towards higher temperatures in the presence of MAPP was observed in the WPCs (fig.2). This indicated that the phenomenon of crystallization during the cooling occurred more rapidly in WPCs containing MAPP than in the pure PP with only wood; this phenomenon leads to higher crystallinity and thicker lamellae [32, 33]. These changes lead to an increase in the stiffness of the polymer matrix [32, 33].

### III. 4 Mechanical properties

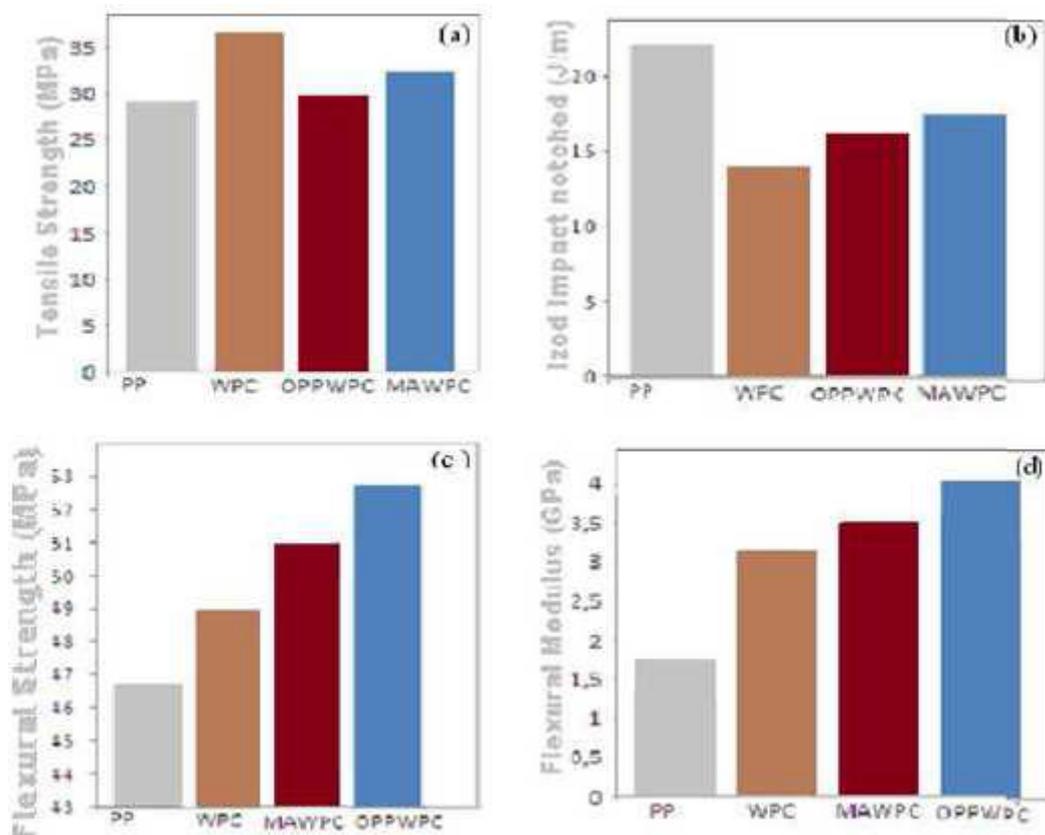


Figure 4: Mechanical properties of PP and its composites

Figure 4 shows tensile and flexural strength, flexural modulus, and izod impact notched. Flexural strength and modulus of the composites of both PP and its composites are shown respectively in figs.4c and 4d. In both cases, addition of wood has increased the flexural strength of the composites compared to neat PP. A significant improvement in the flexural strength is observed for the composites with coupling agent compared to those of PP and its composite without additive. Since wood is high modulus material higher wood concentration (50 %) demands higher stress for the same deformation and higher degree of interfacial adhesion between the wood and the matrix provides better stress transfer from the matrix to the filler. Addition of wood significantly increased the flexural modulus and flexural strength of the composites. The modulus changes from 1.8 to 4.0, which roughly corresponds to an increase of 120%. With the addition of coupling agent the phenomenon becomes more pronounced especially with MAPP. The increase in modulus upon addition of MAPP or OPP is most likely caused by an improvement in dispersion of the cellulose fibers in the polypropylene matrix. At similar compatibilizer contents, the composites with OPP exhibited a higher flexural modulus than those containing MAPP. The addition of 3% MAPP increased the flexural modulus by about 15%, whereas the addition of 3% OPP significantly increased the flexural modulus by about 35% compared to that of the control. The addition of wood flour in the composites increased the stiffness, however, reduced the elongation at break. The stress concentration at the fiber ends and poor interface bonding between wood and PP matrix have been recognized as the leading causes for the embrittlement. Incorporation of wood fibers tended to decrease elongation at break and impact strength of PP, as shown in our recent work [12]. Adding wood increase the interfacial area and weaken the filler–matrix interaction, resulting in a decreasing trend of the tensile strength [34, 35]. In order to achieve better mechanical properties of the composites, coupling agent was added. The interfacial bonding between the filler and the PP matrix is improved due to the presence of coupling agent, and the fracture occurred at the filler itself. This means that the stress is well propagated between the filler and the polymer matrix, resulting in enhanced flexural strength and modulus in response to stress. The curves of the notched Izod impact energy for the WPCs are showed in fig.4 (b). The impact strength of composites is governed mainly by two factors: first, the capability of the filler to absorb energy that can stop crack propagation and second, poor interfacial bonding which induces micro-spaces between the filler and the matrix, resulting in easy crack propagation [36, 37]. The interfacial bonding between the filler and PP matrix is improved by the additive. This means that the stress is well propagated between the filler and the polymer matrix, resulting in improved the bending strength and the

modulus in response to stress. The impact test machine used in this study did not provide enough energy to break the neat PP because of the high flexibility of the PP matrix. By contrast, all of the composites broke completely. The impact energy decreased when wood flour is loading in the composites. The wood content in the composites led to an increased stress concentration because of the poor bonding between the wood flour and the polymer. Although crack propagation became difficult in the polymeric matrix reinforced with filler, the decrease in the impact energy observed was ascribed to fiber ends, at which microcracks formed and fibers debonded from the matrix. These microcracks were a potential point of composite fractures. Another reason for the decreased impact strength may be the stiffening of polymer chains due to bonding between wood–fibers and matrix [12]. The presence of wood–fibers in the PP matrix provides points of stress concentrations, thus providing sites for crack initiation. The composite with OPP shows higher impact strength than the composite with MAPP. In this case the compatibility between PP matrix and the MAPP chains grafted on the fiber surface results in a more brittle surface, thereby decreasing the impact strength. This indicates that interfacial bonding between the filler and the matrix has significantly improved upon chemical treatment leading to increased stress transfer efficiency from the matrix to the fiber. Slightly higher values of impact strength for composites with MAPP and OPP could be due to more favorable interaction between the wood particles and the PP matrix. The increase in the tensile strength and stiffness is attributed to the improved interfacial bonding between the wood flour and the PP matrix. Such improvement is due to the formation of ester bonds between the anhydride carbonyl groups of MAPP and hydroxyl groups of the wood fibers [38, 39]. This hypothesis is confirmed by previous studies [40] that show anhydride moieties of functionalized polyolefin coupling agents entered into an esterification reaction with the surface hydroxyl groups of wood flour. Upon esterification, the exposed polyolefin chains diffuse into the PP matrix phase and entangle with PP chains during hot pressing. These changes create chemical bonds at the interface between the wood flour and the PP matrix and thereby improve the compatibility between the wood flour and PP matrix. This, in turn, enhances the mechanical properties of the composites [41].

#### **IV. Conclusion**

All of the results obtained in the present study support a conclusion that with MAPP, OPP and without these two coupling agents, wood acted as nucleating agents and increased the crystallization rate of PP. In the composites, wood with MAPP is more efficient in terms of nucleating agent for PP compared to wood with OPP and much more than wood without

additive. With 3% concentration of coupling agent, we notice a more uniform distribution of the wood's particles with a little quantity of aggregates. Tensile strength, flexural strength and modulus values increased in the presence of the compatibilizer. This was attributed to the improvement of the interface between the two phases due to the better compatibility of the phases. In the composites without coupling agent, there are distinct cavities between the matrix and the fibers, indicating poor adhesion. The addition of the compatibilizer resulted in greater reinforcement of composites, as indicated by the improvement in mechanical properties. Tensile strength of composites so prepared increased by almost 45%, whereas 85% increase in flexural properties was observed. This improvement could be related to better dispersion of fiber bundles on PP matrix or to interfacial interactions and morphological changes in the presence of compatibilizer. However the addition of wood–fibers resulted in a decrease in elongation at break and impact strength of the composites. The results of the present work clearly show that PP and wood flour can be successfully used to produce stable and strong WPCs when using coupling agents like MAPP and OPP. The thermal degradation behavior of the composites ( $T_m$ ,  $T_p$  and  $T_c$ ) characterized by DSC, showed shifted temperatures to higher values after addition of coupling agent. Composites with coupling agent show slightly higher values ( $T_m$ ,  $T_p$  and  $T_c$ ) compared to those of composites without additive, suggesting better dispersion of wood particles into the matrix and better stress transfer from low modulus PP to high modulus wood. The enhancement of the mechanical properties of composites with additives suggests that there is better interfacial contact between wood and polymer which are divergent in polarity. Mechanical properties of composites can be achieved by addition of coupling agents. So, it can be concluded that wood flour and polypropylene with coupling agents have the potential to serve as durable and environmentally friendly products.

## V. References

1. Ishak, Z., Yow, B., Ng, B., Khalil, H., and Rozman, H. (2001). "Hygrothermal ageing and tensile behavior of injection molded rice husk filler polypropylene composite, *J Appl Polym.Sci.* 81(3): 742-749.
2. Park, B. D, and Balatinecz, J. J, (1996). Effects of impact modification on the mechanical properties of wood-fiber thermoplastic composites with high impact polypropylene (HIPP), *J. Thermoplast. Compos*, 9: 342-364.

3. Matuana, L.M, Woodhams, R.T, Park, C.B, and Balatinecz, J.J, (1998). Influence of Interfacial Interactions on the Properties of PVC/Wood-Fiber Composites, *SPE ANTEC, Tech. Papers*, 56: 3313-3318.
4. Mohanty, A.K, Drzal, L.T, and Misra, M, (2002). Novel hybrid coupling agent as an adhesion promoter in natural fibre reinforced powder polypropylene composites, *J Mater Sci Lett*, 21: 1885–1888.
5. Lu J. Z, Wu Q, and McNabb H.S, (2000). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments, *Wood Fiber Sci*, 32: 88–104.
6. Chun, I, and Woodhams, R. T, (1984). Use of processing aids and coupling agents in micareinforced polypropylene, *Polym. Comp.* 5(4): 250-257.
7. Dalvåg, H, Klason, C, and Strömvall, H. E, (1985). The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part II. Filling with processing aids and coupling agents, *Intern. J. Polymeric Mater.* 11: 9-38.
8. Schneider, M. H, and Brebner, K. I, (1985). Wood-polymer combinations: The chemical modification of wood by alkoxy silane coupling agents, *Wood Sci. Technol.* 19(1): 67-73.
9. Lu, J. Z, Wu, Q, and McNabb, H.S, (2000). Chemical coupling in wood fibre and polymer composites: a review of coupling agents and treatments, *Wood Fibre Sci*, 32(1):88–104.
10. Krzysik, A.M, Youngquist, J. A, Myers, G. E, Chahyadi I.S, and Kolosick, P.C, (1990). Wood–polymer bonding in extruded and nonwoven web composites panels, *Wood Adhesives Symposium of USDA Forest Service, Madison, WI*: 183–189.
11. Ndiaye, D, Fanton, E, Morlat-Therias, S, Vidal, L, Tidjani, A, and Gardette, J. L, (2008). Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties, *Compos Sci Technol*, 68: 2779-2784.
12. Diene, N, Matuana, L. M, Sandrine M.T, Vidal, L, Tidjani, A, and Gardette, J.L, (2011). Thermal and mechanical properties of polypropylene/wood-flour composites, *J Appl Polym Sci*, 119(6): 3321-3328.
13. Oksman, K, Lindberg, H, and Holmgren, A, (1998). The nature and location of SEBSMA compatibilizer in polyethylene-wood flour composites, *J Appl Polym Sci*, 69(1): 201- 205.
14. Simonsen, J. Jacobsen, and Rowell, R, (1998). Wood-fiber reinforcement of styrene maleic anhydride copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 68: 1567-1573.

15. Yuan, Q, Awate, S, and Misra, R. D. K, (2006). Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites, *J Appl Polym Sci*, 102(4): 3809-3818.
16. Gray, D.G, (1974). Polypropylene transcrystallization at the surface of cellulose fibers, *J Polym Sci: Polym Lett*, 12: 509 –515.
17. Abdouss, M, Sharifi-Sanjani, N, (1999). Oxidation of polypropylene homopolymer in the molten state in presence of air, *J Macrom Sci. Pure Appl Chem*, 36: 1521-1535.
18. Valentini, L, Biagiotti, J, Kenny, J. M, and Santucci, S. (2003). Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites, *Compos Sci Technol*, vol. 63: 1149-1153.
19. Canche-E. G, Cauich-Cupul J.I, Mendizabal E, Puig J.E, Vazquez-T. H, and Herrera-F. P.J, (1999). Mechanical properties of acrylate-grafted henequen cellulose fibres and their application in composites, *Compos Part A* 1999; 30: 349–359.
20. Kamal B. A, Shusheng Pang, Mark P. Staiger, (2008). Dimensional stability and mechanical behaviour of wood–plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE), *Composites: Part B* 39: 807–815.
21. Balsuriya P.W, Ye L, and Mai Y, W. (2002). Mechanical properties of wood flake–polyethylene composites II. Interface modification, *J Appl Polym Sci*. 83: 2505–2521.
22. Joseph P.V, Joseph K, Thomas S, Pillai C.K.S, Prasad VS, Groenincks G, and Sarkissova M, (2003). The thermal and crystallization studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites, *Compos part A*, 34: 253–266.
23. Wikberg H, and Mauna S.L, (2004). Characterisation of thermally modified hardwood and softwoods by <sup>13</sup>C CP/MAS NMR, *Carbohydr Polym*, 58: 461– 466.
24. Pracella M, Chionna D, Anguillesi I, Kulinski Z, and Piorowska E, (2006). Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres, *Compos Sci Technol*, 13: 2218–2230.
25. DiLorenzo, M, and Silvestre, C, (1999). Non-isothermal crystallization of polymers, *Prog. Polym. Sci*, 24: 917-950.
26. Borysiak, S, and Doczekalska, B, (2006). Influence of chemical modification of wood on the crystallisation of polypropylene, *Holz. Roh. Werkst.* 64: 451- 454.
27. Bouafif, H, Koubaa, A, Perré, P, Cloutier, A, and Riedl, B, (2009). Wood particle/highdensity polyethylene composites: Thermal sensitivity and nucleating ability of wood particles, *J. Appl. Polym. Sci*, 113: 593-600

28. Garbarczyk, J, Paukszta, D, and Borysiak, S, (2002). Polymorphism of isotactic polypropylene in presence of additives, in blends and in composites, *J. Macromol. Sci. Phys*, 41: 1267-1278.
29. Mathew, A. P, Oksman, K, and Sain, M, (2006). The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid, *J. Appl. Polym. Sci*, 101: 300-310.
30. Tasker S, Badyal J.P.S, Backson S.C.E, and Richards R.W, (1994). Hydroxyl accessibility in celluloses, *Polymer*, 35(22): 4717– 4721.
31. Bengtsson, M, Baillif, M, and Oksman, K, (2007). Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber- polypropylene composites, *Compos A*, 38: 1922-1931
32. Varga J, (1992). Supermolecular structure of isotactic polypropylene, *J Mater Sci*, 27(10): 2557–2579.
33. Pukańszky B, Mudra I, and Staniek P, (1997). Relation of crystalline structure and mechanical properties of nucleated polypropylene, *J Vinyl Additive Technol*, 3(1): 53– 57.
34. Bengtsson, M, Baillif, M, and Oksman, K, (2007). Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber- polypropylene composites, *Compos A*, 38: 1922-1931.
35. Chen-F. K, Chen-Chi M. M., Hsu-Chiang K, Han-Lang W, Yu-Mei L, Wu, H. L, and Liao, Y. M, (2006). Preparation and characterization of the novel water-crosslinked cellulose reinforced poly(butylene succinate) composites, *Compos Sci Technol*, 66(13): 2231-2241.
36. Yang H.S, Kim H.J, Son J, Park H.J, Lee B.J, and Hwang T.S, (2004). Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study, *Compos Struct*, 63: 305- 312.
36. Jamal SM, Ahmad I, Abdullah I, (2006). Effect of rice husk filler on the mechanical and thermal properties of natural rubber compatibilized high density polyethylene/natural rubber blends, *J Polym Res*, 13: 315-321.
37. Felix JM, Gatenholm P. Effect of compatibilizing agents on the interfacial strength in cellulose–polypropylene composites. (1991). *Atlanta, USA: Publ by ACS, Washington, DC, USA*: 123–124.
38. Kazayawoko M, Balatinecz J.J, and Woodhams R.T, (1997). Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectra of wood fibers treated with maleated polypropylenes, *J Appl Polym Sci*, 66(6): 1163–1173.

39. Matuana L.M, Balatinecz J.J, Sodhi R.N.S, and Park C.B, (2001). Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy, *Wood Sci Technol*, 5(3): 191–201.
40. Kamal B. A, Shusheng P, and Mark P. S, (2008). Dimensional stability and mechanical behaviour of wood–plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE), *Composites: Part B*, 39: 807–815.

**Acknowledgements:** We thank Professor Laurent M. Matuana of Michigan State University (USA) and all the staff of the Manufacturing Laboratory for permitting us to manufacture some samples.

Article 4 accepté:

**INTECH**  
open science | open minds

In Tech d.o.o.  
Janeza Trdine 9  
51000 Rijeka, Croatia  
[www.intechweb.org](http://www.intechweb.org)  
T/F +385 51 686 166  
E [info@intechweb.org](mailto:info@intechweb.org)  
WWW: [intechweb.org](http://intechweb.org)

## NOTIFICATION OF ACCEPTANCE

**October 10, 2012**

Dear Dr. Ndiaye,

On behalf of the Editorial Board it is my pleasure to inform you that the manuscript titled  
**“Morphology and thermo mechanical properties of wood /Polypropylene composites”**

has been accepted for publication in the book "**Polypropylene**", ISBN 979-953-307-489-3.

We firmly believe that your contribution will be of great importance for the scientific community.

Sincerely yours,



**INTECH**  
d.o.o. Rijeka

**INTECH**  
open science | open minds

In Tech d.o.o.  
Janeza Trdine 9  
51000 Rijeka, Croatia  
[www.intechweb.org](http://www.intechweb.org)  
T/F +385 51 686 166  
E [info@intechweb.org](mailto:info@intechweb.org)  
WWW: [intechweb.org](http://intechweb.org)

---

## NOTIFICATION OF ACCEPTANCE

---

October 10, 2011

Dear Dr. Ndiaye,

On behalf of the Editorial Board it is my pleasure to inform you that the manuscript titled  
**"Morphology and thermo mechanical properties of wood /Polypropylene composites."** has been accepted for publication in the

book "**Polypropylene**", ISBN 979-953-307-489-3.

We firmly believe that your contribution will be of great importance for the scientific community.

Sincerely yours,  
Aleksandar Lazinica, CEO

Lazinica Aleksandar

**INTECH**  
d.o.o. Rijeka

## **Morphology and thermo mechanical properties of wood /polypropylene composites.**

Diène Ndiaye<sup>1\*</sup>, Bouya Diop<sup>1</sup>, Coumba Thiandoume<sup>2</sup>, Papa Alioune Fall, Abdou Karim Farota<sup>1</sup> and Adams Tidjani<sup>2</sup>

1. *Universite Gaston Berger de Saint-Louis, Senegal*

2. *Universite Cheikh Anta Diop de Dakar, Senegal*

\* *Corresponding author E-mails: [diene.ndiaye@ugb.edu.sn](mailto:diene.ndiaye@ugb.edu.sn) // [diendiay@yahoo.fr](mailto:diendiay@yahoo.fr)*

### **Abstract:**

The morphology and mechanical properties of wood polymer composite (WPC) generally depend on the wood content, wood/matrix interfacial bond as well as coupling agents added. The manufacturing process also plays an important role on the reinforcement distribution in the matrix. The main purpose of this article is the characterization and the study of thermo mechanical properties of WPC. Scanning electron micrographs provides evidence for strong interactions between the wood flour and the polypropylene matrix when maleated polypropylene (MAPP) is added. The problem of incompatibility of interface between the wood and polymer has been substantially resolved through the addition of maleic anhydride in the composite manufacturing by improving adherence of hydrophilic wood and hydrophobic polymer matrix. The thermal tests carried out with the produced samples showed an increased crystallization temperature ( $T_c$ ), crystallinity  $x_{cor}$  (%), and melting temperature ( $T_m$ ) with wood loading. Wood with maleic anhydride played the role of nucleating agent and induced the crystallization of the polymer matrix. The mechanical properties like tensile strength, tensile modulus and flexural strength increased with increasing wood-flour content. In contrast, the Izod impact strength and flexural stress decreased with wood-flour content. With wood, the composite becomes stiffer and is not ready to propagate stress. The long-term behavior of composite materials is a concern researching for their applications so it is necessary to have knowledge for the mechanical properties of this new generation of engineering materials.

**Keywords:** Wood, polymer, composites, thermal properties.

## **1. Introduction**

Because of the future scarcity of fossil raw material and taking into account current environmental concerns, the development of eco-materials occupies a large number of research centers. Wood polymer composites (WPC) made from wood flour and polymer matrices, are part of this logic. In today's world, the growing needs of the population and the growing technological innovation are pushing industrial and researchers to move towards so-called new generation products such as wood composites, polymers whose production increases considerably from year to year. In recent years, wood–fibers have gained significant interest as reinforcing material for commercial thermoplastics. They are now fast evolving as a potential alternative to inorganic fillers for various applications. These Composites made from blends of thermoplastics and natural fibers have gained popularity in a variety of applications because they combine the desirable durability of plastics with the cost effectiveness of natural fibers as fillers or reinforcing agents and several advantages like low density, high specific properties, non-abrasive to processing equipment, low cost and most importantly biodegradability (Timmons et al., 1971). In tropical countries, fibrous plants are available in abundance; these fibers with high specific strength improve the mechanical properties of the polymer matrix. Wood is renewable, recyclable and biodegradable, characteristics well appreciated by environmentalists. For these reasons, combining the plastic timber produces a more accepted material. However, consumers want more and more natural materials. But in practice there are a lot of waste that can be exploited in combination with polymers to form composites that are resistant thermoplastic timber, recyclable and can be burned for energy recovery. The addition of wood fibers, into the plastic matrix leads to an improvement in the stiffness of the composite and decreases in the abrasiveness on processing equipment and density of the product compared to mineral fillers. Because of these attributes, wood-flour/polypropylene composites (WPCs) are used in a variety of innovative applications. A composite material is a blend of at least two different elements. The new material thus formed, has properties that the elements alone do not possess. Wood polymer composite consists of a wooden frame called reinforcement (load) that provides the mechanical strength and protection called matrix that is the plastic (thermosetting or thermoplastic resin), which ensures the cohesion of the structure and transmission efforts towards the reinforcement while ensuring the cohesion of the material, gives it its final form and provides the interface with the mechanical environment and additives (accounting, anti-UV, antioxidants, fire retardants) which give the composite properties particular requirements

for durability and performance of these materials for outdoor use. However the primary drawback of using wood–fibers for reinforcement is the poor interfacial adhesion between polar-hydrophilic wood–fibers and non polar-hydrophobic plastics (Diène et al., 2008). The WPC are used in four areas: Building materials account for 75% of production. The products concerned are mainly patios, fences, doors, windows and moldings decorative. The consumer and industrial products account for 10% of this market. In this domain, WPC are used in making furniture, cabinets, floor, pallet handling, brackets, boxes and containers. Motor vehicles occupy 8% of this sector. WPC are like interior components of vehicles such as door panels, components of trunk, empty-pockets, cargo cover and so on. Other applications include mainly municipal infrastructure, marine applications, etc... They account for 7% of the production. Among the products manufactured facilities parks, picnic tables, modules, games, etc... Interfacial interactions are very weak in wood flour /polymer composites, because the surface free energy of both the filler and the polymer is very small (Maldas & Kokta, 1993). As a consequence adhesion must be improved practically always to achieve acceptable properties. Various techniques are used or at least tried for the improvement of interfacial adhesion including the treatment of the wood with sodium hydroxide (Ichazo et al. 2001; Cantero et al. 2003), coupling with functional silanes (Ichazo et al. 2001 ), or the coating of wood flour with stearic acid (Stark N.M., 1999; Raj R.G. & Kokta B.V., 1991). However, polymers functionalized with maleic anhydride (Kazayawoko et al., 1999; Bledzki A. K. & Faruk O., 2002). The functional groups of these polymers were shown to interact strongly or even react chemically with the surface of wood (Lu et al., 2005; Kazayawoko et al. 1997), while the long alkyl chains diffuse into the matrix making stress transfer possible. The aim of this work is to develop composite materials from polyolefin (polypropylene) and wood flour with coupling agent. One of most popular methods to improve the durability of wood is chemical modification by some small chemical reagents. Among these reagents, acid anhydrides, inorganic acid esters, acid chlorides, aldehydes, lactones, reactive vinyl compounds, epoxides and isocyanates are most useful compounds. In this research, maleic anhydride was selected for its active ring-anhydride group, which is capable of easily reacting with hydroxyl groups on wood without reversed effect on environment and resultantly reducing amounts of hydroxyl groups. Consequently, it's a promising way to improve the wood durability. A first series of specimen was obtained by blending wood flour and polymeric material. In a second series, polypropylene grafted- maleic anhydride was added to the previous ingredients. The first key point for the production of acceptable WPC is the compatibility between wood and polymer host matrix. Wood is hydrophilic in nature (high

surface tension), which lowers the compatibility with hydrophobic polymeric material (low surface tension) during composite preparation; this leads to WPCs with poor dispersions of wood fibers ( Kazayawoko et al., 1999, 1997; Woodhams et al., 1984; Li Q. & Matuana LM., 2003). Scanning the literature, one can find different surface treatments that have been experienced to improve wood/polymer adhesion in composites. Remind that the level of adhesion and/or the dispersion state of wood are the key points for the improvement of mechanical properties of the composites. Indeed, the wood particles which have high strength and modulus – with good adhesion and uniform dispersion – can impart better mechanical properties to the host polymer in order to obtain a composite with better properties than those of the unfilled polymer. Substantial research has been carried out on the surface modification of wood fibers with coupling agents to improve the strength properties of WPCs (Woodhams et al., 1984; Li Q. & Matuana L. M., 2003), among these, the addition of maleated polypropylene (MAPP) in polypropylene (PP)-based WPCs has been shown to appreciably improve the dispersion of fibers in the matrix and the mechanical properties of WPCs because of the formation of linkages between the OH groups of wood and maleic anhydride. Many authors (Kazayawoko et al., 1999; Woodhams et al., 1984) in-depth studies have elucidated the mechanisms of adhesion between MAPP treated wood fibers and the PP matrix that cause the improvement. In our study the effects of the incorporation of wood particles with and without a compatibilizing agent on the processing and properties of WPC and the effects of wood flour concentrations on the mechanical properties of the composites were investigated and the results are discussed.

## **2. Experimental**

### **2.1 Materials**

The wood flour particles of 425 microns (40-mesh) in size were kindly donated by American Wood fibers (Schofield, WI) and are constituted predominantly with ponderosa pine, maple, oak, spruce, southern yellow pine, cedar. The wood was oven dried at 100°C for 24 h before processing to remove moisture. The isotactic polypropylene matrix (PP) has a density of 0.9 g/cm<sup>3</sup> and a melt flow index of 2.5 g/10 min, it was provided by Solvay Co. Polypropylene grafted with maleic anhydride (MAPP) with an approximate maleic anhydride (MA) content of 3 wt % was purchased from Aldrich Chemical Company, Inc. (Milwaukee, WI). All ingredients were used as received.

## **2.2 Compounding and processing**

Before compounding, the wood flour was dried in an oven for at least 48 h at 105°C to a moisture content of less than 1%. The dried wood flours were stored in a sealed plastic container to prevent the absorption of water vapor. The PP matrix, dried wood flour, MAPP, were added to a high-intensity mixer (Papenmeier, TGAHK20, Germany) and dry-blended at room temperature for 10 min. After blending, the compounded materials were stored in a sealed plastic container. Several formulations were produced with various contents of wood flour, PP and MAPP (Table 1). For the mechanical property experiments, test specimens were molded in a 33-Cincinnati Milacron reciprocating screw-injection molder (Batavia, OH). The nozzle temperature was set to 204°C. The extrudate, in the form of strands, was cooled in the air and pelletized. The resulting pellets were dried at 105°C for 24 h before they were injection-molded into the ASTM test specimens for flexural, tensile (Type I, ASTM D 638), and Izod impact strength testing. The dimensions of the specimens for the flexural tests were 120x 3x 12 mm<sup>3</sup> (Length x Thickness x Width). The different samples and their code are listed in table 1.

## **2.3 Electron and optical microscopy**

The state of dispersion of the wood inside the polymeric matrix was analyzed using optical microscopy on samples of 100–200 μm thick. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to obtain microphotographs of the fracture surfaces of the wood composites. These fractures have been performed in liquid nitrogen to avoid any deformation. SEM has been performed using a FEI Quanta 400 microscope working at 30 kV. The polymer surface was examined with LEICA optical microscope working in a transmission mode. Samples were thin enough that no special preparation of the samples was needed for their observations with the optical microscope.

## **2.4 Differential scanning calorimetry (DSC)**

Wood, natural and synthetic polymers are subject to a degradation of the mechanical properties under the influence of increased temperatures (Munker M., 1998). It is very important to have knowledge about the effect of the processing temperatures in relation to the processing duration because there is always thermal stress during the manufacturing of WPC. Important properties concerning the thermal stability of the WPC are obtained from the

differential scanning calorimetric (DSC). DSC is widely used to characterize the thermal properties of WPCs. DSC can measure important thermoplastic properties, including the melting temperature ( $T_m$ ), heat of melting, degree of crystallinity [ $x(\%)$ ] crystallization, and presence of recyclates/ regrinds, nucleating agents, plasticizers, and polymer blends (the presence, composition, and compatibility). Thermal analysis of the WPC samples was carried out on a differential scanning calorimeter (PerkinElmer Instruments, Pyris Diamond DSC, Shelton, Connecticut) with the temperature calibrated with indium. All DSC measurements were performed with powdered samples of about  $(8-10) \pm 0.5\text{mg}$  under a nitrogen atmosphere with a flow rate of 20 ml/min. Three replicates were run for each specimen. All samples were subjected to the same thermal history with the following thermal protocol, which was slightly modified from the one reported by (Valentini L. et al., 2003):

First, the samples were heated from 40 to 180°C at a heating rate of 20°C/min to erase the thermal history.

Second, the samples were cooled from 180 to 40.00°C at a cooling rate of 10°C/min to detect the crystallization temperature ( $T_c$ ).

Finally, the samples were heated from 40 to 180°C at a heating rate of 10°C/min to determine  $T_m$ .  $T_m$  and the heat of fusion ( $\Delta H_m$ ) were calculated from the thermograms obtained during the second heating. The values of  $\Delta H_m$  were used to estimate  $x(\%)$ , which was adjusted for each sample.

## 2.5 Mechanical tests

Tensile tests (tensile strength and tensile strain) and three-point flexural tests (flexural strength) were carried out on an Instron 5585H testing machine (Norwood, MA) with crosshead rates of 12.5 and 1.35 mm/min according to the procedures outlined in ASTM standards D 638 and D 790, respectively eight replicates were conducted to obtain an average value for each formulation. Before each test, the films were conditioned in a 50% relative humidity chamber at 23°C for 48 h. The Izod impact strength was measured with an Instron impact pendulum tester (model PW5) according to ASTM D 256 with acutely notched specimens (notch depth = 2 mm) at room temperature. Each mean value represented an average of eight tests. The impact strength is defined as the ability of a material to resist the fracture under stress applied at a high speed. The impact properties of composite materials are directly related to their overall toughness. In the Izod impact strength standard test, the only measured variable is the total energy required to break a notched sample. Specimens for the

test had the followed dimensions 50 x 12.7 x 3.2 mm<sup>3</sup>. Eight replicates for each composition were tested for impact strength.

Sample	PP (%)	Wood (%)	Sample	PP (%)	Wood (%)	MAPP
WPPC0	100	0	WPPC0*	95	0	5
WPPC1	95	5	WPPC1*	90	5	5
WPPC3	75	25	WPPC3*	70	25	5
WPPC4	50	50	WPPC4*	45	50	5

Table 1: Composition and code of the wood/polymer composites (percentage is in weight). The star (\*) denotes a composite with Wood/PP and 5% wt MAPP.

### 3. Results and discussions

The results are discussed in several sub-sections in accordance with the goals of the study.

#### 3.1 Structure and morphology (SEM)

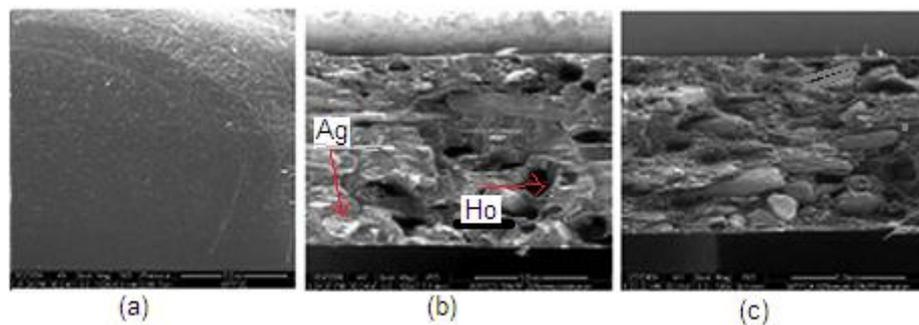


Figure 1: SEM micrographs of (a) pure PP and composites containing (b) wood/PP (25/75) and (c) wood/PP/MAPP (25/70/5).

Ho seems holes and Ag seems aggregate.

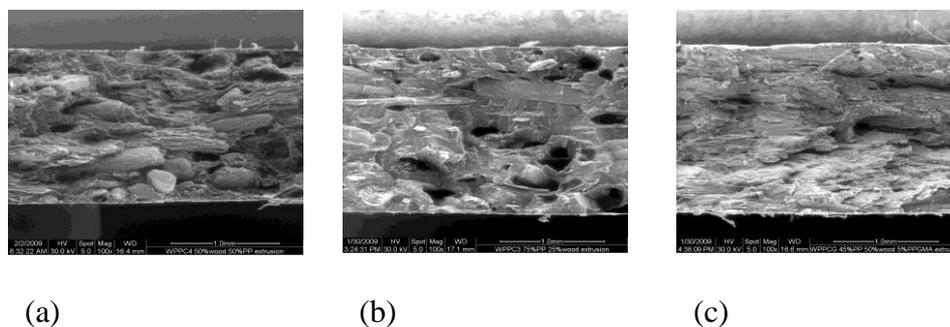


Figure 2: SEM micrographs (a) Wood/PP (50/50), (b) Wood/PP (25/75) and (c) Wood/PP/MAPP (25/70/5).

Figure 1 and figure 2 show the micrographs of WPCs. It is well known that the properties of wood polymer composites are highly dependent on the wood dispersion and adhesion with the polymer matrix. Figure 1a shows the SEM image of the pure PP fracture surface which was smooth and featureless. As for the WPC, the wood's particles are detected as white dots in figure 1b, 2a and 2b. These figures reveal more separate wood chips and polymer areas for the non compatibilized system. The micrograph in Fig.1c and fig.2c, show that with MAPP there is better dispersion and less voids than without MAPP in fig.1b, fig.2a and fig.2b. On the other hand, between the fig.2a and 2b, it is visible that the dispersion is better in figure 2b; where there's less wood, these two figures show that dispersion decrease with wood loading. When the wood content was enough higher, the particles were uniformly distributed in the PP matrix. They exhibited many single disperse particles and aggregates integrated with particles. The matrix is not enough to encapsulate the solid micro particles of wood. However, large aggregates were found, and the aggregate size increased substantially in these micrographs with higher wood loading. The copolymers in the blends can act as a compatibilizer decreasing the interfacial tension between the blend components of the mixture while enhancing the dispersion of dispersed phase in the matrix (Moon H.S., 1994). MAPP improves interfacial adhesion and prevents the debonding of even very large particles. Interfacial interactions and the strength of adhesion determine micromechanical deformation processes and the failure mode of the composites (Renner et al., 2009). The SEM micrographs taken from the surface of broken specimens provide indirect information about the failure mode and interfacial adhesion. Fig.1c and fig.2c present the fracture surface of specimens prepared with MAPP. The coverage of the wood with the polymer and the relatively small number of holes related to debonding or fiber pull out indicate good adhesion. On the other hand, the opposite is observed in composites prepared without MAPP. The number of debonded particles is quite large, the contours of particles remaining on the surface are sharp, and adhesion seems to be poor, at least compared to MAPP modification.

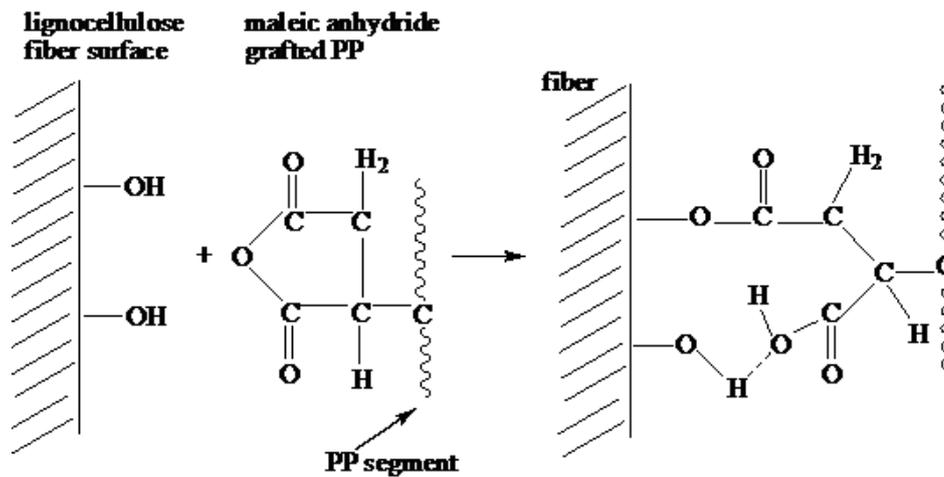


Figure 3: Schematic description of the grafting of maleic anhydride with wood (Gauthier et al., 1999).

Figure 3 shows the summary of the grafting reaction of MAPP with wood.

### 3.2 Thermal and crystallization behavior.

In this work, the thermal stability, the process of crystallization and melting of PP in its composites with wood (red pine) are studied by SEM analysis and differential scanning calorimetry, respectively, as a function of the wood content and coupling agent.

The physical properties of the WPC could be significantly affected by the crystallization characteristics of PP. Table 2 summarizes the results obtained from this heating run for all of the samples. The physical properties of the WPC could be significantly affected by the crystallization characteristics of PP. The measurements were performed immediately after the melt-quenching scans, so the samples had the same thermal history without an aging cycle. The curves revealed the following thermal events with increasing temperature: the cold crystallization process characterized by  $T_c$  and the cold crystallization enthalpy  $\Delta H_c$ , and the melting process with following characteristics melting temperature ( $T_m$ ) and melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ). Comparing the thermograms and calorimetric parameters collected in table 2, one can see that with a filling of wood, as shown in this table, neat PP represented a tiny broad exothermic peak at 120°C, which indicated a rather low cold crystallization capability. However, in the case of WPC, this peak was sharper and appeared at much higher temperature, and the crystallization enthalpies increased correspondingly.

Sample code	T <sub>c</sub> (°C)	-ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	χ(%)	χ <sub>corr</sub> (%)
WPPC0	120.8	87.9	160.1	89.2	37.9	37.9
WPPC1	123.4	94.9	160.8	95.7	34.3	38.2
WPPC3	124.7	92.7	162.5	93.0	30.1	40.1
WPPC4	125.1	89.0	162.7	90.7	20.6	41.2

Table 2: Thermal and Crystalline Properties of the neat PP and WPCs

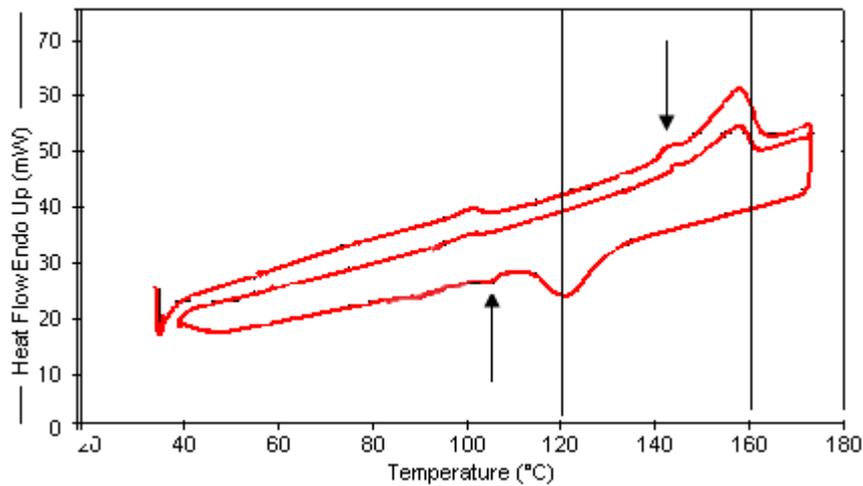


Figure 4: DSC curve of heating and cooling of WPPC3

The double endothermic melting peaks are visible on the thermograms, as shown in fig.4. Due to the reorganization during heating; the composite appears to slide to a more stable phase that melts at a higher temperature. We know that for pure PP one endothermic peak of melting occurs at 160°C corresponding to melting of its crystalline phase  $\alpha$ . On the thermograms of samples with a rate of wood more than 25%, we notice a slight peak at 110°C after the main crystallization peak around 120°C (cooled from the melt) and another small peak at 145°C (heating) before the main melting peak of the composite which arrived at 160°C. This corroborates the heterogeneity of the material. Scanning the literature, some authors have noticed these very specific peaks. Maillard and co-author (Maillard et al., 2008) observed these peaks at the same temperatures. Some authors (Quilin et al., 1993) believe that this is not a real effect, but simply a result in heat capacities between the samples of pure PP and those impregnated wood, causing an apparent shift in temperature measurement. According to the data listed in table 2, the T<sub>c</sub> values of all the WPC were greatly increased compared to that of neat PP.

In the meantime,  $\Delta H_c$  were decreased gradually with increasing the rate of wood incorporated. This phenomenon between reinforcing material and polymer matrix has been reported in many other articles (Nam et al., 2001; Sinha et al., 2002). Generally, with the addition of lower content of wood, the polymer in the WPC, formed crystals much more easily because of the nucleation effect of the wood particles. However, when it reached certain content, the appearance of some aggregates restricted the crystallization behavior of PP. These results suggested that the incorporation of wood enhanced the cold crystalline ability of PP. The crystallization arrives sooner in WPC than in pure PP; this phenomenon was ascribed to a nucleating effect of the wood, which accelerated the crystallization speed of PP. The addition of wood flour had the effect of shifting  $T_m$  to higher temperatures. This increase was accompanied by an increased of crystallinity  $x(\%)$ . We corrected the degree of crystallinity of the composites  $x_{cor}(\%)$  in the equation (1) by taking into account the wood-flour concentration:

$$x_{cor}(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1 - MF) \cdot \Delta H_0} \quad (1)$$

where  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_0$  are respectively the melting enthalpies of the composite and polymer with 100% crystallinity and MF is the mass fraction of the wood in the composite.

This result can be explained by the agglomeration of the wood's particles. More wood's particles were added, and more aggregates were formed. In general, larger aggregates contributed to the crystallization of PP. This significantly conformed by the gradually decrease of  $\Delta H_c$  that corresponded to the increase in wood content. With wood loading, the  $T_m$  increases for all WPC; this was ascribed to the poor thermal conductivity of wood. In the composite, wood flour acted as an insulating material, hindering the heat conductivity. As a result, the WPC compounds needed more heat to melt. Similar findings were previously reported by Matuana and co-author (Matuana L. M. & Kim J.W., 2007) for PVC based wood-plastic composites. They found that the addition of wood flour to the PVC resin caused significant increase in the temperature and energy at which fusion between the particles started. The delayed fusion time observed in rigid PVC/wood flour composites was attributed to the poor thermal conductivity of the wood flour; this decreased the transfer of heat and shear throughout the PVC grains. These phenomena were consistent with the results of this study.

### 3.3 Mechanical properties

Tensile strength, flexural strength, module of elasticity (MOE) and elongation at break provide an excellent measure of the degree of reinforcement provided by the fiber to the composite (Mueller D.H. & Krobjilowski A., 2003). It can be seen from fig.5a and 5b respectively the tensile strength and the tensile modulus increase with wood content.

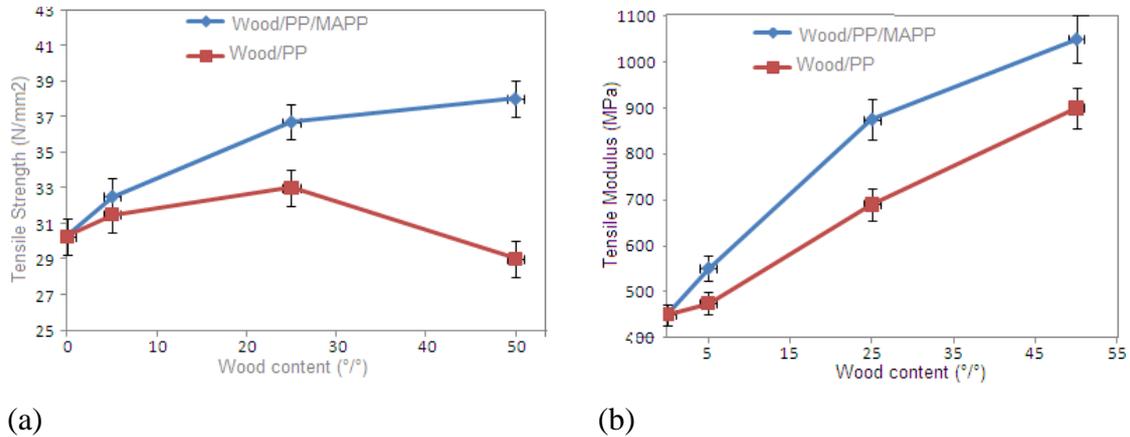


Figure 5: tensile strength and tensile modulus respectively in (a) and (b) versus wood content.

Tensile strength increases over WPC. Whereas, without compatibilizer, the tensiles strength of the composites are in the range of 33.5–28.5 N/mm<sup>2</sup> at fiber loading from 5% to 50%, suggesting that, there is little stress transfer from the matrix to the fibers irrespective of the amount of wood flour present. When MAPP was incorporated into the WPC, the wood was relatively well dispersed and the interaction has occurred between the wood and matrix that was corresponding to the improved tensile strength. The use of MAPP improves interaction and adhesion between the fibers and matrix leading to better matrix to fiber stress transfer. Similar observations were reported by Felix and Gatenholm (Felix J. M. & Gatenholm P., 1991) where tensile strength of the composites increased linearly with fiber content when MAPP treated fibers were used instead of untreated fibers. Myers et al. (Myers et al., 1993) reported 21% increase in tensile strength for a 50:50 wood flour polypropylene composites when MAPP was used as a compatibilizer. Stark and Rowlands (Stark N. M. & Rowlands R. E., 2003) also reported a 27% increase in tensile strength of composite prepared with 40% wood–fiber and 3% MAPP. At lower filler content the tensile modulus does not seem to be affected by improved adhesion (Felix J. M. & Gatenholm P., 1991). However at higher filler loading the tensile modulus of the composites with compatibilizer was much superior to that of the composites without compatibilizer. Compatibilizers can change the molecular

morphology of the polymer chains near the fiber–polymer interphase. Yin et al. (Yin et al., 1999) reported that the addition of coupling agent (MAPP) even at low levels (1–2%) increases the nucleation capacity of wood– fibers for polypropylene, and dramatically alters the crystal morphology of polypropylene around the fiber. When MAPP is added, surface crystallization dominates over bulk crystallization and a transcrystalline layer can be formed around the wood–fibers. Crystallites have much higher moduli as compared to the amorphous regions and can increase the modulus contribution of the polymer matrix to the composite modulus (Sinha et al., 2002). The elongation at break (fig.6) decreases steadily with the wood–fiber content. There is no significant difference in elongation at break for composites with and without compatibilizer so we have only represented the stress versus strain for only WPC without coupling agent. The steep decline in elongation immediately on filler addition is obvious, because wood–fibers have low elongation at break and restrict the polymer molecules flowing past one another. This behavior is typical of reinforced thermoplastics in general and has been reported by many researchers (Felix J.M. & Gatenholm P., 1991). Adding a suitable interface modifier will promote the stability of the morphology in wood plastic composite (Snijder M.H.B. & Bos H.L., 2000). The crystallinity results can help to explain the results from the mechanical testing. The strength and modulus are increasing with wood content in WPC at the same time, in the DSC curves (not represented here), the degree of crystallinity of these samples increases. Introducing wood filler modifies the mechanical behavior by making the material stiffer, which is characterized by the significantly decreased failure strain. The addition of wood decreases the compatibility between the hydrophilic wood material and hydrophobic matrices (binders) and entanglement between the PP and its molecules. This results in poor interphase properties and a lower strain to failure of the composite. The percentage elongation of all the composites with wood decreased with wood loading until 50% as compared to neat polymer. From the stress–strain curve of the composites with different wood loading (fig.6a), it is found that the stress–strain curve of pure polypropylene is similar to that of brittle materials. The behavior is perfectly elastic, the stress increases linearly with strain. However, addition of wood makes the matrix more ductile. This is evident from the elongation at break values of the composites. The flexural strength (fig.6b) increase with wood loading and the coupling agent make this phenomenon more pronounced.

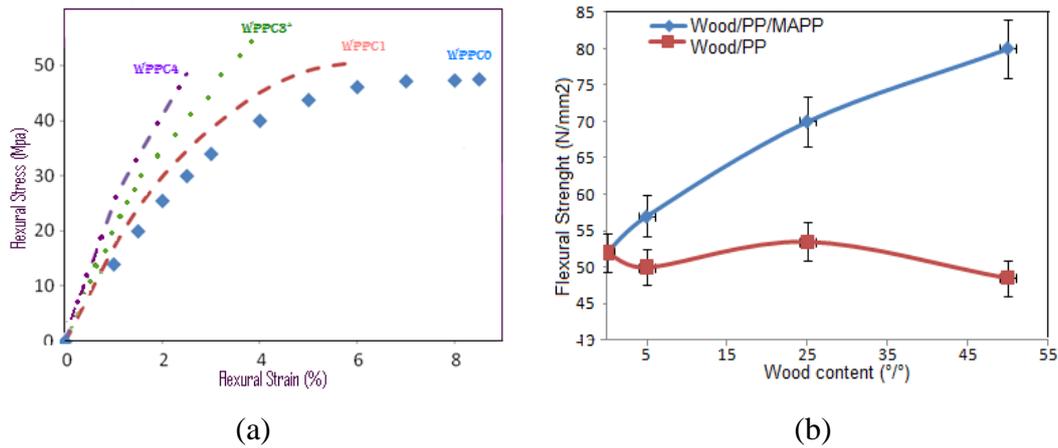


Figure 6: Curves of: (a) Flexural stress/strain and (b) flexural strength function of wood content.

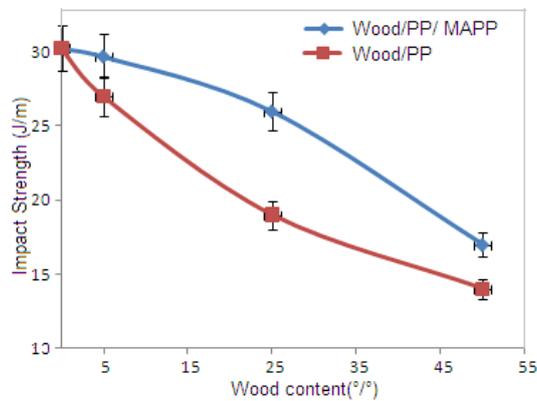


Figure 7: Izod impact strength of WPC as function of wood content

Figure 7 exhibits the curves of Izod impact strength function of wood incorporated. It is important to note that the impact test machine used in this study did not provide enough energy to break the neat PP because of the high flexibility of the PP matrix. By contrast, all of the composites with and without MAPP broke completely. For the impact property testing, composites with high wood fiber content possess low impact strength and notched impact strength decreases with the increasing of wood flour content. The positive effect of the coupling agent reduces this phenomenon. The main factors influencing impact strength is the size of the dispersed phase. Impact strength of WPC blends decreases as a function of dispersed phase (Albano et al., 2002). SEM micrographs (figures 1b, 1c and 2) show some fracture surfaces of WPC where the fibers are still covered by the polymer matrix; this result indicates that matrix cohesive failure was the dominant failure mode. Wood flour is kind of stiff organic filler, comparing to PP, so adding wood flour could decrease the impact strength of composite. The scanning electron microscope illustrated that the polymer intimately associated in the wood structure altered the mode of fracture. Composite treated with MAPP

like interface modifier exhibited better impact strength than the untreated ones since the debonding behavior between the interface of wood flour and PP matrix absorb larger impact energy in modified composites than the unmodified ones. Decreased impact strength of wood/PP/MAPP composites was explained with the stronger interfacial adhesion and rigidity created by the larger functionality of MAPP used (Hristov et al., 2004). It was clear that the addition of wood particles impaired the impact strength of the wood polymer composites. The wood's particles were rigid with high strength and high modulus, which cannot generate deformation when impact is exerted on them. And, they cannot absorb impact energy by terminating the cracks or producing craze. Therefore, the brittleness of the composites increased and the impact strength decreased. A larger number of bonds may form on a unit surface of the wood in the case of larger functionality and this could lead to better stress transfer, but this was contradicted by our results. However, the filler/coupling agent interaction is only one side of the interphase forming in these composites and we must consider also the coupling agent/polymer interface. Large functionality leads to more reactions with the wood and shorter free chains, which cannot entangle with the polymer as efficiently as longer molecules. This leads to smaller deformability of the interphase, and of the entire composite.

#### **4. Conclusion**

The effects of the incorporation of wood particles both with and without a compatibilizing agent on the processing and properties of WPC composites were investigated. The morphology (SEM) indicates that the composites treated with MAPP modifiers exhibit much better bonding between wood flour and matrix. Heat deflection temperature increases with the increasing of wood fiber content. When exposed to a source of chemical degradation, the morphology of WPC may be change, and in some cases disruption of the crystalline order occurs as detected by reduction in the fractional crystallinity of PP. Tensile strength, tensile modulus and flexural strength are significantly increased with increasing wood flour content. Mechanical properties, measured in tensile and flexural tests, demonstrated that the wood fibers used in this work act as effective reinforcing agents for PP. Addition of wood–flour, at all levels, resulted in more rigid and tenacious composite, but had lower impact energy and lower percentage of elongation as compared to the polymer matrix. The increase in mechanical properties demonstrated that MAPP is an effective compatibilizer for wood polypropylene composites. The presence of wood in the composite generated imperfect adhesion between the components of the composite; this increased the concentration of stress

and decreased the impact strength. Increasing the wood content in the composites led to an increased stress concentration because of the poor bonding between the wood flour and the polymer. Although crack propagation became difficult in the polymeric matrix reinforced with filler. The results show that the presence of wood flour in the composite was accompanied by an evolution of the crystallization. This study demonstrated that wood flour could be successfully used as a reinforcing material in a polypropylene matrix. MAPP coupling agent improves the compatibility between wood–flour and PP resin. Taking these advantages into account, wood–flour reinforced composites can be manufactured successfully using injection moulding. They represent a suitable material which is an alternative to glass fibers reinforcements for lots of applications in the range of lower mechanical loads.

## 5. References

- Albano C.; Reyes J.; Ichazo M.; Gonzalez J.; Brito M. & Moronta D. Analysis of the mechanical, thermal and morphological behavior of polypropylene compounds with sisal fibre and wood flour, irradiated with gamma rays. *Polymer Degradation and Stability* vol.76, (2002), pp. 191–203.
- Amash A. & Zugenmaier P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites. *Polymer*, vol. 41, No.4, (2000), pp. 1589–1596.
- Bledzki A. K.; Faruk O. & Huque M. Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites. *Plastics Technology and Engineering*, vol.41, No.3, (2002), pp. 435–451.
- Cantero G.; Arbelaiz A.; Mugika F.; Valea A. & Mondragon I. Mechanical behavior of wood/polypropylene composites: Effects of fiber treatments and ageing processes. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 22, (2003), pp. 37–50.
- Diène N.; Fanton E.; Morlat-Therias S.; Vidal L.; Tidjani A. & Gardette J.L. Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties. *Composites Science and Technology*, vol. 68, (2008), pp. 2779–2784.
- Felix J. M. & Gatenholm P. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.42, (1991), pp. 609–620.
- Gauthier R.; Gauthier H. and Joly C. Compatibilization between lignocellulosic fibers and a polyolefin matrix *Proceedings of the Fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Forest Products Society, Madison, WI, May 1999, p. 153*

- Hristov V. N.; Krumova M.; Vasileva St. & Michler G.H. Modified polypropylene wood flour composites. Fracture deformation and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.92, No.2, (2004), pp. 1286–1292.
- Ichazo MN, Albano C, Gonzalez J, Perera R, Candal MV. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Compos Struct* 2001; 54:207–14
- Kazayawoko M.; Balatinecz J.J. & Woodhams R.T. Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectra of wood fibers treated with maleated polypropylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.66, No.6, (1997), pp. 1163–1173.
- Kazayawoko M.; Balatinecz J.J. & Matuana L.M. Surface modification and adhesion mechanism in wood fiber-polypropylene composites. *Journal of Mater Science*, vol. 34, No.24, (1999), pp. 6189–992.
- Li Q. & Matuana L. M. Surface of Cellulosic Materials Modified with Functionalized Polyethylene Coupling Agents. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.88, No.2, (2003), pp. 278-286
- Lu J. Z.; Negulescu I. I. & Wu Q. Maleated wood-fiber/high density polyethylene composites: coupling mechanisms and interfacial characterization. *Composite Interfaces*, vol. 12, No. 1-2, (2005), pp. 125–140.
- Maillard D. & Prud'homme R. E. The crystallization of ultrathin films of polylactides Morphologies and transitions. *Canadian Journal of Chemistry*, vol.86, No.6, (2008), pp. 556-563.
- Maldas D. & Kokta B.V. Interfacial adhesion of lignocellulosic materials in polymer composites: an overview. *Composites Interfaces*, vol.1, No.1, (1993), pp. 87–108.
- Matuana L.M. & Kim J.W. Fusion Characteristics of Wood-Flour Filled Rigid PVC by Torque Rheometry, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, vol;13, No.1, (2007), pp. 7-13.
- Meyers E.G.; Chahyadi I.S.; Gonzalez C. & Coberly C.A. Wood flour and polypropylene or high-density polyethylene composites: influence of maleated polypropylene concentration and extrusion temperature on properties. In: *Walcott MP, editor. Wood fibres/polymer composites: fundamental concepts, processes, and material options. Madison, USA: Forest Product Society*, (1993), pp. 49 –56.
- Moon H. -S.; Ryoo B. -K. & Park J. -K., *J. Polymer Science, Part B: Polymer Physic*, vol.32 (1994), pp. 1427-1435.
- Mueller D.H. & Krobjilowski A. New Discovery in the Properties of Composites Reinforced with Natural Fibers. *Journal of Industrial Textiles*, vol.33, No.2, (2003), pp. 111–130.

- Munker M. *Werkstoffe in der Fertigung*, 3, (1998), 15.
- Nam P. H.; Okamoto M.; Kotaka T.; Hasegawa N. & Usuki, A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer*, vol.42, (2001), 9633-9640
- Quilin D. T.; Caulfield D. F. & Koutski J. A. Crystallinity in the polypropylene/cellulose system and crystalline morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.50. (1993), pp. 1187-1194
- Raj R.G. & Kokta B.V. Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers I: The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties. *Polymer Engineering Science*, vol. 31, No. 18, (1991), pp. 1358–1362.
- Renner K.; Móczó J. & Pukánszky B. Deformation and failure of wood flour reinforced composites: effect of inherent strength of wood particles. *Composites Science and Technology*, vol.69, No.10 (2009), pp. 1653–1659.
- Sinha R. S.; Maiti P.; Okamoto M.; Yamada K. & Ueda K. New Polylactide/Layered Silicate Nano composites. 1. Preparation, Characterization, and Properties, *Macromolecules*, vol.35, (2002), pp. 3104-3110.
- Snijder M.H.B. & Bos H.L. Reinforcement of polypropylene by annual plant fibres: optimization of the coupling agent efficiency. *Composites Interfaces*, vol.7, No.2, (2000), pp. 69-79.
- Stark N. M. Wood fiber derived from scrap pallets used in polypropylene composites. *Forest Products Journal*, vol.49, No 6, (1999), pp. 39 – 46.
- Stark N. M., Rowlands RE. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood Fiber Science*, vol.35, No.2, (2003), pp. 167–174.
- Timmons T. K; Meyer J. A. & Cote W. A. Polymer location in the wood polymer composite. *Wood Science*, vol. 41, No. 1, (1971), pp. 13–24.
- Woodhams, R. T.; Thomas G. & Rodgers D. K. Wood fibers as reinforcing fillers for polyolefin. *Polymer Engineering Science*, vol.24, No.15, (1984), pp. 1166-1171.
- Yin S.; Rials T.G. & Wolcott M.P. Crystallization behavior of polypropylene and its effect on wood fiber composite properties. *In: Fifth international conference on wood fiber–plastic composites, Madison, WI, Forest Products Society, (1999 May 26–2), pp. 139–146.*