



Artículo / Article

Comportamiento al intemperismo natural de composites polipropileno-madera

Performance of polypropylene wood composites after outdoor exposure to natural weathering

Francisco Javier Fuentes-Talavera¹, José Antonio Silva-Guzmán¹, Fredy Quintana-Uscamayta², José Turrado-Saucedo¹, Aldo Joao Cárdenas Oscanoa¹, Raúl Rodríguez-Anda¹ y Jorge Ramón Robledo-Ortiz¹

Resumen

Se estudió el comportamiento al intemperismo de composites polipropileno-madera formulados con partículas de pino malla 60, 100 y finos, con proporciones de polipropileno-madera 67-30, 57-40 y 47-50, con 2 % de agente acoplante (*Maleic Anhydride Polypropylene*) y 1 % de estearato de calcio. Estos fueron sometidos a 2 856 h (septiembre-enero) de intemperismo natural. Se evaluaron los efectos de la radiación solar y humedad sobre el cambio de claridad (ΔL) y morfología superficial, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y resistencia al impacto. Todos los composites experimentaron un incremento de claridad, no así los de polipropileno 100 %. Independientemente del tamaño de partícula, el aumento de la proporción de madera provocó una mayor modificación de la claridad. También se observó que los elaborados con partículas de madera malla 100 y fina tuvieron un incremento superior de la claridad. El microagrietamiento superficial ocurrió en el polipropileno 100 % y en los composites polipropileno-madera. Su severidad fue mayor con las partículas más grandes y ligeramente más notorio a 40 % y 50 % de madera. En todas las formulaciones se perdió resistencia al impacto, menor en los composites con partículas malla 60 a 30 % y 40 % de madera. Con una proporción alta de partículas de madera, disminuyó notoriamente la resistencia al impacto. Las resistencias de todas las formulaciones de polipropileno-madera después del intemperismo superaron a las del polipropileno puro.

Palabras clave: Alteración de color, composites, polímero-madera, intemperismo, morfología superficial, resistencia al impacto.

Abstract

This paper presents a study of the performance of wood flour-polypropylene composites formulated with 60 and 100 mesh and fine pine wood particles, with wood/polypropylene proportions of 6-730, 57-40 and 47-50, with 2 % of coupling agent (maleic anhydride polypropylene) and 1 % of calcium stearate. These composites were exposed to natural weathering during 2 856 hrs (September through January). The effects of the solar radiation and humidity on the change of lightness (ΔL) and surface morphology were assessed with a scanning electron microscope (SEM); the resistance to impact was also evaluated. All composites except 100 % polypropylene experienced an increase in lightness. Regardless of the particle size, the increase in the proportion of wood resulted in a greater modification of the lightness levels. Composites made with 100 mesh or fine particles were observed to have a higher increase of lightness levels. The surface microcracking occurred in 100 % polypropylene and in wood flour-polypropylene composites and was more severe with the larger particles and slightly more evident with 40 % and 50 % wood. Resistance to impact was lost in all the formulations, less so in composites with particles of 60-mesh with 30 % and 40 % wood. With a high proportion of wood particles, the resistance to the impact diminished noticeably. The resistance levels of all the wood-flour-polypropylene formulations after outdoor exposure to weathering surpassed those of pure polypropylene.

Key words: Color alteration, composites, polymer-wood, exposure to weathering, surface morphology, resistance to impact.

Fecha de recepción/date of receipt: 15 de mayo de 2014; Fecha de aceptación/date of acceptance: 22 de junio de 2014.

¹ Departamento de Madera, Celulosa y Papel. CUCEI. Universidad de Guadalajara. Correo-e: ffuentes@dmcp.cucei.udg.mx

² Programa de Maestría en Ciencia de Productos Forestales. Departamento de Madera, Celulosa y Papel. CUCEI. Universidad de Guadalajara.

Introducción

El uso de compositos plástico-madera (*Wood Plastic Composites*, WPCs) en los últimos 10 años ha tenido una aceptación sobresaliente en los sectores de la construcción, automotriz e incluso del mueble en Estados Unidos de América, Europa y Asia. Una de las razones fundamentales de su demanda se basa en sus buenas propiedades tecnológicas, factibilidad de elaborarse a partir del reciclado de materias primas, reducción de costos de producción al sustituir parcialmente el plástico por partículas de madera o agrofibras; y, sobre todo, a la publicidad de que sus productos utilizados en exteriores perduran, aun expuestos a la intemperie con un requerimiento mínimo de mantenimiento (Clemons, 2002; Crespell y Vidal, 2008; Stark *et al.*, 2010).

La experiencia de años en uso de los compositos ha evidenciado su potencial deterioro por efecto del intemperismo, lo cual ha modificado la visión acerca de su resistencia frente a la humedad y a la radiación solar, ya que se observan cambios de color, pérdida de atractivo estético, y de propiedades mecánicas, además del desarrollo de hongos xilófagos (Stark, 2006; Robledo-Ortiz *et al.*, 2013).

El efecto de la humedad ocurre porque las partículas de madera no son totalmente recubiertas por el plástico, por lo que siempre existe una vía de absorción, lo que permite, con el paso del tiempo, el hinchamiento de las partículas de madera y del WPC, esfuerzos de compresión sobre el plástico, microagrietamientos superficiales, debilitamiento de la interfase plástico-madera, factibilidad de biodeterioro y, por supuesto, pérdida de propiedades (Stark, 2001; Joseph *et al.*, 2002; Kaboorani *et al.*, 2007).

La radiación solar genera modificaciones importantes en la madera, tales como decoloración, rugosidad (erosión) y agrietamiento de las superficies, incluso Stark y Gardner (2008) señalan la disminución de las propiedades físicas y mecánicas. Por su parte, en los plásticos ocurre oxidación, cambios en su cristalinidad y estructura, como la reticulación y la ruptura de las cadenas, lo cual origina grietas en la superficie y, en consecuencia, la pérdida de resistencia y módulo de elasticidad (Stark y Gardner, 2008). Para el caso de los compositos, la radiación ultravioleta produce decoloración, microagrietamiento severo, desgaste acelerado y aumento de la actividad fúngica, que repercute en el decremento de sus propiedades de desempeño (Muasher y Sain, 2006; Gnatowski *et al.*, 2007; Stark y Gartner, 2008; Morrell *et al.*, 2009).

La sinergia entre la radiación ultravioleta (UV) y la humedad incrementa la potencialidad de las pérdidas de propiedades mecánicas por la erosión de la superficie y el aumento de la capacidad de humectación superficial; por lo tanto, la exposición a la radiación UV y al agua es más perjudicial que solo a la radiación UV (Stark, 2006).

Introduction

The use of wood plastic composites (WPCs) during the last decade has received an outstanding acceptance in the construction, car and even furniture sectors in the United States of America, Europe and Asia. One of the main reasons for its demand is their good technological properties: it can be made from recycled raw matters; the substitution of wood particles or agrofiber particles for plastic reduces production costs, and, above all, the publicity that claims that its products, when used outdoors, are long-lasting and require little maintenance, even if exposed to weathering (Clemons, 2002; Crespell and Vidal, 2008; Stark *et al.*, 2010).

Years of experience with the use of composites have evidenced their potential deterioration by the effect of weathering; this has modified the views regarding their resistance to humidity and to solar radiation, given the observable changes in color, loss of aesthetic appeal and mechanical properties and development of xylophagous fungi (Stark, 2006; Robledo-Ortiz *et al.*, 2013).

The effect of humidity occurs because the wood particles are not entirely covered by the plastic and therefore there remains a route of absorption, which in time allows the swelling of the wood particles and of the WPC, leading to compressive stress-strain on the plastic and surface microcracking, and therefore to a weakening of the interface between plastic and wood, potential biodeterioration and, of course, loss of properties (Stark, 2001; Joseph *et al.*, 2002; Kaboorani *et al.*, 2007).

Solar radiation generates important modifications in the wood, such as discoloration, rugosity (erosion) and cracking of the surfaces; Stark and Gardner (2008) also point out the reduction of physical and mechanical properties. On the other hand, oxidation occurs in plastics, and so do changes in their crystallinity and structure, such as the reticulation and breaking of chains, which produce cracks on the surface and, consequently, the loss of resistance and elasticity module (Stark and Gardner, 2008). In the case of composites, ultraviolet radiation produces discoloration, severe microcracking, accelerated wear and an increase of fungal activity, which results in impaired performance (Muasher and Sain, 2006; Gnatowski *et al.*, 2007; Stark and Gartner, 2008; Morrell *et al.*, 2009).

The synergy between the ultraviolet radiation (UV) and the humidity increase the potentiality of the loss of mechanical properties due to erosion of the surface and the increase of the surface moistening capacity; therefore, the exposure to UV radiation and water is more harmful than to UV radiation alone (Stark, 2006).

The objective of the present work was to evaluate the performance of nine formulations of polypropylene-wood composites with three different proportions and pine

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el comportamiento al intemperismo natural de nueve formulaciones de compositos polipropileno-madera con tres diferentes proporciones y tamaño de partículas de madera de pino (*Pinus* spp.), a través de la determinación de su cambio en la claridad, caracterización de la morfología superficial y resistencia al impacto; a fin de recomendar la o las formulaciones que aseguren un mejor desempeño en productos para exteriores.

Materiales y Métodos

Se recolectó aserrín libre de corteza de maderas de pino durante el aserrío aleatorio de especies de *Pinus leiophylla* Schiede et Cham., *P. douglasiana* Martínez y *P. oocarpa* Schiede ex Schltl., para obtener una mezcla en la que se desconocía la proporción individual de cada taxon. El material se presecó en condiciones ambientales hasta un contenido de humedad (CH) de 10 %; se clasificó por tamaños de partículas; las retenidas en las mallas 20 y 40 se redujeron en un molino de martillos para generar partículas que no pasan en las mallas 60, 100 y finas; posteriormente fueron secadas en estufa Terlab TE-H45 DM a 80 °C, hasta un CH aproximado de 2 %.

Como polímero plástico se utilizó polipropileno (PP) recuperado de un proceso primario de manufactura de pañales; además de agente acoplante MAPP y estearato de calcio (TPW-104).

Formulación de compositos plástico-madera

En el Cuadro 1 se indican las formulaciones estudiadas para la manufactura y exposición al intemperismo de los compositos plástico-madera. De cada una se obtuvieron 4 kg de material compuesto. Las partículas denominadas como "finas" se refieren a todas aquellas que no se retuvieron en la malla 100.

wood (*Pinus* spp.) of three different sizes when exposed to natural outdoor weathering, based on the change of their lightness and on the characterization of their superficial morphology and resistance to impact, in order to be able to recommend the formulation or formulations that may ensure the best performance in outdoor products.

Materials and Methods

Bark-free pine wood sawdust generated during the random sawing of the *Pinus leiophylla* Scheide et Cham., *P. douglasiana* Martínez and *P. oocarpa* Schiede ex Schltl. species was collected in order to obtain a mixture in which the individual proportion of each taxon was unknown. The material was pre-dried in environmental conditions with a humidity content (HC) of up to 10 %; it was classified by particle sizes; those retained in the 20 and 40 meshes were reduced in a hammer mill with the purpose of generating particles that would not pass through 60, 100 and fine meshes; subsequently, the particles were dried on a Terlab TE-H45 DM stove at 80 °C until they reached an approximate HC of 2 %.

Poly-propylene (PP) recovered from a primary process of diaper manufacture was used as plastic polymer; also utilized were the MAPP coupling agent and calcium stearate (TPW-104).

Formulation of wood plastic composites

Table 1 shows the formulations studied for the manufacture and exposure of wood plastic composites to outdoor weathering. 4 kg of composite materials were obtained using each formulation. The particles classified as "fine" are all those that were not retained by the 100 mesh.



Cuadro 1. Relación de componentes de las formulaciones de compositos plástico-madera.

Formulación (Nr.)	Madera (%)	Polipropileno (%)	Agente acoplante (%)	Estearato de calcio (%)	Partícula (Malla nr.)
0	0	100	0	0	-
1	30	67	2	1	60
2	40	57	2	1	60
3	50	47	2	1	60
4	30	67	2	1	100
5	40	57	2	1	100
6	50	47	2	1	100
7	30	67	2	1	Finas
8	40	57	2	1	Finas
9	50	47	2	1	Finas

Nr. = Número de malla; nr. = Número de malla respecto a la apertura.

Table 1. List of the components of the formulations of wood plastic composites.

Formulation (Nr.)	Wood (%)	Poly-propylene (%)	Coupling agent (%)	Calcium stearate (%)	Particle (Mesh nr.)
0	0	100	0	0	-
1	30	67	2	1	60
2	40	57	2	1	60
3	50	47	2	1	60
4	30	67	2	1	100
5	40	57	2	1	100
6	50	47	2	1	100
7	30	67	2	1	Finas
8	40	57	2	1	Finas
9	50	47	2	1	Finas

Nr. = Mesh number; nr. = Number depending on the opening mesh.

Proceso de mezclado por extrusión

La mezcla de materiales se realizó en un extrusor de doble husillo, LEISTRITZ MCPO 27 GL/32D. El perfil de temperatura del proceso de extrusión se incrementó en 5 °C, de 150 a 190 °C, en el cual la temperatura de la zona 9 corresponde a la de mezclado de los componentes. La velocidad de extrusión (husillos) fue de 60 rpm, a una velocidad del alimentador de 175 rpm. La mezcla se enfrió en tina con agua, y posteriormente fue cortada en gránulos (*pellets*).

Elaboración de especímenes de prueba por inyección

Los especímenes para los ensayos se moldearon en una inyectora NISSEI ES 1000. El perfil de temperatura fue 160/170/185/200 °C; la presión de inyección, 115 MPa; presión de retención, 70 MPa; tiempo de inyección, 14 segundos; tiempo de retención, 6 segundos; tiempo de enfriamiento, 30 segundos; la temperatura del molde se mantuvo a 30 °C; y las velocidades de inyección (mm s^{-1}) fueron:

$$V1 = 40 \text{ mm s}^{-1}$$

$$V2 = 15 \text{ mm s}^{-1}$$

$$V3 = 35 \text{ mm s}^{-1}$$

Tratamiento de intemperismo

Especímenes de cada formulación de composites se expusieron a la intemperie natural durante el periodo de septiembre a octubre (cuatro meses efectivos, 2 856 h), a las condiciones climáticas que se resumen en el Cuadro 2, en las instalaciones del Departamento de Madera, Celulosa y Papel de la Universidad de Guadalajara.

Extrusion-mixing process

The materials were mixed in a LEISTRITZ MCPO 27 GL/32D double-spindle extruder. The temperature profile of the extrusion process increased by 5 °C, from 150 to 190 °C; the temperature of Zone 9 corresponds to the temperature at which the components were mixed. The extrusion speed (spindles) was 60 rpm, and the speed of the feeder, 175 rpm. The mixture was cooled in a tub full of water and was subsequently cut into pellets.

Producing test specimens by injection molding

The specimens used in the assays were molded in a NISSEI ES 1000 injector. Temperature profile was 160/170/185/200 °C; the injection pressure was 115 MPa; retention pressure, 70 MPa; injection time, 14 seconds; retention time, 6 seconds; cooling time, 30 seconds; the temperature of the mold was kept at 30 °C, and the injection speeds (mm s^{-1}) were:

$$V1 = 40 \text{ mm s}^{-1}$$

$$V2 = 15 \text{ mm s}^{-1}$$

$$V3 = 35 \text{ mm s}^{-1}$$

Weathering treatment

Specimens of each composite formulation were exposed to the natural outdoor weathering during the period of September to January (four effective months, 2 856 h), in the climate conditions summarized in Table 2, in the facilities of the Wood, Cellulose and Paper Department of the *Universidad de Guadalajara*.



Cuadro 2. Condiciones climáticas durante el periodo de intemperismo natural.

Mes	Precipitación (mm)	Humedad relativa del aire (%)	Temperatura (°C)	
			Máxima	Mínima
Septiembre	158	78	27	16
Octubre	0	72	26	9
Noviembre	0	64	25	5
Diciembre	0	58	24	2
Enero	0	53	25	3

Table 2. Climate conditions during the natural weathering period.

Month	Precipitation (mm)	Relative humidity of the air (%)	Temperature (°C)	
			Maximum	Minimum
September	158	78	27	16
October	0	72	26	9
November	0	64	25	5
December	0	58	24	2
January	0	53	25	3

Las horas de exposición correspondieron al intervalo citado en estudios de intemperismo acelerado. Al respecto, Lundin *et al.* (2001) emplearon un periodo de prueba de 2 000 h; Fabiyi *et al.* (2007), 1 200 h; Stark (2007), de 1 000 a 3 000 h; y Chia-Huang *et al.* (2012), de 2 000 h.

The hours of exposure corresponded to the interval quoted in studies of accelerated weathering. In this respect, Lundin *et al.* (2001) utilized a test period of 2 000 h; Fabiyi *et al.* (2007), 1 200 h; Stark (2007), 1 000 to 3 000 h, and Chia-Huang *et al.* (2012), 2 000 h.

Determinación de la claridad (L)

Se realizó de acuerdo con la norma TAPPI T 527 om-02. Se usaron ocho especímenes de prueba por formulación, con dimensiones de 80 x 40 x 26 mm. La medición se hizo en un diámetro de 30 mm de la cara expuesta a la radiación solar y lluvia. La claridad se determinó con una frecuencia de 14 días durante el periodo de intemperismo, siempre en la misma área de las mediciones previas. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro, ELREPHO 3000, que registra directamente el valor de claridad (L) (factor de reflexión a 450 nm) del material. Un valor de 0 representa negro y 100 al blanco perfecto. Los cálculos de cambio de la claridad para los compuestos se efectuaron mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta L = \left(\frac{L_f - L_i}{L_i} \right) 100 \quad (1)$$

Donde:

- ΔL = Cambio de la claridad (%)
- L_i = Claridad inicial del compuesto
- L_f = Claridad final del compuesto (14, 28 días, ... 4 meses)

Determination of lightness (L)

This was carried out according to the TAPPI T 527 om-02 norm. Eight 80 x 40 x 26 mm formulated test specimens were used. The measurement was carried out on the side exposed to solar radiation and rain, with a diameter of 30 mm. The lightness was determined with a frequency of 14 days during the weathering period, always in the same area as the previous measurements. The equipment utilized was an ELREPHO 3000 spectrometer, which registered the lightness value (L) (reflection factor 450 nm) of the material directly. A value of 0 represents black, and 100, a perfect white. The calculations of change in lightness for the composites were made based on the following equation:

$$\Delta L = \left(\frac{L_f - L_i}{L_i} \right) 100 \quad (1)$$

Where:

- ΔL = Change of lightness (%)
- L_i = Initial lightness of the composite
- L_f = Final lightness of the composite (14, 28 days ... 4 months)

Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de la superficie de los compositos polipropileno-madera se llevó a partir de ocho micrografías obtenidas con microscopio electrónico de barrido (SEM) HITCAHI TM-1000 para muestras no conductoras, por lo que los especímenes de prueba no requirieron preparación previa de recubrimiento o *sputtering*. En tres muestras de cada formulación se tomaron dos micrografías a 120x de la superficie de los compositos antes y después del tratamiento de intemperismo; enseguida, con un analizador de imágenes Leica y el software *Leica Application Suite* ver. 4.1.0, se calculó el porcentaje de áreas de las microgrietas, y se relacionaron con el área total de cada micrografía, para hacer una comparación de los daños en función de la proporción de partículas.

Determinación de la resistencia al impacto (Energía Media de Falla)

La resistencia al impacto se determinó con base en la norma ASTM D5420-04. Se consideraron 20 especímenes de prueba por formulación, con dimensiones de 80 mm de longitud, 40 mm de ancho y 2.6 mm de espesor promedio. Los ensayos se realizaron antes y después del intemperismo, y se utilizó un impactador de *Custom Scientific Instruments*.

Resultados y Discusión

Incremento de claridad (ΔL)

En la Figura 1 se muestra el incremento de claridad de los compositos debido al efecto de intemperismo, en función de la proporción y tamaño de partículas de madera. Todos los compositos presentaron modificaciones, no así el polipropileno puro. Esto evidencia que las partículas de madera son las responsables del incremento de la claridad.

Independientemente del tamaño de partícula, el aumento de la proporción de madera en los compositos indujo un cambio superior de la claridad. Fengel y Wegener (1988) indican que cuando la madera sólida se expone a radiación solar, la lignina es el componente con mayor fotodegradación, ya que es el principal responsable de la absorción de rayos ultra violeta (UV) en la madera (80 % - 95 %); por lo tanto, pudiera atribuírsele el cambio de claridad en los compositos polipropileno-madera.

Los compositos elaborados con partículas de madera más pequeñas (malla 100 y finas) mostraron un incremento mayor de la claridad, probablemente, debido a que las de tamaño diminuto son más susceptibles a la fotodegradación. Además, se determinó que la claridad se elevó con el tiempo de exposición; sin embargo, los resultados evidenciaron que el cambio de la claridad en los compositos con más proporción de madera (40

Morphological characterization

The morphological characterization of the surface of wood polypropylene composites was carried out based on eight micrographs made with a HITCAHI TM-1000 scanning electron microscope (SEM) for non-conductive samples; therefore, the specimens in our test did not require preparation previous to the sputtering. In three samples of each formulation two micrographs were taken at 120x of the surface of the composites before and after the weathering treatment. Next, the percentage of areas with microcracks was estimated using a Leica image analyzer and the *Leica Application Suite* ver. 4.1.0 software, and these were related to the total area of each micrograph in order to compare the damages in terms of the particle proportion.

Determination of the resistance to impact (Mean Failure Energy)

The resistance to impact was determined based on the ASTM D5420-04 norm. For each formulation 20 test specimens were considered, whose average dimensions were 80 mm of length, 40 mm of width and 2.6 mm of thickness. The assays were performed before and after the weathering, and a *Custom Scientific Instruments* impact tester was used.

Results and Discussion

Increase in lightness (ΔL)

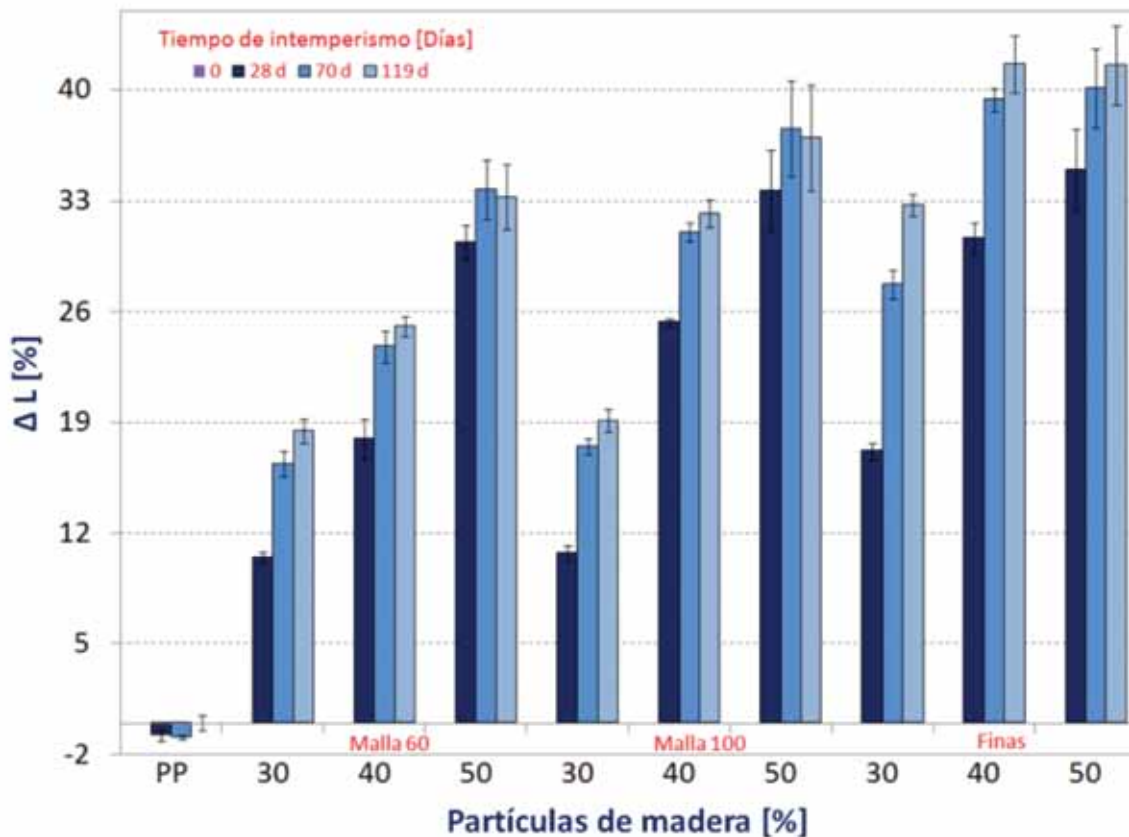
Figure 1 shows the increase in the lightness of the composites due to the effects of weathering, in terms of the proportion and size of wood particles. All the composites showed modification of the lightness, except for pure polypropylene. This proves that the wood particles are responsible for the increase in lightness.

Regardless of the particle size, the increase in the proportion of wood in the composites produced a greater change in lightness. Fengel and Wegener (1988) point out that when solid wood is exposed to solar radiation, lignine is the component with highest photodegradation, as it accounts for most of the ultra violet (UV) ray absorption in wood (80 % - 95 %); therefore, the change of lightness may be attributed to the wood flour-polypropylene composites.

Composites manufactured with smaller wood particles (100 mesh and fine) showed a higher increase in lightness, probably because minute particles are more susceptible to photodegradation. Besides, the lightness was determined to have increased with the exposure time; however, the results showed that, after 70 days of exposure to weathering, the change of lightness in the composites with the highest proportion of wood showed no statistically significant difference ($P < 0.05$), which indicates that

y 50 %), a partir de los 70 días de exposición a la intemperie, no presentó diferencia estadística ($P < 0.05$), lo que indicó que los compositos polipropileno-madera alcanzaron el límite en su modificación.

the wood flour-polypropylene composites reached the limit of their modification capacity.



Tiempo de intemperismo [Días] = Weathering time [Days]; Malla = Mesh; Finas = Finas; Partículas de Madera = Wood particles [%]
 Figura 1. Incremento de claridad (ΔL) de los compositos madera-polipropileno en función del tamaño y proporción de madera, durante el intemperismo natural.
 Figure 1. Increase in lightness (ΔL) of the wood flour-polypropylene composites in terms of size and wood proportion during natural weathering.

Los compositos con 50 % de madera y tamaño de partículas de malla 60, 100 y finas al final del periodo de intemperismo registraron incrementos de claridad de 35 %, 37 % y 43 %, respectivamente. Estos valores son inferiores a los consignados por Stark y Gardner (2008) para compositos de polietileno de alta densidad - madera (50 % - 50 %) que después de 3 000 h de intemperismo acelerado (ciclos de rociado de agua + radiación UV) tuvieron aumentos de 46 %. Darabi *et al.* (2012) citan aumentos de 12 puntos en compositos de polietileno de alta densidad-bagazo de caña (50 %-50 %), luego de 1 440 h de intemperismo acelerado.

At the end of the weathering period, composites with 50 % wood and 60 mesh, 100 mesh and fine particles registered increases in lightness of 35 %, 37 % and 43 %, respectively. These values are lower than those registered by Stark and Gardner (2008) for wood flour and high density polyethylene composites (50 % - 50 %), which showed increases of 46 % after 3 000 hours of accelerated weathering (cycles of water spraying + UV radiation). Darabi *et al.* (2012) quote 12 point increments in high density polyethylene composites- cane fiber (50 %-50 %), after 1 440 h of accelerated weathering.

Caracterización de la morfología superficial

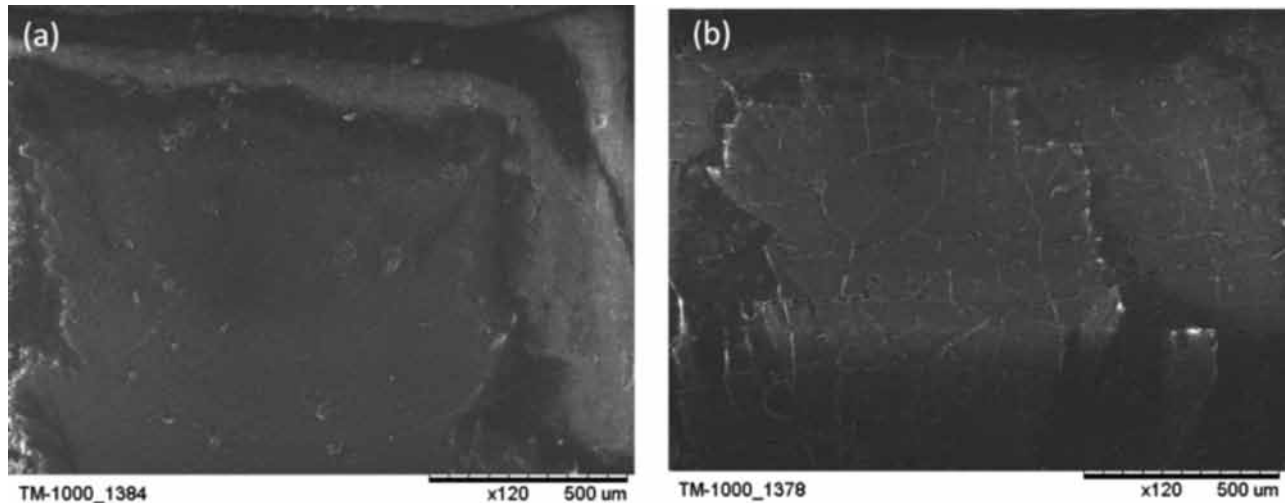
Antes del intemperismo, los especímenes de polipropileno presentaban superficies lisas (Figura 2a); posterior a una

Surface morphology characterization

Before weathering, the polypropylene specimens had smooth surfaces (Figure 2a); after 2 856 hrs o exposure, microcracking

exposición de 2 856 h se observaron microagrietamientos superficiales (Figura 2b), atribuibles a la foto-oxidación del polipropileno que causa recristalización del termoplástico por incisión de cadenas moleculares, la cual genera una contracción de la capa superficial y, por consecuencia, el microagrietamiento (Fabiya *et al.*, 2008).

of the surface was observed (Figure 2b), which may be attributed to photooxidation of the polypropylene that causes recrystallization of the thermoplastic material due to incisions in the molecule chains, which in turn produces a contraction of the surface layer and, consequently, microcracking (Fabiya *et al.*, 2008).



a) Antes del intemperismo; b) Después del intemperismo.
a) Before the weathering; b) After the weathering.

Figura 2. Micrografías SEM de los especímenes de polipropileno.
Figure 2. SEM Micrographs of the polypropylene specimens.

Antes del intemperismo, las superficies de los composites eran lisas, con algunas zonas inconsistentes debidas al proceso de formación, que bien pudieran ser puntos de mala adhesión superficial (figuras 3 a, c, e). Enseguida a la exposición, se originaron microagrietamientos superficiales y exhibición de partículas (figuras 2 b, d, f), que responden, al rompimiento de las cadenas poliméricas por efecto de la foto-oxidación, así como a la separación de la interfase polipropileno-madera debida al proceso de absorción de humedad e hinchamiento de las partículas de madera, lo cual propició la formación de microgrietas en el polímero (rompimiento de la interfase), por efecto de compresión y su posterior contracción al reducirse el contenido de humedad. Adicionalmente, hay que considerar que a mayor proporción de partículas de madera en los composites, menor recubrimiento y protección de las partículas. Por consiguiente existe un efecto más grande del intemperismo (Silva, 2003; Wang y Morrell, 2004).

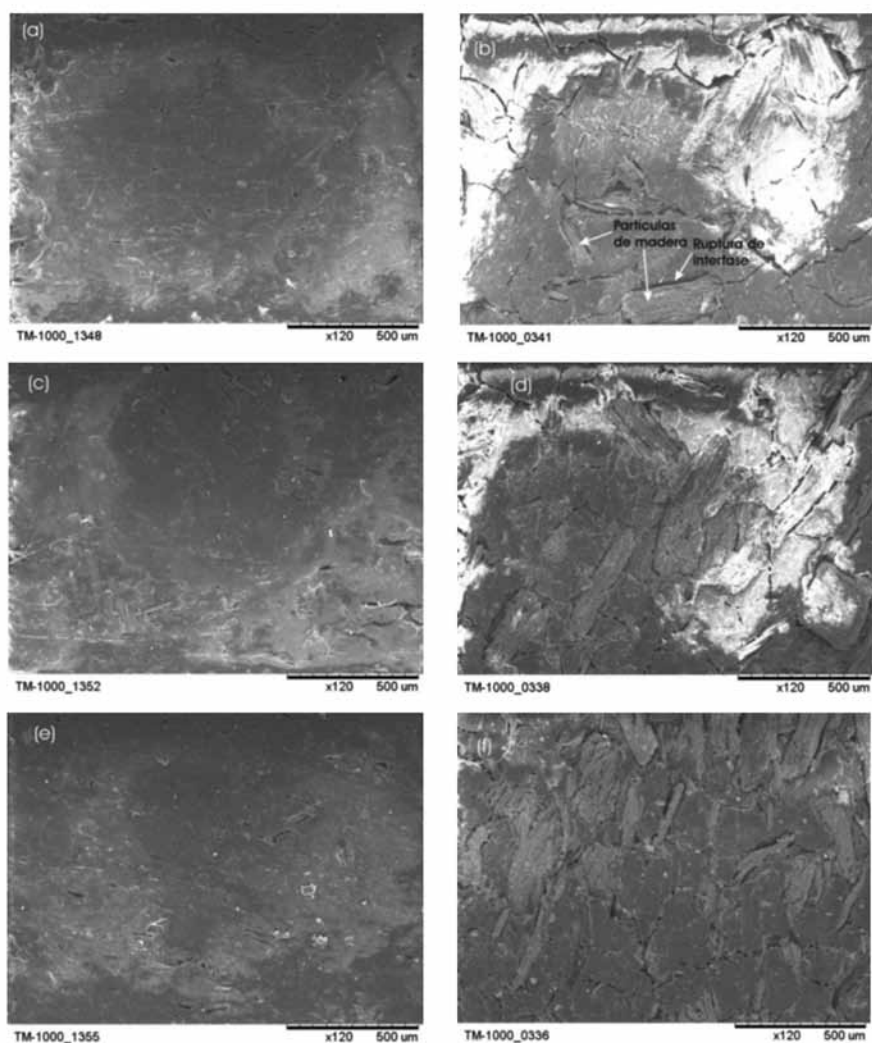
El impacto de la proporción de partículas de madera sobre el microagrietamiento superficial de los composites, expresado como por ciento de área correspondiente a microgrietas, fue de 4.2 % para los de 30 %; 5 %, para los de 40 %; y 4.9 %, para los de 50 % de contenido de madera, lo que permite inferir un ligero efecto al incrementarse hasta los dos niveles más altos.

Before the weathering, the surfaces of the composites were smooth, with a few inconsistent areas due to the formation process, which might have been points of poor adhesion between the surfaces (figures 3 a, c, e). Immediately after the exposure, superficial microcrackings and particle exhibition occurred (figures 2 b, d, f), caused by the breaking of the polymer chains due to photooxidation and by the separation of the wood flour-polypropylene interface as a result of the process of humidity absorption and the swelling of the wood particles. This, in turn, led to microcracking of the polymer (breaking of the interface) as a consequence of compression and its subsequent contraction as the humidity content diminished. Additionally, it should be taken into account that the larger the proportion of wood particles in the composites, the lesser the sputtering and protection of the particles. Consequently, weathering produces a greater effect (Silva 2003; Wang and Morrell 2004).

The impact of the proportion of wood particles on the surface microcracking of the composites, expressed as a percentage of the area corresponding to microcracks was 4.2 % for those with a wood content of 30 %; 5 % for particles with 40 % wood, and 4.9 % for particles with 50 % wood; we may infer a slight effect as the proportion increases to the two higher levels.

Respecto a los compositos polipropileno-madera elaborados con partículas malla 100 y finas, el microagrietamiento superficial con 30 y 40 % de madera después del intemperismo resultó similar al señalado para los formulados con partículas malla 60. La diferencia principal se observó en los compositos con 50 % de partículas de madera, cuyos microagrietamientos fueron menores, lo que pudiera obedecer a que partículas más diminutas se recubren más eficientemente por el polipropileno, con ello se reduce el efecto de absorción de humedad y su consecuencia sobre la separación de la interfase polipropileno-madera. No se observó diferencia entre los microagrietamientos de los compositos con partículas malla 100 y finas.

In wood flour-polypropylene composites manufactured with 100 mesh and fine particles, the surface microcracking with 30 and 40 % wood content after weathering turned out to be similar to that found in 60 mesh particles. The main difference was observed in composites with 50 % wood particles, which had smaller microcracks, possibly because the smaller particles are more efficiently sputtered with the polypropylene; this reduces the effect of humidity absorption and its consequence on the separation of the wood flour-polypropylene interface. No differences were observed between the microcracks of composites with 100 mesh and fine particles.



Partículas de madera = Wood particles; Ruptura de interfase = Breaking of the interface
 (a) y (b) con 30 % de madera, antes y después del intemperismo, respectivamente. (c) y (d) 40% de madera, antes y después del intemperismo, respectivamente. (e) y (f) 50% de madera, antes y después del intemperismo, respectivamente.

(a) and (b) depict 30 % wood before and after weathering, respectively; (c) and (d) show 40 % wood before and after weathering, respectively; (e) and (f) are 50% wood before and after weathering, respectively.

Figura 3. Micrografías SEM de compositos de madera-polipropileno con partículas de diferentes mallas

Figure 3. SEM micrographs of wood flour-polypropylene composites with particles of different mesh sizes.

Resistencia al impacto (Energía Media de Falla)

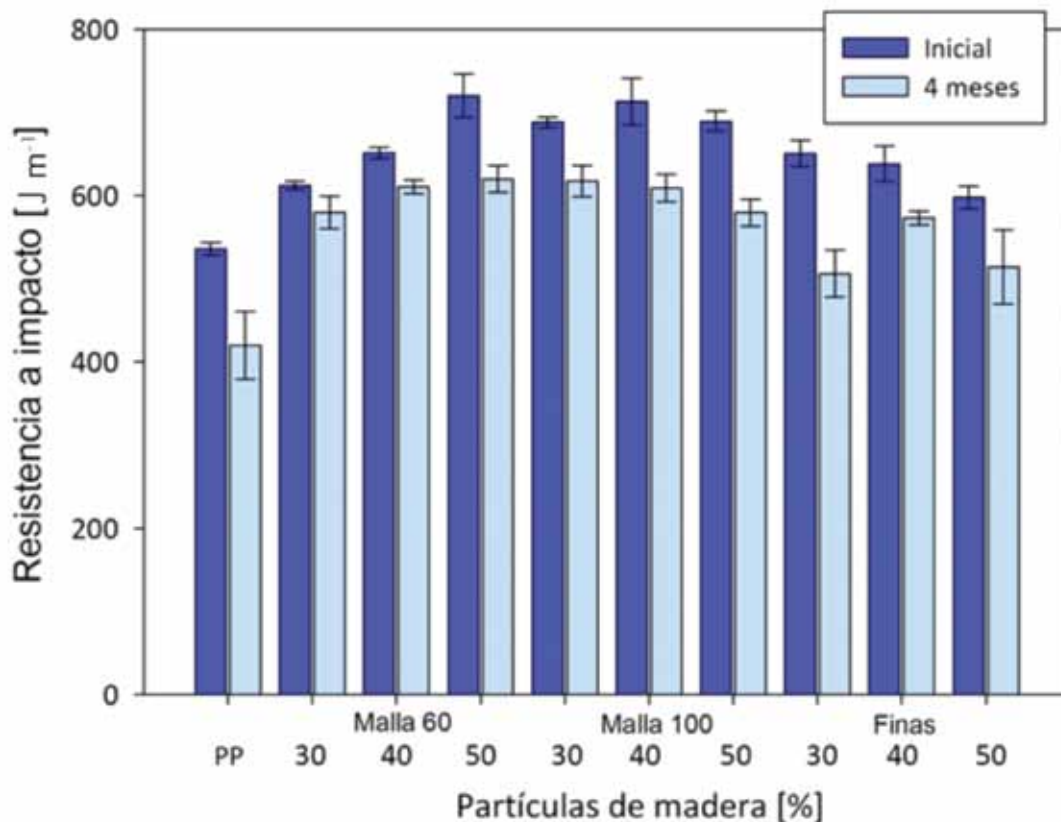
En general, se observó una pérdida de resistencia al impacto de todas las formulaciones, incluso la del PP 100%; sin embargo, las formulaciones con madera superaron la resistencia del polipropileno puro (Figura 4).

Los composites de partículas malla 60 en las proporciones de 30 % y 40 % de madera resultaron con la disminución más baja de la resistencia al impacto, 4.9 % y 6.3 %, respectivamente. Esto coincide con el menor cambio de claridad (Figura 1), por lo que se infiere un efecto mínimo del intemperismo para este tamaño de partícula. Se determinó que la Energía Media de Falla (EMF) aumentó con la proporción de partículas malla 60 y 100; sin embargo, el fenómeno se invierte después del intemperismo y los composites con mayor proporción de partículas reducen más su resistencia al impacto, probablemente, con una concentración más elevada de partículas, el polímero no logra un recubrimiento óptimo y ocurre una mayor exposición de área de partículas, y, en consecuencia, se presentó un efecto más severo del intemperismo.

Resistance to impact (Mean Failure Energy)

Generally, a loss of resistance to impact was observed in all the formulations, including PP 1000; however, the formulations containing wood surpassed pure propylene in resistance (Figure 4).

The composites with 60 mesh particles with 30 % and 40 % wood had the lowest decrease in resistance to impact: 4.9 % and 6.3 %, respectively. This coincides with the slighter change in lightness (Figure 2); from this we infer that weathering has a minimal impact on this particle size. The Mean Failure Energy (MFE) increased with the proportion of 60 and 100 mesh particles. However, the phenomenon is reversed after weathering, and the composites with the largest proportion of particles reduce their resistance to impact even more; with a higher concentration of particles, the polymer may not achieve an optimal sputtering, and consequently greater exposure of the particle area occurs; the effect of weathering was therefore more severe.



Inicial = Initial; 4 meses = 4 months; Resistencia al impacto [J/m] = Resistance to impact [J/m]; Malla 60 = 60 Mesh; Malla 100 = 100 Mesh; Finas = Fine; Partículas de madera [%] = Wood particles [%]

Figura 4. Resistencia a impacto del polipropileno puro (PP) y de los composites antes y después del intemperismo.
Figure 4. Resistance to impact of pure polypropylene (PP) and of the composites before and after weathering.

Por lo anterior, para conservar la mayor resistencia al impacto de compositos madera-polipropileno expuestos a usos en exteriores, la formulación con tamaños de partículas malla 60 y proporciones de 30 a 50 % de madera, y malla 100 con 30 y 40 % de madera resulta ser la más pertinente. Formulaciones con partículas finas tuvieron los valores de resistencia más bajos después del intemperismo.

Conclusiones

La modificación de la claridad de los compositos polipropileno-madera resultó, principalmente, de la fotodegradación de las partículas de madera, la más significativa es mayor proporción y menor tamaño de partículas.

El microgrietamiento superficial fue superior con partículas de madera malla 60, considerándose que el mayor efecto se debe a la absorción de humedad, no por foto-oxidación. El incremento de la proporción de madera a 40 % y 50 % generó un ligero aumento del microgrietamiento.

La resistencia más grande al impacto (EMF) se logra con partículas de madera malla 60 y 100, sin embargo, el efecto del intemperismo es más notorio en los compositos con formulaciones de 40 % y 50 % de madera.

La pérdida de resistencia al impacto por causa del intemperismo es menor en los compositos polipropileno-madera que en el polipropileno 100 %, lo que expresa una ventaja adicional para combinar madera con este tipo de polímero. 🍃

Conflicto de Intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Contribución por Autor

Francisco Javier Fuentes-Talavera: idea original, diseño y seguimiento de los experimentos, consecución de recursos materiales y financieros, elaboración y corrección del manuscrito; José Antonio Silva Guzmán: supervisión del trabajo experimental, revisión de resultados, elaboración y corrección del manuscrito; Fredy Quintana-Uscamayta: desarrollo del trabajo experimental, redacción del manuscrito; José Turrado-Saucedo: determinación de la claridad del equipo equipo (ELREPHO), análisis de las imágenes de superficies compuestas, revisión y corrección del manuscrito; Aldo Joao Cárdenas Oscanoa: apoyo en el trabajo experimental; Raúl Rodríguez Anda: apoyo en la preparación de las pruebas de ensayo, revisión y corrección del manuscrito; Jorge Ramón Robledo Ortíz: evaluación y cálculos de las pruebas de impacto, análisis estadístico, toma de imágenes SEM, revisión y corrección del manuscrito;

Referencias

American Section for Testing Materials (ASTM). 2004. ASTM D 5420-04. Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimen by Means of a Striker Impacted by a Falling Weight (Gardner Impact). Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken, PA, USA. pp. 1-8.

Because of all the above, the formulation with 60 mesh particles with proportions of 30 to 50 % wood, and 100 mesh in proportions of 30 and 40 % of wood seems to be the most appropriate to preserve the greatest resistance to impact of wood flour-polypropylene composites exposed to outdoor use. Formulations with fine particles had lower resistance values after weathering.

Conclusions

The change in lightness of wood flour-polypropylene composites was primarily the result of photodegradation of the wood particles; the most significant change occurs with larger proportions of wood and smaller particle sizes.

Surface microcracking was greater with 60 mesh wood particles, and the greater effect is due to humidity absorption, not to photooxidation. The increase in the proportion of wood to 40 % and 50 % brought about a slight increase of microcracking.

The highest resistance to impact (MFE) is achieved with 60 and 100 mesh wood particles; however, the effect of weathering is more conspicuous in composites formulated with a 40 % and 50 % wood content.

The loss of resistance to impact caused by weathering is slighter in wood flour-polypropylene composites than in 100 % polypropylene; this represents an additional advantage of the combination of wood with this type of polymer. 🍃

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interests.

Author Contributions

Francisco Javier Fuentes Talavera: Original idea and planning of experiments, materials and financial resources negotiation, guidance of the experimental work, writing and correction of the document; José Antonio Silva Guzmán: Guidance and review of results and progress in the experimental work, writing and correction of the document; Fredy Quintana Uscamayta: Development of the experimental work, writing of the document; José Turrado Saucedo: Determination of the clarity of the equipment (ELREPHO) and image analysis of composite surfaces, review and corrections of the final document; Aldo Joao Cárdenas Oscanoa: Support in the experimental work; Raúl Rodríguez Anda: Support in the preparation of assay tests, review and corrections of the final document; Jorge Ramón Robledo Ortíz: Impact tests assessment and calculations, statistical analysis of results, taking of SEM images, review and corrections of the final document.

End of the English version



- Chia-Huang, L., H. Ke-Chang, Ch. Yong-Long, Wu Tung-Lin, Ch. Yi-Chi and W. Jyh-Horng. 2012. Effects of polymeric matrix on accelerated UV weathering properties of wood-plastic composites. *Holzforschung* 66: 981-987.
- Clemons, C. M. 2002. Wood-Plastic Composites in the United States: The Interfacing of Two Industries. *Forest Products Journal* 52(6):10-18.
- Crespell, P. and M. Vidal. 2008. Market and technology trends and challenges for wood plastic composites in North America. *In: Proceedings of the 51st International Convention of Society of Wood Science and Technology*. Nov. 10-12. Concepcion, Chile. 1 p.
- Darabi, P., J. Gril, M. F. Theveno, A. N. Karimi and M. Azadfalsh. 2012. Evaluation of High Density Polyethylene Composite filled with Bagasse after Accelerated Weathering Followed by Biodegradation. *BioResources* 7(4): 5258-5267.
- Fabiyi, J. S., A. G. McDonald and N. M. Stark. 2007. Surface Characterization of Weathered Wood-Plastic Composites Produced from Modified Wood Flour. *In: Proceedings of 9th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites*. May 21-23. Madison, WI, USA, pp. 271-275.
- Fabiy, J. S., A. G. McDonald, M. P. Wolcott and P. R. Griffiths. 2008. Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability* 93(8): 1405-1414.
- Fengel, D. and W. Wegener. 1988. *Wood*. Ed. Walter de Gruyter. New York, NY, USA. 613 p.
- Gnatowski, M., C. Stevens and M. Leung. 2007. Radiation Induced Degradation of Wood-Plastic Composites in the Field and Laboratory Conditions. *In: Proc. of the 9th International Conf. on Wood & Biofiber Plastic Composites*. Forest Products Society. Madison, WI, USA, pp. 277-285.
- Joseph, P. V., M. S. Rabello, L. H. C. Mattoso, K. Joseph and S. Thomas. 2002. Environmental effects on the degradation behavior of sisal fiber reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 62(10-11): 1357-1372.
- Kaboorani, A., A. Cloutier and M. P. Wolcott. 2007. Effects of Water Absorption on Mechanical Properties of High-Density Polyethylene Wood Composites. *In: Proceedings of the 9th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites*. Forest Products Society. Madison, WI, USA, pp. 175 -183.
- Lundin, T., R. H. Falk and C. Felton. 2001. Accelerated Weathering of Natural Fiber-Thermoplastic Composites: Effects of Ultraviolet Exposure on Bending Strength and Stiffness. *In: Proceedings of the Sixth International Conference on Woodfiber Composites*. May 15-16. Madison, WI, USA, pp. 87-93.
- Morrell, J. J., N. M. Stark, D. E. Pendleton and A. G. McDonald. 2009. Durability of Wood-Plastic Composites. *In: Proceedings of the 10th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites and Cellulose Nanocomposites Symposium*. Forest Products Society. Madison, WI, USA, pp. 71-75.
- Muasher, M. and M. Sain. 2006. The Efficacy of Photostabilizers on the Color Change of Wood Filled Plastic Composites. *Polymer Degradation and Stability* 91(5): 1156-1165.
- Robledo-Ortiz, J. R., F. J. Fuentes-Talavera, R. González-Núñez and J. A. Silva-Guzmán. 2013. Wood and Natural Fiber-Based Composites. *In: Saldívar-Guerra, E. and E. Vivaldo-Lima. Handbook of Polymers Synthesis, Characterization and Processing*. John Wiley & Sons Publication. Portland, OR, USA, pp. 493-503.
- Silva G., J. A. 2003. Development of an Accelerated Method for Assessing Decay of Wood Plastic Composites. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Wood Science. Oregon State University. Wood Science and Engineering Department. Corvallis, OR, USA. 189 p.
- Stark, N. 2001. Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 14(5): 421-432.
- Stark, N. M. 2006. Effect of Weathering Cycle and Manufacturing Method on Performance of Wood Flour and High-Density Polyethylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 100(4): 3131-3140.
- Stark, N. M. 2007. Considerations in the Weathering of Wood-Plastic Composites. *In: Proceedings of the 3rd Wood Fiber Polymer Composites International Symposium*. March 26-27. Bordeaux, France, pp. 1-10.
- Stark, N. M. and D. J. Gardner. 2008. Outdoor Durability of Wood-Polymer composites. *In: Oskman, N. K. and M. Sain (eds.). Wood-Polymer Composites*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. Boca Raton, FL, USA, pp. 142-165.
- Stark, N. M., C. Zhiyong and C. Carll. 2010. Wood-Based Composite Materials Panel Products, Glued-Laminated Timber, Structural Composite Lumber, and Wood-Nonwood Composite Materials. *In: USDA Forest Service (ed.). Wood Handbook, Wood as an Engineering Material*. Forest Products Laboratory. Madison, WI, USA, pp. 11-28.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). 2002. TAPPI T 527 om-2002. Color of Paper and Paperboard (d/0, C/2). Norcross, GA, USA, pp 1-8.
- Wang, W. and J. J. Morrell. 2004. Water Sorption Characteristics of Two Wood-Plastic Composites. *Forest Products Journal* 54(12): 209-212.

