



**EPS**

Escola Politècnica  
Superior

## Projecte/Treball Fi de Carrera

**Estudi:** Enginyeria Tècn. Ind. Química Ind. Pla 2002

**Títol:** Caracterització del comportament viscoelàstic de dos polímers termoplàstics, PP i PS

**Document:** Memòria

**Alumne:** Isabel Bagudanch Frigolé

**Director/Tutor:** Josep Costa Balanzat

**Departament:** Física

**Àrea:** Ciència dels materials i enginyeria metal·lúrgica (CMEM)

**Convocatòria** (mes/any): 09/08

## Índex de la memòria

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓ .....   | 5  |
| 1.1 Antecedents .....  | 5  |
| 1.2 Objecte.....   | 5  |
| 1.3 Abast.....   | 5  |
| 2. FONAMENTS TEÒRICS.....  | 7  |
| 2.1 Què són els polímers?.....   | 7  |
| 2.2 Conceptes bàsics .....   | 7  |
| 2.2.1 Classificació.....   | 7  |
| 2.2.1.1 En funció del comportament tèrmic. ....                          | 7  |
| 2.2.1.2 En funció de l'estructura de la cadena. ....                     | 8  |
| 2.2.1.3 En funció de la composició del monòmer. ....                     | 12 |
| 2.2.2 Ordenació .....  | 12 |
| 2.2.3 Pes molecular .....  | 14 |
| 2.2.4 Estats físics.....   | 15 |
| 2.2.5 Temperatures de transició .....                                    | 16 |
| 2.2.5.1 Temperatura de fusió. ....                                       | 16 |
| 2.2.5.2 Temperatura de transició vítria. ....                            | 17 |
| 3. COMPORTAMENT DELS POLÍMERS.....                                       | 19 |
| 3.1 Elasticitat.....   | 19 |
| 3.2 Viscositat.....  | 22 |
| 3.3 Viscoelasticitat.....  | 23 |
| 3.3.1 Viscoelasticitat lineal .....                                      | 24 |
| 3.3.1.1 Termofluència.....   | 24 |
| 3.3.1.2 Relaxació de tensions .....                                      | 26 |
| 3.3.1.3 Representacions matemàtiques de la viscoelasticitat lineal ..... | 27 |
| 3.3.1.3.1 Principi de superposició de Boltzmann.....                     | 28 |
| 3.3.1.3.1.1 Termofluència.....   | 28 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3.1.3.1.2 Relaxació de tensions.....                            | 29 |
| 3.3.1.3.2 Models mecànics .....                                   | 29 |
| 3.3.1.3.2.1 Model de Voigt-Kelvin.....                            | 30 |
| 3.3.1.3.2.2 Model de Maxwell.....                                 | 31 |
| 3.3.1.3.2.3 Model de tres elements (sòlid estàndard lineal) ..... | 33 |
| 3.3.1.3.2.4 Models de multielements .....                         | 33 |
| 3.3.1.4 Assajos mecànics dinàmics (DMA).....                      | 34 |
| 4. DESCRIPCIÓ DELS POLÍMERS UTILITZATS .....                      | 37 |
| 4.1 Polipropilè (PP) .....  | 37 |
| 4.1.1 Característiques generals .....                             | 37 |
| 4.1.2 Polipropilè utilitzat .....                                 | 38 |
| 4.2 Poliestirè (PS) .....   | 39 |
| 4.2.1 Característiques generals .....                             | 39 |
| 4.1.2 Poliestirè utilitzat .....                                  | 42 |
| 5. DESCRIPCIÓ DELS ASSAJOS EXPERIMENTALS .....                    | 43 |
| 5.1 Calorimetria d'escombrada diferencial (DSC).....              | 44 |
| 5.2 Tracció .....   | 47 |
| 5.2.1 Introducció .....   | 47 |
| 5.2.2 Programa d'assaig .....                                     | 49 |
| 5.3 Relaxació de tensions .....                                   | 54 |
| 5.3.1 Introducció .....   | 54 |
| 5.3.2 Programa d'assaig .....                                     | 54 |
| 5.4 Termofluència .....   | 58 |
| 5.4.1 Introducció .....   | 58 |
| 5.4.2 Programa d'assaig .....                                     | 59 |
| 5.5 Assajos dinàmics mecànics (DMA).....                          | 62 |
| 5.5.1 Introducció .....   | 62 |
| 5.5.2 Programa d'assaig .....                                     | 63 |
| 5.6 Principi de superposició de Boltzmann .....                   | 67 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.6.1 Introducció .....   | 67  |
| 5.6.2 Programa d'assaig per a relaxació de tensions .....                 | 67  |
| 5.6.3 Programa d'assaig per a termofluència .....                         | 69  |
| 6. DESCRIPCIÓ DELS RESULTATS EXPERIMENTALS .....                          | 70  |
| 6.1 Calorimetria d'escombrada diferencial (DSC).....                      | 70  |
| 6.1.1 Introducció .....   | 70  |
| 6.1.2 Polipropilè .....   | 70  |
| 6.1.3 Poliestirè .....  | 71  |
| 6.1.4 Conclusions de la calorimetria d'escombrada diferencial (DSC) ..... | 72  |
| 6.2 Tracció .....   | 73  |
| 6.2.1 Introducció .....   | 73  |
| 6.2.2 Presentació dels resultats .....                                    | 79  |
| 6.2.2.1 Polipropilè .....   | 79  |
| 6.2.2.2 Poliestirè .....  | 86  |
| 6.2.3 Altres resultats .....  | 92  |
| 6.2.3.1 Mòdul secant.....   | 92  |
| 6.2.3.2 Mòdul tangent.....  | 94  |
| 6.2.4 Conclusions de l'assaig a tracció .....                             | 95  |
| 6.3 Relaxació de tensions .....   | 97  |
| 6.3.1 Introducció .....   | 97  |
| 6.3.2 Polipropilè .....   | 99  |
| 6.3.3 Poliestirè .....  | 102 |
| 6.3.4 Conclusions de l'assaig de relaxació de tensions.....               | 105 |
| 6.4 Termofluència .....   | 106 |
| 6.4.1 Introducció .....   | 106 |
| 6.4.2 Polipropilè .....   | 108 |
| 6.4.3 Poliestirè .....  | 111 |
| 6.4.4 Conclusions de l'assaig de termofluència.....                       | 114 |
| 6.5 Assajos dinàmics mecànics (DMA).....                                  | 115 |

|   |     |
|---|-----|
| 6.5.1 Introducció .....   | 115 |
| 6.5.2 Polipropilè .....   | 116 |
| 6.5.3 Poliestirè .....  | 119 |
| 6.5.4 Conclusions dels assajos dinàmics mecànics (DMA) .....      | 122 |
| 6.6 Principi de superposició de Boltzmann .....                   | 123 |
| 6.6.1 Introducció .....   | 123 |
| 6.6.2 Polipropilè .....   | 126 |
| 6.6.3 Poliestirè .....  | 131 |
| 6.6.4 Conclusions del principi de superposició de Boltzmann ..... | 136 |
| 7. CONCLUSIONS .....  | 137 |
| 8. PRESSUPOST .....   | 140 |
| 8.1 Assajos .....   | 140 |
| 8.2 Recursos humans .....   | 141 |
| 8.3 Total pressupost.....   | 141 |
| 9. PLANIFICACIÓ .....   | 143 |
| 10. BIBLIOGRAFIA .....  | 144 |
| 10.1 Llibres, projectes i normatives consultats .....             | 144 |
| 10.2 Pàgines web.....   | 145 |

## Índex de l'annex

|   |     |
|---|-----|
| A. FULLS DE CONTROL I DE RESULTATS .....                                      | 2   |
| B. AJUST DE LES CORBES ESFORÇ-DEFORMACIÓ.....                                 | 97  |
| B.1 Polipropilè .....   | 97  |
| B.2 Poliestirè .....  | 100 |
| C. FITXA DELS MATERIALS UTILITZATS PER A LA INJECCIÓ DE LES PROVETES<br>..... | 103 |
| D. NORMATIVA UTILITZADA EN ELS ASSAJOS .....                                  | 107 |

## 1. INTRODUCCIÓ

### 1.1 Antecedents

Els polímers termoplàstics presenten un comportament mecànic peculiar, anomenat viscoelàstic, en el qual la relació entre forces i deformacions depèn fortament del temps. Aquest treball es centra en l'estudi de dos dels polímers termoplàstics més utilitzats en la societat actual, el polipropilè (PP) i el poliestirè (PS),

A l'hora de dissenyar objectes amb aquests materials (i amb tots els termoplàstics en general) es requereix disposar d'una bona descripció del comportament, el qual s'assoleix mitjançant assaigs experimentals específics que es duen a terme per empreses especialitzades en aquest àmbit.

### 1.2 Objecte

L'objectiu d'aquest projecte és la caracterització del comportament viscoelàstic del PP i PS, mitjançant l'ús de diferents assaigs experimentals a fi de poder contrastar els resultats experimentals amb els models de comportament teòrics existents.

En el desenvolupament d'aquest projecte s'utilitzaran equips d'assaig estàndard i s'exploraran les seves possibilitats d'ús per a caracteritzar el comportament viscoelàstic dels materials.

D'aquesta manera serà possible conèixer el rang de viscoelasticitat lineal dels polímers termoplàstics estudiats. Conèixer aquest rang és molt útil per predir si els materials seran aptes o no en funció de l'aplicació que se'n faci.

### 1.3 Abast

Com ja s'ha comentat, per dur a terme l'objectiu del projecte és necessari realitzar una sèrie d'assajos experimentals, que seran els que permetran caracteritzar les propietats dels polímers.

Els assajos que es duran a terme seran:

- Calorimetria d'escombrada diferencial (DSC). Aquest assaig permet trobar les diferents temperatures de transició dels dos polímers.
- Assaig a tracció a diferents velocitats. S'assajarà a diferents velocitats per veure com varien algunes propietats mecàniques (mòdul de Young, tensió a la ruptura, màxima deformació, etc) en funció de la velocitat
- Assaig de relaxació de tensions. Aquest experiment permetrà veure, a partir del càlcul del mòdul de relaxació de tensions, fins a quin percentatge de deformació els materials presenten viscoelasticitat lineal.
- Assaig de termofluència. És un assaig bastant similar al de relaxació de tensions, en aquest cas es calcularà el mòdul de compliança i permetrà saber quin és el màxim valor de tensió que es pot assolir per tenir un comportament viscoelàstic lineal.
- Assajos mecànics dinàmics (DMA). Es farà ús d'una màquina universal hidràulica especialment programada, permetent trobar la tangent de l'angle de desfasament entre la força i la deformació quan s'aplica un esforç cíclic. Amb això s'obté una idea del tipus de comportament del polímer (elàstic, viscos o viscoelàstic). A més es faran assajos a diferents temperatures per tal de veure com evoluciona el comportament amb la temperatura.
- Principi de superposició de Boltzmann. Aquest assaig es farà per tal de comprovar si es poden aplicar a la realitat les hipòtesis d'aquest principi i es durà a terme aplicant diferents increments de càrrega o de deformació en experiments de termofluència i de relaxació de tensions respectivament.

Amb tot aquest conjunt de dades experimentals serà possible determinar els paràmetres que són indicatius del comportament viscoelàstic i que són útils en quant al disseny de productes.

## 2. FONAMENTS TEÒRICS

En els fonaments teòrics es descriuran breument alguns conceptes que seran d'utilitat per entendre els apartats posteriors del desenvolupament d'aquest projecte, tant per la part teòrica com per la pràctica.

### 2.1 Què són els polímers?

Els polímers són molècules molt grans (macromolècules) que estan formades per petites unitats anomenades monòmers. Els enllaços d'aquestes unitats, els diferents tipus de cadena que es poden sintetitzar i les diferents formes que poden adoptar fan que aquest tipus de material pugui prendre un ventall de propietats molt ampli. Algunes d'aquestes són característiques dels polímers (comportament viscoelàstic) i, tal i com es veurà amb més detall, són degudes en part per la seva mida i estructura de la cadena.

### 2.2 Conceptes bàsics

#### 2.2.1 Classificació

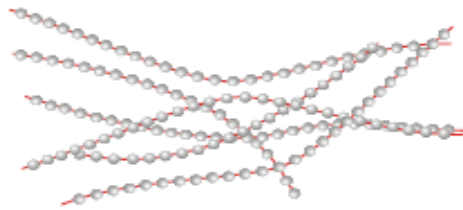
Existeix un ventall molt ampli en quant a la classificació dels polímers, ja que es poden dividir segons paràmetres com ara el comportament tèrmic, el mecanisme de polimerització, l'estructura de la cadena, l'origen, l'aplicació, etc. En aquest apartat s'especifiquen algunes d'aquestes classificacions. <sup>[2], [3], [7], [12]</sup>

##### 2.2.1.1 *En funció del comportament tèrmic.*

Hi ha moltes maneres de classificar els polímers, però la més comuna és la següent:

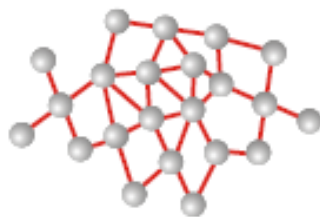
1. **Termoplàstics:** són aquells que estan formats per macromolècules unides entre si per enllaços febles, ja siguin enllaços de Van der Waals, ponts d'hidrogen, etc. El fet de tenir enllaços febles fa possible la fusió d'aquests materials, ja que es requerirà poca energia per tal de trencar-los, separar les macromolècules i fer que puguin fluir entre elles, és a dir, arribar a l'estat líquid. Són plàstics fàcilment deformables sota diferents condicions, sobretot a temperatures elevades.





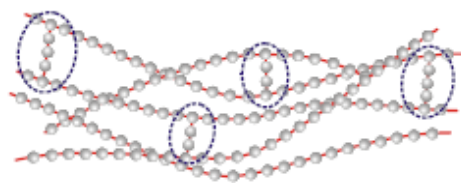
**Figura 2.1.** Representació d'un polímer termoplàstic en què es veu que entre les macromolècules no hi ha cap enllaç fort que les uneixi.

2. **Termostables:** en aquest cas, les unions dels monòmers forma una xarxa en tres dimensions d'enllaços forts (covalents). És impossible la fusió, ja que a l'aplicar energia l'únic que s'aconsegueix és la degradació del polímer, no la seva separació en macromolècules. Es tindrà un polímer amb una estructura tridimensional.



**Figura 2.2.** Esquema d'un polímer termostable.

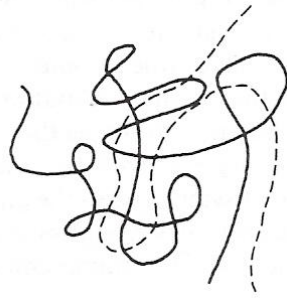
3. **Elastòmers:** és una situació intermèdia, les macromolècules estan unides per algun enllaç covalent i també hi ha enllaços febles. El fet que hi hagi aquests enllaços forts, fa que es redueixi notablement la mobilitat d'aquestes macromolècules i fa impossible la fusió i, com s'ha explicat anteriorment, abans s'arribarà a la degradació del material. Si el nombre d'enllaços forts és molt elevat, és possible confondre un elastòmer per un termostable.



**Figura 2.3.** Representació esquemàtica d'un elastòmer, on les unions fortes entre cadenes estan encerclades per apreciar-se amb major facilitat.

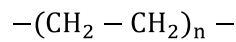
### 2.2.1.2 En funció de l'estructura de la cadena.

1. **Homopolímer lineal:** és el polímer més simple, és una cadena formada per monòmers idèntics (excepte pels grups finals) disposades en una seqüència lineal. Un exemple d'aquest tipus podria ser el polietilè (PE). Normalment, les mostres comercials d'aquest polímer acostumen a ser molt llargues i, com a conseqüència, amb un elevat pes molecular.



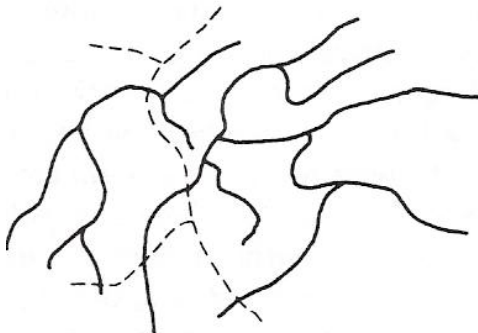
**Figura 2.4.** Esquema de l'estructura de cadena lineal.

Habitualment els polímers es representen per les unitats de repetició, és a dir, per l'estructura química dels monòmers. Per exemple, la representació del polietilè seria:



On "n" pot ser molt elevat. A la figura 2.7 hi ha alguns dels monòmers dels polímers més habituals.

2. **Ramificat:** la diferència en l'estructura química d'un polímer lineal i un de ramificat està localitzada en aquelles unitats que formen les branques. Aquestes diferències tenen un gran efecte en les propietats. Les cadenes lineals poden ordenar-se de forma molt més regular (tal i com es veurà, això implicarà una cristal·linitat superior). En canvi, un polímer amb moltes branques a la seva cadena és incapaç d'ordenar-se regularment, ja que la localització aleatòria i les diferents llargades de les ramificacions ho impedeix. Quan el grau de ramificacions és baix hi ha un cert grau de cristal·linitat, però que és inferior comparant-lo amb un polímer lineal.

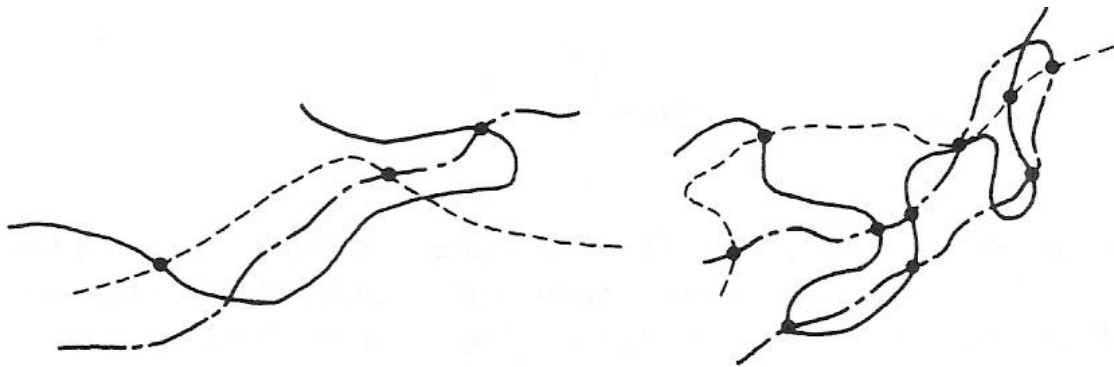


**Figura 2.5.** Representació esquemàtica d'un polímer amb estructura ramificada.

Un exemple de polímer ramificat també pot ser el PE, que normalment s'anomena LDPE (polietilè de baixa densitat) mentre que el PE lineal s'anomena

HDPE (polietilè d'alta densitat). Això és degut a que el polietilè amb cadena lineal té més facilitat per "empaquetar-se" de manera que l'espai buit que hi ha és molt inferior que en el ramificat, en què les branques impedeixen que les cadenes estiguin molt juntes. Tenir menys espai buit implica una densitat superior.

3. **Encreuat:** quan les branques són molt llargues, és possible que en alguns punts es trobin cadenes diferents unides per enllaços covalents (forts), aleshores les cadenes que el componen estan formant una xarxa. Aquesta estructura és la típica dels termoestables i dels elastòmers (que són els que tenen pocs punts interconnectats).



**Figura 2.6.** A la part esquerra de la figura l'esquema és d'un polímer amb pocs encreuaments (podria ser un elastòmer). En l'esquema de la dreta el nombre d'interconnexions és més elevat (semblant a un termoestable)

| Polymer                                  | Chemical Structure of the Polymer Repeat   | Polymer                               | Chemical Structure of the Polymer Repeat  |
|--|--|---------------------------------------|---|
| Poly(ethylene (PE))                      | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$   | Poly(vinyl acetate) (PVAc)            | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$                         |
| Polypropylene (PP)                       | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$                     | Poly(vinyl chloride) (PVC)            | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$  |
| Polybutene-1                             | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | Poly(ethylene oxide) (PEO)            | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$   |
| Polyisobutylene (PIB)                    | $\left[ \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$  | Poly(methyl methacrylate) (PMMA)      | $\left[ \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3-\text{O} \end{array} \right]_n$              |
| Polybutadiene (PBD)                      | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$   | Poly(methyl acrylate) (PMA)           | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3-\text{O} \end{array} \right]_n$                                 |
| cis-Polyisoprene (Natural Rubber)        | $\left[ \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} \end{array} \right]_n$    | Polytetrafluoroethylene (PTFE)        | $\left[ \text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$  |
| trans-Polychloroprene (Neoprene® Rubber) | $\left[ \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \\   \\ \text{CH} \end{array} \right]_n$      | Polycaprolactam (Polyamide - Nylon 6) | $\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-N} \begin{array}{c}   \\ \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \right]_n$                                  |
| Polystyrene (PS)                         | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$            | Polycaprolactone (PCL)                | $\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-C} \begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_n$   |
|  |  | Poly(ethylene terephthalate) (PET)    | $\left[ \text{-O-C} \begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \text{-CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$ |

 Figura 2.7. Estructura química de les unitats de repeticó dels polímers més comuns <sup>[2]</sup>

### 2.2.1.3 En funció de la composició del monòmer.

1. **Homopolímer:** és aquell que s'ha sintetitzat a partir d'un únic monòmer (polietilè, polipropilè, poliestirè, etc). Si el monòmer és A, aleshores la cadena polimèrica serà:

...AAAAAAAAAAAAA...

2. **Copolímer:** és el que s'ha polimeritzat a partir de dos o més monòmers diferents (ABS, SAN...). Es poden trobar 4 disposicions diferents dels monòmers dins d'un copolímer. En les següents representacions esquemàtiques, A i B simbolitzen dos monòmers diferents.

- Copolímers aleatoris: la disposició dels monòmers no segueix cap ordre.

...ABBABAAABABAABA...

- Copolímers alternats: la seqüència dels monòmers presenta un ordre, on aquests estan alternats, és a dir, el monòmer A té a cada costat un monòmer B i al revés.

...ABABABABABABABA...

- Copolímers en blocs: els diferents monòmers estan agrupats en una sèrie de blocs i es van alternant.

...AAAAABBBBBAAAAA...

- Copolímers empeltats: hi ha una cadena principal formada per un monòmer i les ramificacions que pengen d'aquesta cadena són de l'altre monòmer.

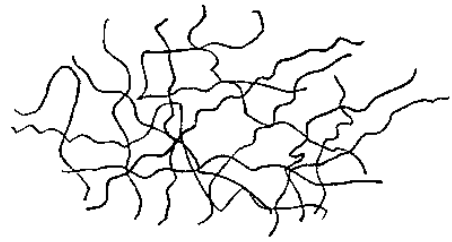
...AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA...

|   |   |
|---|---|
| B | B |
| B | B |
| B | B |
| B | B |

### 2.2.2 Ordenació

L'ordenació amorfa és aquella en què les macromolècules no segueixen cap ordre concret, no estan agrupades d'una manera definida. Degut precisament a aquest fet, l'estat amorf és el de més baixa densitat, ja que ocupa més volum (densitat = massa / volum).

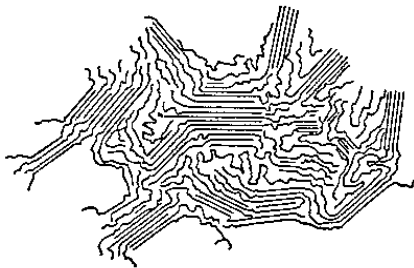
Hi ha cohesió entre les macromolècules, però aquestes poden tenir moviments de vibració, rotació i translació (els dos últims només si la temperatura és suficientment alta). En el cas que es treballi a temperatures baixes, només seran possibles les vibracions, ja que el polímer estarà en estat de “vidre”, com si estigués congelat. En aquest estat serà més rígid, fràgil i dur.



**Figura 2.8.** Representació esquemàtica d'un polímer amb ordenació amorfa (desordenat).

L'estat cristal·lí és el contrari que l'amorf, és quan hi ha les macromolècules empaquetades o ordenades entre elles. Per tant, serà l'estat de major densitat i en què hi haurà més interaccions entre les macromolècules. En aquest estat només són possibles les vibracions ja que qualsevol moviment de rotació o translació trencaria l'ordre. El fet de tenir una estructura cristal·lina implica a la vegada que el polímer tingui un punt de fusió molt elevat, per tant serà necessari aportar més quantitat d'energia per tal de trencar l'ordre d'aquesta estructura.

Tenir un polímer cristal·lí al 100% és impossible, degut a que sempre hi haurà regions que no es podran ordenar bé. Per tant, es parlarà de polímers amorfs i polímers semicristal·lins.



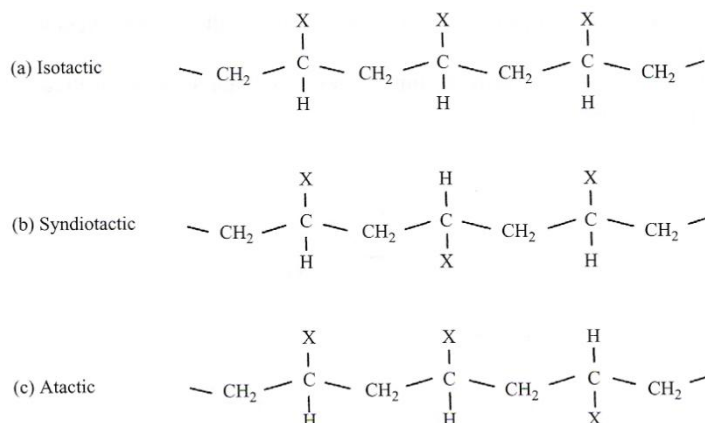
**Figura 2.9.** Representació esquemàtica d'un polímer semicristal·lí, amb algunes parts ordenades i d'altres que no ho estan.

Les cadenes polimèriques poden tenir radicals. Aquests es poden unir a la cadena principal de tres maneres diferents. <sup>[2]. [12]</sup>

- **Isotàctic:** tots els radicals estan units a la principal de la mateixa manera.
- **Sindiotàctic:** la posició dels radicals és alternada i, per tant, també segueix un ordre determinat.
- **Atàctic:** els radicals estan situats de manera aleatòria, desordenades.

Les dues primeres formes d'unió a la cadena principal tenen la característica de que segueixen un ordre de manera que donaran lloc a polímers molt cristal·lins i amb

elevats punts de fusió. L'última estructura, en canvi, farà que el polímer sigui incapaç de ser cristal·lí.



**Figura 2.10.** Representació esquemàtica de les diferents ordenacions dels radicals en un polímer<sup>[1]</sup>

### 2.2.3 Pes molecular

Un factor clau en la determinació de les propietats del polímer és la llargada de la seva cadena, el pes molecular i la seva distribució.

El primer que cal considerar són les diferències que es troben en un polímer amb alt pes molecular i un amb pes baix. Una gran característica que presenten tots els polímers és que les cadenes que el componen tenen diferents pesos i que estan distribuïts al voltant d'un valor promig. Aquest fenomen no passa en el cas d'altres substàncies, com per exemple l'aigua o el benzè, on cada molècula és idèntica i per tant, el pes molecular té un valor concret.

Hi ha diverses metodologies per calcular el pes molecular dels polímers, els més comuns són el pes molecular promig en nombre i el pes molecular promig en pes. Les seves definicions són respectivament:<sup>[3]</sup>

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (\text{Eq 1}) \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i M_i) M_i}{\sum_{i=1}^n N_i M_i} \quad (\text{Eq 2})$$

Essent  $N_i$  el nombre de molècules de massa molecular  $M_i$ .

El pes molecular promig en pes és sempre major al pes molecular promig en nombre degut a que dóna més importància al nombre petit de molècules més llargues.

Per a obtenir aquests pesos moleculars hi ha un mètode que permet fraccionar la mostra, de manera que es pot saber quants mols hi ha d'una determinada longitud de cadena.

És usual utilitzar la relació entre el pes molecular promig en pes i en nombre com una mesura de l'amplitud de la distribució. Aquesta relació s'anomena "polidispersió".<sup>[3]</sup>

$$\text{polidispersió} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \geq 1 \quad (\text{Eq 3})$$

Per una mostra homogènia, en què les cadenes siguin totes de la mateixa llargada,  $\bar{M}_w = \bar{M}_n$  i la polidispersió és igual a 1 (mostra monodispersa). Però si hi ha una distribució de pesos moleculars  $\bar{M}_w$  és sempre superior a  $\bar{M}_n$  i la relació és més gran que 1.

A l'exemple s'ha suposat que la distribució era simètrica, però és fàcil trobar-se amb distribucions asimètriques. Aleshores, la diferència entre els dos pesos moleculars promig s'accentua i no coincideixen amb els pics de les distribucions.

#### 2.2.4 Estats físics

Els estats físics en què un polímer pot existir es poden idealitzar considerant una llarga i regular cadena polimèrica, consistent en una successió de monòmers (com per exemple el polietilè o el poliestirè). Aquests polímers poden rotar lliurement i la cadena pot assumir una gran quantitat de conformacions a l'espai. Durant aquestes rotacions els angles i les distàncies es mantenen fixos. Hi ha tres possibles casos extrems:<sup>[3]</sup>

- Rotació completament lliure: les molècules estan en continu moviment i poden moure's unes amb les altres amb relativa facilitat. El polímer es troba *fos*. Quan més alta sigui la temperatura, més intens serà el moviment molecular.
- Sense rotació: a temperatures suficientment baixes, la rotació esdevé impossible degut a les barreres energètiques que un substituent d'una cadena es troba quan intenta moure's al voltant d'un substituent d'una altra cadena adjacent. Les molècules del polímer es troben en un estat desordenat, estan en estat *vitri* (congelades).



- **Empaquetament:** les molècules de polímer poden encaixar de manera que les forces intermoleculares estabilitzen les cadenes. És l'estat *crystal·lí*. Si la temperatura baixa, es dificulta més el moviment i el cristall es fa més estable.

Val a dir que tot això són casos ideals i que hi ha una sèrie de factors que poden alterar l'estat físic en què es troba el polímer:

- 1- La cadena polimèrica pot contenir dobles o triples enllaços o anells que no permetin la rotació a cap temperatura sense que es produeixi el trencament dels enllaços.
- 2- El polímer pot estar ramificat o encreuat.
- 3- El polímer pot tenir la cadena llarga o curta.
- 4- El polímer pot ser que no sigui homogeni, que tingui parts en estats físics diferents.
- 5- El polímer es pot dissoldre en un líquid de pes molecular baix o en un altre polímer.
- 6- Quan un polímer està sotmès a tensió les seves cadenes s'orienten i no és completament isotròpic (les propietats varien en funció de la direcció en què es mesurin).

## 2.2.5 Temperatures de transició

Els polímers termoplàstics tenen dues temperatures de transició: la temperatura de fusió,  $T_f$  i la de transició vítria,  $T_g$ .<sup>[2], [3], [12]</sup>

### 2.2.5.1 Temperatura de fusió.

El punt de fusió és una característica dels materials cristal·lins i es pot definir com el rang de temperatures en què l'estat físic passa de sòlid a líquid. En la majoria de materials no cal parlar d'un rang de temperatures, sinó que aquesta transició es dona en un punt concret. En el cas dels polímers però, sí que és necessari fer aquesta especificació i és conseqüència de la distribució de pesos moleculars. En el punt de fusió, la fase sòlida i la líquida coexisteixen en equilibri.

Els materials purament amorfs no presenten un punt de fusió, no hi ha un canvi bruscat d'estat físic a cap temperatura concreta. Un polímer semicristal·lí sí que

presentarà una certa variació, però no serà tant accentuada com en un material completament cristal·lí.

Es pot observar aquesta transició disminuint la temperatura i mentre dura aquest procés s'analitza el volum específic (invers de la densitat). Inicialment el polímer està a temperatura elevada i fos. A mesura que la temperatura decreix, el volum específic també ho fa. Això és degut a que al disminuir la temperatura es dificulta més el moviment de les macromolècules i el polímer es va contraient (disminueix el seu volum lliure) i passa a un estat més ordenat que quan està fos. Quan s'arriba al punt de fusió, un material cristal·lí presenta una discontinuïtat del volum específic, per a un semicristal·lí el punt de fusió és una inflexió.

### **2.2.5.2 Temperatura de transició vítria.**

La temperatura de transició vítria per a un material no cristal·lí és la temperatura a la qual el material canvia el seu comportament, passant d'un comportament vítri a un gomós. En aquest context, s'entén vidre com a un material dur i rígid (relativament senzill de trencar) mentre que gomós significa flexible i conformable.

El concepte de  $T_g$  només s'aplica a la component amorfa del polímer, que, tal i com s'ha comentat anteriorment, significa que no presenten ordre en els seus àtoms o molècules.

Si el polímer amorf es troba per sota la temperatura  $T_g$ , els segments de la cadena no tenen energia suficient com per moure's unes entre les altres i les rotacions al voltant dels enllaços simples esdevenen molt complicades. Si el material és sotmès a una determinada tensió, l'única resposta que pot tenir el material és deformar els angles dels enllaços i les distàncies, ja que les cadenes no poden tenir mobilitat. En aquesta situació el material és un vidre, és a dir, un sòlid dur, rígid i fràgil.

Quan la temperatura augmenta fins a superar el valor de  $T_g$ , les cadenes es poden reordenar per compensar una força externa aplicada.

És important tenir en compte que si un material es troba en estat vítri, quan se li apliqui algun impacte es trencarà, ja que les molècules no es podran moure per absorbir l'energia rebuda, degut a que el material es troba com congelat. En canvi, si el

que es té és un material gomós, aquest serà capaç d'absorbir l'energia deformant-se d'alguna manera o altra.

El moviment de la cadena és altament dependent de la rigidesa d'aquesta i de les forces intermoleculares. Polímers amb alta polaritat tenen temperatures de transició més elevades que els que no són polars, ja que al augmentar la interacció entre cadenes, es redueix notablement el moviment de les macromolècules i, per tant, no és tant difícil arribar a l'estat de vidre, és a dir, a "congelar" el polímer.

La temperatura de transició vítria no solament depèn del moviment de la cadena, sinó que també del temps. Per exemple, el comportament d'un polímer sotmès a tracció dependrà de la velocitat a la que s'apliqui la càrrega. Com més ràpida s'apliqui, el material tindrà un comportament més vítri ja que les molècules no tindran temps suficient com per moure's i absorbir l'energia rebuda.

Per a determinar aquesta temperatura de transició vítria el que es pot fer és analitzar com varia el volum específic a mesura que es va disminuint la temperatura. Si el polímer fos 100% cristal·lí no seria sensible al pas per  $T_g$ , ja que com s'ha comentat, aquesta transició afecta només a materials amorfs. En canvi, per un polímer semicristal·lí o amorf es notarà un canvi en el pendent.

### 3. COMPORAMENT DELS POLÍMERS

En el tractament general de les propietats mecàniques i reològiques dels materials hi ha varietat d'opinions. Segurament la més comuna és la que s'anomena "enginyeril". Aquesta ignora la naturalesa molecular de la matèria, tractant el comportament mecànic dels sòlids en termes de les lleis de l'elasticitat i el comportament reològic dels líquids en termes de les lleis de la dinàmica de fluids i la viscositat.

Generalment, les propietats de sòlids i líquids es consideren per separat. Aquesta separació és molt raonable i útil per la majoria de materials. Els polímers, però, són molt més complexos, ja que combinen propietats elàstiques i viscoses a temperatures ordinàries i a l'aplicar càrregues. Que un polímer sigui més o menys viscos i més o menys elàstic depèn de la temperatura, del temps, de l'estructura i la morfologia del polímer, etc.

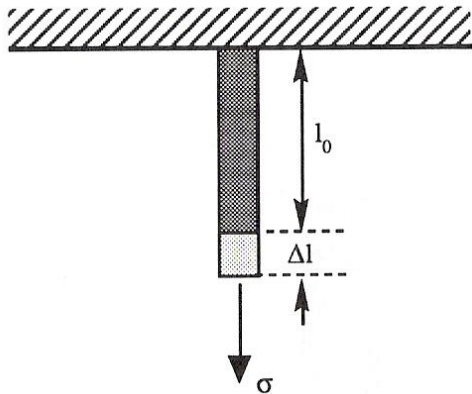
L'objectiu d'aquesta part serà descriure el comportament viscoelàstic. Abans d'entrar-hi en detall serà convenient dividir l'explicació en dues parts, una centrada en les propietats elàstiques (comportament de sòlid) que fan els polímers molt útils en diverses aplicacions i la segona part tindrà com a focus les propietats viscoses. Un cop feta aquesta introducció, se solaparan aquestes categories per explicar perquè un polímer que aparentment sembla un sòlid pot tenir propietats de líquid i perquè un polímer fos té propietats elàstiques a més de les viscoses.

#### 3.1 Elasticitat

L'elasticitat és la propietat d'un material que fa que recuperi la mida i forma original després de ser comprimit o deformat per una força externa. Quan una força externa actua sobre un material, aquesta causa un esforç o tensió (Eq 4) en l'interior del material que provoca la seva deformació (Eq 5). <sup>[1], [2], [13], [14]</sup>

$$\text{Esforç: } \sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Eq 4})$$

$$\text{Deformació: } \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{Eq 5})$$



**Figura 3.1.** Variació de la longitud d'una proveta a l'aplicar-se un cert esforç<sup>[2]</sup>

En molts materials, entre ells els metalls i minerals, la deformació és directament proporcional a l'esforç (Eq 6). Aquesta relació es coneix com a llei de Hooke. No obstant, si la força externa supera un determinat valor, el material pot quedar deformat permanentment i la llei de Hooke ja no és vàlida. El màxim esforç que un material pot suportar abans de quedar permanentment deformat s'anomena límit d'elasticitat. <sup>[1], [2], [13], [14]</sup>

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = \text{constant} = E \quad (\text{Eq 6})$$

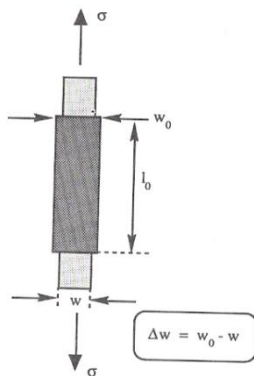
Aquesta relació entre l'esforç i la deformació s'anomena mòdul d'elasticitat o de Young i és una característica pròpia del material. Tal i com es veurà més endavant, aquesta relació només es manté constant per deformacions petites. Tant aquest mòdul com el límit d'elasticitat estan determinats per l'estructura del material. La distància entre els àtoms d'un material no sotmès a esforç depèn d'un equilibri entre les forces atòmiques d'atracció i repulsió.

Quan s'aplica una força externa que crea una tensió a l'interior del material, les distàncies atòmiques varien i el material es deforma. Si els àtoms estan units de manera ferma, la deformació no serà gaire gran, encara que l'esforç sigui elevat. En canvi, si els àtoms estan units feblement, una tensió relativament petita pot provocar una deformació molt gran. Per sota el límit d'elasticitat, quan es deixa d'aplicar força, els àtoms tornen a la seva posició d'equilibri i el material elàstic recupera la forma original.

Més enllà del límit d'elasticitat, la força aplicada separa tant els àtoms que no poden tornar a la posició inicial i el material queda permanentment deformat o es trenca.

L'invers del mòdul elàstic és la compliança (J) i és la mesura de la disposició d'un material a cedir.

Quan un material és sotmès a tracció, no es deforma únicament en la direcció de la càrrega aplicada sinó que també es contrau en les direccions perpendiculars a la força, tal i com es pot veure en la figura 3.2.

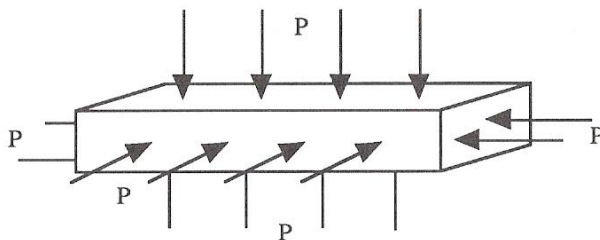


**Figura 3.2.** Variació de l'amplada d'una proveta a l'aplicar-se un cert esforç [2]

Aquesta contracció és proporcional a l'extensió en el sentit de la força, per tant, si s'anomena  $\Delta w$  a l'increment d'amplada i  $w_0$  l'amplada inicial es pot definir el que s'anomena coeficient de Poisson ( $\nu$ ):

$$\frac{\Delta w}{w_0} = -\nu \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{Eq 7})$$

Si es considera un material homogeni i isotròpic, el mòdul de Young (E) i el coeficient de Poisson ( $\nu$ ) són les úniques constants necessàries per especificar les propietats elàstiques. Per exemple, si es vol examinar què passa a un material sotmès a una pressió hidrostàtica uniforme (P), representat a la figura 3.3, es pot definir el mòdul volumètric, B:



**Figura 3.3.** Material sotmès a un cert valor de pressió hidrostàtica, uniforme en tot el seu volum [2]

$$P = -B \frac{\Delta V}{V_0} \quad (\text{Eq 8})$$

On  $V_0$  és el volum inicial,  $\Delta V$  la variació de volum i B es pot relacionar amb E i  $\nu$  de la següent manera:

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (\text{Eq 9})$$

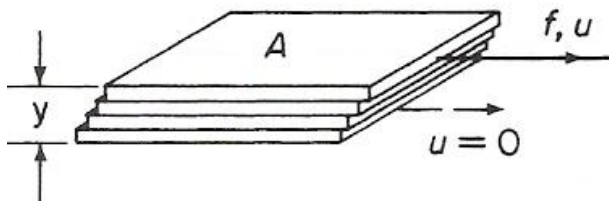
Anàlogament, si es vol considerar què passa quan un material és sotmès a un esforç tallant (quan la càrrega aplicada és paral·lela a l'àrea resistent), es pot definir el mòdul tallant,  $G$ , també relacionat amb  $E$  i  $\nu$ : <sup>[1], [2]</sup>

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{Eq 10})$$

### 3.2 Viscositat

El terme “viscositat” s’ha utilitzat fins ara sense una definició estricta. En general, se sap que les solucions de polímer flueixen més lentament per un tub que els solvents per si sols en les mateixes condicions de pressió. És convenient fer un repàs als efectes dels paràmetres físics i químics en la viscositat.

La viscositat és la mesura de l’energia dissipada per un fluid en moviment quan se li aplica un esforç tallant. La dissipació és una forma de fricció i en un sistema adiabàtic, esdevé en un augment de la temperatura del sistema. En un moviment lineal i unidireccional, el terme esforç tallant ( $\tau$ ) i deformació tallant ( $\dot{\gamma}$ ) s’utilitzen per indicar la força aplicada i la resposta del fluid. Tal i com s’observa en la figura 3.4, una certa força per unitat d’àrea ( $f/A$ ) es necessita per mantenir un gradient de velocitat constant, en aquest cas  $u/y$ . <sup>[1], [3]</sup>



**Figura 3.4.** Gradient de velocitat que s’obté quan s’aplica una força tallant <sup>[3]</sup>

$$\text{Esfor tallant: } \tau = \frac{f}{A} \quad (\text{Eq 11})$$

$$\text{Deformació tallant: } \dot{\gamma} = \frac{u}{y} \quad (\text{Eq 12})$$

$$\text{Viscositat: } \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq 13})$$

Per molts líquids amb pesos moleculars baixos es compleix la llei de Newton que diu que la viscositat és una constant independent de la magnitud de  $\tau$  o  $\dot{\gamma}$ . Llavors es diu que aquells fluids són newtonians. Per la majoria de polímers fosos i en solució,

l'esforç tallant i la deformació tallant no són proporcionals en tots els rangs, aleshores, la viscositat no és constant.

Un altre concepte important és la viscositat cinemàtica, que és la relació entre la viscositat absoluta o dinàmica,  $\eta$ , i la densitat del fluid,  $\rho$ .

Conèixer el comportament viscos d'un polímer és important per donar una mesura relativa del pes molecular. A més, moltes operacions de processament es duen a terme gràcies a que el polímer flueix, saber la viscositat que té permetrà decidir quin tipus de processament es pot realitzar.

### 3.3 Viscoelasticitat

En els apartats anteriors s'ha comentat que quan es sotmet a tensió un sòlid cristal·lí, l'energia elàstica s'acumula en els enllaços, fent que el material pugui recuperar la seva forma original quan la tensió desapareix. D'altra banda, quan s'aplica un esforç tallant a un fluid Newtonià, l'energia es dissipa immediatament degut al moviment i quan es deixa d'aplicar aquest esforç no hi ha recuperació elàstica. Sí que és cert que alguns materials responen de manera ideal a un comportament elàstic o viscos, però en el cas dels polímers el comportament que tenen presenta algunes característiques intermèdies, de manera que es comporta viscoelàsticament. <sup>[1], [4]</sup>

Si es sotmet a tracció una proveta de polímer s'obté una corba esforç-deformació similar a la que es mostra a la següent figura:

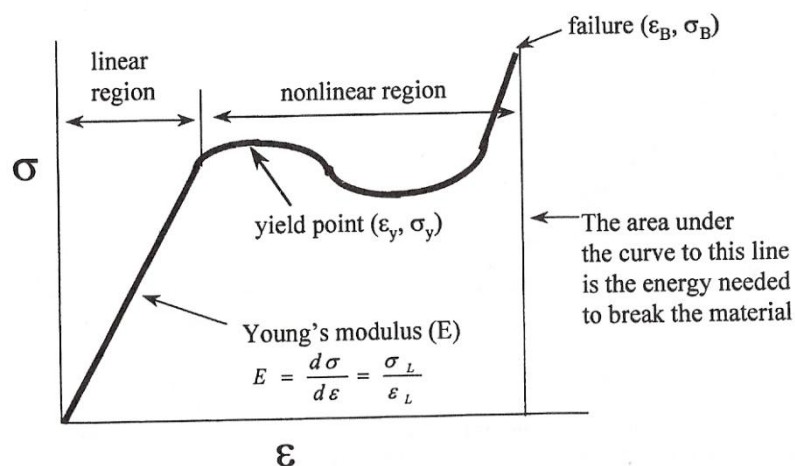
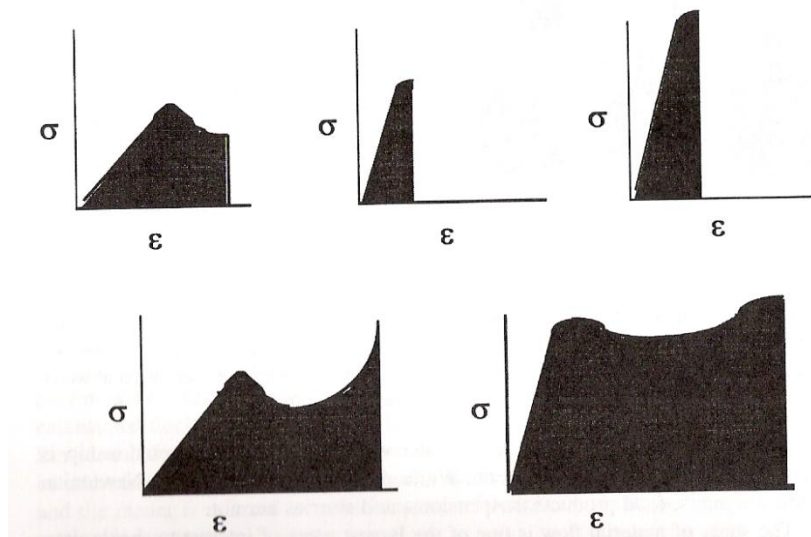


Figura 3.5. Gràfica esforç-deformació <sup>[4]</sup>



En general, el tipus de resposta que tenen els polímers depèn de l'estructura i morfologia química, de la dimensió de la càrrega aplicada i, de manera crucial, de la temperatura.



**Figura 3.6.** Diferents gràfiques esforç-deformació que es poden obtenir depenent del tipus de polímer, velocitat d'assaig, temperatura... <sup>[4]</sup>

### 3.3.1 Viscoelasticitat lineal

Per sòlids elàstics, la llei de Hooke (Eq 6) és vàlida només per a petites deformacions i per a un fluid la llei de Newton de la viscositat queda restringida a velocitats relativament baixes. Amb els materials viscoelàstics hi ha una limitació comparable, ja que les prediccions són possibles de manera senzilla només en cas de viscoelasticitat lineal, en què els resultats de canviar esforços i deformacions són simplement additius, però el temps en què el canvi es fa s'ha de tenir en compte. Passat aquest rang no es pot predir el comportament que tindrà el polímer, per tant, és bo estudiar el comportament lineal per saber en quines condicions es pot o no utilitzar.

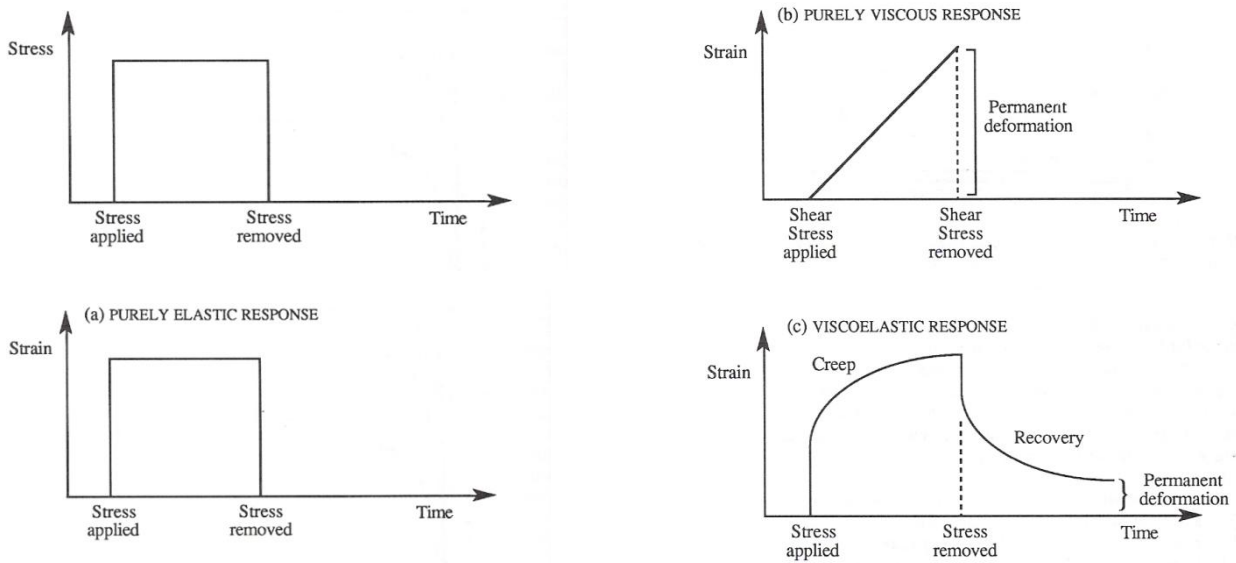
Per estudiar la viscoelasticitat lineal s'han de considerar una sèrie d'experiments i models de comportament que permetran mesurar aquesta linealitat.

#### 3.3.1.1 Termofluència

Consisteix a sostenir una mostra a un valor de tensió constant i mesurar la deformació que presenta en funció del temps.

Un sòlid perfectament elàstic instantàniament es deformaria un valor concret (segons la llei de Hooke) i no es continuaria deformant a mesura que el temps avança. En canvi, per un sòlid viscoelàstic la deformació sí que variarà.

A la figura 3.7 es mostra la resposta que tindria si el material fos completament elàstic, completament viscos o viscoelàstic. En el primer cas, la deformació és proporcional a la tensió i quan aquesta es deixa d'aplicar, la proveta torna a l'estat inicial (3.7 a). Si el que es té és un material viscos la deformació augmenta de forma lineal fins que deixa haver-hi l'esforç tallant (3.7 b). Amb una resposta viscoelàstica (3.7 c), el que es pot observar és que quan s'aplica la càrrega hi ha una deformació instantània (es comporta de forma elàstica), però a partir d'aquell moment la deformació va augmentant fins que es retira la càrrega, temps en el qual comença la recuperació de la proveta, que queda amb una certa deformació permanent (degut al component viscos). [1]. [2]. [4]



**Figura 3.7.** Resposta a l'aplicar una càrrega en funció del tipus de comportament. [2]

Quan el polímer està dins el rang de viscoelasticitat lineal, les tres parts abans descrites del comportament en l'experiment de termofluència (deformació inicial elàstica -e<sub>1</sub>-, deformació degut al component viscos -e<sub>2</sub>-, deformació permanent -e<sub>3</sub>-) són proporcionals a la magnitud de l'esforç aplicat, és a dir, que si la càrrega fos el doble tots aquests valors també augmentarien en aquesta proporció. És per això que es pot definir la compliança, J(t), que és únicament funció del temps.

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = J_1 + J_2 + J_3 \quad (\text{Eq 14})$$

On  $J_1$ ,  $J_2$  i  $J_3$  corresponen als tres tipus de deformació. Per un polímer amorf lineal el component  $J_3$  té un valor considerable per sobre la temperatura de transició vítria, però a temperatures baixes  $J_1$  i  $J_2$  dominen. Els polímers entrecreuats no presenten  $J_3$  i amb una aproximació bastant bona, es pot considerar que els polímers altament cristal·lins tampoc.

Una representació molt útil que s'obté de l'experiment de termofluència és la del logaritme de la compliança en funció del logaritme del temps en una escala de temps molt ample. Aquesta escala tant ample s'obté d'una sèrie d'experiments curts en un determinat rang de temperatures (principi de superposició temperatura-temps). En el diagrama següent es veu que per a temps molt baixos, la compliança (que generalment és  $10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ ) correspon a un sòlid vítri i és independent del temps. Per a temps molt elevats aquest mòdul de compliança (que sol tenir un valor de  $10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ ) per a un sòlid amb comportament gomós torna a ser independent del temps. Per a temps intermedis, la compliança està entre aquests dos extrems i es depenent del temps, per tant el comportament és viscoelàstic. [1], [2], [4]

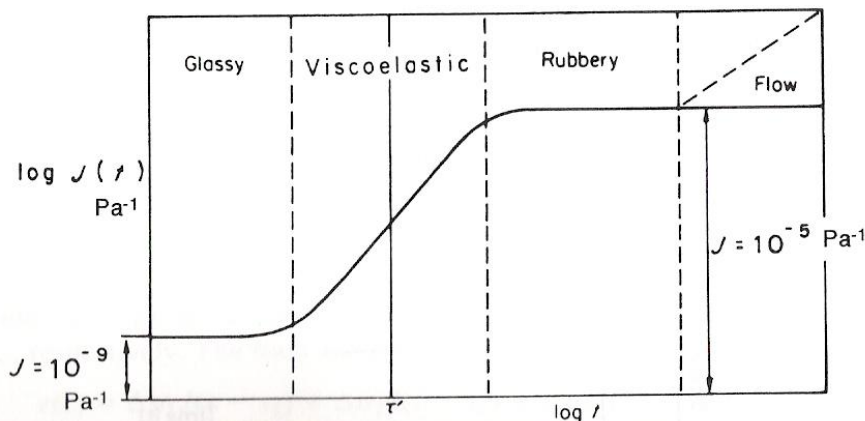
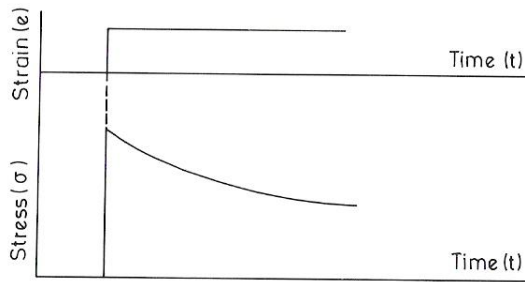


Figura 3.8. Mòdul de compliança en funció del temps [1]

### 3.3.1.2 Relaxació de tensions

El concepte invers de l'experiment de termofluència és el de relaxació de tensions. Aquest consisteix en portar una mostra a una determinada deformació i mesurar el decaïment que presenta la tensió. És important arribar a la deformació que s'ha de mantenir d'una manera ràpida, perquè si les velocitats són molt lentes, es produirà relaxació de tensions abans d'arribar al punt en què es comença a mesurar.

[1], [2], [4]

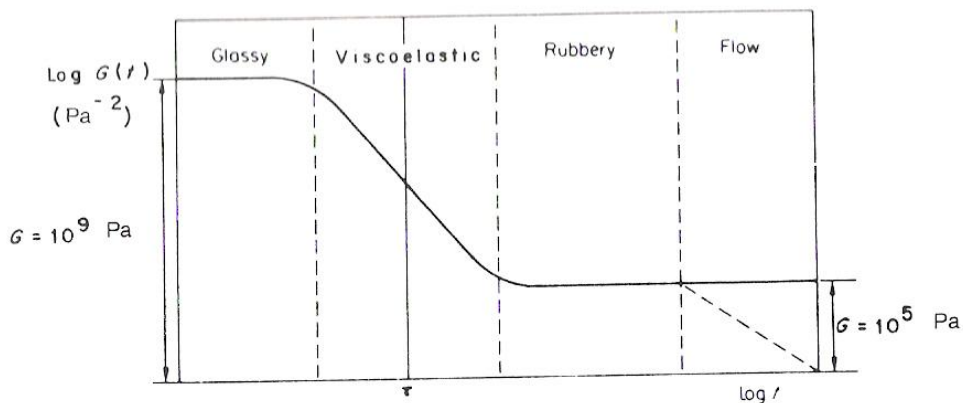


**Figura 3. 9.** Assaig de relaxació de tensions per un polímer viscoelàstic<sup>[1]</sup>

Assumint la condició de comportament viscoelàstic lineal (en què la resposta del decaïment de la tensió serà proporcional al valor de la deformació a què s’hagi arribat) es pot definir el mòdul de relaxació de tensió,  $G(t)$ .

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon} \tag{Eq 15}$$

Anàlogament a l’experiment de termofluència, es pot obtenir una gràfica de logaritme de  $G(t)$  en funció del logaritme del temps. La corba obtinguda també presenta les regions de sòlid vitri, viscoelàstic i gomós.



**Figura 3.10.** Mòdul de relaxació de tensions en funció del temps<sup>[1]</sup>

### 3.3.1.3 Representacions matemàtiques de la viscoelasticitat lineal

Els models discutits en aquest apartat són fenomenològics i no tenen relació directa amb la composició química o l’estructura molecular, permetent, en principi, deduir la resposta d’un patró de càrregues complicat a partir d’un experiment de termofluència o de relaxació de tensions, estenent el gràfic en un interval de temps llarg. La interpretació depèn de l’assumpció de viscoelasticitat lineal, de manera que la

deformació total es pot considerar com la suma del terme independent del component elàstic (segons Hooke) i viscos (segons Newton). En essència, el comportament és modelitzat a partir d'una sèrie d'equacions integrals o diferencials, que es poden aplicar en altres situacions. <sup>[1], [4]</sup>

### 3.3.1.3.1 Principi de superposició de Boltzmann

#### 3.3.1.3.1.1 Termofluència

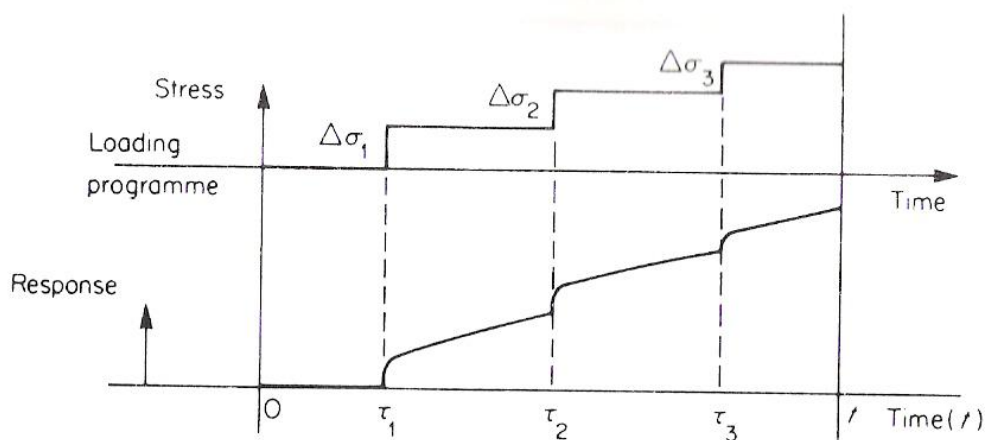
Boltzmann va proposar, cap al 1876 que:

- 1- La termofluència és funció de la història de càrregues que s'han fet en el passat en una mostra. <sup>[1]</sup>
- 2- Cada increment de càrrega contribueix de manera independent a la deformació, de manera que la deformació total es pot obtenir per l'addició de totes les contribucions. <sup>[1]</sup>

La següent figura mostra la resposta de termofluència a un programa en què s'addicionen càrregues cada cert temps. Els increments d'esforços  $\Delta\sigma_1$ ,  $\Delta\sigma_2$ , ... són afegits als temps  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ... respectivament. Aleshores, la deformació total a un temps  $t$  ve donada per:

$$\varepsilon(t) = \Delta\sigma_1 J(t - \tau_1) + \Delta\sigma_2 J(t - \tau_2) + \Delta\sigma_3 J(t - \tau_3) + \dots \quad (\text{Eq 16})$$

On  $J(t - \tau)$  és la funció del mòdul de compliança.



**Figura 3.11.** Assaig de termofluència en un polímer viscoelàstic. Té un comportament lineal ja que es compleix el principi de Boltzmann <sup>[1]</sup>

La suma de l'equació 16 es pot generalitzar en forma d'integral, quedant l'expressió de la següent forma:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t - \tau) d\sigma(\tau) \quad (\text{Eq 17})$$

Cal remarcar que la integral va des de  $-\infty$  fins a  $t$ , cosa que implica que tota la història de càrregues s'ha de tenir en compte i que en principi l'usuari l'ha de conèixer. De fet, quan els nivells de termofluència són suficientment baixos com per aplicar la linealitat, només la història recent és rellevant per trobar el valor de la deformació efectiva. És per això que a vegades es diu que els polímers són materials amb "memòria passatgera". [1]

### 3.3.1.3.1.2 Relaxació de tensions

El comportament de relaxació de tensions es pot representar de manera complementària a la termofluència utilitzant també el principi de superposició de Boltzmann. [1]

Considerant un programa de relaxació de tensions, en què els increments de deformació  $\Delta\varepsilon_1, \Delta\varepsilon_2, \dots$  són afegits a temps  $\tau_1, \tau_2, \dots$  respectivament. La deformació total a un temps  $t$  ve donada per l'expressió:

$$\sigma(t) = \Delta\varepsilon_1 G(t - \tau_1) + \Delta\varepsilon_2 G(t - \tau_2) + \Delta\varepsilon_3 G(t - \tau_3) + \dots \quad (\text{Eq 18})$$

On  $G(t - \tau)$  és la funció del mòdul de relaxació de tensions.

Aquesta suma també es pot expressar de forma integral, quedant:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t - \tau) d\varepsilon(\tau) \quad (\text{Eq 19})$$

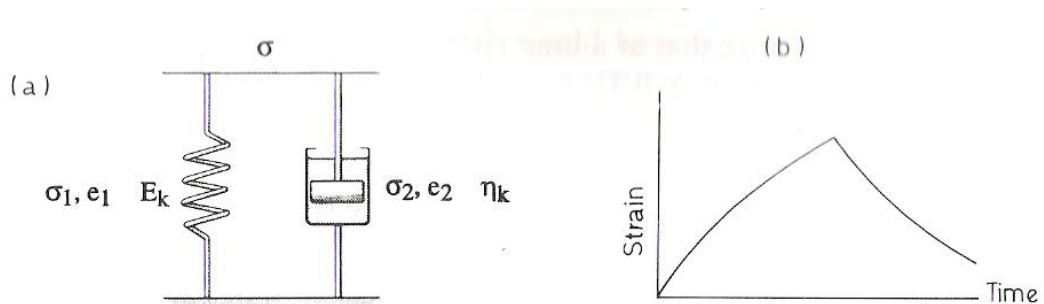
### 3.3.1.3.2 Models mecànics

El comportament viscoelàstic lineal es pot representar amb uns elements que segueixin la llei de Hooke, molles, i uns altres que responguin a un comportament newtonià, amortidors (cilindres plens d'oli en què un pistó es mou de manera proporcional a la viscositat de l'oli i a l'esforç aplicat).

Els models s'utilitzen per establir equacions diferencials per descriure la deformació del polímer sota investigació. Primerament es consideraran les dues possibles combinacions més elementals (una molla i un amortidor en sèrie o paral·lel). Més endavant s'entrarà en detall amb altres models més realistes. <sup>[1], [4]</sup>

### 3.3.1.3.2.1 Model de Voigt-Kelvin

Aquest model consisteix en una molla amb un mòdul elàstic  $E$  en paral·lel amb un amortidor de viscositat  $\eta$ , tal i com es representa a continuació:



**Figura 3.12.** a) dibuix esquemàtic del model de Voigt-Kelvin. b) assaig de termofluència segons aquest model <sup>[1]</sup>

Si s'aplica una tensió constant (*termofluència*) a temps  $t=0$ , no pot haver-hi deformació instantània de la molla, ja que es retarda degut a l'amortidor. Aleshores la deformació va variant, amb un esforç compartit entre els dos components fins que, passat un cert temps depenent de la viscositat de l'amortidor, la molla assoleix una determinada extensió màxima. Quan es deixa d'aplicar la càrrega el procés és l'invers al descrit fins ara: no hi ha una recuperació instantània elàstica ja que l'amortidor ho impedeix i es va recuperant viscoelàsticament.

Les relacions esforç-deformació per la molla i l'amortidor són respectivament:

$$\sigma_1 = E \cdot \varepsilon_1 \quad (\text{Eq 20})$$

$$\sigma_2 = \eta \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad (\text{Eq 21})$$

A l'estar en paral·lel, la deformació de cada component és la mateixa i és la total ( $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$ ). L'esforç total és la suma de l'esforç dels dos elements, quedant així la següent expressió per un experiment de termofluència, ja que el que varia és la deformació per una tensió constant:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon + \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (\text{Eq 22})$$

Reordenant els termes de l'equació diferencial i resolent la integral entre els límits 0, t i 0,  $\varepsilon$  s'obté l'equació:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta}t}\right) \quad (\text{Eq 23})$$

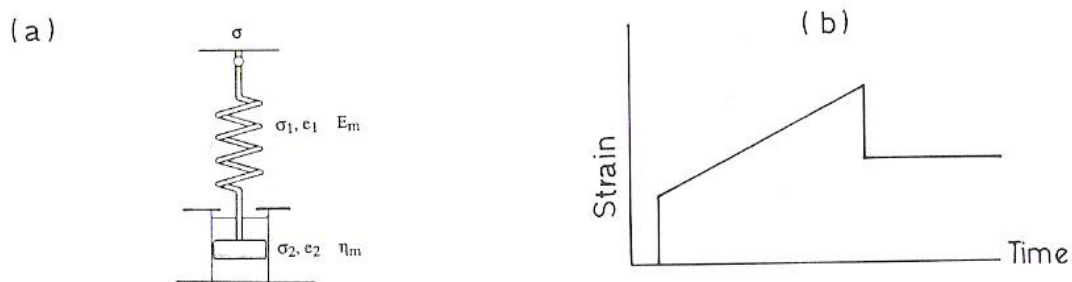
Combinant l'equació 14 (apartat 3.3.1.1) i la 23 es troba que el mòdul de compliança segons el model de Voigt-Kelvin per un experiment de termofluència és:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = \frac{1}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta}t}\right) \quad (\text{Eq 24})$$

Si es volgués obtenir l'expressió del mòdul de *relaxació de tensions* segons el model de Voigt-Kelvin, l'esforç seria la variable que no seria constant amb el temps i la deformació sí que seria constant. Si  $\varepsilon$  és constant,  $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$ , per tant, de l'equació 19 es dedueix que tota la tensió provindria de la molla i que no hi hauria relaxació de tensions. Per tant, Voigt-Kelvin és incapaç de descriure la relaxació de tensions, només és vàlid per la termofluència.

### 3.3.1.3.2.2 Model de Maxwell

En aquest model el que es fa és col·locar una molla en sèrie amb un amortidor.



**Figura 3.13.** a) esquema del model de Maxwell. b) assaig de termofluència segons el model<sup>[1]</sup>

Les equacions que relacionen l'esforç i la deformació per la molla i l'amortidor són les mateixes que les equacions 20 i 21 de l'apartat anterior. Com que aquests dos



elements estan col·locats en sèrie, la tensió que suporta cada un és la mateixa i la deformació està compartida entre els dos ( $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ ). Al tenir la deformació en forma diferencial en l'equació 21, el que s'ha de fer per poder combinar les equacions és derivar la 20:

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \cdot \frac{d\varepsilon_1}{dt} \quad (\text{Eq 25})$$

Aïllant la variació de la deformació amb el temps de les expressions corresponents a la molla i a l'amortidor, de la seva suma s'obté que:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{Eq 26})$$

Aquesta equació és la que estableix la relació entre l'esforç i la deformació i regeix el comportament mecànic del model de Maxwell.

Per un assaig de *termofluència*, l'esforç es mantindrà constant, per tant el terme  $\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt}$  serà igual a 0. Aleshores, reordenant els termes de l'equació diferencial i integrant entre 0, t i  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon$  s'obté:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \frac{\sigma_0}{\eta} t \quad (\text{Eq 27})$$

Dividint aquesta expressió per  $\sigma_0$  (veure equació 14) i substituint  $\varepsilon_0$  per  $\sigma_0/E$  es troba el mòdul de compliança segons aquest model:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = \frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \quad (\text{Eq 28})$$

Aquesta expressió el que diu és que el pendent de la corba obtinguda per un assaig de termofluència, serà constant i igual a l'invers de la viscositat (figura 3.13b), però a la realitat aquest pendent no es manté constant.

En un experiment de *relaxació de tensions* el que es manté constant és la deformació i  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  serà igual a 0. Fent les operacions necessàries i integrant entre 0, t i  $\sigma_0$ ,  $\sigma$  l'equació resultant és:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \cdot E \cdot e^{-\frac{E}{\eta} t} \quad (\text{Eq 29})$$

Per obtenir el mòdul de relaxació de tensions segons aquest model el que es fa és dividir per  $\epsilon_0$  (veure equació 15), de manera que:

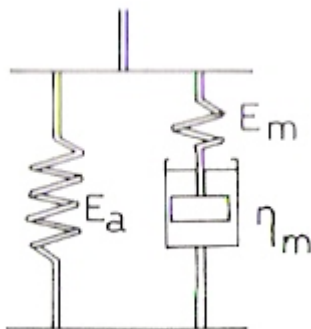
$$G(t) = E \cdot e^{-\frac{E}{\eta}t} \quad (\text{Eq 30})$$

En definitiva, aquest model és capaç de descriure els fenòmens de relaxació de tensions i termofluència, tot i que no d'una manera molt acurada.

### 3.3.1.3.2.3 Model de tres elements (sòlid estàndard lineal)

Com ja s'ha pogut veure, el model de Maxwell fa una primera aproximació a la relaxació de tensions d'un sòlid viscoelàstic i el de Voigt-Kelvin dóna una idea de la termofluència. Però cap dels dos models es adequat per descriure el comportament general de la viscoelasticitat d'un sòlid on és necessari poder definir tant la relaxació de tensions com la termofluència.

Una resposta més ajustada que té un polímer real es pot obtenir si s'afegeix una segona molla amb un mòdul elàstic  $E_a$  en paral·lel amb una unitat de Maxwell. Aquest model es coneix amb el nom de sòlid estàndard lineal (figura 3.14).



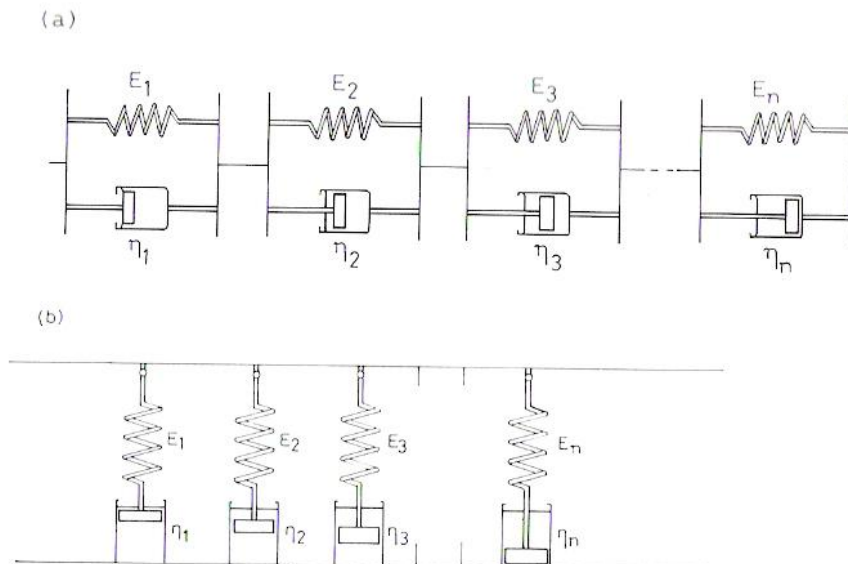
**Figura 3.14.** Model de tres elements ("Standard Linear Solid", SLS) <sup>[1]</sup>

Aquest model permet obtenir una aproximació representativa del comportament observat en els polímer en el seu rang de viscoelasticitat lineal.

### 3.3.1.3.2.4 Models de multielements

Per a materials reals, una simple resposta exponencial no és adequada per descriure la dependència de la termofluència o la relaxació de tensions amb el temps.

Una bona representació es pot obtenir simulant la termofluència com un seguit de models de Voigt-Kelvin en sèrie i per la relaxació de tensions col·locar models de Maxwell en paral·lel.



**Figura 3.15.** a) unitats de Voigt-Kelvin en sèrie per la termofluència. b) unitats de Maxwell en paral·lel per representar la relaxació de tensions <sup>[1]</sup>

#### 3.3.1.4 Assajos mecànics dinàmics (DMA)

Si es té una mostra amb una càrrega constant i l'esforç aplicat comença a oscil·lar de manera sinusoidal, la mostra es deformarà també de manera sinusoidal. <sup>[4]</sup> Aquest fet pot ser reproduïble si es manté el material entre els límits de la regió viscoelàstica. Per a qualsevol punt de la corba es pot determinar l'esforç aplicat com a:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Eq 31})$$

On  $\sigma$  es l'esforç a temps  $t$ ,  $\sigma_0$  és el màxim esforç,  $\omega$  es la freqüència de la oscil·lació i  $t$  és el temps.

La forma de l'ona que representa la deformació resultant dependrà de quin grau de viscositat i d'elasticitat té la mostra.

L'equació anterior es pot escriure en forma de derivada:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \omega\sigma_0 \cos(\omega t) \tag{Eq 32}$$

Per obtenir la corba de la deformació el que s'ha de fer és mirar què passa amb aquesta en els dos casos extrems, és a dir, suposant que fos completament elàstic i suposant que fos completament viscos. D'aquesta manera es sabrà quins són els límits i, per tant, la forma de la corba de la deformació per un polímer viscoelàstic estarà compresa entre aquests valors.

Per una mostra que segueixi el comportament de Hooke, és a dir, elàstic, l'expressió que s'obtindrà per representar la deformació serà:

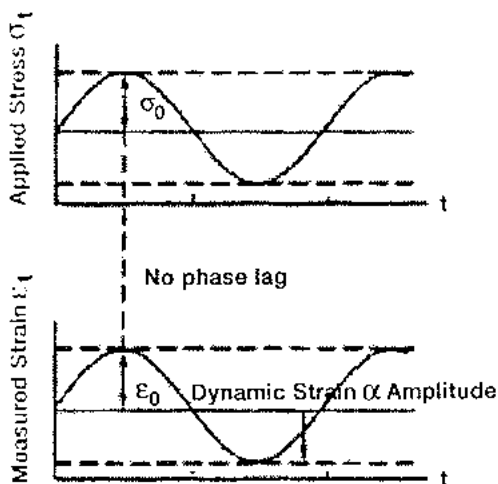
$$\varepsilon(t) = E\sigma_0 \sin(\omega t) \tag{Eq 33}$$

O el que és el mateix:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \tag{Eq 34}$$

On  $\varepsilon_0$  és la deformació al màxim esforç.

Aquesta corba no presenta desfasament amb la de l'esforç, és a dir, no hi ha una diferència en el temps.



**Figura 3.16.** Resposta per a un material purament elàstic <sup>[4]</sup>

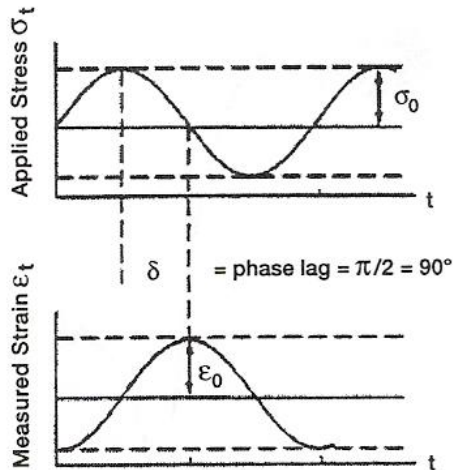
Si en canvi s'analitza el comportament per un material viscos, la deformació que presentarà es pot expressar com:

$$\varepsilon(t) = \omega\eta\sigma_0 \sin(\omega t + \pi/2) \tag{Eq 35}$$

O bé:

$$\varepsilon(t) = \omega \varepsilon_0 \sin(\omega t + \pi/2) \tag{Eq 36}$$

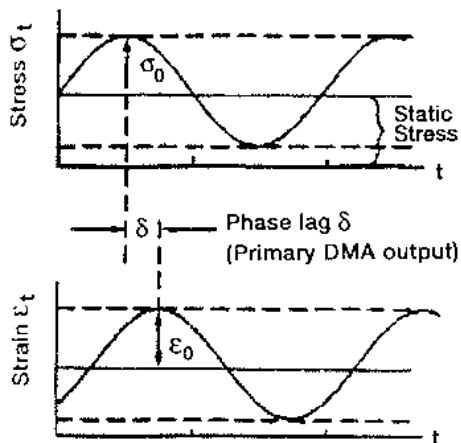
En aquest cas sí que hi ha un desfasament de la corba de la deformació que resulta a l'aplicar un esforç dinàmic. L'angle de desfasament és  $\pi/2$  rad o el que és el mateix,  $90^\circ$ .



**Figura 3.17.** Resposta per a un material purament viscós (Extret del llibre *Dynamic mechanical analysis, a practical introduction*).

Per a un material que estigui entre aquests dos límits, és a dir, que sigui viscoelàstic, la corba resultant tindrà un cert angle de desfasament,  $\delta$ . Quan més gran sigui aquest angle, més gran serà el retard en la resposta i per tant significarà que el polímer té un gran comportament viscós. De manera que es pot escriure la deformació amb la següent expressió:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{Eq 37}$$



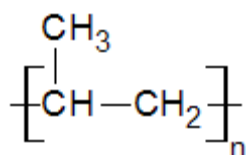
**Figura 3.18.** Resposta per a un material viscoelàstic <sup>[4]</sup>

## 4. DESCRIPCIÓ DELS POLÍMERS UTILITZATS

### 4.1 Polipropilè (PP)

#### 4.1.1 Característiques generals

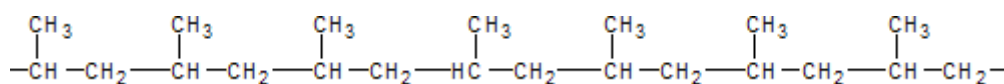
El polipropilè és un termoplàstic semicristal·lí que s'obté a partir de propilè extret del gas del petroli. La seva estructura química es mostra en la figura 4.1:



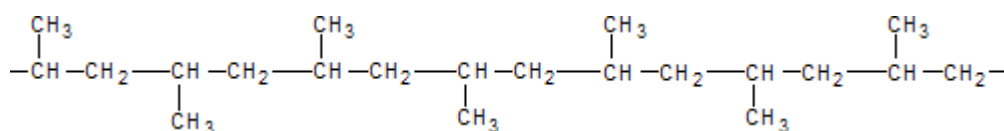
**Figura 4.1.** Esquema de l'estructura química del polipropilè (PP)

Tal i com es pot veure és un polímer format per enllaços simples carboni-carboni i carboni-hidrogen i pertany a la família de les poliolefines.

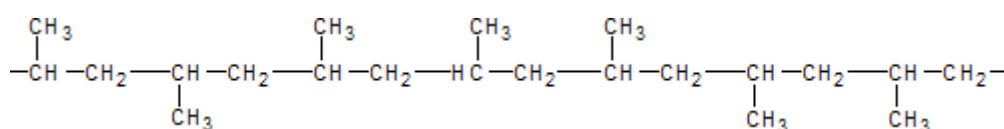
El grup metil es pot unir a la cadena de diferents maneres, fent que el polipropilè pugui ser isotàctic, sindiotàctic o atàctic. A la figura 4.2 hi ha la seva representació. Com ja s'ha dit a l'apartat 2.2.2 aquesta ordenació dels radicals afectarà al grau de cristal·linitat del polipropilè, essent l'isotàctic el més cristal·lí i l'atàctic el menys cristal·lí. <sup>[12]</sup>



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.2.** a) PP isotàctic. b) PP sindiotàctic. c) PP atàctic

El polipropilè és un dels plàstics més utilitzats i té una densitat d'aproximadament  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , fent que sigui un dels més lleugers. Al ser altament cristal·lí té una resistència a la tracció, rigidesa i duresa elevades. A més té un punt de fusió bastant elevat, permetent esterilitzar les peces moldejades i que aquest segueixi mantenint l'alta resistència a la tracció a temperatures elevades.

La resistència a l'impacte a baixa temperatura és lleugerament sensible a les condicions de fabricació i assaig.

Té excel·lents propietats elèctriques i el caràcter químic inert i la resistència a la humitat típic dels polímers d'hidrocarburs. És menys estable a la calor, llum i atacs d'agents oxidants que el polietilè i és necessari estabilitzar-lo amb antioxidants i absorbents de llum ultraviolada per a que el seu processament i comportament a la intempèrie siguin satisfactoris.

Les aplicacions dels moldejats per injecció, inclosa l'àmplia utilització en el camp de l'automòbil i eines, suposen pràcticament la meitat de la producció de polipropilè. També s'utilitza en filaments i fibres per alfombres.

En la següent taula es resumeixen algunes de les propietats físiques i mecàniques més importants.

**Taula 4.1:** Propietats físiques i mecàniques del polipropilè. <sup>[5]</sup>

|  | Valor     |
|--|-----------|
| Densitat relativa ( $\text{g/cm}^3$ )                | 0,9       |
| Allargament a la ruptura (%)                         | >300      |
| Mòdul elàstic a tracció (MPa)                        | 1000-1400 |
| Conductivitat tèrmica ( $\text{W/m}^\circ\text{C}$ ) | 0,2       |
| Temperatura de fusió ( $^\circ\text{C}$ )            | 175       |
| Absorció d'aigua (24 h a $20^\circ\text{C}$ ) (%)    | 0,03      |

#### 4.1.2 Polipropilè utilitzat

El polipropilè que s'ha utilitzat per a fabricar les provetes necessàries per a tots els assajos és el ISPLEN 090 G2M de la casa REPSOL YPF. Segons la seva fitxa tècnica les seves propietats són les següents:

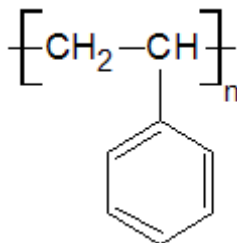
**Taula 4.2:** Propietats principals del PP utilitzat en els assajos.

| Propietats                               | Norma ISO | Unitat            | Valor |
|--|-----------|-------------------|-------|
| <b>Mecàniques</b>                        |           |                   |       |
| <b>Mòdul de flexió</b>                   | 178       | MPa               | 1650  |
| <b>Impacte Izod (23°C)</b>               | 180       | kJ/m <sup>2</sup> | 2,5   |
| <b>Allargament al punt de ruptura</b>    | 527       | %                 | 50    |
| <b>Altres propietats</b>                 |           |                   |       |
| <b>Índex de fluïdesa (230°C, 2,16kg)</b> | 1133      | g/10 min          | 30    |
| <b>Densitat</b>                          | 1183      | g/cm <sup>3</sup> | 0,905 |

## 4.2 Poliestirè (PS)

### 4.2.1 Característiques generals

El monòmer de l'estirè és un líquid transparent de baixa viscositat amb la següent estructura química:

**Figura 4.3.** Esquema de l'estructura química del poliestirè (PS)

El poliestirè fou obtingut per primera vegada a Alemanya per la I.G. Farbenindustrie, a l'any 1930. Actualment, el procés més emprat per a la seva fabricació és el de "polimerització en massa", quedant obsolets els processos en emulsió i en solució. <sup>[12]</sup>

La polimerització de l'estirè produeix un termoplàstic transparent, rígid i fràgil amb una flexibilitat molt limitada, el poliestirè. També se'l coneix amb el nom de poliestirè d'us general (GPPS, "General Purpose Polystyrene"). Les seves propietats físiques i mecàniques oscil·len entre uns valors màxims i mínims i són els que es presenten a la següent taula:



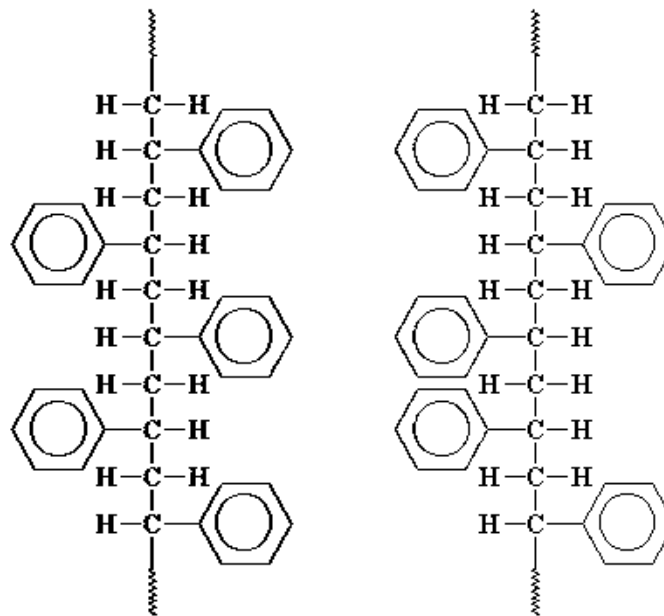
**Taula 4.3.** Propietats físiques i mecàniques del poliestirè.<sup>[8]</sup>

|   | Valor mínim | Valor màxim |
|---|-------------|-------------|
| <b>Densitat relativa (g/cm<sup>3</sup>)</b> | 1,04        | 1,05        |
| <b>Càrrega a la tracció (MPa)</b>           | 17          | 56          |
| <b>Allargament a la ruptura (%)</b>         | 1           | 65          |
| <b>Mòdul elàstic a tracció (MPa)</b>        | 1655        | 3275        |
| <b>Resistència a l'impacte (J/m)</b>        | 10,7        | 314         |
| <b>Temperatura de transició vítria (°C)</b> | 90          | 100         |

La seva estructura amorfa li confereix unes bones propietats òptiques, entre les quals cal destacar la transparència i la brillantor. El seu comportament mecànic depèn de les característiques particulars de la mostra, però en termes generals presenta baixa resistència a l'impacte i gran rigidesa i per això es destina a aplicacions en les quals no es sotmeti a condicions severes en quant a càrregues estàtiques i dinàmiques. Cal destacar el fet de ser un bon aïllant elèctric i la baixa adsorció de l'humitat, així com el seu baix cost i la facilitat de moldeig.

La seva resistència química no és tan bona com la que presenten altres materials plàstics, com les poliolefines, ja que es pot dissoldre amb alguns hidrocarburs com el benzè, toluè, tetraclorur de benzè i altres cetones i ésters. En canvi és resistent a àcids inorgànics (exceptuant els oxidants forts), àcids orgànics, bases, productes farmacèutics, sabons, etc.

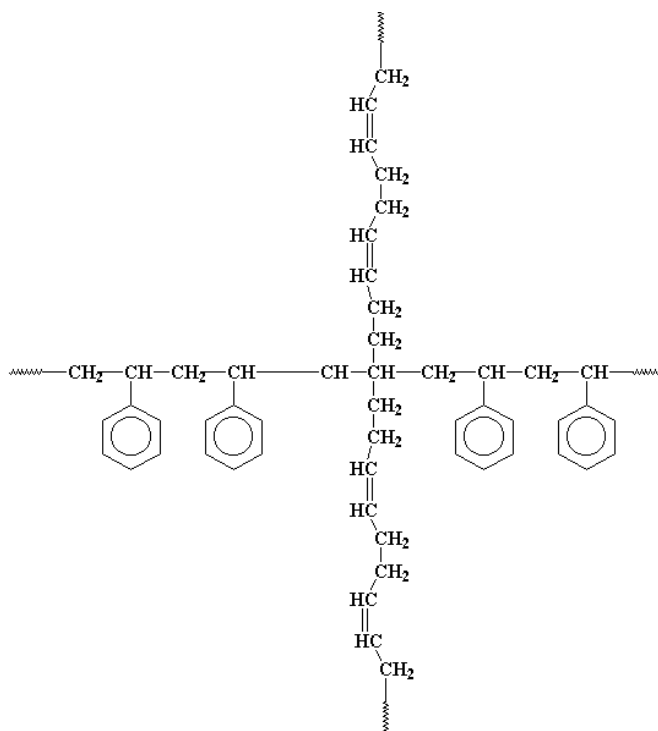
Degut a la naturalesa amorfa d'aquest material, sempre s'ha considerat que era atàctic. Tanmateix, recentment s'ha desenvolupat una nova classe de poliestirè sindiotàctic, en què els grups fenil de la cadena polimèrica estan units alternativament a ambdós costats d'aquesta. Aquest tipus de poliestirè és cristal·lí i fon a uns 270°C però és molt més costós. S'utilitza bàsicament en aplicacions especials d'alt valor afegit.<sup>[6]</sup>



**Figura 4.4.** A l'esquerra el PS sindiotàctic i a la dreta el PS atàctic

Un altre tipus de poliestirè és l'expandit (EPS). Aquest s'obté per polimerització en suspensió de l'estirè en presència d'una substància gasosa. Aproximadament hi ha un 95% de poliestirè i un 5% de gasos. Aquest tipus de material és molt bon aïllant, també s'utilitza per embolcallar productes alimentaris i objectes fràgils.

El poliestirè d'alt impacte (HIPS, "High Impact Polystyrene") s'obté per polimerització de l'estirè en presència de cautxú buna. El que s'obté és un copolímer empeltat, a la figura 4.5 hi ha representada la seva estructura química. És translúcid, molt resistent a l'impacte tal i com el seu nom indica i també és resistent a les baixes temperatures. És menys resistent a l'alteració química i a l'envelliment que el GPPS.



**Figura 4.5.** Estructura química del HIPS.

#### 4.1.2 Poliestirè utilitzat

El PS que s’ha emprat per a la injecció de les provetes necessàries per dur a terme tots els assajos necessaris per a realitzar el projecte és el Polystyrol 143 E de BASF.

Algunes de les seves propietats són les que es mostren a la següent taula:

**Taula 4.4.** Propietats Polystyrol 143 E (Font: BASF).

| Propietat                      | Norma ISO | Unitats           | Valor |
|--------------------------------|-----------|-------------------|-------|
| <b>Propietats mecàniques</b>   |           |                   |       |
| <b>Tensió a la ruptura</b>     | 527       | MPa               | 46    |
| <b>Deformació a la ruptura</b> | 527       | %                 | 2     |
| <b>Mòdul de Young</b>          | 527       | MPa               | 3300  |
| <b>Resistència a la flexió</b> | 178       | MPa               | 72    |
| <b>Altres propietats</b>       |           |                   |       |
| <b>Densitat</b>                | 1183      | g/cm <sup>3</sup> | 1,05  |
| <b>Adsorció d’aigua</b>        | 62        | %                 | <0,1  |

## 5. DESCRIPCIÓ DELS ASSAJOS EXPERIMENTALS

En aquest apartat es descriurà la metodologia emprada per a dur a terme tots els assajos experimentals necessaris per a la caracterització del comportament viscoelàstic dels polímers PP i PS.

En la següent figura hi ha un esquema de tots els assajos realitzats i els resultats que permetran obtenir. Cada un dels assajos es descriu àmpliament dins l'apartat 5 i els resultats s'especifiquen en l'apartat 6.

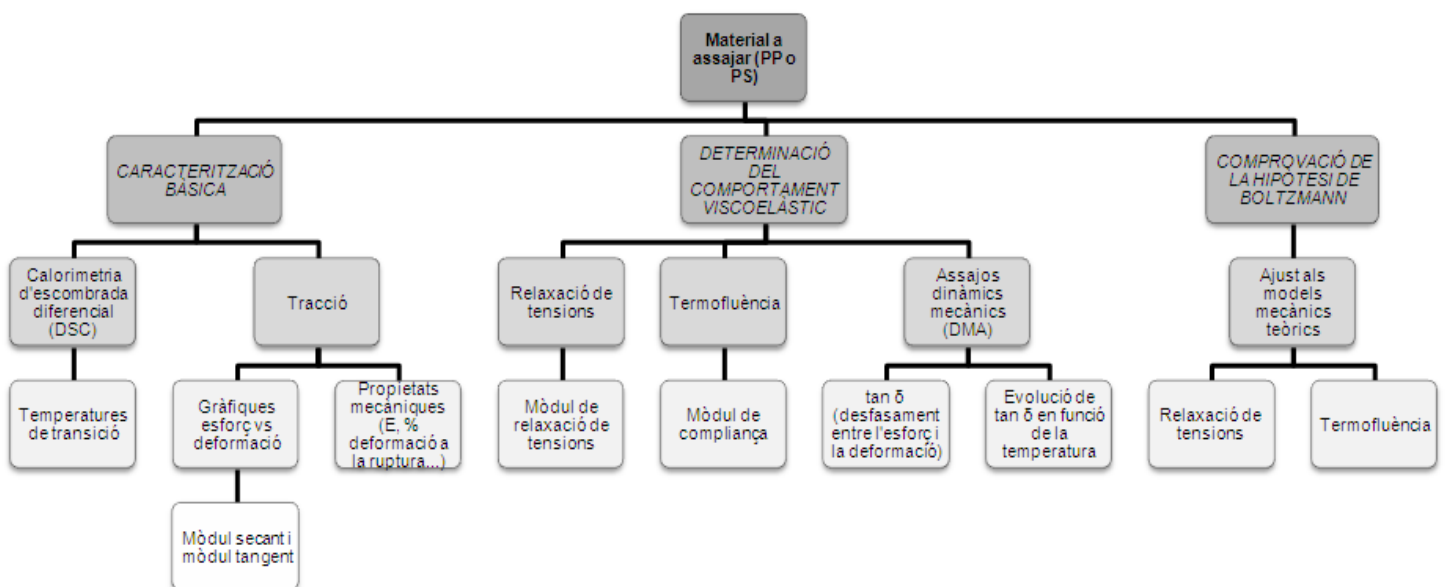
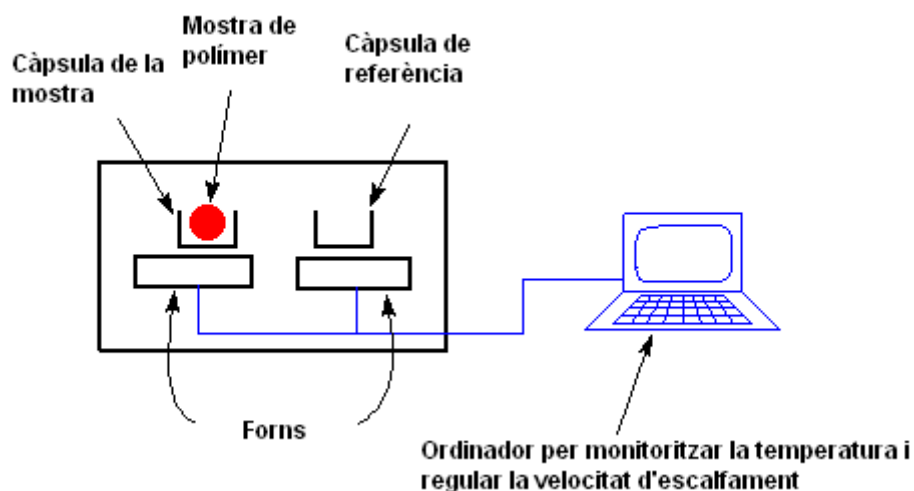


Figura 5.1. Esquema dels assajos realitzats i dels resultats obtinguts en cada un.

## 5.1 Calorimetria d'escombrada diferencial (DSC)

Aquest assaig s'utilitza per a determinar les transicions tèrmiques dels polímers, és a dir, es tracta d'analitzar els canvis que es donen a mesura que una mostra de polímer es va escalfant i que impliquen una absorció de despreniment de calor.

Per a dur a terme aquesta tècnica es necessita un dispositiu similar al següent esquema:



**Figura 5.2.** Esquema del funcionament d'un calorímetre DSC <sup>[15]</sup>

Es tenen dues càpsules, en una s'hi posa una mostra de polímer i l'altra (la de referència) es deixa buida. Cada càpsula està sobre un forn. Aleshores s'ordena a l'ordinador que posi en funcionament els dos forns i que s'escalfin amb la mateixa velocitat d'escalfament, que generalment sol ser 10°C per minut.

És molt important que les dues càpsules s'escalfin a la mateixa velocitat. La càpsula que conté la mostra polimèrica té més material que no la de referència, això significa que farà falta més calor per aconseguir que la temperatura de la càpsula de mostra augmenti a la mateixa velocitat que la de referència. Per tant, el forn que hagi d'escalfar la càpsula amb la mostra haurà de treballar més intensament, és a dir, haurà de subministrar més calor.

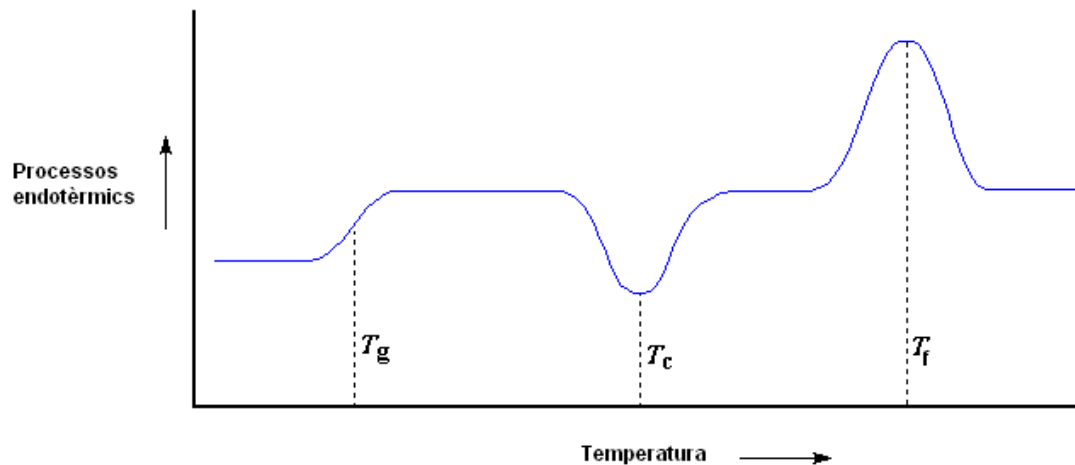
El que es fa en un experiment de DSC és mesurar la calor que s'ha d'aportar a cada forn, és a dir, la potència que s'ha de subministrar. La diferència entre la potència

del forn que conté la mostra i el forn de referència serà la potència que cal donar per escalfar el polímer.

Si es divideix el flux de calor per unitat de massa entre la velocitat d'escalfament, s'obté el calor específic del material:

$$\frac{\frac{1}{m} \frac{dq}{dt}}{\frac{dT}{dt}} = \frac{1}{m} \frac{dq}{dT} = C_e \left( \frac{J}{g^{\circ}C} \right) \quad (\text{Eq 38})$$

Representant el flux de calor per unitat de massa  $\left(\frac{1}{m} \frac{dq}{dt}\right)$  en funció de la temperatura s'obté una gràfica similar a la següent en cas que el polímer sigui semicristal·lí:



**Figura 5.3.** Gràfica d'una calorimetria DSC per un polímer semicristal·lí <sup>[15]</sup>

Tal i com es pot veure, la gràfica presenta tres transicions tèrmiques, que a continuació s'explicaran detalladament.

En el primer canvi (el de la transició vítria,  $T_g$ ) es pot apreciar un salt bruscat, cosa que significa que hi ha un major flux de calor. Això és degut a que per sobre d'aquesta temperatura el calor específic és més elevat que quan està per sota, ja que per sota  $T_g$  els àtoms només poden vibrar i a l'estar per sobre, com que a part de vibracions hi ha moviments de rotació, l'energia que cal subministrar és major.

És important veure que la temperatura de transició vítria (igual que la cristal·lització i la de fusió) no té un valor concret, sinó que presenta una distribució de temperatures. Això és degut a que els polímers tenen una distribució de pesos

moleculars. El valor que es pot agafar és el rang de temperatures o el punt de màxim pendent.

Per sobre la temperatura de transició vítria, els polímers tenen gran mobilitat, no s'estan en una mateixa posició durant gaire temps. Quan assoleixen la temperatura adequada, han guanyat suficient energia com per adoptar una disposició ordenada (cristal·lina).

Quan els polímers s'ordenen de manera cristal·lina alliberen calor (procés exotèrmic) ja que és un estat de menor energia. Aquesta segona transició, la temperatura de cristal·lització ( $T_c$ ), només s'aprecia si el polímer té una fase amorfa que cristal·litzi i dependrà de la velocitat d'escalfament. Si no té fase amorfa (polímer 100% cristal·lí) aquesta transició no apareixerà, perquè no hi ha cap part que pugui cristal·litzar.

S'agafa com a temperatura de cristal·lització el pic. També es pot mesurar l'àrea de la depressió, que permetrà saber l'energia latent de cristal·lització del polímer.

Si es continua augmentant la temperatura s'arriba a la tercera transició, el punt de fusió ( $T_f$ ). En aquest punt les cadenes es desordenen i comencen a moure's lliurement. Per fondre és necessari absorbir calor (procés endotèrmic), per això s'observa aquest gran pic. En aquest cas també s'agafa com a valor del punt de fusió el corresponent al pic i també es pot calcular el calor latent de fusió a partir de l'àrea del pic. Cal recordar que només fon la fracció cristal·lina del polímer.

Amb aquest gràfic es pot observar una diferència en la transició vítria i les altres dues i és que en el primer cas no hi ha calor latent associat al canvi, és a dir, no hi ha absorció o dissipació de calor, només variació en la capacitat calorífica. Per aquest motiu es diu que la transició vítria és una transició de segon ordre i les transicions de cristal·lització i fusió són de primer ordre.

No totes les gràfiques de calorimetria DSC seran d'aquest tipus. La temperatura de cristal·lització i la de fusió només apareixeran en els polímers que siguin capaços de formar cristalls. Els polímers completament amorfs no tindran ni cristal·lització ni fusió.

## 5.2 Tracció

### 5.2.1 Introducció

El principi del mètode d'assaig a tracció és allargar la proveta al llarg del seu eix principal, amb una velocitat constant, fins arribar al trencament o fins que l'esforç (càrrega) o la deformació (allargament) arribin a un valor determinat prèviament. Durant l'assaig es mesuren la càrrega suportada i l'allargament d'aquesta.

Les normes que s'han consultat per a dur a terme aquests assajos són:

- ASTM D 5938-96. Describing the General Principles for Determination of Tensile Properties of Plastics. <sup>[9]</sup>
- ASTM D 638-02a. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. <sup>[10]</sup>
- UNE-EN ISO 527-1. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios Generales. <sup>[11]</sup>

D'aquestes normes s'han extret alguns paràmetres importants a l'hora de realitzar l'assaig.

- **Velocitat d'assaig** → la màquina d'assaig a tracció ha de ser capaç de mantenir les velocitats que es mostren a la següent taula:

**Taula 5.1.** Velocitats d'assaig <sup>[10]</sup>

| Velocitat (mm/min) | Tolerància (%) |
|--------------------|----------------|
| 1                  | ±20            |
| 2                  | ±20            |
| 5                  | ±20            |
| 10                 | ±20            |
| 20                 | ±10            |
| 50                 | ±10            |
| 100                | ±10            |
| 200                | ±10            |
| 500                | ±10            |

- **Mordasses** → les mordasses són les que subjecten les provetes. Aquestes s'han de fixar a la màquina de manera que l'eix principal de la proveta coincideixi amb la direcció de la línia central de tracció del conjunt del sistema de subjecció. La proveta s'ha de mantenir de manera que s'eviti, tan com sigui possible, el seu desplaçament respecte les mordasses. Això s'ha d'aconseguir,



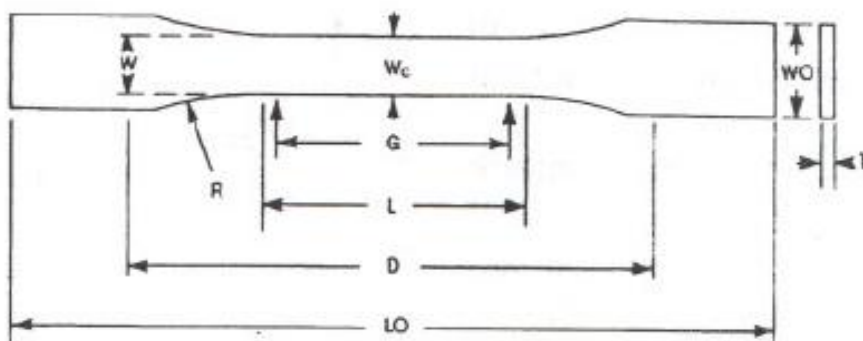
preferentment, amb el tipus de mordasses en què la pressió sobre la proveta augmenti quan augmenti la força aplicada a la proveta. Aquest sistema de subjecció, però, no ha de provocar el trencament prematur de la proveta en les mordasses.

- **Extensòmetre** → aquest ha de ser capaç de determinar la variació relativa de la longitud de referència (distància inicial entre les marques fetes prèviament a la part central de la proveta) de la proveta en cada instant de l'assaig. L'instrument no pot tenir retard degut a la inèrcia a la velocitat d'assaig especificada i ha de ser capaç de mesurar la variació de la longitud de referència, amb una exactitud del 1%, o superior, del valor mig. Quan es fixa l'extensòmetre a la proveta s'ha d'evitar qualsevol alteració o dany causats a la proveta, tampoc es pot produir cap desplaçament entre l'extensòmetre i la proveta ja que llavors la mesura seria errònia.



*Figura 5.4. Imatge de l'extensòmetre utilitzat en els assajos mentre es realitzava un assaig.*

- **Tipus de provetes** → les provetes que s'han d'utilitzar en aquest assaig són les anomenades "de forma d'os". A continuació hi ha l'esquema d'aquest tipus de provetes i la taula de dimensions normalitzades.



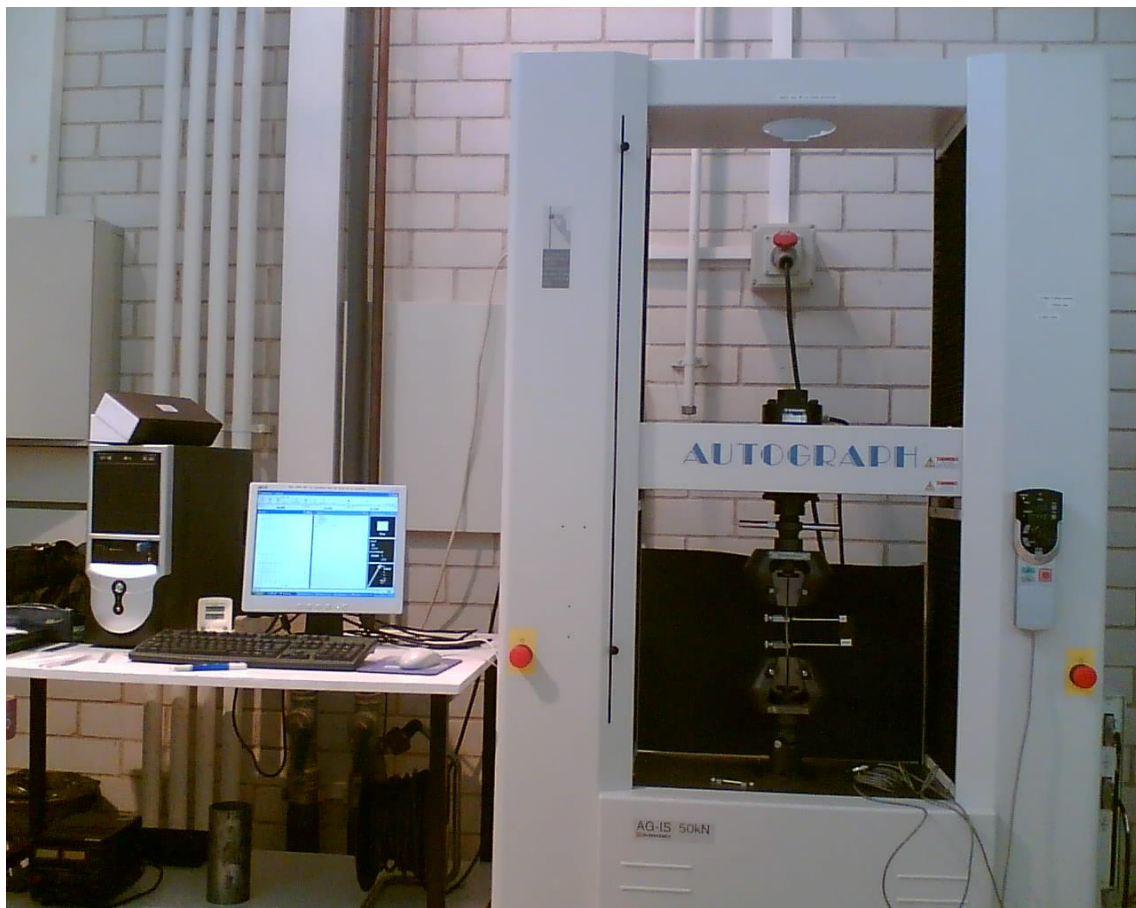
*Figura 5.5. Esquema de la proveta utilitzada en els assajos a tracció [10]*

**Taula 5.2.** Dimensions normalitzades per provetes de gruix  $3,2 \pm 0,4$  mm. <sup>[10]</sup>

| Dimensions                        | Valor en les provetes tipus I (mm) |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| W – Amplada de la secció estreta  | 13                                 |
| L – Longitud de la secció estreta | 57                                 |
| WO – Amplada total                | 19                                 |
| LO – Longitud total               | 165                                |
| G – Longitud de mesura            | 50                                 |
| D – Distància entre mordasses     | 115                                |
| R – Radi                          | 76                                 |

### 5.2.2 Programa d'assaig

La màquina que s'ha utilitzat pels assajos a tracció, de relaxació de tensions i de termofluència és una Shimadzu de 50kN de capacitat de càrrega.

**Figura 5.6.** Màquina Shimadzu amb l'ordinador des d'on es manipula el software.

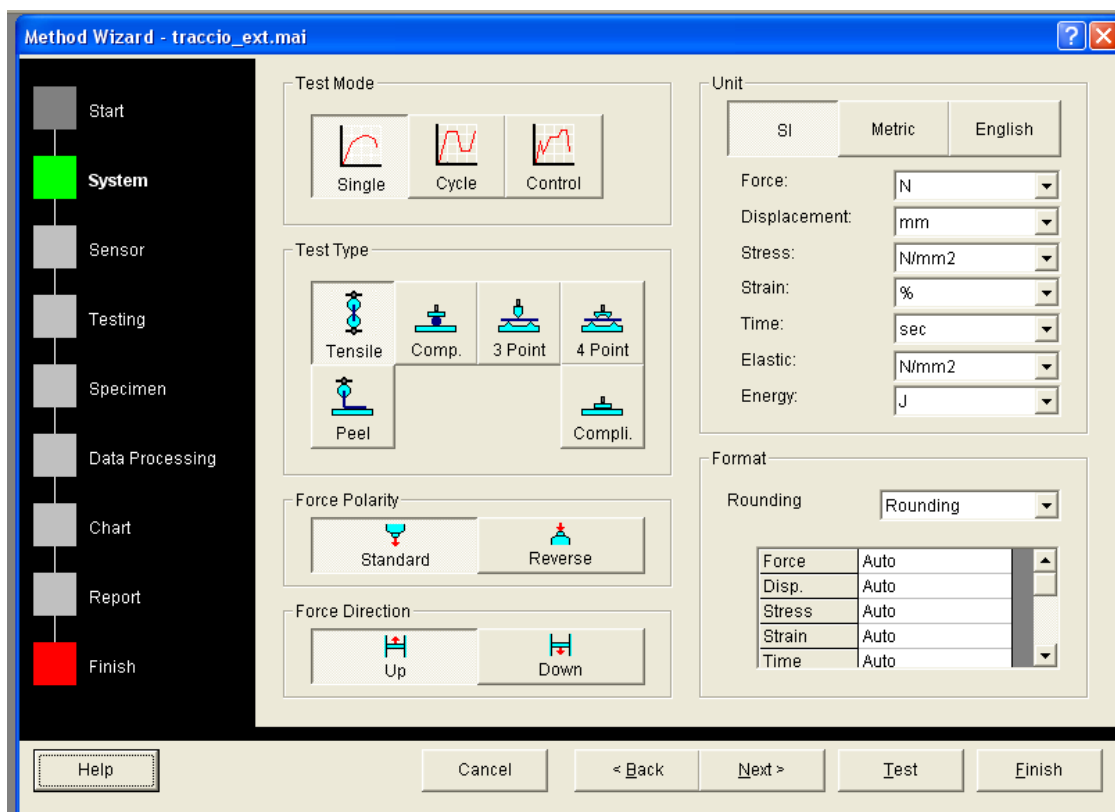
Per a fer assajos amb aquest aparell és necessari utilitzar un software, el Trapezium2, des d'on es programa quin tipus d'assaig es vol, amb quina velocitat s'ha de fer, etc.

A continuació s'explicaran tots els passos que s'han de dur a terme per a realitzar un assaig a tracció.

Primerament s'ha de fer un nou test. S'obrirà una pantalla com la de la figura 5.7.

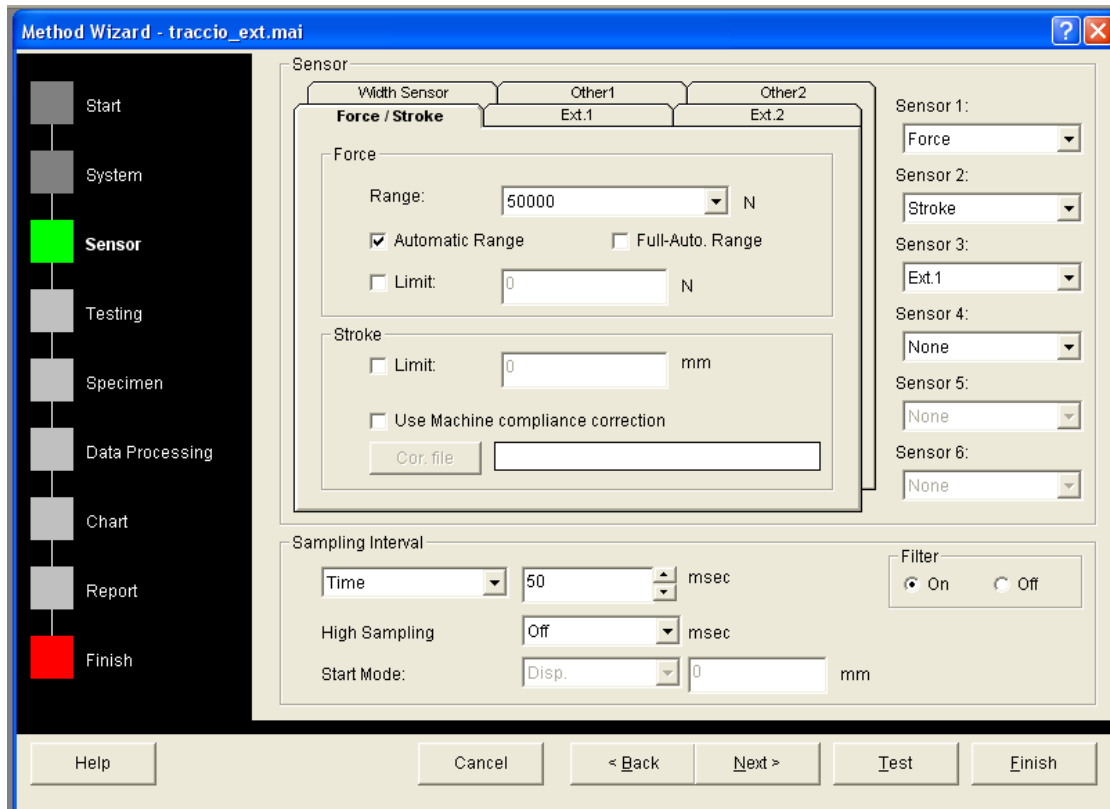
Aquesta pantalla de l'assistent permet triar entre altres quin mètode d'assaig es vol (simple, cíclic o controlat), el tipus de test (tracció, compressió, flexió 3 o 4 puntes, etc), les unitats dels paràmetres de la força, desplaçament, temps...

Per a fer un assaig a tracció és tria el mètode simple i el test tracció, tota la resta es deixa igual.



**Figura 5.7.** Pantalla per escollir el sistema d'assaig.

El següent pas que cal fer és escollir els sensors.



**Figura 5.8.** Pantalla per escollir els paràmetres dels sensors.

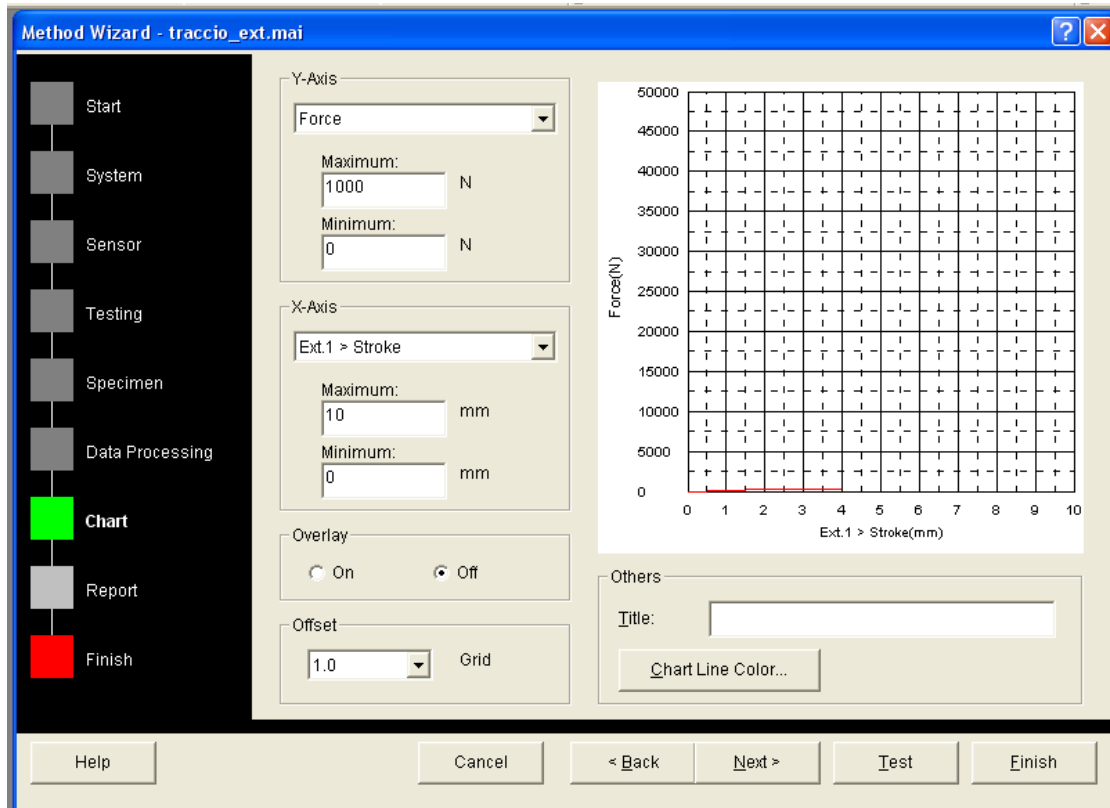
En el cas del rang de la força hi ha dues cèl·lules de càrrega disponibles, la de 1kN i la de 50kN. Amb la cèl·lula de 1kN no és possible realitzar assajos a tracció perquè no s'hi poden acoblar les mordasses corresponents, per tant s'utilitza la de 50kN.

En aquesta pantalla és on es pot triar el temps de presa de valors (50 msec.) i també és on s'ha de posar que s'utilitzarà un extensòmetre per a mesurar el desplaçament enlloc d'utilitzar el sensor propi de la màquina. L'extensòmetre proporciona una lectura molt més fiable que el sensor de la màquina.

A la pantalla de "Testing" es pot triar la velocitat d'assaig que serà la que sortirà per defecte quan s'obri el mètode d'assaig que s'està confeccionant, però es podrà canviar d'una manera més directa quan es faci el test, per tant, aquesta etapa de l'assistent no és excessivament important, com tampoc ho són la de "Specimen", "Data processing" i la de "Report". Aquestes tres pantalles permeten entrar les mides de les provetes que s'utilitzen per a normalitzar l'assaig, introduir quins paràmetres es volen calcular (mòdul de Young, tenacitat, etc) i el format de l'informe. Enlloc de fer aquests

passos a través del software Trapezium2 es farà a través del Matlab, ja que així el tractament posterior de les dades serà més fàcil.

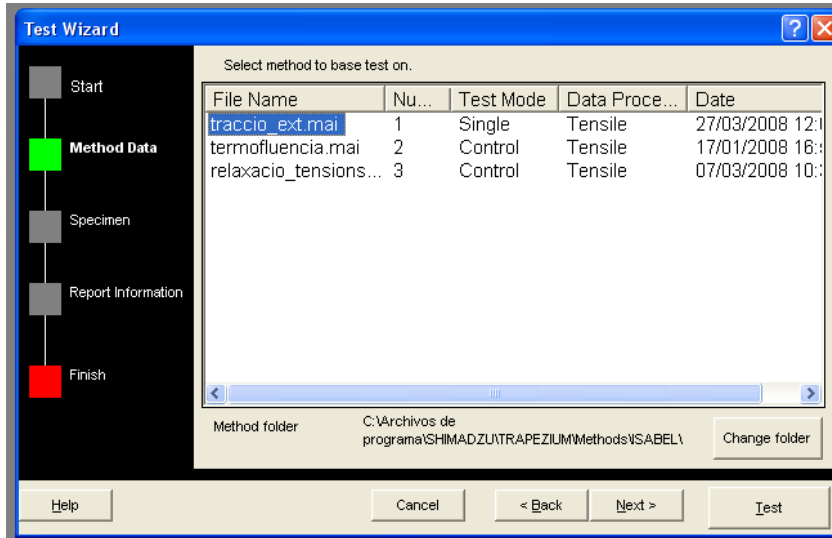
En quant a la pantalla “Chart”, aquesta és la que permet escollir els paràmetres que s’han de representar en cada eix i els valors màxims i mínims d’aquests.



**Figura 5.9.** Modificació dels paràmetres corresponents al gràfic (eixos, escales, etc).

En aquest punt el programa d’assaig ja està finalitzat i es guarda amb el nom de “traccio\_ext.mai” i es pot procedir a realitzar els diferents tests.

Quan es fa un nou assaig s’ha de dir segons quin programa es vol dur a terme. S’obrirà un assistent amb la següent pantalla:



**Figura 5.10.** Assistent per escollir el mètode d'assaig quan es realitza un nou test.

## 5.3 Relaxació de tensions

### 5.3.1 Introducció

L'assaig de relaxació de tensions consisteix en mantenir una proveta amb una deformació constant per tal d'apreciar la variació de la tensió en funció del temps (veure apartat 3.3.1.2). L'assaig es durà a terme a tracció.

En aquest assaig s'utilitzaran provetes rectangulars amb unes dimensions aproximades de 3,2 mm de gruix, 13 mm d'amplada i 125 mm de llargada. La forma d'aquestes provetes es pot veure a la figura 5.10.

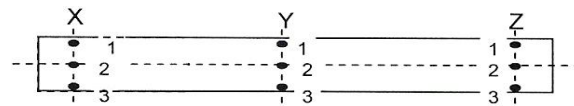


Figura 5.11. Forma de les provetes utilitzades en l'assaig.

### 5.3.2 Programa d'assaig

En aquest cas és necessari preparar un altre mètode d'assaig. El que canvia respecte al mètode "tracció\_ext" és que a la pantalla "System" de l'assistent s'ha d'escollir que el mètode d'assaig sigui controlat.

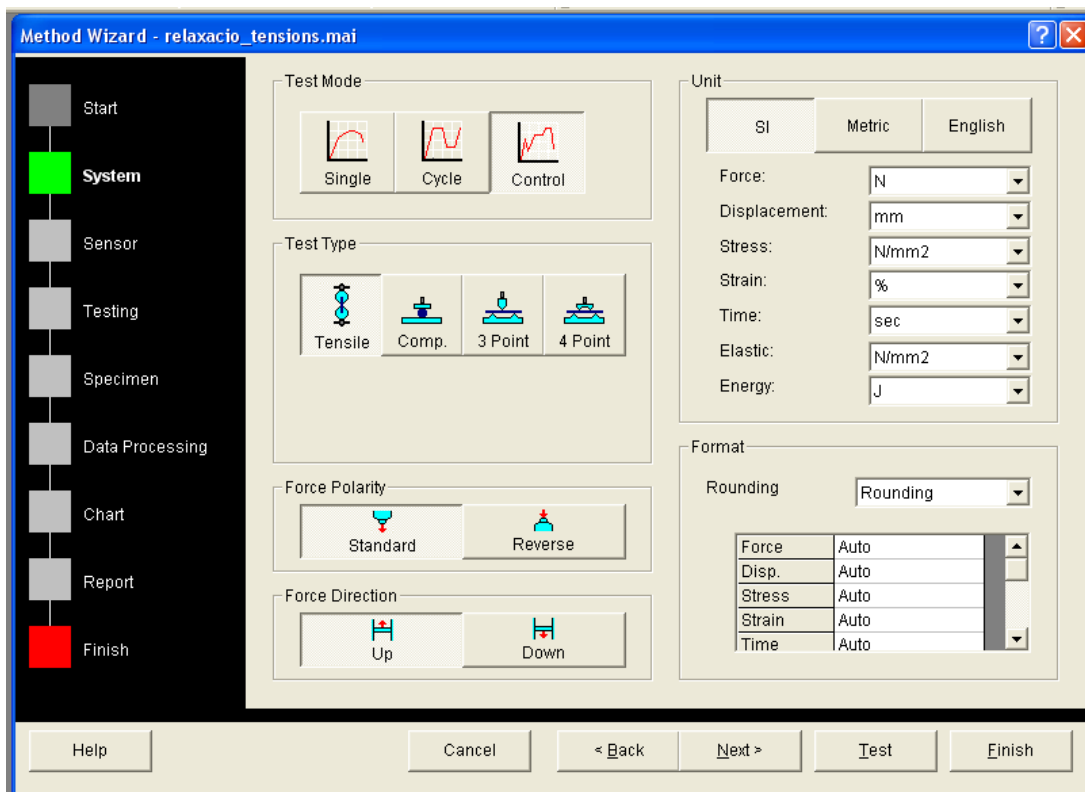
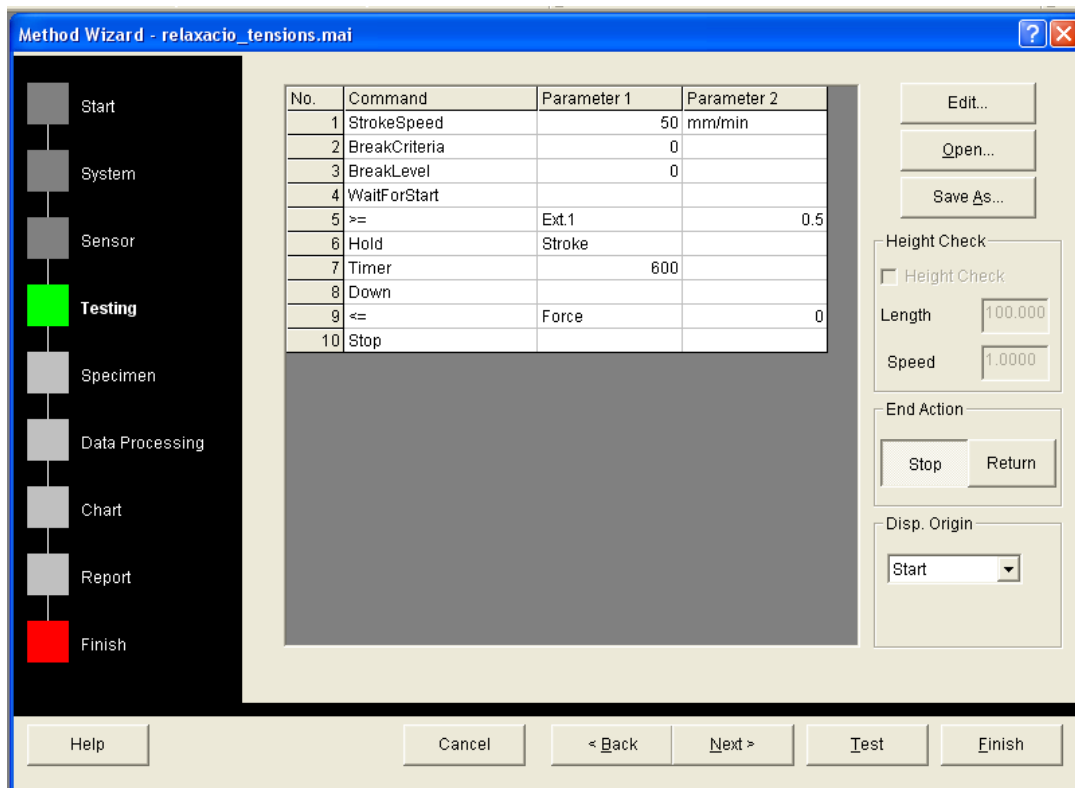


Figura 5.12. Pantalla per escollir el sistema d'assaig.

El programa que s'ha de crear a la pantalla "Testing" és el que es mostra a continuació.



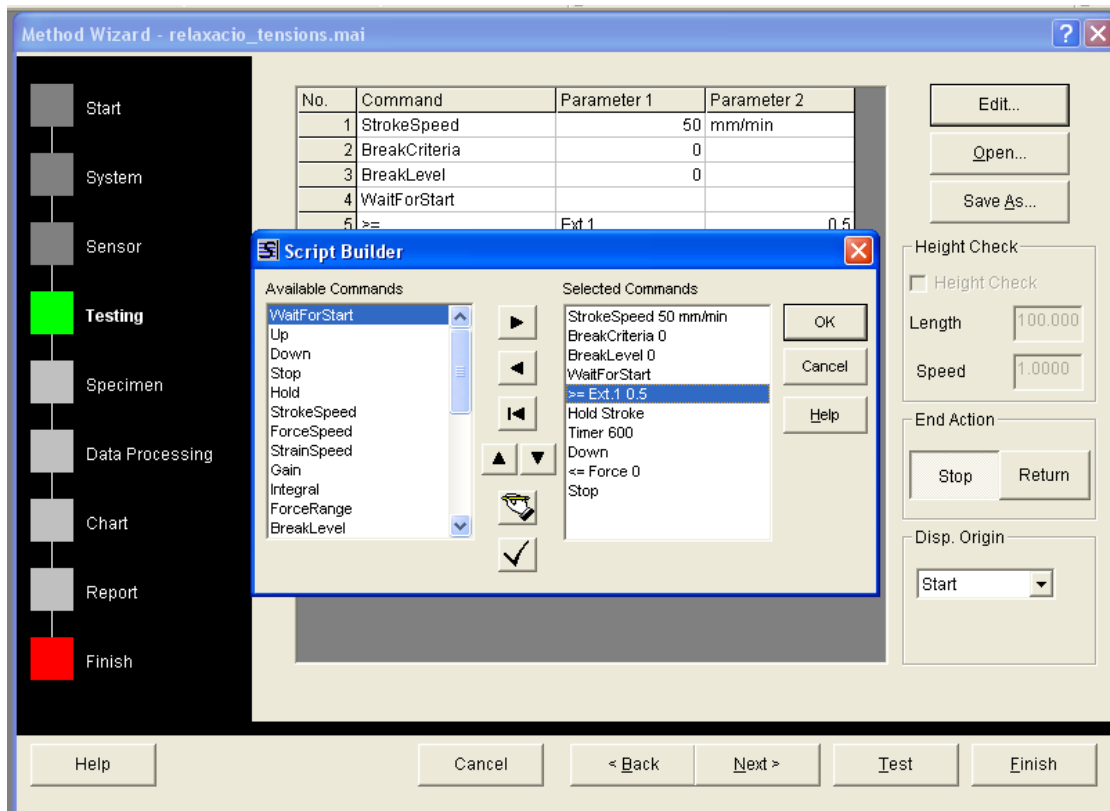
**Figura 5.13.** Programació de l'assaig de relaxació de tensions.

Tal i com es veu a la figura 5.13 el primer que hi ha és la velocitat amb què s'ha de moure la màquina, en aquest cas uns 50 mm/min. A continuació s'anul·la la detecció de la ruptura de la proveta amb el "BreakCriteria" i el "BreakLevel" i es dona l'ordre d'esperar a que s'iniciï l'assaig. Al iniciar l'assaig la màquina es desplaça fins que l'extensòmetre marca un valor més gran o igual al fixat prèviament i es manté en aquest punt durant el període de temps del temporitzador. Un cop acabat aquest període, l'assaig s'atura quan la força és inferior o igual a zero.

Acabada la programació del mètode d'assaig, aquest es guarda amb el nom "relaxacio\_tensions.mai".

Per a modificar aquest programa o algun dels seus paràmetres s'ha de prémer el botó "Edit..." que apareix a l'extrem superior dret.





**Figura 5.14.** Modificació de l'assaig de relaxació de tensions.

El paràmetre que més s'ha de modificar és el valor que ha d'assolir l'extensòmetre per mantenir-s'hi un determinat temps, ja que aquest assaig es repeteix diverses vegades per a diferents valors d'allargament, per tal de veure si es manté una certa proporcionalitat entre la variació de deformació i la variació de tensió, però això es comentarà amb més detall en l'apartat de càlculs.

Per a modificar el valor a què ha d'arribar l'extensòmetre simplement s'ha de fer doble clic i s'obrirà la següent pantalla:

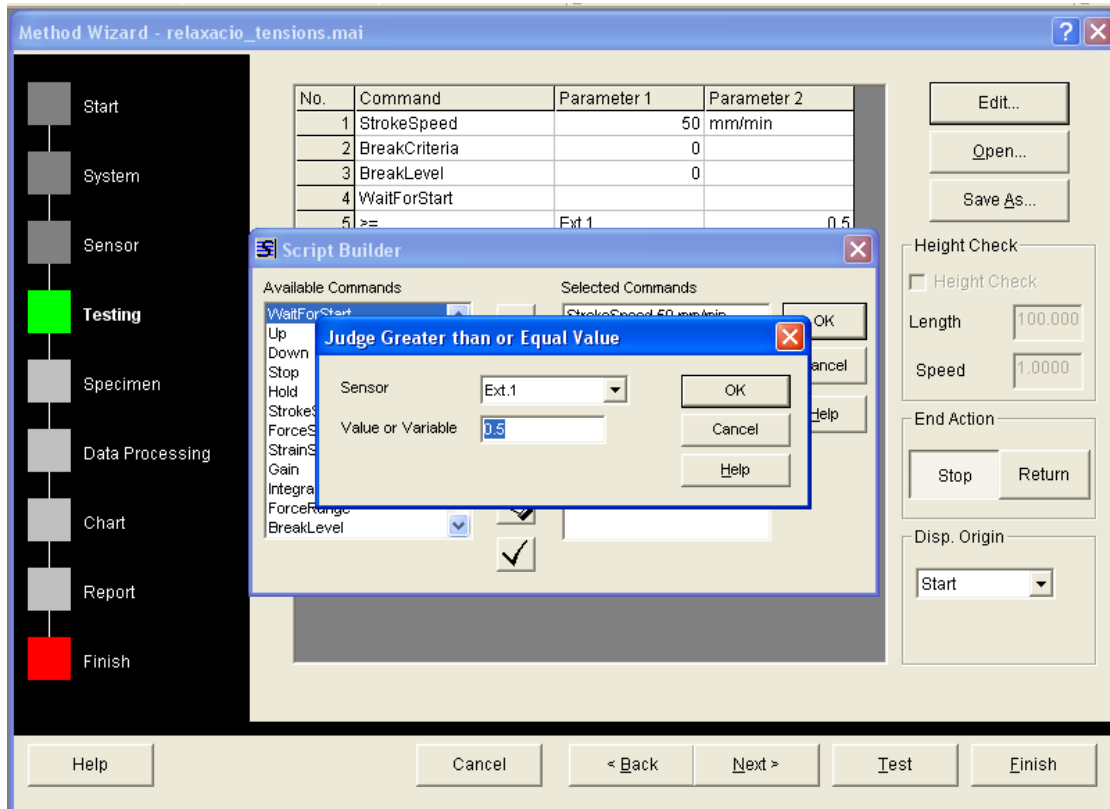


Figura 5.15. Modificació del valor que ha d'assolir l'extensòmetre.

## 5.4 Termofluència

### 5.4.1 Introducció

Per a dur a terme l'experiment de termofluència el que s'ha de fer és portar la mostra fins a un esforç constant mitjançant tracció i observar com varia la deformació en funció del temps. Per a veure l'explicació amb més detall consultar l'apartat 3.3.1.1.

En aquest assaig també s'utilitzen les mateixes provetes emprades en els assajos de relaxació de tensions (apartat 5.3.1).

La màquina d'assaig no pot ésser la Shimadzu perquè després de fer una sèrie de proves, s'ha observat que no és capaç de mantenir un valor de força constant i, per tant, no seria possible realitzar aquest assaig. Aleshores l'aparell utilitzat és la màquina d'assaig electromecànica MTS Insight (figura 5.16).



**Figura 5.16.** Imatge de la MTS Insight.

## 5.4.2 Programa d'assaig

Aquest programa es crearà a partir d'un preparat per a la tracció i aleshores es faran les modificacions necessàries per tal d'obtenir el programa adequat per l'assaig de termofluència. D'aquesta manera ja no cal programar paràmetres importants, com poden ser la detecció de l'extensòmetre, el càlcul de la deformació percentual, etc.

El que s'ha de fer és afegir al programa que inicialment era per a tracció una opció que és la de mantenir la força a un valor determinat durant un cert interval de temps (opció "Hold Load").

Llavors el que es fa és programar perquè l'aparell desplaci la mordassa superior (de manera que la proveta es sotmet a tracció) fins que s'arribi a un valor de força determinat. Aquest valor de força és el paràmetre que s'ha anomenat CC (càrrega constant).

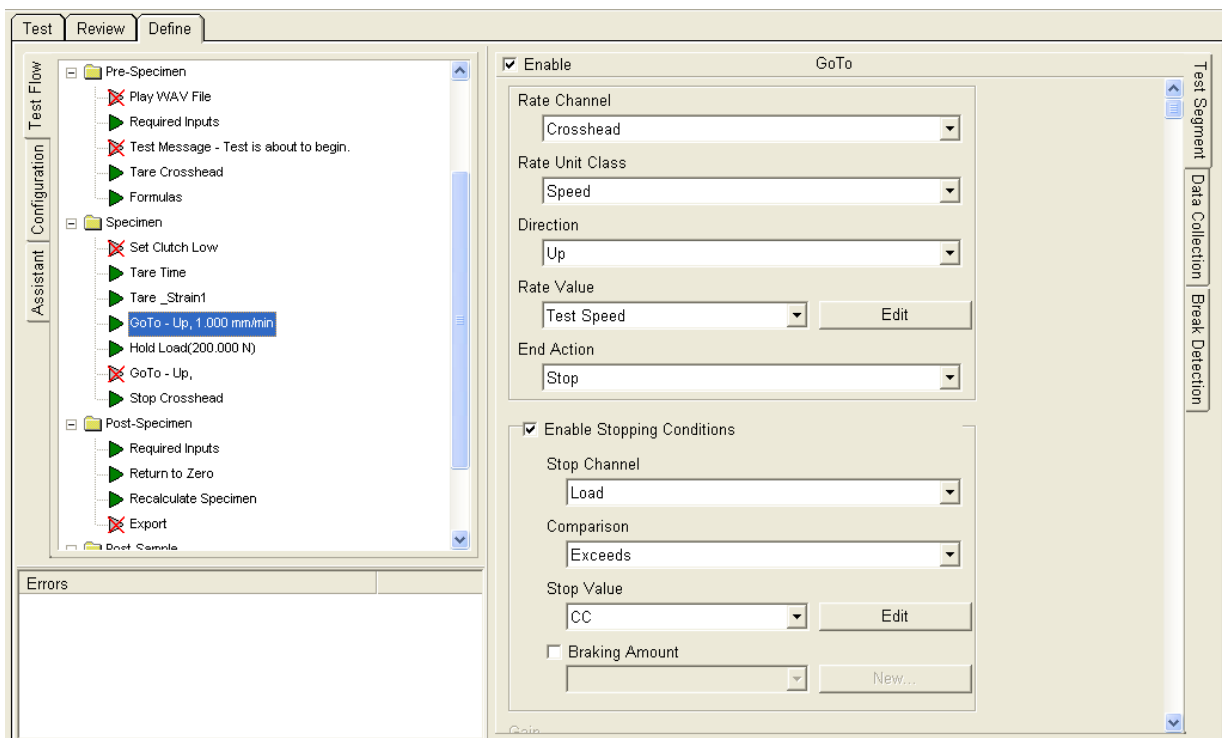
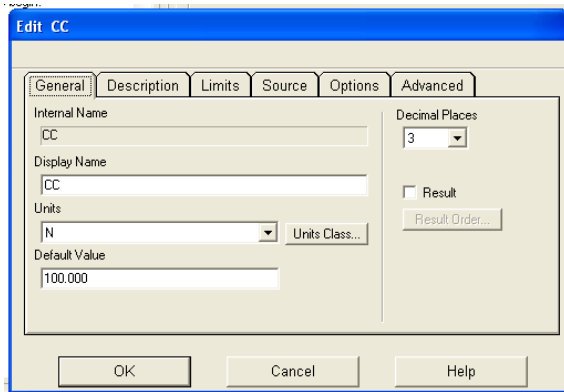


Figura 5.17. Programació per tal d'assolir el valor de càrrega constant.

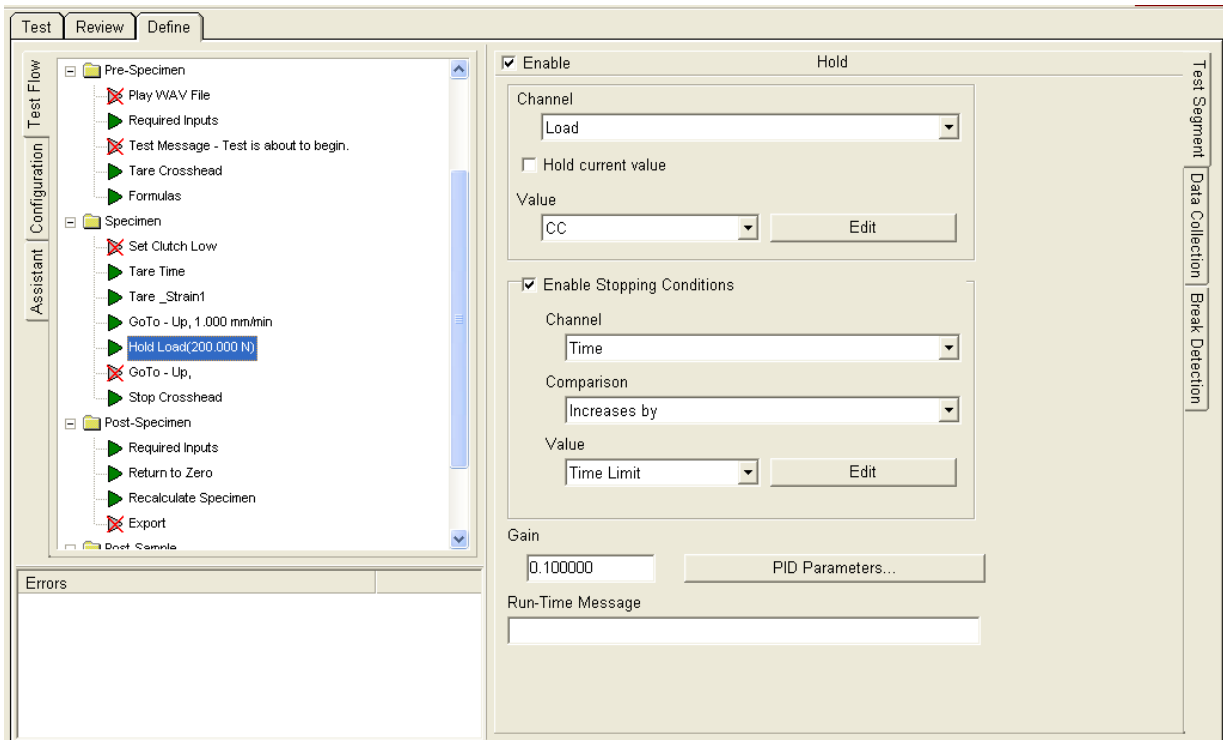


Per a modificar el paràmetre CC només cal prémer “Edit”, de manera que s’obrirà una pantalla com la de la figura 5.18 i es podrà canviar el valor desitjat de força.

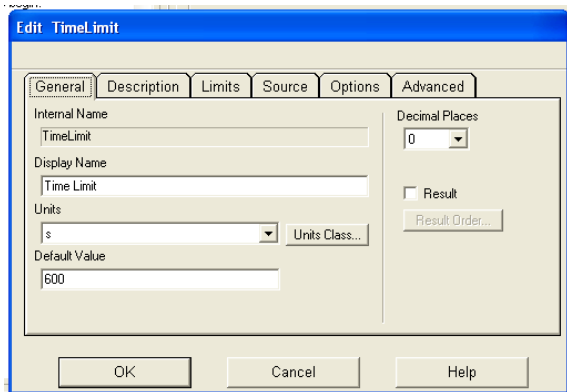
**Figura 5.18.** Modificació del paràmetre CC.

La velocitat d’assaig s’ha programat que sigui de 1 mm/min per tal de facilitar el control de la força, ja que amb velocitats superiors és més difícil mantenir una força constant.

El següent pas és programar que la càrrega es mantingui constant un cert temps. Això es fa anant a la línia de “Hold Load” i ordenar que les condicions de parada són quan s’assoleix un valor de temps límit. Aquest temps es pot modificar a través del botó “Edit”.



**Figura 5.19.** Programació del temps durant el qual la càrrega s’ha de mantenir constant.



**Figura 5.20.** Modificació del paràmetre "Time Limit".

Finalment només cal habilitar la presa de dades per a les línies de comanda del programa "Go To" i "Hold Load".

## 5.5 Assajos dinàmics mecànics (DMA)

### 5.5.1 Introducció

Aquest assaig consisteix en aplicar a la proveta un esforç cíclic utilitzant un assaig de flexió a 3 punts. D'aquesta manera serà possible observar que hi ha un desfasament entre la força aplicada i la deformació resultant. L'angle de desfasament és el que interessa calcular i per això es necessiten els "Calculated Channels" que es descriuran amb detall més endavant. Els "Calculated Channels" permeten introduir programes de càlcul de manera que és possible obtenir resultats a partir de les variables mesurades durant l'assaig (temps, força, desplaçament...), estalviant així el tractament posterior de les dades, sobretot quan el càlcul d'aquests paràmetres és bastant complex (com en el cas de la  $\tan \delta$ ).

Una altra propietat molt important és veure com evoluciona la tangent d'aquest angle de desfasament amb la temperatura. Per això serà necessari l'ús d'un forn capaç de poder dur a terme una rampa de temperatures mentre es va enregistrant el valor de la tangent de l'angle.

La màquina d'assaig que s'utilitza és una hidràulica, la Bionix 1. A la imatge següent es pot apreciar la màquina d'assaig amb el forn.



*Figura 5.21. Imatge de la Bionix 1.*

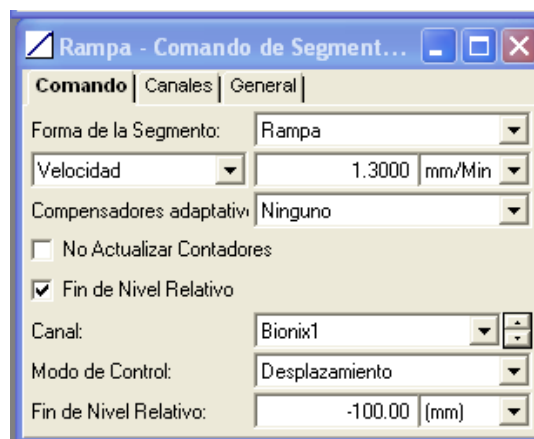
Per a dur a terme aquest experiment les provetes seran com les utilitzades en els assajos de termofluència i de relaxació de tensions, és a dir, les de flexió (figura 5.11).

Un paràmetre important en els assajos a flexió a 3 punts és la distància entre els recolzaments, ja que la força varia en proporció a aquesta separació. Quan més gran sigui la distància menor és la força. En l'estudi dels polímers aquest fet encara és més rellevant, ja que les forces són molt baixes i si la distància no és la correcta l'assaig es pot veure interferit per les interferències pròpies de la màquina.

Per a tots els assajos la distància entre recolzaments és de 20 mm.

### 5.5.2 Programa d'assaig

El primer pas que s'ha de fer per a dur a terme aquest assaig és fer un assaig estàtic de flexió, de manera que es puguin trobar els límits de linealitat de les mostres dels polímers estudiats.

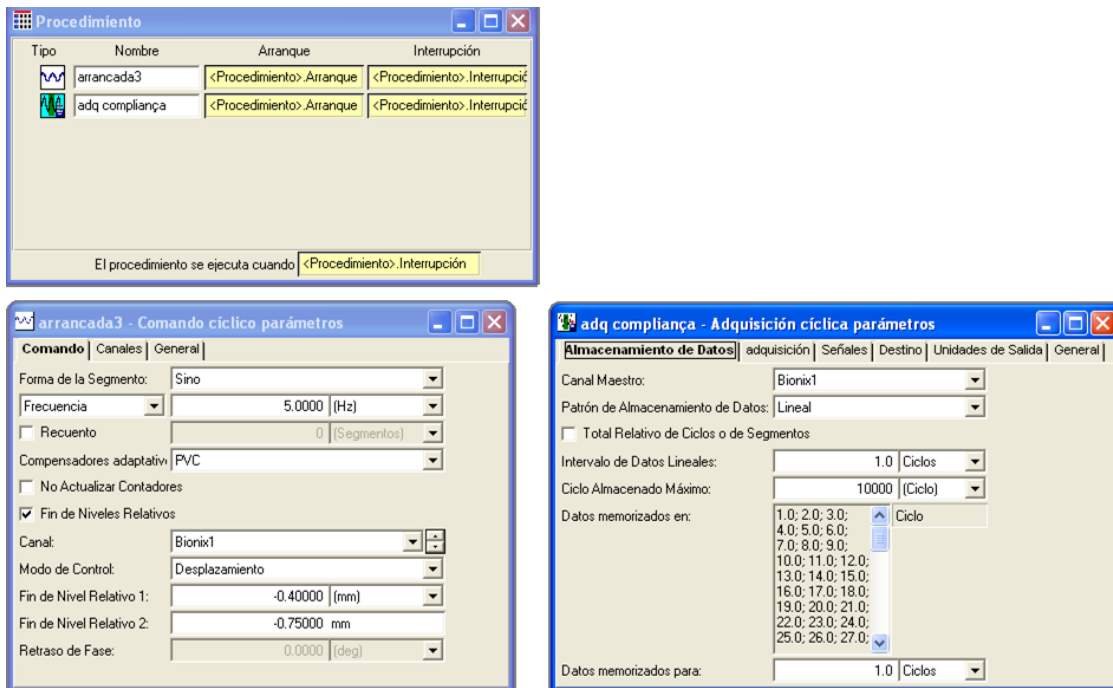


*Figura 5.22. Programació de l'assaig estàtic a flexió.*

La velocitat de l'assaig estàtic és de 1,3 mm/min i es realitza mitjançant un control de desplaçament, tal i com es veu a la figura anterior. Aquest assaig s'atura quan s'observa que la gràfica ja no té un pendent constant.

A partir dels límits de linealitat obtinguts en aquest assaig, és possible programar l'assaig cíclic.





**Figura 5.23.** Programació de l'assaig a fatiga.

En la segona part de l'assaig, la que correspon a sotmetre la proveta a un assaig cíclic, el primer que cal fer és programar a quina freqüència es farà, en aquest cas 5 Hz. La freqüència és l'invers del període (temps de repetició d'un cicle).

En la mateixa pantalla on s'escull la freqüència de l'assaig és on s'introdueixen els paràmetres que marquen els límits, que són els trobats en l'assaig estàtic.

Aleshores s'ha de fixar el nombre de cicles en els quals es prendran valors de l'assaig i quin són els valors que s'han de tenir en compte.

Els valors escollits són la força, el desplaçament, el temps, la temperatura, el cosinus de l'angle (cosDMA segons el programa) i l'angle (anomenat DMA en la programació). Per a obtenir els dos últims valors ha fet falta l'ús dels "Calculated Channels".

A continuació es mostra el programa introduït pel càlcul del cosDMA:

```

/*variables desplaçament*/
real DD_DT[820], WD[820]; //matrius
real odd_dt, ndd, odd, idddt, owd, sd, pd,pdd2,da,dt,T,pep, D; //variables

/*variables força*/
real FF_DT[820], WF[820]; //matrius
real off_dt, nff, off, iffdt, owf, sf, pf,pff2,fa, F; //variables

/*variables força desplaçament*/
real DF_DT[820]; //matriu
real odf_dt, ndf, odf, idfdt, isabel; //variables

/*altres variables*/
int i, j;

/*inicialització variables*/
i=0;
j=820;
dt=0.0002441 ;
T=0.2;

F="Bionix1 Fuerza" ;
D="Bionix1 Desplazamiento" ;

/*força*/
off_dt=FF_DT[j-1];
nff=F* F ;
shift(FF_DT,(0.5*(nff+off)*dt));
off=nff;
iffdt=iffdt+FF_DT[0]-off_dt;

owf=shift (WF,F);
sf=sf+F -owf;
pf=sf/j;
pff2=pf*pf;
fa=sqrt((2*(iffdt-(pff2*T)))/T);

/*desplaçament*/
ndd=D * D;
pep =0.5*dt*(ndd+odd);
odd_dt=shift(DD_DT,pep);
odd=ndd;
idddt=idddt+pep-odd_dt;

owd=shift (WD,D);
sd=sd+D -owd;
pd=sd/j;
pdd2=pd*pd;
da=sqrt((2*(idddt-(pdd2*T)))/T);

/*calcul cossinus*/
ndf=D * F;
isabel =0.5*dt*(ndf+odf);
odf_dt=shift(DF_DT,isabel);
odf=ndf;
idfdt=idfdt+isabel-odf_dt;

"Bionix1 cosDMA" = ( 2 * ( idfdt - ( pd *pf * T ) ) ) / ( da * fa ) ;

```

Aleshores, per obtenir la tangent de l'angle, que és el paràmetre que es desitja conèixer s'aplica el següent càlcul:

$$\text{"Bionix1 DMA"} = \sqrt{(1 - \text{"Bionix1 cosDMA"} * \text{"Bionix1 cosDMA"})} / \text{"Bionix1 cosDMA"} ;$$

Aquest programa s'ha creat a partir de realitzar el desenvolupament de la integral del producte desplaçament per força, obtenint-se l'expressió de l'equació 39 i a partir d'aquesta la de la tangent de l'angle (Eq 40).

$$\cos \delta = 2 \cdot \frac{I(\delta \cdot F) - \delta_0 \cdot F_0 \cdot T}{\delta_a \cdot F_a} \quad (\text{Eq 39})$$

On:

$I(\delta \cdot F)$  és el valor de la integral del producte desplaçament per força.

$\delta_0$  i  $F_0$  són el desplaçament i la força mitjanes respectivament.

$T$  és el període.

$\delta_a$  i  $F_a$  són respectivament l'amplitud del desplaçament i de la força.

$$\tan \delta = 2 \cdot \frac{\sqrt{1 - \cos^2 \delta}}{\cos \delta} \quad (\text{Eq 40})$$

Un cop fet l'assaig a fatiga a temperatura ambient, el que es farà és un assaig a fatiga amb una rampa de temperatures, de manera que és possible veure com afecta la temperatura de transició vítria a la força, a la tangent de l'angle de desfasament, etc. La rampa de temperatures es realitza amb un control manual, de manera que s'incrementa la temperatura 0,5°C/minut.

Per tant, es farà un assaig estàtic previ per als dos materials (del qual no s'enregistraran les dades ja que merament serveix per trobar els límits de linealitat) i dos assajos cíclics per a cada material, un a temperatura ambient i un amb una rampa de temperatura (de 60 fins a 120 °C).

## 5.6 Principi de superposició de Boltzmann

### 5.6.1 Introducció

El principi de superposició de Boltzmann diu: Cada increment de deformació contribueix de manera independent a la càrrega, de manera que la càrrega total es pot obtenir per l'addició de totes les contribucions (veure apartat 3.3.1.3.1).

Aquest principi es pot aplicar tant per termofluència com per relaxació de tensions. En el primer cas s'utilitzarà la MTS Insight i en el segon la Shimadzu.

### 5.6.2 Programa d'assaig per a relaxació de tensions

Per a fer aquest assaig també es necessita elaborar un programa controlat. Els primers passos a seguir són els mateixos que pel mètode de relaxació de tensions, la diferència rau en la pantalla del "Testing".

Primer de tot cal especificar la velocitat d'assaig (50 mm/min). Aleshores quan es doni l'ordre de començar amb l'assaig el pont de la màquina es mourà fins que l'extensòmetre marqui el valor prèviament introduït, es mantindrà en aquest punt un període de temps (en aquest cas 150 segons). Passat aquest temps el pont tornarà a pujar fins a mantenir-se al següent valor prefixat que marqui l'extensòmetre i així successivament. La pantalla amb el programa apareix a les dues figures següents.

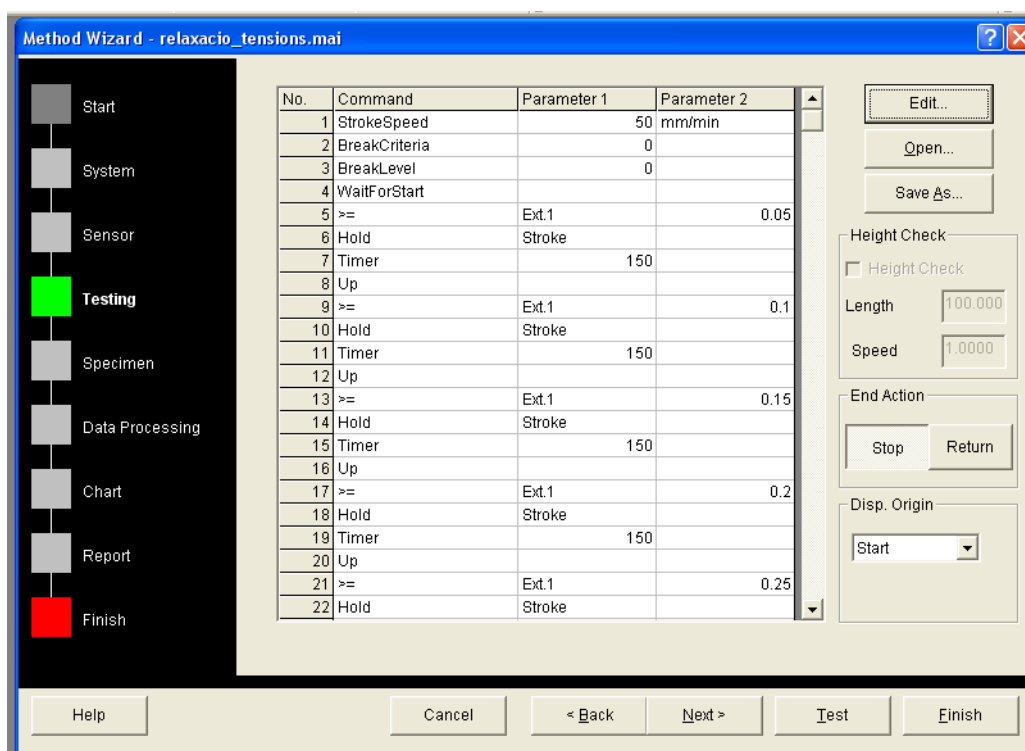


Figura 5.24. Programació de Boltzmann (primera part).

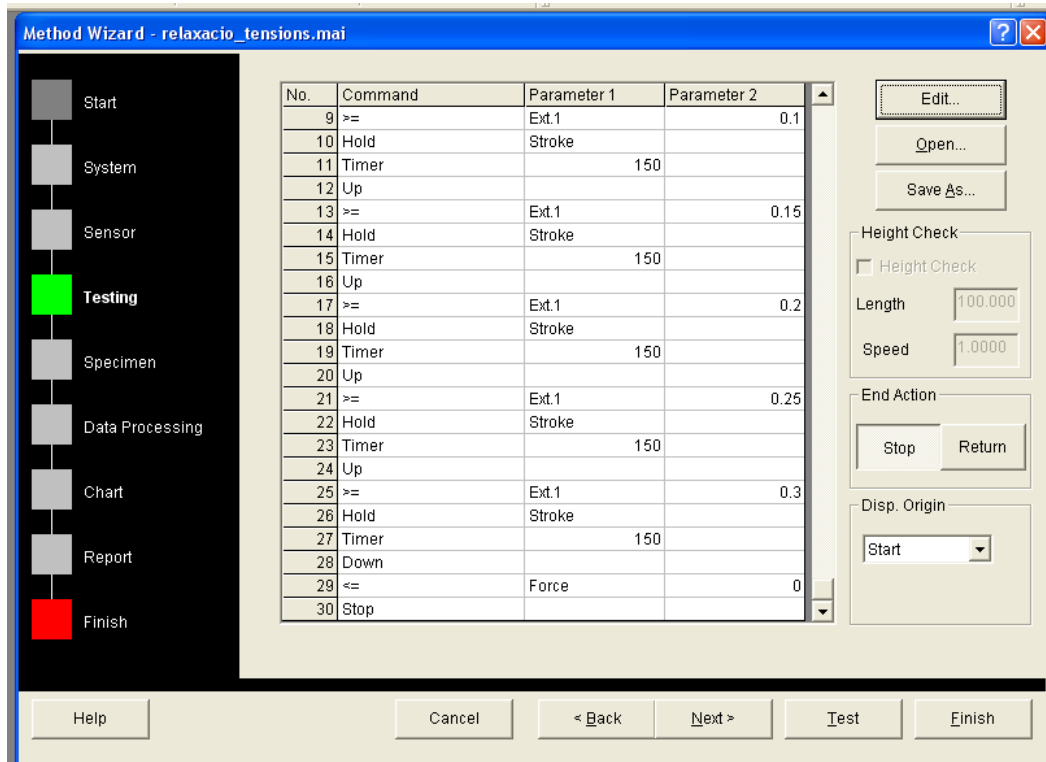


Figura 5.25. Programació de Boltzmann (segona part).

El següent gràfic mostra de manera més simple els increments de deformació realitzats i el temps que duren.

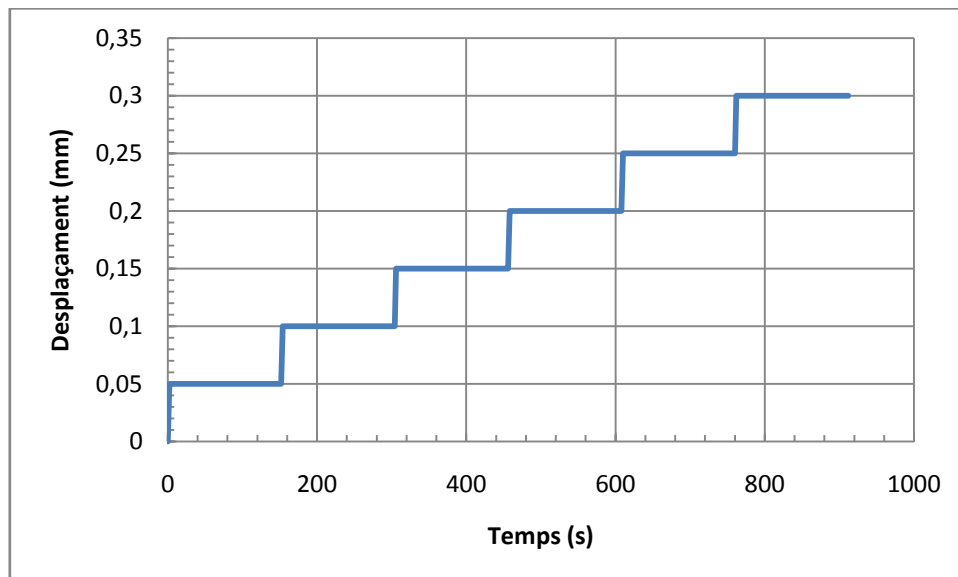


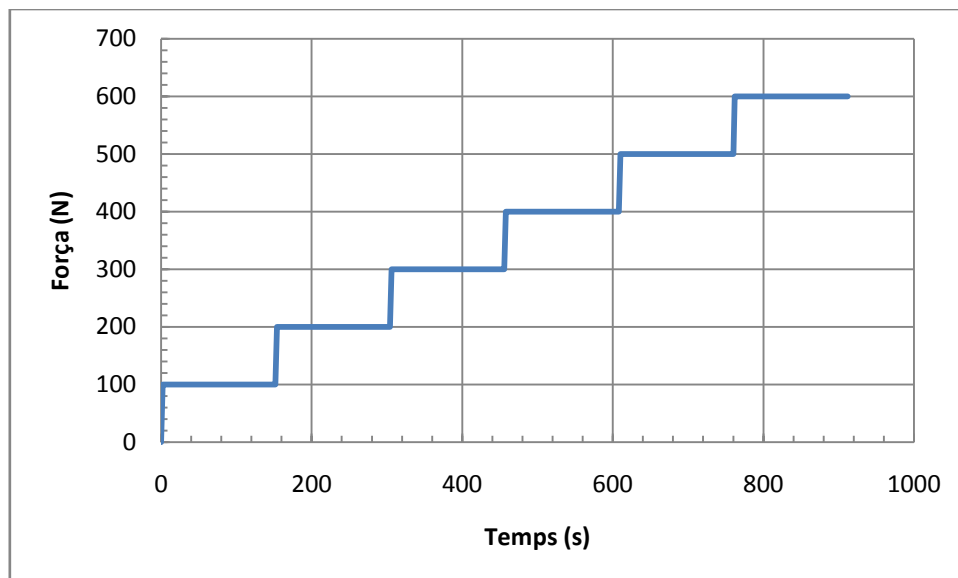
Figura 5.26. Increments de deformació aplicats per a la comprovació del principi de superposició de Boltzmann per a relaxació de tensions.

### 5.6.3 Programa d'assaig per a termofluència

Per a dur a terme aquest assaig s'ha utilitzat la màquina MTS Insight, ja que la Shimadzu no permet controlar la força i mantenir-la a un valor constant.

El programa d'assaig és molt similar a l'utilitzat per a la termofluència, la diferència és que hi ha tants "Go To" i "Hold Load" com increments de càrrega es vulguin fer i que el temps en què es manté constant la força és de 150 segons (2,5 minuts) per a cada increment de càrrega.

En aquest assaig s'han fet 6 increments de càrrega, de 100 a 600 N, de la manera com s'esquematitza el la figura 5.27.



**Figura 5.27.** Incrementos de deformació aplicats per a la comprovació del principi de superposició de Boltzmann per a termofluència.

## 6. DESCRIPCIÓ DELS RESULTATS EXPERIMENTALS

### 6.1 Calorimetria d'escombrada diferencial (DSC)

#### 6.1.1 Introducció

El principi en què es basa l'assaig de DSC ja s'ha explicat a l'apartat 5.1 de la descripció dels assajos experimentals. En aquesta introducció, per tant, es descriuran els paràmetres operacionals que s'han considerat en la realització de l'assaig per cada una de les mostres dels polímers a estudiar.

*Taula 6.1: Paràmetres operacionals de l'assaig de DSC.*

| Paràmetre               | Valor                 |
|-------------------------|-----------------------|
| Rang de temperatures    | de -70 a 200°C        |
| Velocitat d'escalfament | 10°C/min              |
| Nombre d'escalfaments   | 2                     |
| Condicions ambientals   | 40 ml/min de nitrogen |
| Calibració              | de 0 a 26,98 min      |

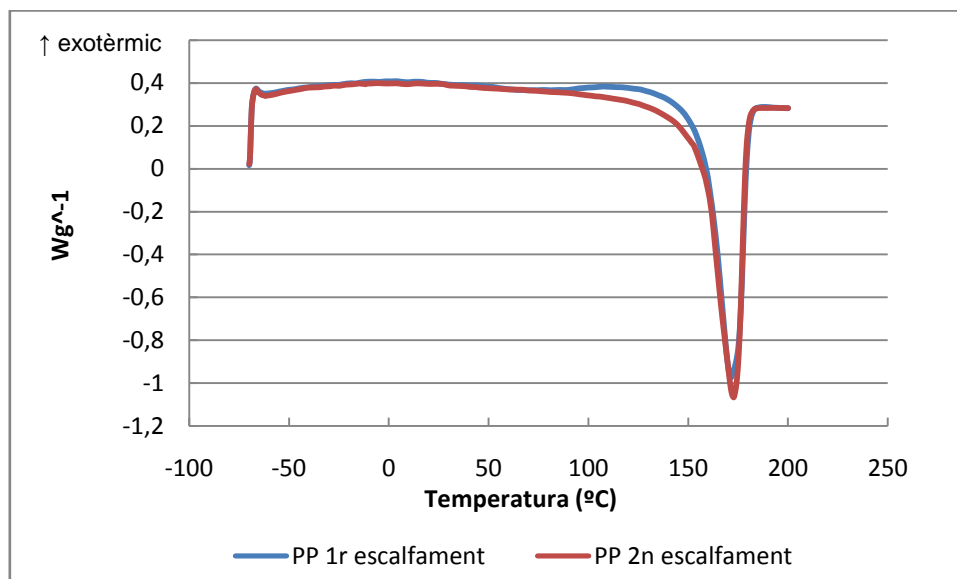
#### 6.1.2 Polipropilè

Per a dur a terme l'assaig es necessita introduir una massa determinada del material en una de les càpsules. La massa de PP en aquest experiment és de 5,90 mg.

Interessa obtenir la representació del flux de calor per unitat de massa en funció de la temperatura per obtenir les temperatures de transició (figura 6.1).

En la figura es pot veure que l'única transició que presenta el polipropilè és la temperatura de fusió i aquesta té un valor de 171,41°C en el pic del primer escalfament i de 172,68°C en el pic del segon escalfament.

El fet que només tingui aquesta transició indica que el polímer és pràcticament cristal·lí al 100%, ja que si tingués fase amorfa es veuria la temperatura de transició vítria.

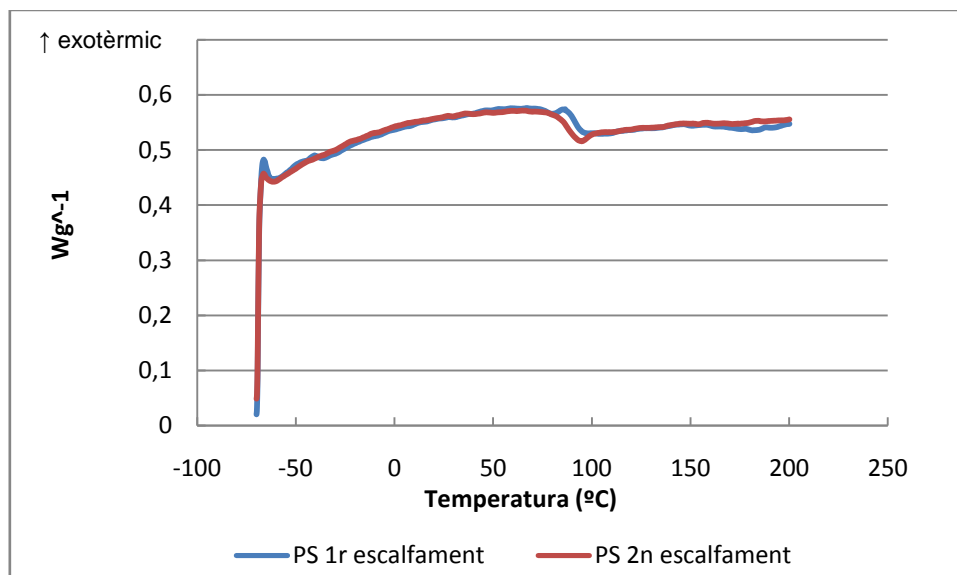


**Figura 6.1.** Gràfica de la calorimetria DSC pel polipropilè.

### 6.1.3 Poliestirè

La massa de poliestirè introduïda a la càpsula per tal de realitzar l'experiment és de 5,20 mg.

La figura 6.2 mostra la representació del flux de calor per unitat de massa en funció de la temperatura per cada un dels escalfaments realitzats.



**Figura 6.2.** Gràfica de la calorimetria DSC pel poliestirè.



En aquest cas només hi ha una transició, que és corresponent a la temperatura de transició vítria i el rang en què succeeix aquesta transició està entre 83,00 i 92,62°C en el primer escalfament i 78,16 i 90,63°C pel segon.

#### 6.1.4 Conclusions de la calorimetria d'escombrada diferencial (DSC)

Amb una calorimetria d'escombrada diferencial és possible calcular la fracció cristal·lina que té el polímer assajat, ja que es pot conèixer l'energia emprada en la fase de cristal·lització i en la de fusió, de manera que amb una sèrie de càlculs es calcula la fracció cristal·lina que hi havia a l'inici de l'assaig.

Aquest càlcul però, no s'ha realitzat en aquest projecte, ja que la cristal·lització no apareix com a transició en cap dels dos materials assajats, per tant, es pot suposar que el PP és completament cristal·lí i que el PS és completament amorf.

La suposició anteriorment dita es fa perquè el centre d'aquest projecte no és la caracterització física, sinó la mecànica. Per tant, els assajos que tindran més importància, on el càlcul dels resultats serà més acurat, seran els relacionats amb les propietats mecàniques (tracció, relaxació de tensions, termofluència i DMA).

L'assaig de DSC permet, doncs, comparar les temperatures de transició obtingudes experimentalment amb les que apareixen en la fitxa tècnica dels materials estudiats. Com es pot veure a la taula 6.2 els resultats obtinguts són molt similars als que teòricament haurien de tenir.

**Taula 6.2:** Comparació dels resultats obtinguts en la calorimetria amb els valors teòrics.

|                   | Valor teòric | DSC 1r escalfament | DSC 2n escalfament |
|-------------------|--------------|--------------------|--------------------|
| <b>Tf PP (°C)</b> | 175          | 171,41             | 172,68             |
| <b>Tg PS (°C)</b> | 90-100       | 83-92,62           | 78,16-90,63        |

## 6.2 Tracció

### 6.2.1 Introducció

Els assajos a tracció pels dos polímers a estudiar (PP i PS) s'han realitzat a diferents velocitats i per a cada velocitat s'han emprat el nombre de provetes que mostra la taula 6.3:

**Taula 6.3:** Relació de provetes per a les diferents velocitats d'assaig

| Velocitat assaig (mm/min) | Número de provetes |
|---------------------------|--------------------|
| 0,05                      | 2                  |
| 0,5                       | 3                  |
| 5                         | 3                  |
| 50                        | 3                  |
| 500                       | 3                  |

Tal i com es pot veure el nombre de provetes a assajar és bastant elevat (entre els dos materials n'hi ha un total de 28), per tant és necessari tenir un bon control d'aquestes ja que per a obtenir uns resultats significatius i comparables és imprescindible conèixer les dimensions de cada una.

La mesura del gruix de cada proveta s'ha fet amb un micròmetre i les mesures d'amplada amb un peu de rei digital (veure figures 6.3 i 6.4).



**Figures 6.3 i 6.4.** Micròmetre i peu de rei utilitzats per mesurar les provetes.

També és important anotar la data en què s'han fet les mesures i la nomenclatura de la proveta. Per a aquests assajos la nomenclatura és la següent:

X/TR/A-B

On:

X: polímer assajat (PP o PS)

TR: per indicar que la proveta està destinada a ser assajada a tracció

A: velocitat d'assaig

B: número de proveta

Així doncs, la segona proveta de polipropilè que s'hagi d'assajar a una velocitat de 5 mm/min tindrà la nomenclatura PP/TR/5-02 o la tercera proveta de poliestirè a 0,5 mm/min s'anomenarà PS/TR/0,5-03, etc.

Per tant, aquesta necessitat de tenir una bona organització ha impulsat a elaborar uns fulls de control d'assaig.

En aquests fulls hi ha el nom de la proveta, una imatge de la forma de la proveta i dels punts on s'han fet les mesures, les mesures realitzades, les condicions en què es fa l'assaig (temperatura, humitat relativa, nom del programa, fitxer on s'emmagatzemen les dades, etc) i si durant l'assaig hi ha hagut alguna incidència destacable.

Un exemple d'aquest full és el que hi ha la figura 6.5.

Una vegada fet l'assaig s'han de fer una sèrie de càlculs a partir de les dades que proporciona el software Trapezium2.

Les dades que dona són per a cada instant de temps: força (N), desplaçament de la màquina (mm) i desplaçament de l'extensòmetre (mm). En aquests assajos s'agafa els desplaçament de l'extensòmetre per a calcular la deformació que presenten les provetes, ja que és molt més exacte que no el del propi sensor de la màquina.

Un cop es tenen les dades abans mencionades s'han de normalitzar. Normalitzar significa que s'han de relativitzar de manera que sigui possibles comparar-

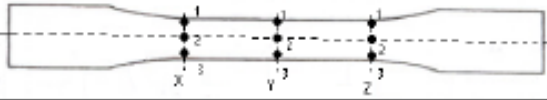
les, per tant, la força s'haurà de convertir en tensió i el desplaçament en deformació unitària de la següent manera:

$$\text{Tensió (MPa)} = \frac{\text{Força (N)}}{\text{Secció inicial proveta (mm}^2\text{)}} \quad (\text{Eq 41})$$

$$\text{Deformació unitària (\%)} = \frac{\text{Desplaçament (mm)}}{\text{Longitud inicial extensòmetre (50 mm)}} \times 100 \quad (\text{Eq 42})$$

Calculada la tensió i la deformació és possible determinar una sèrie de propietats mecàniques: mòdul de Young, límit de ruptura, màxima deformació en el moment de la ruptura i la resistència.

**FULL DE CONTROL ASSAIG**

| DIMENSIONS                             |        |  |       |                |       |
|--|--------|--|-------|----------------|-------|
| Personal responsable: Isabel Bagudanch |        |  |       | Data: 07/08/07 |       |
| Proveta:<br>PP/TR/0,05-01              |        |  |       |                |       |
| Ample (mm)                             |        | Gruix (mm)   |       |                |       |
|  |        |  | 1     | 2              | 3     |
| X                                      | 13,12  | X  | 3,293 | 3,199          | 3,285 |
| Y                                      | 13,11  | Y  | 3,278 | 3,187          | 3,270 |
| Z                                      | 13,10  | Z  | 3,253 | 3,154          | 3,255 |
| Mitjana                                | 13,110 | Mitjana  | 3,242 | Dif. Max       |       |

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| ASSAIG: Tracció 0,05 mm/min            |                                |
| Personal responsable: Isabel Bagudanch | Data: 17/01/08                 |
| T° del laboratori (°C): 21,4           | Màquina utilitzada: Shimadzu   |
| Hr del laboratori (%): 39              | Temperatura assaig (°C): 21,4  |
| Programa d'assaig: tracció_ext         | Fitxer de dades: PP_TR_0,05_01 |

**Incidències:**  
L'assaig s'ha aturat abans d'arribar a la ruptura de la proveta.

*Figura 6.5. Exemple de full de control d'assaig.*

Per a calcular el *mòdul de Young* s'ha recorregut al mètode especificat en la normativa ISO 527 <sup>[11]</sup>:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (\text{Eq 43})$$

On:

E: mòdul d'elasticitat a tracció, MPa.

$\sigma_1$ , és l'esforç (MPa), mesurat en el valor de deformació  $\varepsilon_1 = 0,0005$ .

$\sigma_2$ , és l'esforç (MPa), mesurat en el valor de deformació  $\varepsilon_2 = 0,0025$ .

El *límit de ruptura* (MPa) és el valor de tensió existent en el moment en què la proveta es trenca. La *deformació de ruptura* expressada en % (que és la màxima que presenta el material) és la que hi ha en aquest mateix moment.

La *resistència* (MPa) és el valor màxim de tensió que s'assoleix durant l'assaig.

Coneixent aquests valors es pot confeccionar un altre full, el full de resultats (figura 6.6) on s'anoten les dimensions de la proveta, les característiques de l'assaig, els resultats anteriors i la gràfica de l'assaig (tensió en funció de la deformació).

Tant el full de control com el de resultats de cada proveta assajada es troben a l'apartat A de l'annex.

**FULL DE RESULTATS**

**DIMENSIONS**

|                  |              |                         |        |
|------------------|--------------|-------------------------|--------|
| Proveta          | PS/TR/500-03 | Llarg extensòmetre (mm) | 50     |
| Gruix mitjà (mm) | 3,224        | Amplada mitjana (mm)    | 13,227 |

ASSAIG: Tracció 500 mm/min

Personal responsable: Isabel Bagudanch

Data: 10/01/08

Tª del laboratori (°C): 21,4

Màquina utilitzada: Shimadzu

Hr del laboratori (%): 49

Temperatura assaig (°C): 21,4

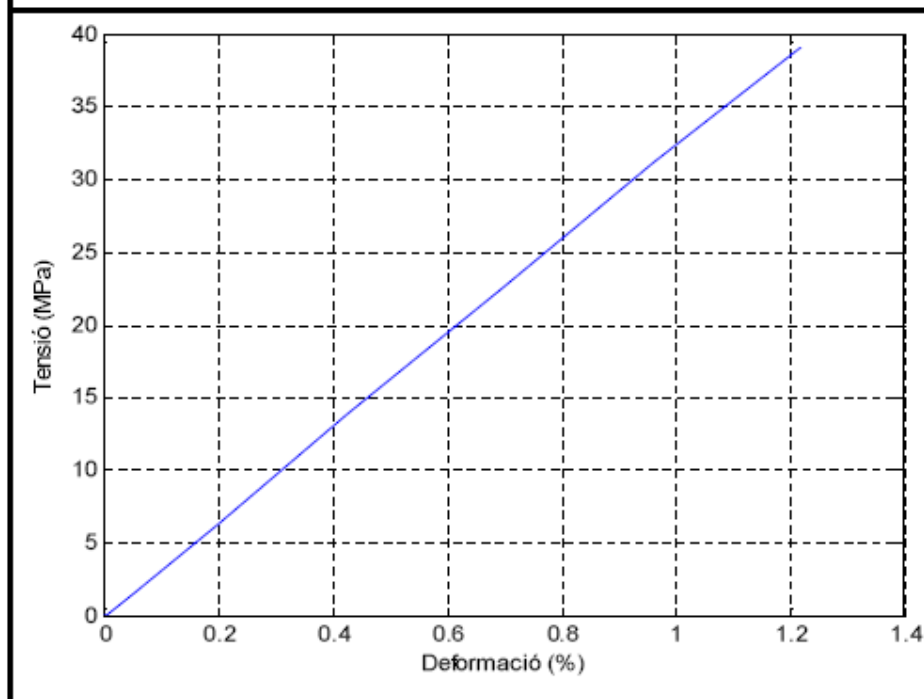
Programa d'assaig: tracció\_ext

Fitxer de dades: PS\_TR\_500\_03

**RESULTATS**

|                        |        |                       |        |
|------------------------|--------|-----------------------|--------|
| Mòdul de Young (GPa)   | 3,231  | Màxima deformació (%) | 1,217  |
| Límit de ruptura (MPa) | 39,096 | Resistència (MPa)     | 39,096 |

**GRÀFICA**



*Figura 6.6. Exemple de full de resultats.*

## 6.2.2 Presentació dels resultats

A continuació, per a cada material i velocitat d'assaig, es mostrarà una taula resum de les propietats mecàniques calculades (mòdul elàstic, límit ruptura, màxima deformació i resistència), un gràfic de les corbes obtingudes per a cada proveta assajada a la mateixa velocitat i un gràfic amb la mitjana d'aquestes corbes.

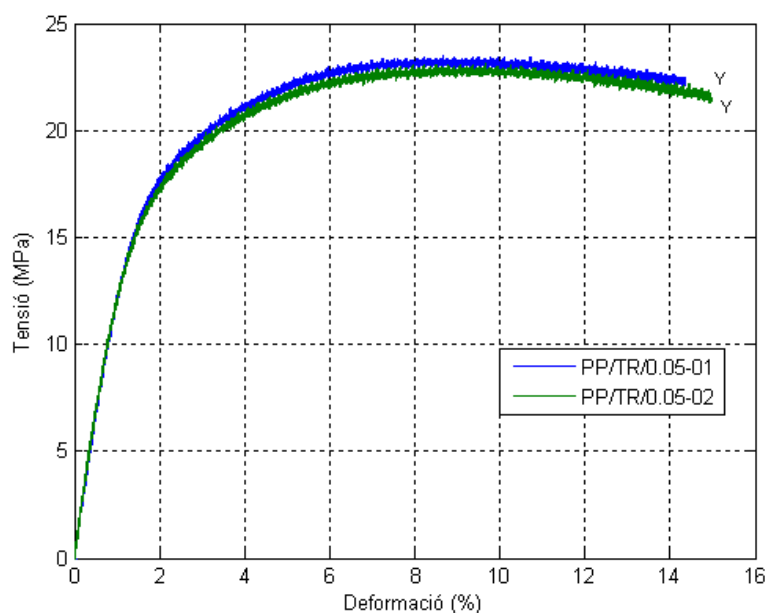
**Nota:** en els gràfics la lletra Y significa “yield” (és a dir, que la proveta fluïa i no es trencava) i B significa “break” (trencament).

### 6.2.2.1 Polipropilè

- Velocitat 0,05 mm/min

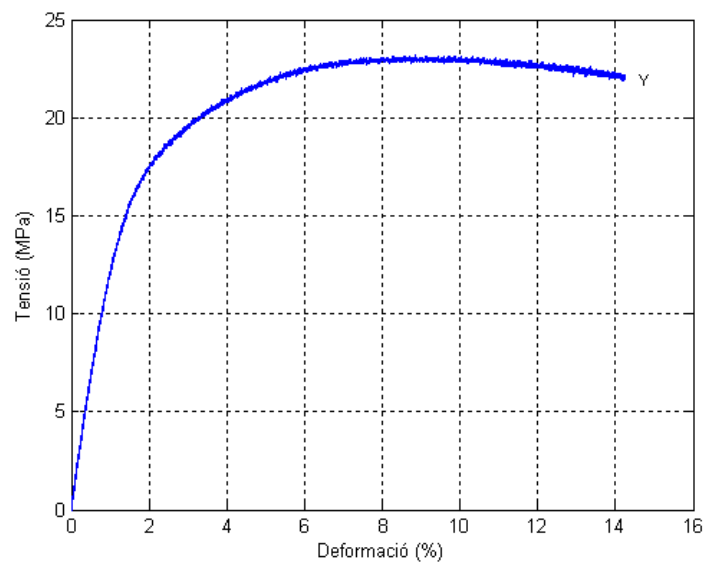
**Taula 6.4:** Resultats obtinguts a 0,05 mm/min

|                             | E (GPa)      | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|-----------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>PP/TR/0,05-01</b>        | 1,397        | --                  | --                    | 23,491            |
| <b>PP/TR/0,05-02</b>        | 1,450        | --                  | --                    | 23,120            |
| <b>PP/TR/0,05 (mitjana)</b> | <b>1,424</b> | --                  | --                    | <b>23,306</b>     |
| <b>Desviació estàndar</b>   | <b>0,037</b> | --                  | --                    | <b>0,262</b>      |



**Figura 6.7.** Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 0,05 mm/min.



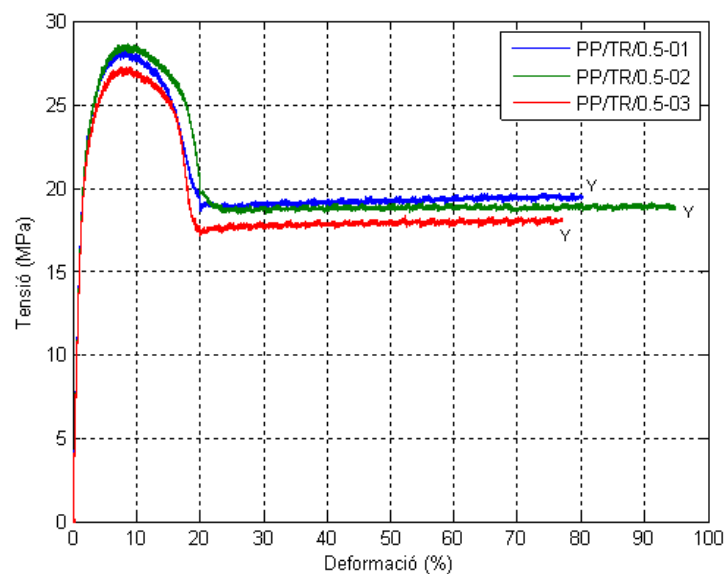


**Figura 6.8.** Gràfica mitjana de l'assaig a 0,05 mm/min.

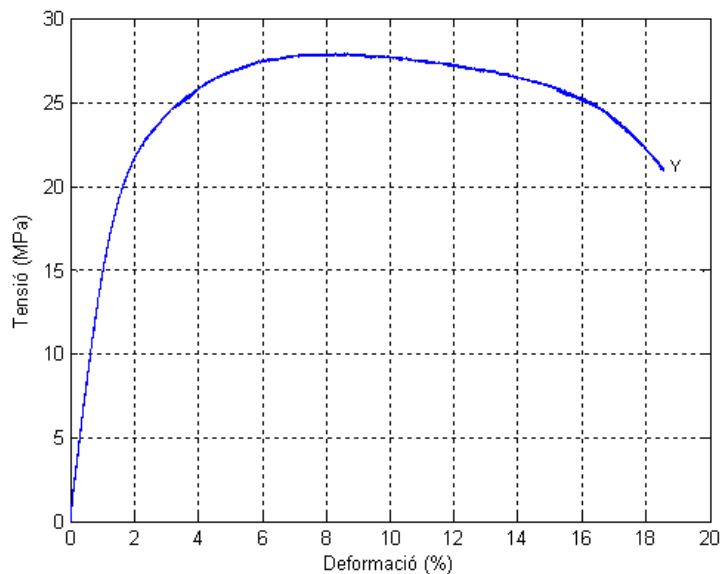
- Velocitat 0,5 mm/min

**Taula 6.5:** Resultats obtinguts a 0,5 mm/min

|                            | <b>E (GPa)</b> | <b>Límit<br/>ruptura<br/>(MPa)</b> | <b>Màxima<br/>deformació<br/>(%)</b> | <b>Resistència<br/>(MPa)</b> |
|----------------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| <b>PP/TR/0,5-01</b>        | 1,710          | --                                 | --                                   | 28,250                       |
| <b>PP/TR/0,5-02</b>        | 1,502          | --                                 | --                                   | 28,627                       |
| <b>PP/TR/0,5-03</b>        | 1,599          | --                                 | --                                   | 27,268                       |
| <b>PP/TR/0,5 (mitjana)</b> | <b>1,604</b>   | --                                 | --                                   | <b>28,048</b>                |
| <b>Desviació estàndar</b>  | <b>0,104</b>   | --                                 | --                                   | <b>0,702</b>                 |



**Figura 6.9.** Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 0,5 mm/min.

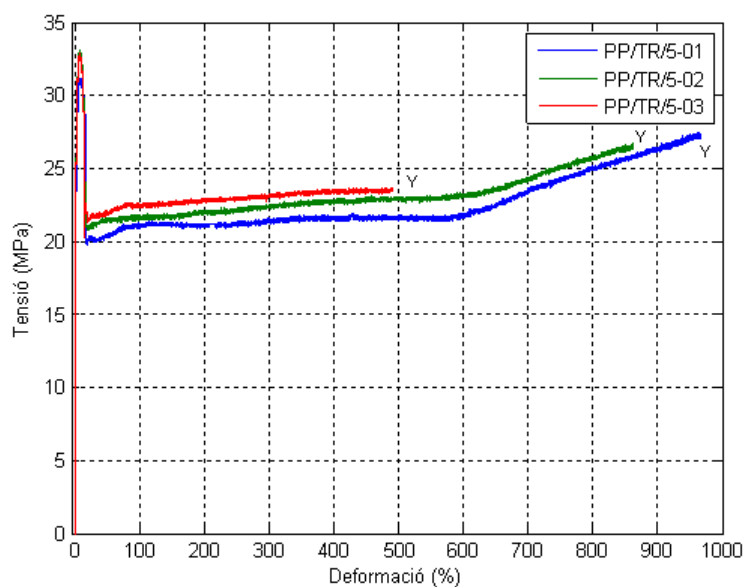


**Figura 6.10.** Gràfica mitjana de l'assaig a 0,5 mm/min (és important destacar que s'ha reduït l'escala per tal d'apreciar millor la zona de comportament lineal).

- Velocitat 5 mm/min

**Taula 6.6:** Resultats obtinguts a 5 mm/min

|                           | E (GPa)      | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|---------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>PP/TR/5-01</b>         | 1,853        | --                  | --                    | 31,199            |
| <b>PP/TR/5-02</b>         | 1,987        | --                  | --                    | 33,143            |
| <b>PP/TR/5-03</b>         | 1,918        | --                  | --                    | 32,890            |
| <b>PP/TR/5 (mitjana)</b>  | <b>1,919</b> | --                  | --                    | <b>32,411</b>     |
| <b>Desviació estàndar</b> | <b>0,067</b> | --                  | --                    | <b>1,057</b>      |



**Figura 6.11.** Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 5 mm/min.

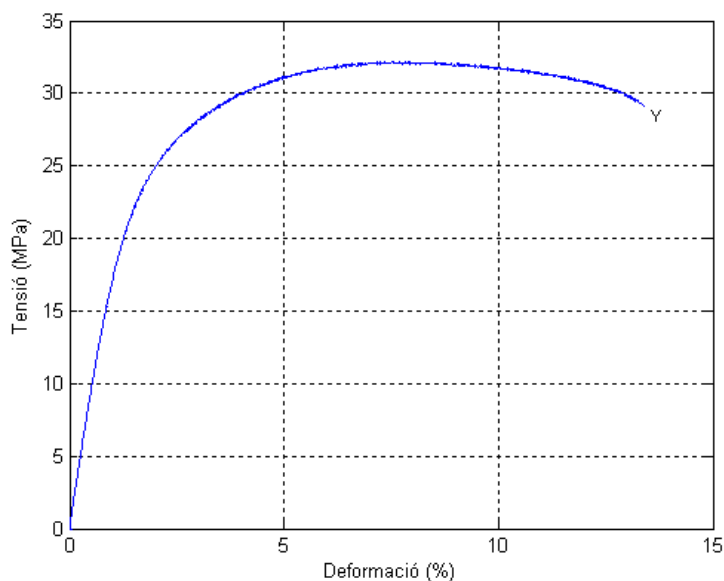


Figura 6.12. Gràfica mitjana de l'assaig a 5 mm/min. En aquest cas l'escala també s'ha reduït.

- Velocitat 50 mm/min

Taula 6.7: Resultats obtinguts a 50 mm/min

|                    | E (GPa)      | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|--------------------|--------------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| PP/TR/50-01        | 1,783        | 28,553              | 15,027                | 32,834            |
| PP/TR/50-02        | 1,693        | 28,425              | 14,105                | 32,739            |
| PP/TR/50-03        | 1,766        | 28,618              | 13,603                | 32,859            |
| PP/TR/50 (mitjana) | <b>1,747</b> | <b>28,532</b>       | <b>14,245</b>         | <b>32,811</b>     |
| Desviació estàndar | <b>0,048</b> | <b>0,098</b>        | <b>0,722</b>          | <b>0,063</b>      |

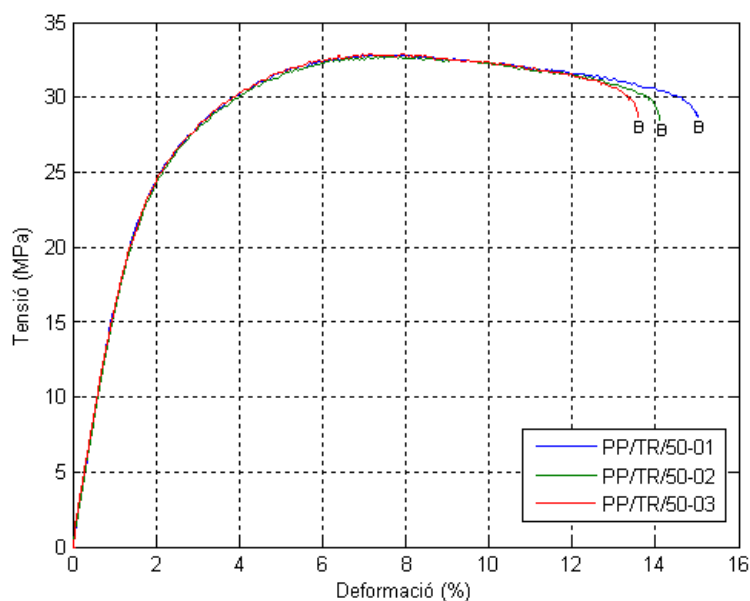
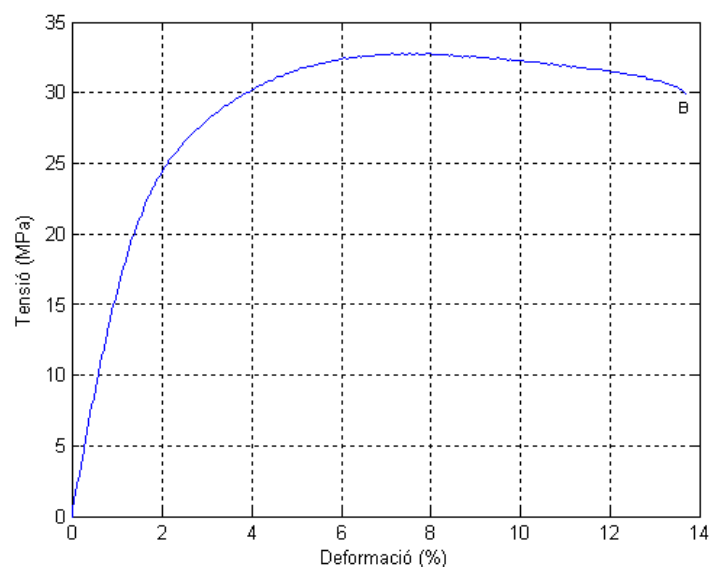


Figura 6.13. Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 50 mm/min.

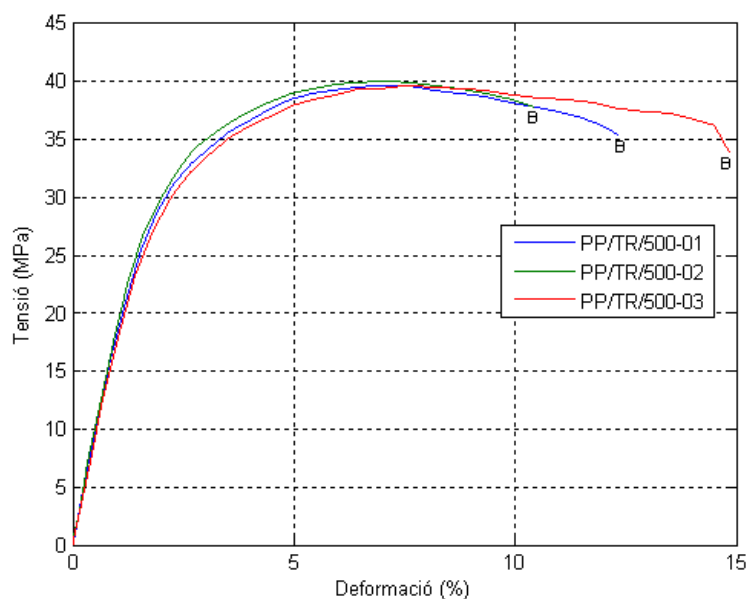


**Figura 6.14.** Gràfica mitjana de l'assaig a 50 mm/min.

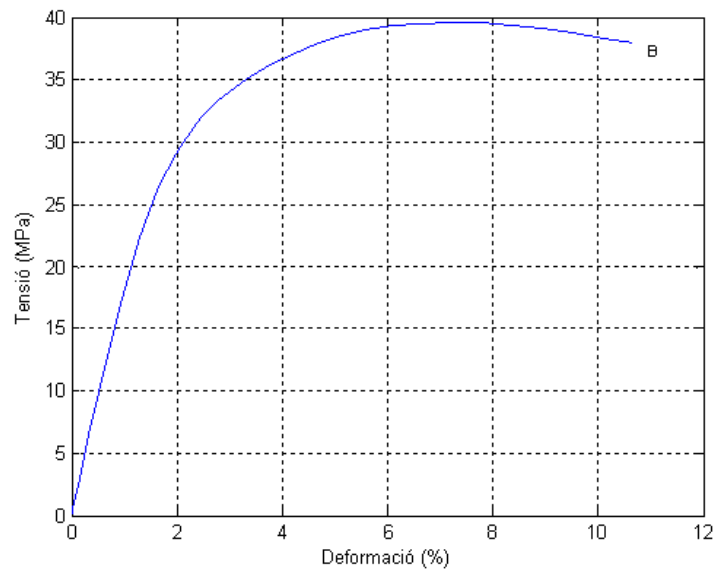
- Velocitat 500 mm/min

**Taula 6.8:** Resultats obtinguts a 500 mm/min

|                            | <b>E (GPa)</b> | <b>Límit ruptura (MPa)</b> | <b>Màxima deformació (%)</b> | <b>Resistència (MPa)</b> |
|----------------------------|----------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------|
| <b>PP/TR/500-01</b>        | 1,687          | 35,357                     | 12,328                       | 39,519                   |
| <b>PP/TR/500-02</b>        | 1,701          | 37,748                     | 10,428                       | 39,888                   |
| <b>PP/TR/500-03</b>        | 1,671          | 36,148                     | 14,498                       | 39,501                   |
| <b>PP/TR/500 (mitjana)</b> | <b>1,686</b>   | <b>36,418</b>              | <b>12,418</b>                | <b>39,636</b>            |
| <b>Desviació estàndar</b>  | <b>0,015</b>   | <b>1,218</b>               | <b>2,038</b>                 | <b>0,218</b>             |



**Figura 6.15.** Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 500 mm/min.

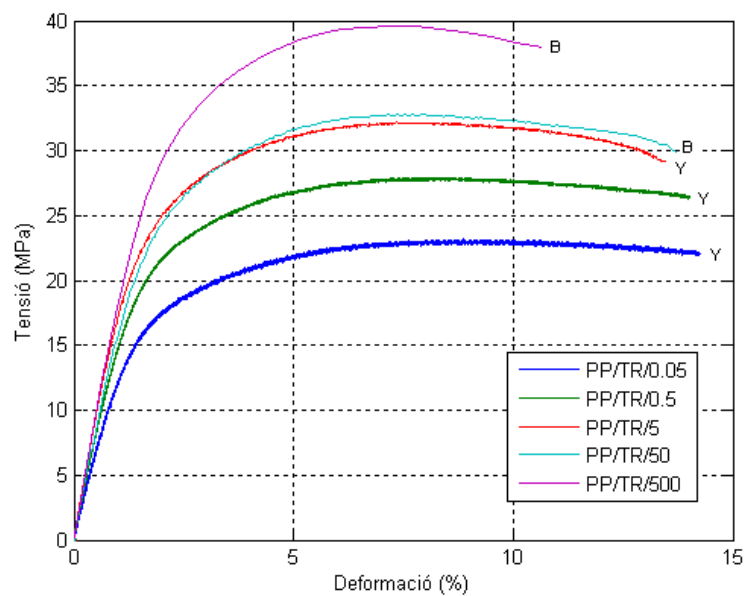


**Figura 6.16.** Gràfica mitjana de l'assaig a 500 mm/min.

- Resum de les mitjanes obtingudes en totes les velocitats

**Taula 6.9:** Resum resultats

|            | E (GPa) | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|------------|---------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| PP/TR/0,05 | 1,424   | --                  | --                    | 23,306            |
| PP/TR/0,5  | 1,604   | --                  | --                    | 28,048            |
| PP/TR/5    | 1,919   | --                  | --                    | 32,411            |
| PP/TR/50   | 1,747   | 28,532              | 14,245                | 32,811            |
| PP/TR/500  | 1,686   | 36,418              | 12,418                | 39,636            |



**Figura 6.17.** Gràfica resum.

En la taula 6.9 es pot observar que l'evolució del mòdul elàstic no és coherent comparant-ho amb l'evolució gràfica, ja que el mòdul hauria d'augmentar a mesura que la velocitat també ho fes (excepte en el cas de la velocitat de 50 mm/min, en què el pendent és lleugerament inferior al que s'obté amb una velocitat de 5 mm/min, aleshores el mòdul E també serà inferior). Aquest fet és degut a que el rang de deformació establert per la normativa per a poder calcular el mòdul (de 0,05% a 0,25%) és molt petit en proporció al rang de linealitat que presenta el polímer i per tant fa que sigui poc representatiu.

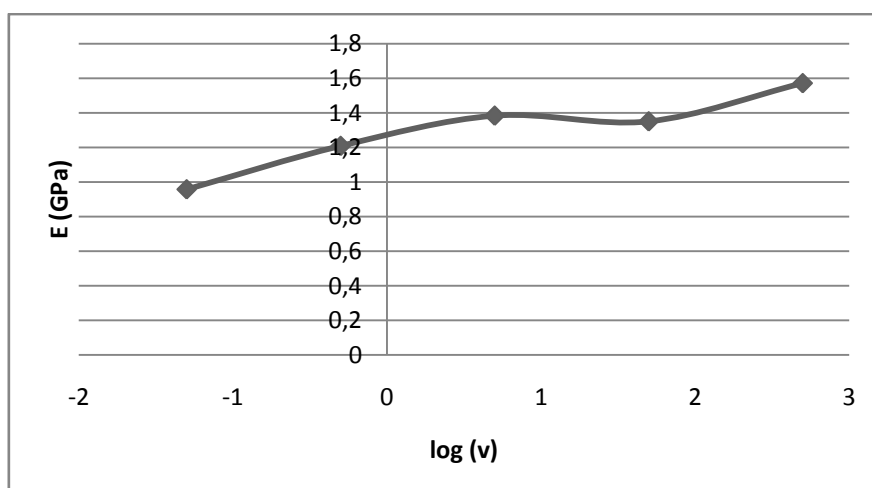
Si s'amplia aquest rang i es calcula el mòdul de Young per un que vagi del 0,5% al 1,25% s'obtenen uns nous valors que són els que es presenten a la taula 6.10 on a més es comparen amb els valors segons normativa.

**Taula 6.10:** Mòdul de Young segons normativa i segons el rang més ampli

|                   | E (GPa)<br>segons<br>normativa | E (Gpa) |
|-------------------|--------------------------------|---------|
| <b>PP/TR/0,05</b> | 1,424                          | 0,957   |
| <b>PP/TR/0,5</b>  | 1,604                          | 1,208   |
| <b>PP/TR/5</b>    | 1,919                          | 1,383   |
| <b>PP/TR/50</b>   | 1,747                          | 1,350   |
| <b>PP/TR/500</b>  | 1,686                          | 1,571   |

El mòdul elàstic calculat amb el rang més ampli compleix amb el que s'havia previst, que aniria creixent en tots els casos excepte amb la velocitat de 50 mm/min.

El següent gràfica mostra l'evolució del mòdul elàstic calculat amb el nou rang en funció del logaritme de la velocitat de deformació.



**Figura 6.18.** Mòdul elàstic en funció del logaritme de la velocitat de deformació.

### 6.2.2.2 Poliestirè

- Velocitat 0,05 mm/min

Taula 6.11: Resultats obtinguts a 0,05 mm/min

|                             | E (GPa)      | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|-----------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>PS/TR/0,05-01</b>        | 2,860        | 30,724              | 1,030                 | 30,724            |
| <b>PS/TR/0,05-02</b>        | 3,352        | 30,183              | 0,988                 | 30,183            |
| <b>PS/TR/0,05 (mitjana)</b> | <b>3,106</b> | <b>30,454</b>       | <b>1,009</b>          | <b>30,454</b>     |
| <b>Desviació estàndar</b>   | <b>0,348</b> | <b>0,383</b>        | <b>0,030</b>          | <b>0,383</b>      |

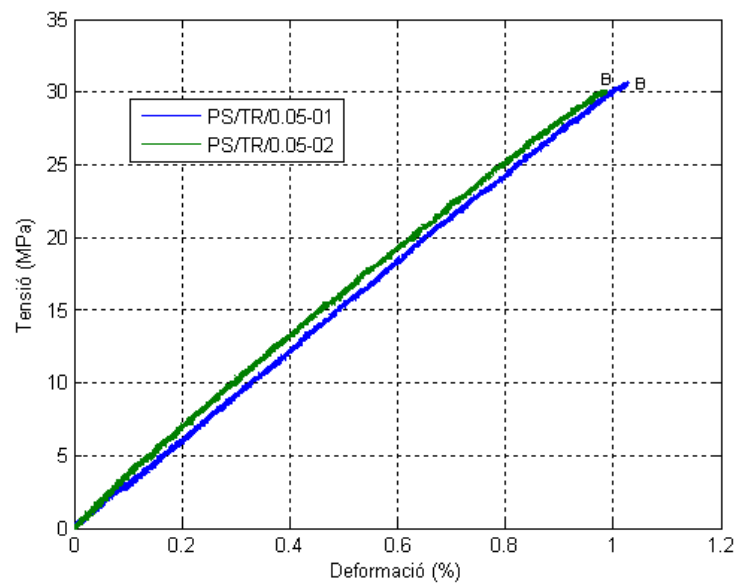


Figura 6.19. Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 0,05 mm/min.

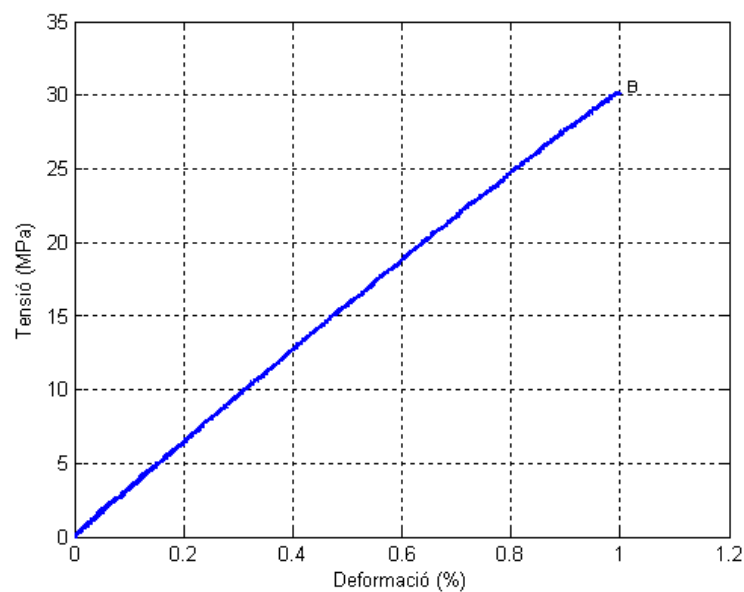
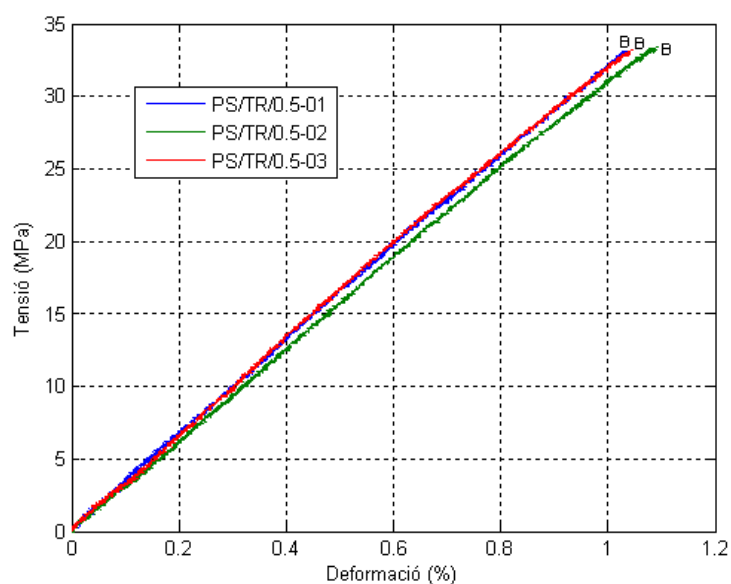


Figura 6.20. Gràfica mitjana de l'assaig a 0,05 mm/min.

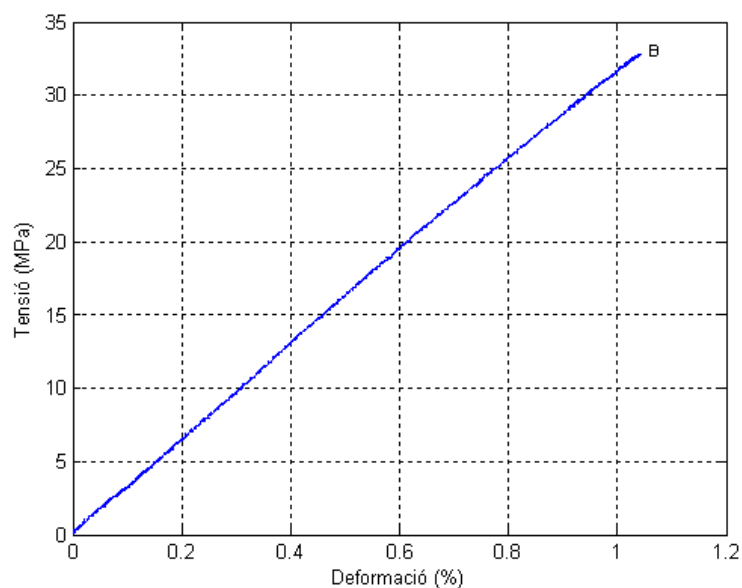
- Velocitat 0,5 mm/min

**Taula 6.12:** Resultats obtinguts a 0,5 mm/min

|                            | E (GPa)      | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|----------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>PS/TR/0,5-01</b>        | 3,169        | 33,123              | 1,034                 | 33,123            |
| <b>PS/TR/0,5-02</b>        | 2,978        | 33,402              | 1,092                 | 33,402            |
| <b>PS/TR/0,5-03</b>        | 3,199        | 33,208              | 1,050                 | 33,208            |
| <b>PS/TR/0,5 (mitjana)</b> | <b>3,115</b> | <b>33,244</b>       | <b>1,059</b>          | <b>33,244</b>     |
| <b>Desviació estàndar</b>  | <b>0,120</b> | <b>0,143</b>        | <b>0,030</b>          | <b>0,143</b>      |



**Figura 6.21.** Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 0,5 mm/min.



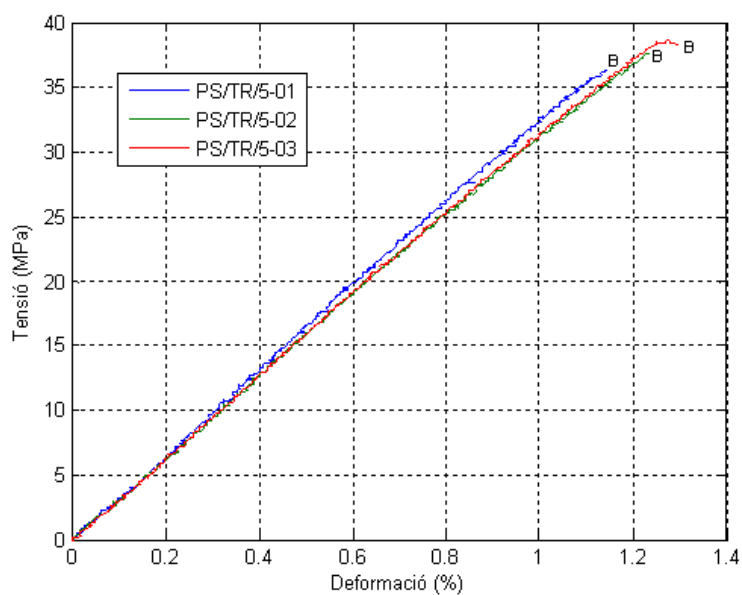
**Figura 6.22.** Gràfica mitjana de l'assaig a 0,5 mm/min.



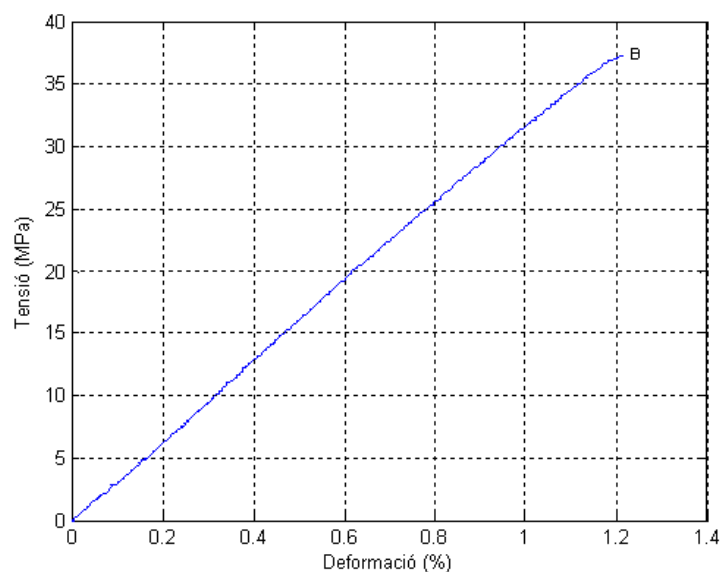
- Velocitat 5 mm/min

**Taula 6.13:** Resultats obtinguts a 5 mm/min

|                           | E (GPa)      | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|---------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>PS/TR/5-01</b>         | 3,244        | 36,322              | 1,147                 | 36,322            |
| <b>PS/TR/5-02</b>         | 3,093        | 37,631              | 1,238                 | 37,631            |
| <b>PS/TR/5-03</b>         | 3,106        | 38,600              | 1,298                 | 38,600            |
| <b>PS/TR/5 (mitjana)</b>  | <b>3,148</b> | <b>37,518</b>       | <b>1,228</b>          | <b>37,518</b>     |
| <b>Desviació estàndar</b> | <b>0,084</b> | <b>1,143</b>        | <b>0,076</b>          | <b>1,143</b>      |



**Figura 6.23.** Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 5 mm/min.

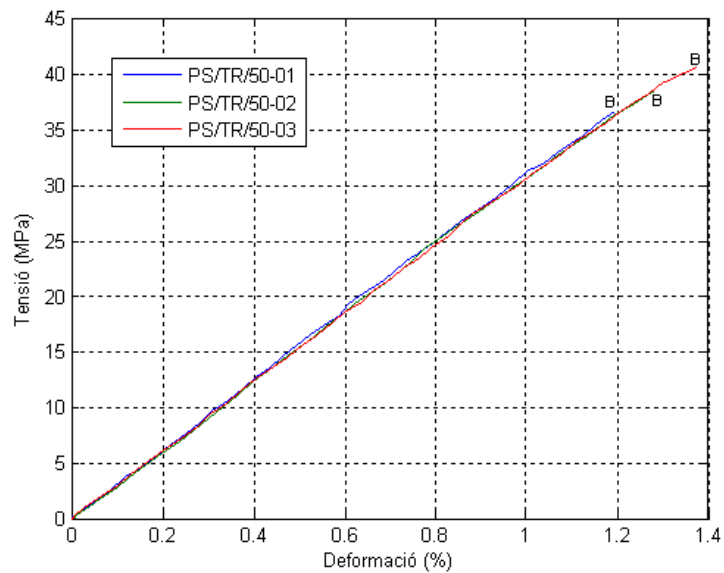


**Figura 6.24.** Gràfica mitjana de l'assaig a 5 mm/min.

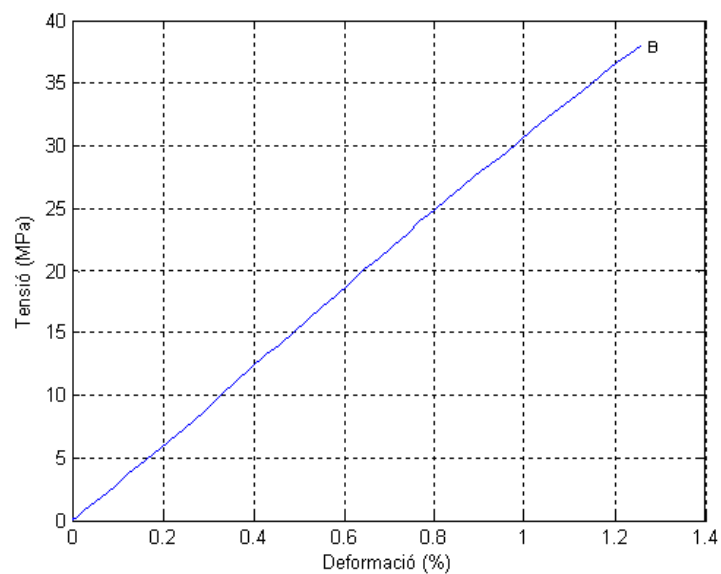
- Velocitat 50 mm/min

**Taula 6.14:** Resultats obtinguts a 50 mm/min

|                           | E (GPa)      | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|---------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>PS/TR/50-01</b>        | 3,112        | 36,588              | 1,194                 | 36,588            |
| <b>PS/TR/50-02</b>        | 2,928        | 38,510              | 1,281                 | 38,510            |
| <b>PS/TR/50-03</b>        | 2,967        | 40,554              | 1,375                 | 40,554            |
| <b>PS/TR/50 (mitjana)</b> | <b>3,002</b> | <b>38,551</b>       | <b>1,283</b>          | <b>38,551</b>     |
| <b>Desviació estàndar</b> | <b>0,097</b> | <b>1,983</b>        | <b>0,091</b>          | <b>1,983</b>      |



**Figura 6.25.** Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 50 mm/min.

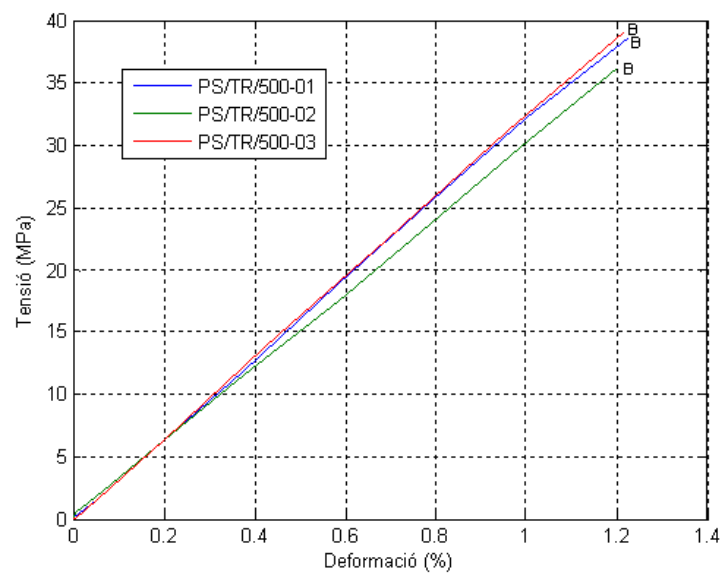


**Figura 6.26.** Gràfica mitjana de l'assaig a 50 mm/min.

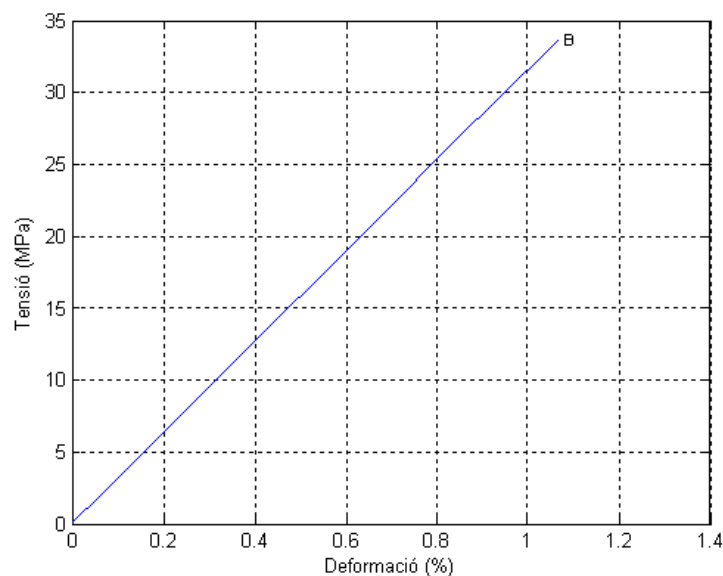
- Velocitat 500 mm/min

**Taula 6.15:** Resultats obtinguts a 500 mm/min

|                            | E (GPa)      | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|----------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>PS/TR/500-01</b>        | 3,186        | 38,712              | 1,228                 | 38,712            |
| <b>PS/TR/500-02</b>        | 2,991        | 36,250              | 1,202                 | 36,250            |
| <b>PS/TR/500-03</b>        | 3,231        | 39,096              | 1,217                 | 39,096            |
| <b>PS/TR/500 (mitjana)</b> | <b>3,136</b> | <b>38,019</b>       | <b>1,216</b>          | <b>38,019</b>     |
| <b>Desviació estàndar</b>  | <b>0,128</b> | <b>1,544</b>        | <b>0,013</b>          | <b>1,544</b>      |



**Figura 6.27.** Gràfiques obtingudes a l'assajar provetes a 500 mm/min.

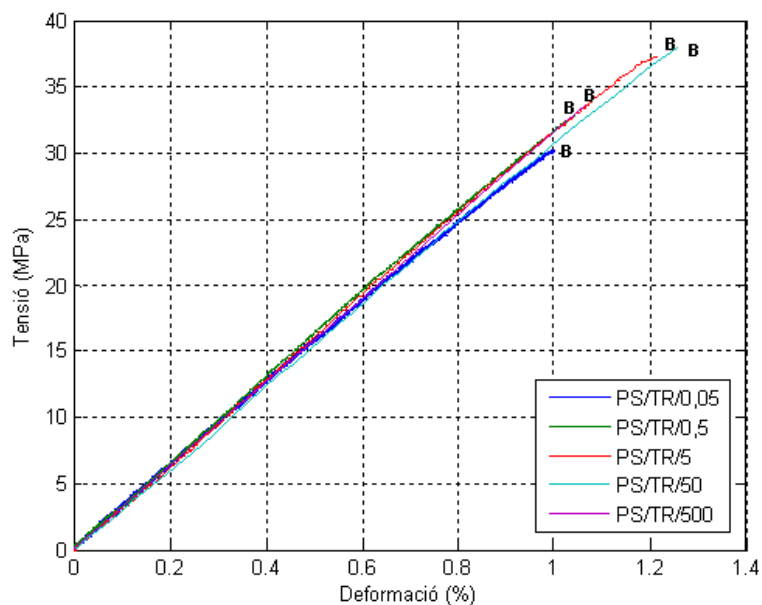


**Figura 6.28.** Gràfica mitjana de l'assaig a 500 mm/min.

- Resum de les mitjanes obtingudes en totes les velocitats

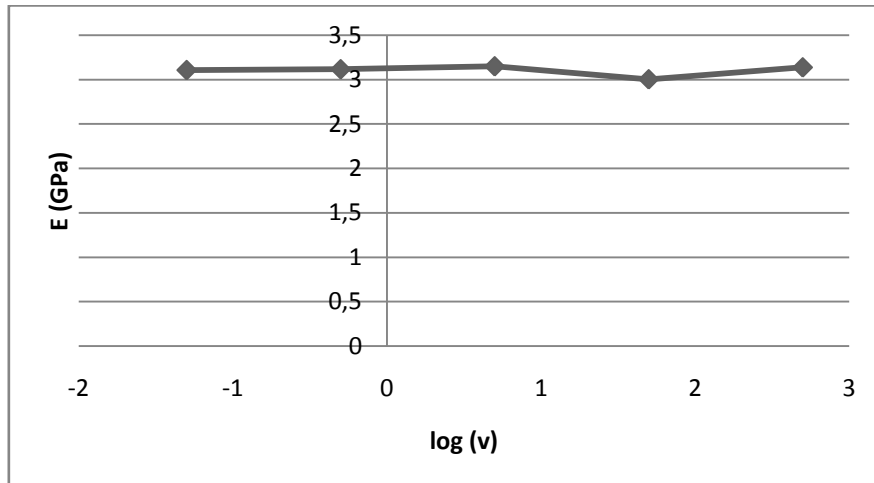
**Taula 6.16:** Resum resultats

|                   | E (GPa) | Límit ruptura (MPa) | Màxima deformació (%) | Resistència (MPa) |
|-------------------|---------|---------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>PS/TR/0,05</b> | 3,106   | 30,454              | 1,009                 | 30,454            |
| <b>PS/TR/0,5</b>  | 3,115   | 33,244              | 1,059                 | 33,244            |
| <b>PS/TR/5</b>    | 3,148   | 37,518              | 1,228                 | 37,518            |
| <b>PS/TR/50</b>   | 3,002   | 38,551              | 1,283                 | 38,551            |
| <b>PS/TR/500</b>  | 3,136   | 38,019              | 1,216                 | 38,019            |



**Figura 6.29.** Gràfica resum.

En aquest cas no es creu necessari recalculer els mòduls d'elasticitat per un rang més ampli al que estableix la normativa, ja que els resultats obtinguts amb aquest mètode ja són coherents amb el que es troba gràficament. El que sí que es farà és la representació del mòdul de Young en funció del logaritme de la velocitat.



**Figura 6.30.** Mòdul elàstic en funció del logaritme de la velocitat de deformació.

### 6.2.3 Altres resultats

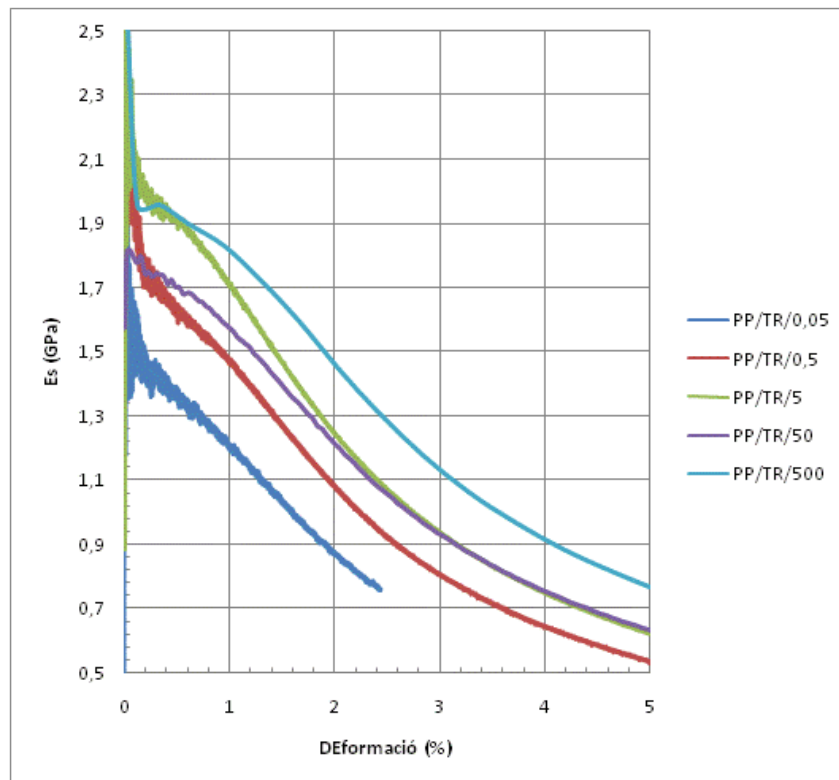
En aquest apartat hi ha resultats que es poden deduir dels assajos a tracció, però no d'una manera tant directa com poden ser el mòdul de Young, el límit de ruptura, etc, amb la intenció d'obtenir propietats mecàniques que són útils per al disseny. Aquests resultats són les corbes dels mòduls secants i tangents en funció del percentatge de deformació per a cada un dels materials estudiats. El que es tracta de veure és com afecta la velocitat d'assaig ( $\dot{\epsilon}$ ) en els valors dels mòduls.

#### 6.2.3.1 Mòdul secant

El càlcul d'aquest mòdul es fa a partir de la corba esforç-deformació i és l'esforç dividit per la deformació en qualsevol valor determinat d'esforç o de deformació (equació 44).

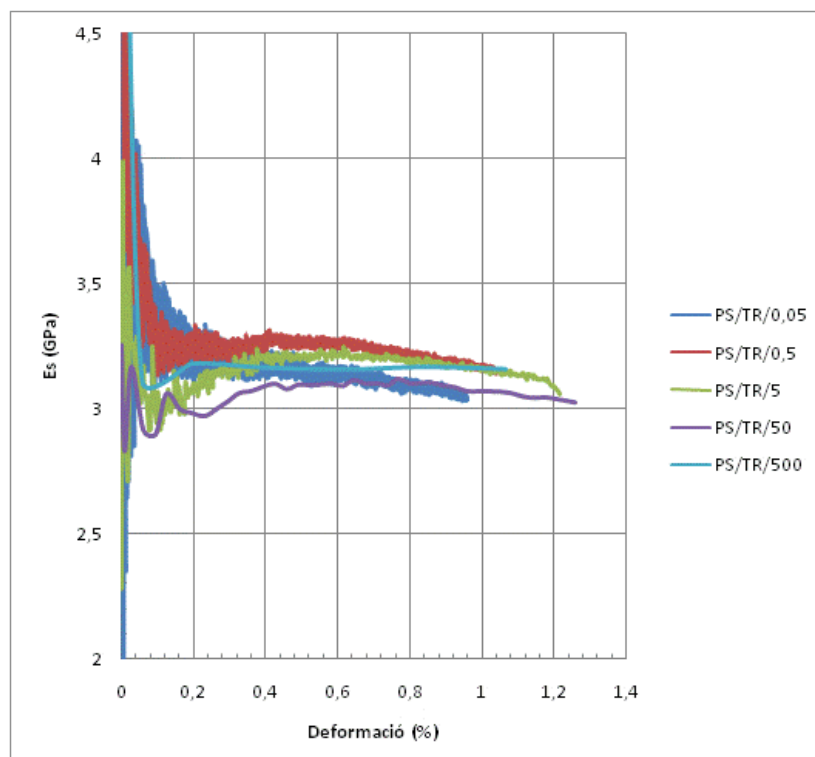
$$E_s(\dot{\epsilon}) = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (\text{Eq 44})$$

- Polipropilè



**Figura 6.31.** Gràfica del mòdul secant del polipropilè en funció de la deformació a les diferents velocitats d'assaig (només s'arriba a una deformació del 5% perquè més enllà el comportament ja no és gens lineal).

- Poliestirè



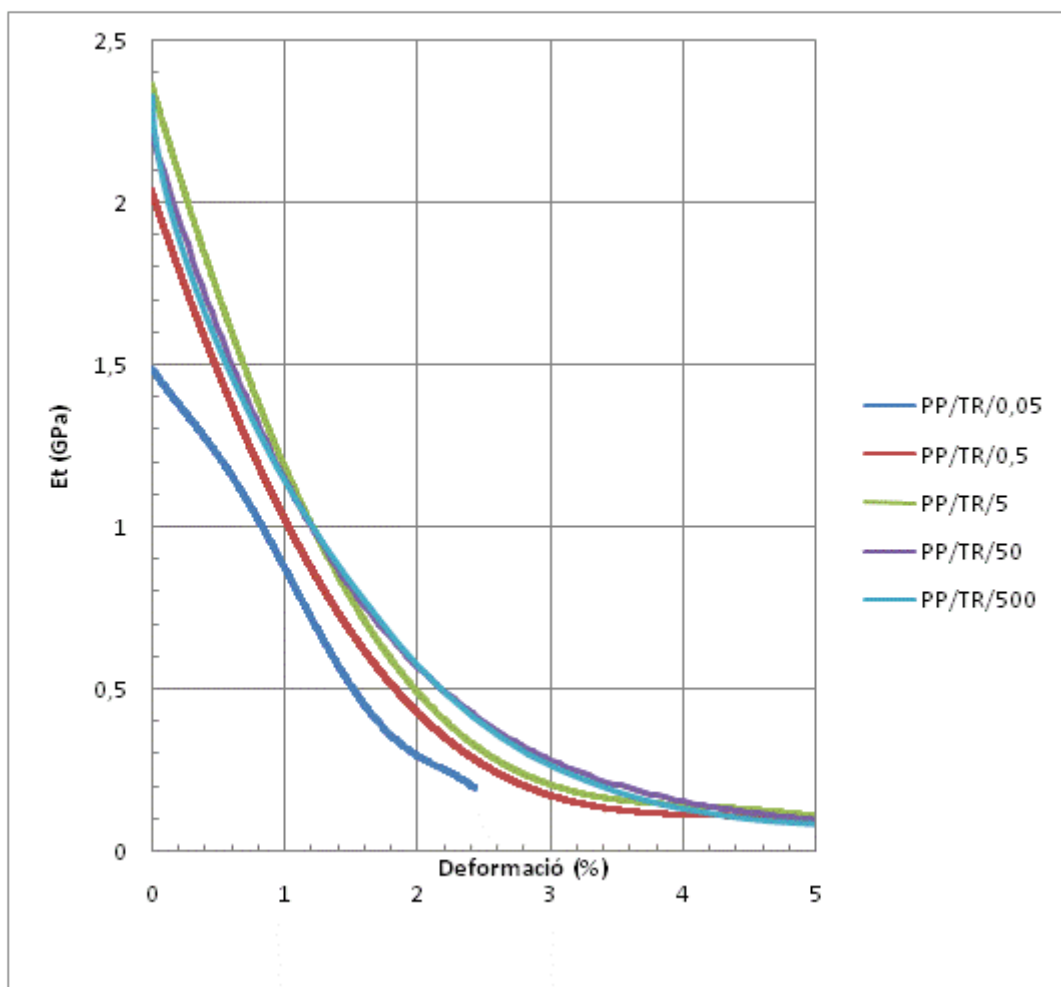
**Figura 6.32.** Gràfica del mòdul secant del poliestirè en funció de la deformació a les diferents velocitats d'assaig.

### 6.2.3.2 Mòdul tangent

Per a calcular aquest mòdul també es necessita la corba esforç-deformació, que s'ajusta a una expressió polinòmica de 6é ordre pel PP i a una recta pel cas del PS, aleshores, derivant aquesta expressió s'obté la corba del mòdul tangent (desenvolupament a l'annex apartat B).

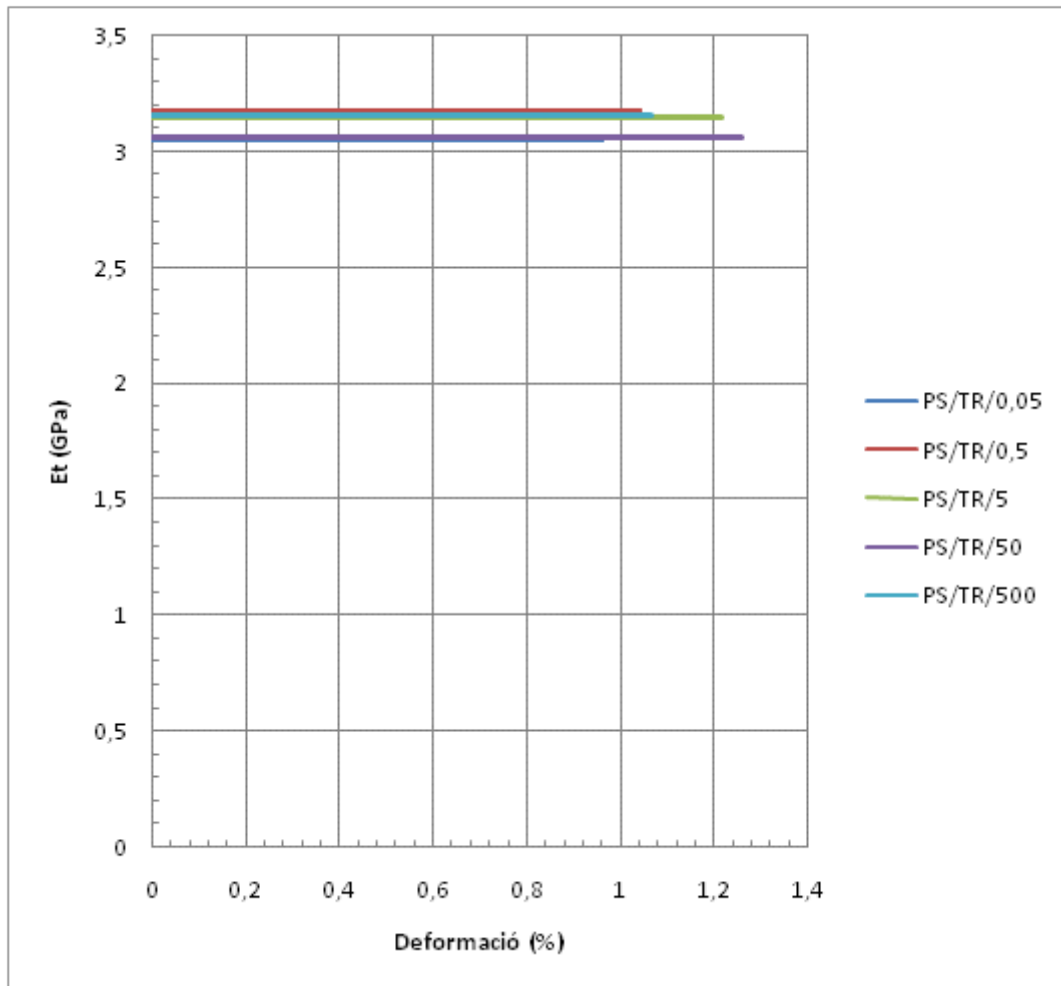
$$E_t(\dot{\epsilon}) = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad (\text{Eq 45})$$

- Polipropilè



**Figura 6.33.** Gràfica del mòdul tangent del polipropilè en funció de la deformació a les diferents velocitats d'assaig (només s'arriba a una deformació del 5% perquè més enllà el comportament ja no és gens lineal).

- Poliestirè



**Figura 6.34.** Gràfica del mòdul tangent del poliestirè en funció de la deformació a les diferents velocitats d'assaig.

#### 6.2.4 Conclusions de l'assaig a tracció

L'evolució teòrica que haurien de presentar les corbes de tracció en funció de les diferents velocitats de deformació seria que a mesura que la velocitat augmenta el mòdul de Young i la resistència també ho fan, però la màxima deformació disminueix. Això és perquè a altes velocitats les macromolècules polimèriques no tenen temps de moure's per compensar la tensió aplicada, per tant, s'assoleixen valors màxims de tensió (resistència) més elevats i les provetes es trenquen abans, com a conseqüència, el mòdul de Young és superior.

En el cas del polipropilè aquesta evolució es compleix tant per la resistència com per la màxima deformació a què pot arribar. En canvi pel mòdul de Young, el valor



d'aquest a una velocitat de 500 mm/min és lleugerament inferior que per a una velocitat de 5 mm/min. Tot i així, com que la diferència no és molt notable es podria considerar que l'assaig ha sortit tal i com s'esperava.

En quant al poliestirè el mòdul elàstic es podria considerar més o menys constant a totes les velocitats, ja que la variació que presenta és molt petita. Respecte a l'evolució de la resistència i de la màxima deformació aquesta segueix el comportament teòric excepte en l'assaig de velocitat 500 mm/min. Segurament és degut a que hi ha pocs punts en la corba degut a la gran rapidesa amb què es trencava la proveta.

Amb el mòdul secant i el tangent s'ha pogut observar que pel PP aquests varien en funció de la deformació, en canvi pel PS la variació és pràcticament nul·la.

Analitzant més atentament el mòdul tangent del PS es pot veure a la següent taula que el valor d'aquest és molt similar al valor del mòdul de Young, cosa que és completament lògica ja que la gràfica esforç-deformació del PS és una recta, el pendent de la qual és el mòdul E i la derivada de la recta d'ajust que s'ha utilitzat pel càlcul del mòdul tangent és el valor del pendent.

**Taula 6.17:** Comparació del mòdul de Young amb el mòdul tangent del poliestirè.

| Velocitat assaig (mm/min) | E (GPa) segons norma | Et (GPa) | Desviació estàndard |
|---------------------------|----------------------|----------|---------------------|
| 0,05                      | 3,106                | 3,051    | 0,039               |
| 0,5                       | 3,115                | 3,175    | 0,042               |
| 5                         | 3,148                | 3,148    | 0,000               |
| 50                        | 3,002                | 3,060    | 0,041               |
| 500                       | 3,136                | 3,153    | 0,012               |

Tots aquests factors indiquen que el PS té un comportament gairebé elàstic al 100% però que en canvi el PP sí que té un comportament viscoelàstic.

El PS a temperatura ambient està per sota la temperatura de transició vítria, per tant, el polímer es troba en estat vítri i les seves propietats són les d'un material rígid (mòdul de Young elevat) i fràgil i per tant té molt poca capacitat per absorbir energia, arribant a la ruptura fàcilment. Si es superés  $T_g$  el comportament del PS seria molt diferent, ja que al trobar-se en estat gomós seria flexible i conformable, fent que el trencament de la proveta fos més complicat.

## 6.3 Relaxació de tensions

### 6.3.1 Introducció

Tal i com ja s'ha vist en apartats anteriors (3.3.1.2) la relaxació de tensions consisteix en dur una proveta fins a una deformació constant i aleshores observar la variació de tensió. Per tant, la gràfica que interessa obtenir és la de la tensió en funció del temps.

Aquest assaig es realitza per tal de veure fins a quin punt hi ha linealitat, és a dir, fins a quin punt la relació entre la deformació fixada i la tensió a què s'arriba passat un cert temps es manté constant.

D'aquest mateix assaig es pot extreure una altra gràfica també interessant, que és la del mòdul de relaxació de tensions en funció del temps. Aquest mòdul s'obté a partir de la divisió de la tensió en funció del temps entre la deformació (equació 15).

Amb la segona gràfica és molt més fàcil interpretar fins a quin punt hi ha viscoelasticitat lineal, ja que en aquest rang els mòduls han de tenir un mateix valor, independentment de la deformació a què s'hagi portat la mostra.

En aquest tipus d'assaig també s'utilitzarà un full de control de les provetes, com el de la figura 6.35. No és necessari utilitzar un full de resultats, ja que només interessa calcular el mòdul de relaxació de tensions i comparar-lo entre les diferents provetes assajades.

Per a aquests assajos la nomenclatura és la següent:

X/RT/50-B

On:

X: polímer assajat (PP o PS)

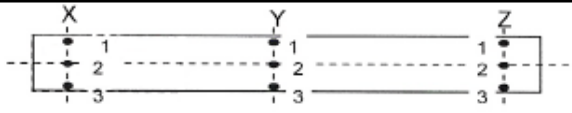
RT: per indicar que la proveta està destinada a ser assajada a relaxació de tensions

50: velocitat d'assaig de 50 mm/min

B: número de proveta

En els fulls de control s'indicarà el valor de la deformació assolida.

**FULL DE CONTROL ASSAIG**

| DIMENSIONS                             |        |  |                |          |       |
|--|--------|--|----------------|----------|-------|
| Personal responsable: Isabel Bagudanch |        |  | Data: 20/02/08 |          |       |
| Proveta:<br>PP/RT/50-05                |        |  |                |          |       |
| Ample (mm)                             |        | Gruix (mm)   |                |          |       |
| X                                      | 12,93  | X  | 1              | 2        | 3     |
| Y                                      | 13,00  | Y  | 3,284          | 3,305    | 3,332 |
| Z                                      | 12,92  | Z  | 3,231          | 3,294    | 3,255 |
| Mitjana                                | 12,950 | Mitjana  | 3,286          | 3,312    | 3,306 |
|  |        |  | 3,289          | Dif. Max |       |

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| ASSAIG: Relaxació de tensions (0,6%)     |                               |
| Personal responsable: Isabel Bagudanch   | Data: 29/02/08                |
| T <sup>a</sup> del laboratori (°C): 20,0 | Màquina utilitzada: Shimadzu  |
| Hr del laboratori (%): 44                | Temperatura assaig (°C): 20,0 |
| Programa d'assaig: relaxacio_tensions    | Fitxer de dades: PP_RT_50_05  |

Incidències:

*Figura 6.35. Exemple de full de control d'assaig.*

### 6.3.2 Polipropilè

A continuació hi ha una taula on hi figuren les provetes assajades, els valors de deformació assolits, la tensió aproximada al cap de 10 minuts de relaxació de tensions i el valor del mòdul de relaxació de tensions en aquest instant.

**Taula 6.18:** relació entre la deformació assolida i els valors de tensió a què s'ha arribat passat un cert temps de les provetes de polipropilè en l'assaig de relaxació de tensions.

| Proveta     | Valor de deformació (%) | Valor de tensió al cap de 10 min (MPa) | G(t=10min) (MPa) |
|-------------|-------------------------|--|------------------|
| PP/RT/50-01 | 0,2                     | 2,650                                  | 1325,00          |
| PP/RT/50-02 | 0,3                     | 3,975                                  | 1325,00          |
| PP/RT/50-03 | 0,4                     | 5,300                                  | 1325,00          |
| PP/RT/50-04 | 0,5                     | 5,790                                  | 1158,00          |
| PP/RT/50-05 | 0,6                     | 6,890                                  | 1148,33          |
| PP/RT/50-06 | 0,7                     | 8,650                                  | 1235,71          |
| PP/RT/50-07 | 0,85                    | 9,650                                  | 1135,29          |
| PP/RT/50-08 | 1,1                     | 11,830                                 | 1075,45          |
| PP/RT/50-09 | 1,28                    | 13,070                                 | 1021,09          |
| PP/RT/50-10 | 1,46                    | 13,500                                 | 924,66           |

Tal i com es pot observar, el mòdul de relaxació de tensions només es manté constant fins a una deformació del 0,4%, per tant, és fins on hi ha la viscoelasticitat lineal (per apreciar-ho més clarament veure figura 6.37). A partir d'aleshores el comportament no segueix la hipòtesi de linealitat.

En la figura 6.36 també es pot apreciar de manera gràfica fins a quin punt hi ha viscoelasticitat lineal, ja que en les 3 primeres provetes, la proporció que hi ha entre les seves corbes és la mateixa.

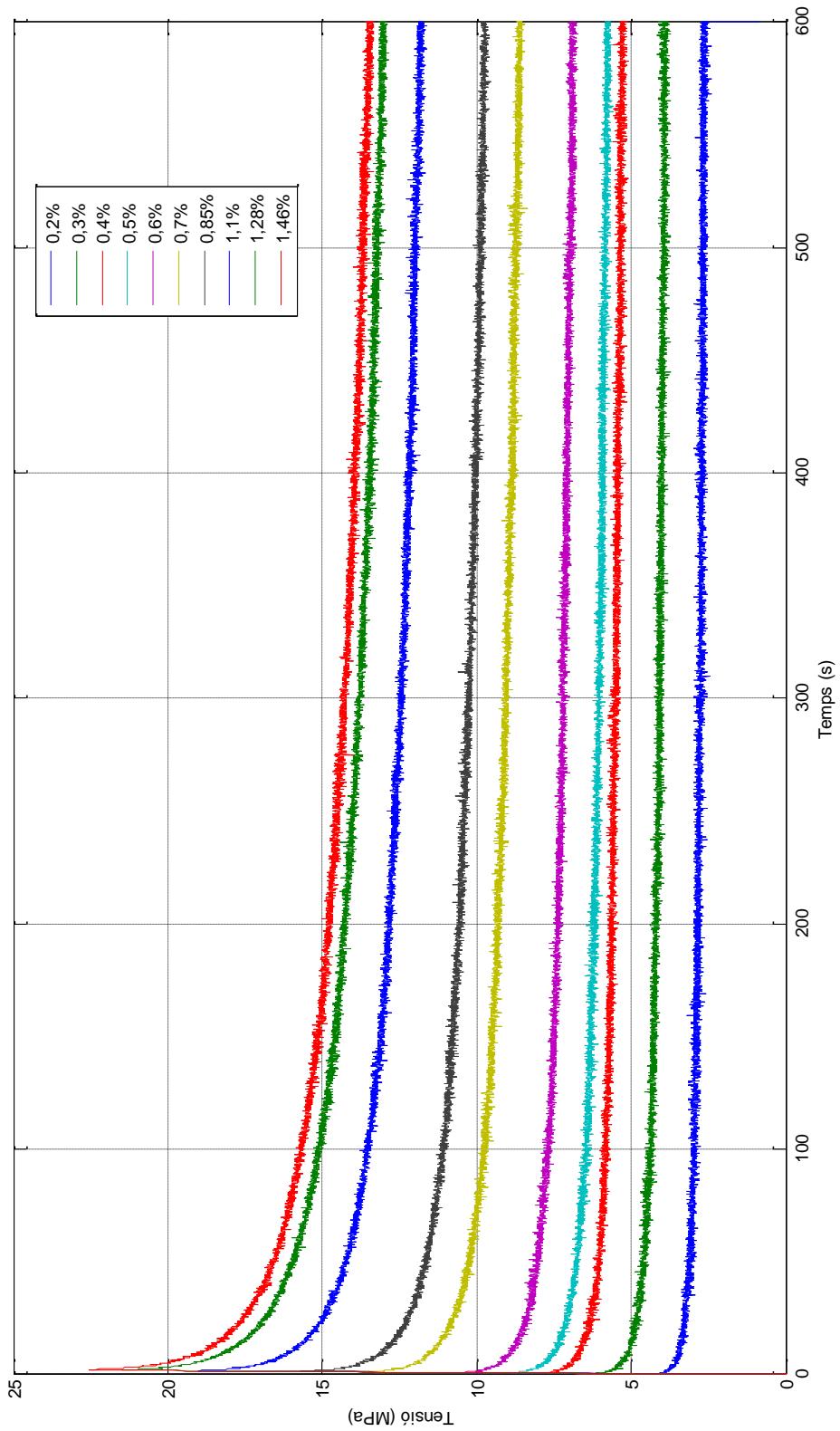


Figura 6.36. Gràfica de relaxació de tensions (tensió vs temps).

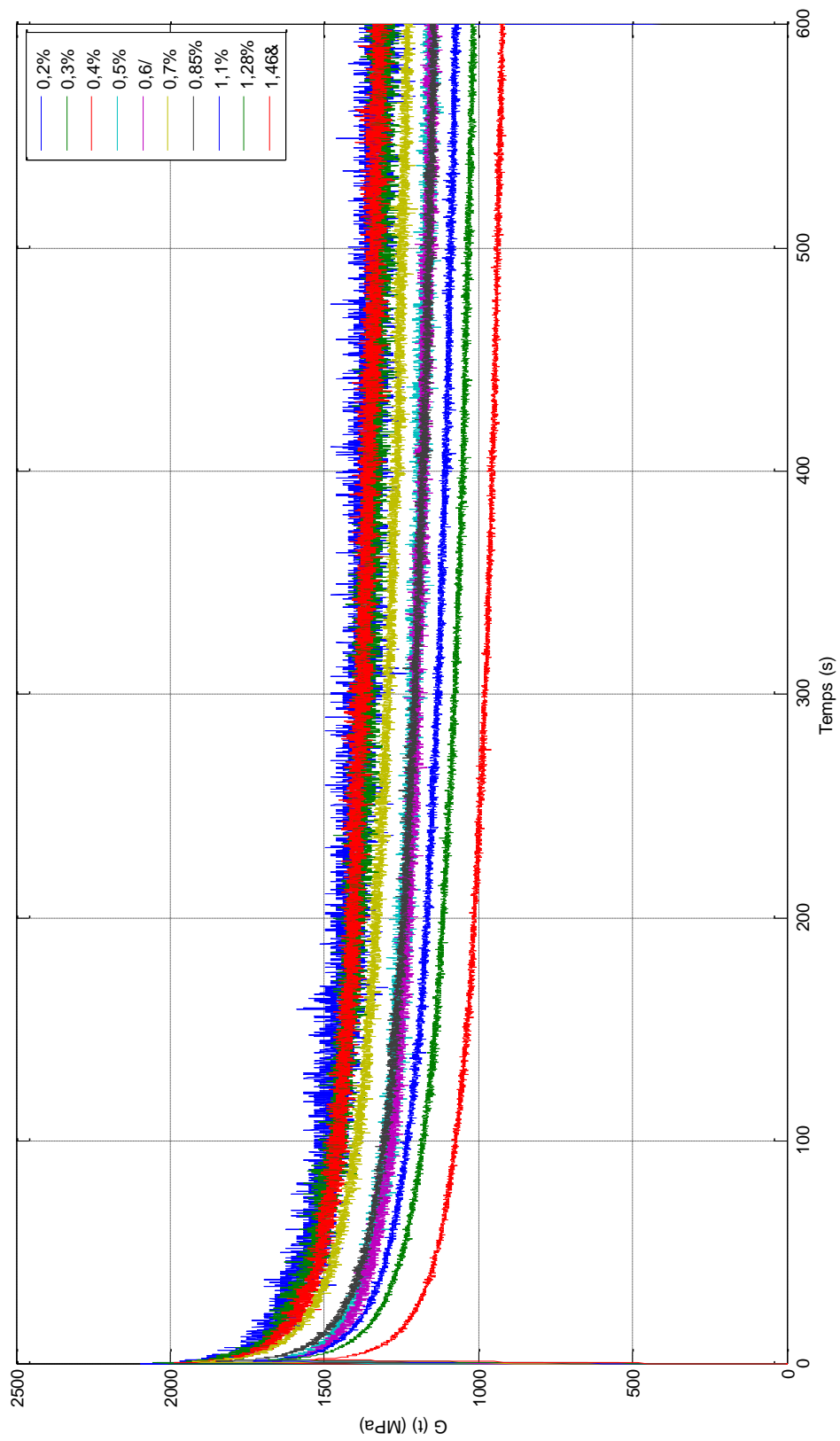


Figura 6.37. Gràfica del mòdul de relaxació de tensions en funció del temps.

### 6.3.3 Poliestirè

A continuació hi ha una taula on hi figuren les provetes assajades, els valors de deformació assolits, la tensió aproximada al cap de 10 minuts de relaxació de tensions i el valor del mòdul de relaxació de tensions en aquest instant.

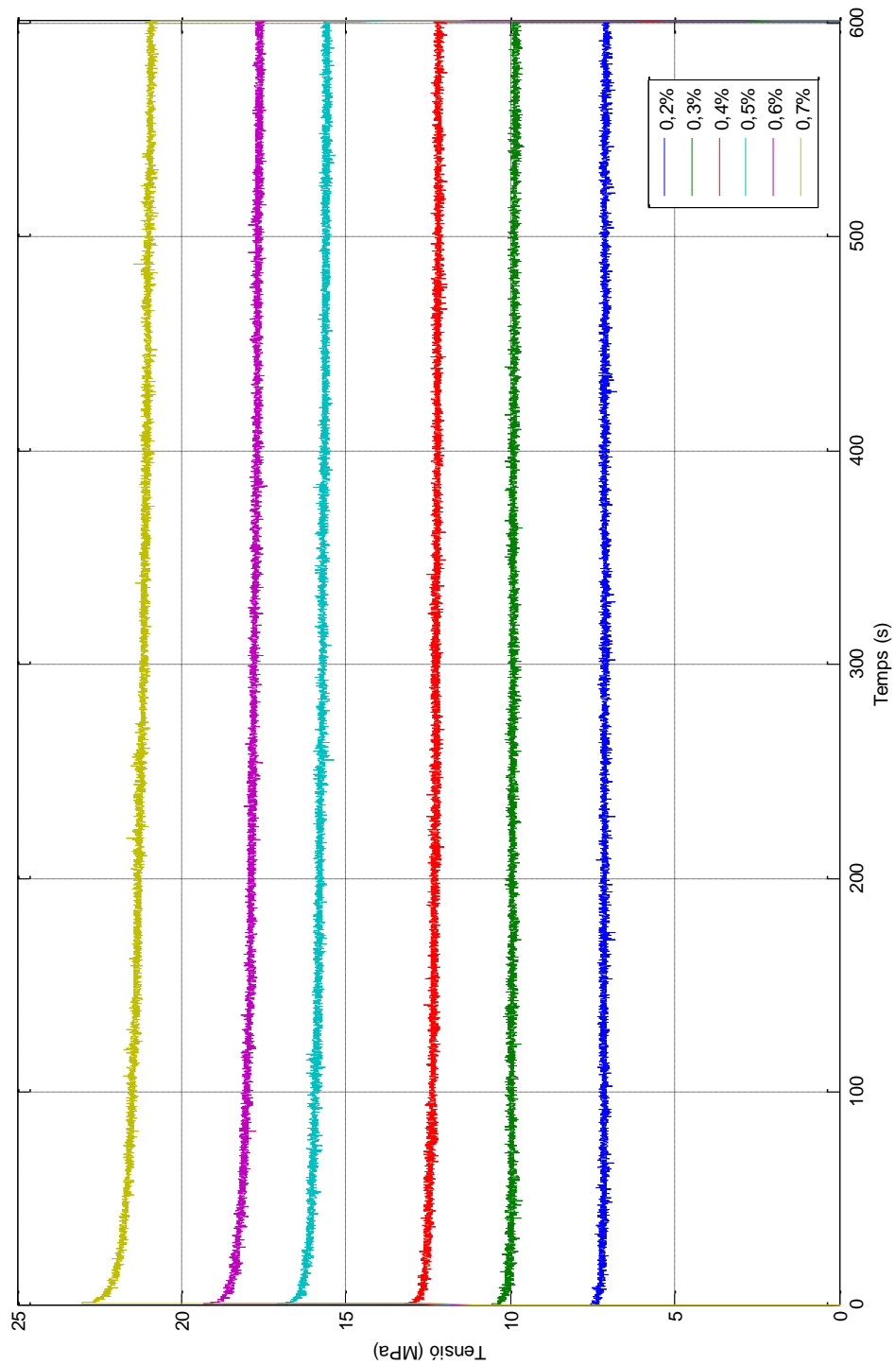
**Taula 6.19** relació entre la deformació assolida i els valors de tensió a què s'ha arribat passat un cert temps de les provetes de poliestirè en l'assaig de relaxació de tensions.

| Proveta     | Valor de deformació (%) | Valor de tensió al cap de 10 min (MPa) | G(t=10min) (MPa) |
|-------------|-------------------------|--|------------------|
| PS/RT/50-01 | 0,2                     | 7,090                                  | 3545,00          |
| PS/RT/50-02 | 0,3                     | 9,880                                  | 3293,33          |
| PS/RT/50-03 | 0,4                     | 12,200                                 | 3050,00          |
| PS/RT/50-04 | 0,5                     | 15,550                                 | 3110,00          |
| PS/RT/50-05 | 0,6                     | 17,510                                 | 2918,33          |
| PS/RT/50-06 | 0,7                     | 20,910                                 | 2987,14          |

En aquest cas el mòdul no es manté constant en cap cas, per tant, no hi ha viscoelasticitat lineal. No s'ha arribat a valors de deformació superiors perquè aleshores la proveta arribava a la ruptura.

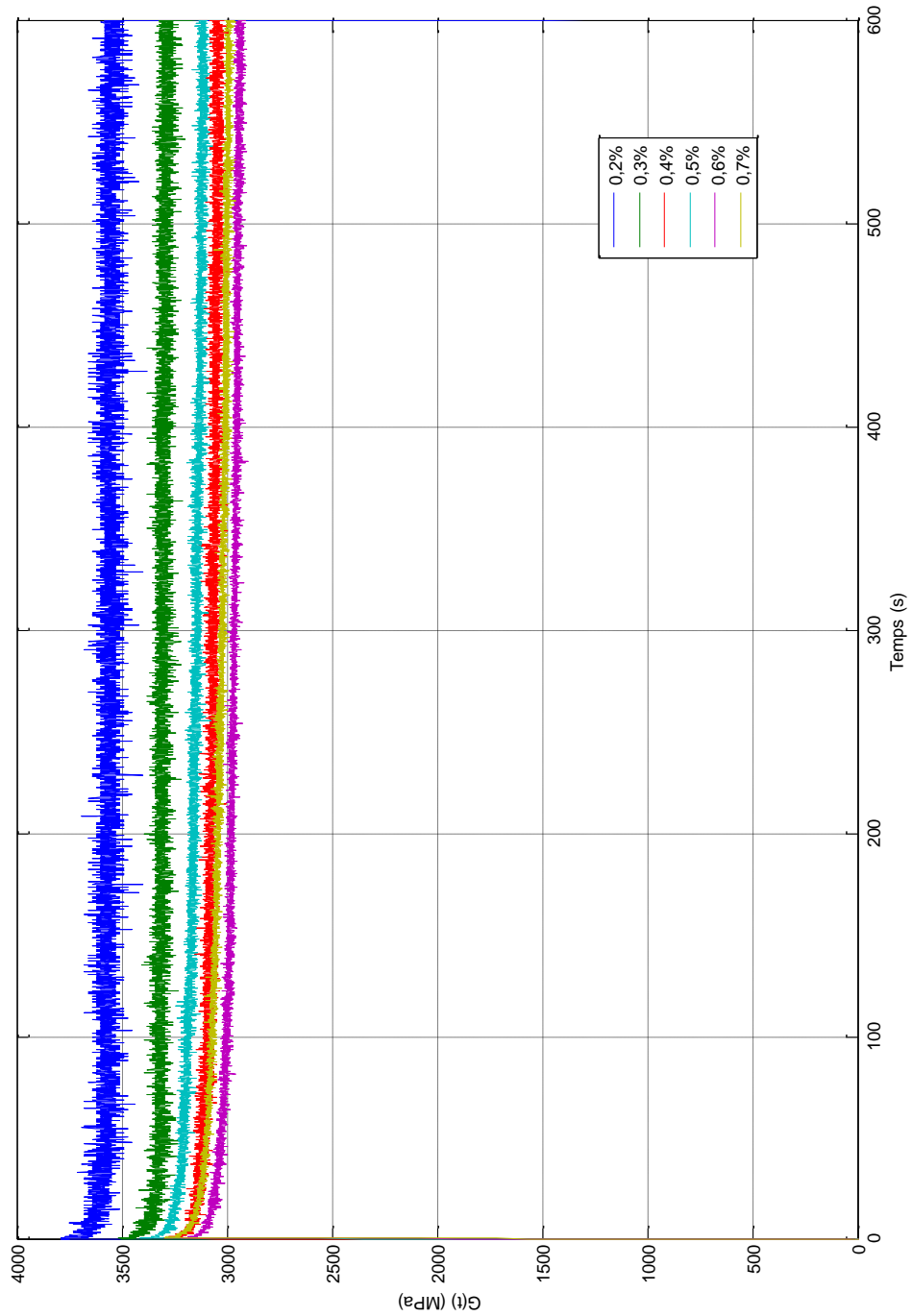
En la figura 6.38 hi ha les gràfiques tensió-temps obtingudes per a cada proveta, on es pot apreciar que no hi ha cap cas en què hi hagi proporcionalitat.

El mateix es pot observar en la figura 6.39 del mòdul de relaxació de tensions.



**Figura 6.38.** Gràfica de relaxació de tensions (tensió vs temps).





**Figura 6.39.** Gràfica del mòdul de relaxació de tensions en funció del temps.

### 6.3.4 Conclusions de l'assaig de relaxació de tensions

Aquest assaig serveix per veure fins a quin grau hi ha linealitat en el comportament viscoelàstic dels polímers.

En el cas del PP ja s'ha comentat que la viscoelasticitat lineal és bona per a valors fins a una deformació del 0,4%. Això està justificat numèricament (mateix valor de mòdul de relaxació de tensions) com gràficament, ja que a la gràfica s'aprecia que hi ha un mateix salt entre les provetes deformades a un 0,2, 0,3 i 0,4%.

El PS, que a temperatura ambient està per sota de la temperatura de transició vítria, presenta una menor component viscosa però, en canvi, la zona de linealitat és menor.

És important conèixer el rang de linealitat perquè permet predir el comportament que tindrà el polímer sota unes condicions que estiguin dins aquest rang, per un rang que sobresurti de la linealitat el comportament és de més difícil predicció.

## 6.4 Termofluència

### 6.4.1 Introducció

En l'assaig de termofluència el que interessa és observar la variació de la deformació en funció del temps durant el qual una proveta estigui sotmesa a una càrrega determinada.

Aquest assaig es realitza per tal de veure fins a quin punt hi ha linealitat, és a dir, fins a quin punt la relació entre la tensió fixada i la deformació a què s'arriba passat un cert temps es manté constant.

D'aquest mateix assaig es pot extreure una altra gràfica també interessant, que és la del mòdul de compliança en funció del temps. Aquest mòdul s'obté a partir de la divisió de la deformació en funció del temps entre la tensió (equació 14).

Amb la segona gràfica és molt més fàcil interpretar fins a quin punt hi ha viscoelasticitat lineal, ja que en aquest rang els mòduls han de tenir un mateix valor, independentment de la tensió que hagi assolit la proveta.

En aquest tipus d'assaig també s'utilitzarà un full de control de les provetes, com el de la figura 6.40. No és necessari utilitzar un full de resultats, ja que només interessa calcular el mòdul de compliança i comparar-lo entre les diferents provetes assajades.

Per a aquests assajos la nomenclatura és la següent:

X/TF/1-B

On:

X: polímer assajat (PP o PS)

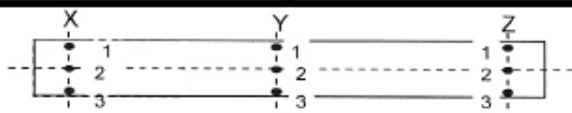
TF: per indicar que la proveta està destinada a ser assajada a termofluència

1: velocitat d'assaig de 1 mm/min

B: número de proveta

En els fulls de control s'indicarà el valor de la tensió assolida.

**FULL DE CONTROL ASSAIG**

| DIMENSIONS                             |        |  |       |                |       |
|--|--------|--|-------|----------------|-------|
| Personal responsible: Isabel Bagudanch |        |  |       | Data: 19/06/08 |       |
| Proveta:<br>PP/TF/1-01                 |        |  |       |                |       |
| Ample (mm)                             |        | Gruix (mm)   |       |                |       |
|  |        |  | 1     | 2              | 3     |
| X                                      | 12,91  | X  | 3,283 | 3,224          | 3,234 |
| Y                                      | 12,97  | Y  | 3,302 | 3,241          | 3,324 |
| Z                                      | 12,92  | Z  | 3,348 | 3,303          | 3,343 |
| Mitjana                                | 12,933 | Mitjana  | 3,289 | Dif. Max       |       |

|  |                                 |
|--|---------------------------------|
| ASSAIG: Termofluència (100N)             |                                 |
| Personal responsible: Isabel Bagudanch   | Data: 26/06/08                  |
| T <sup>a</sup> del laboratori (°C): 24,5 | Màquina utilitzada: MTS Insight |
| Hr del laboratori (%): 55                | Temperatura assaig (°C): 25     |
| Programa d'assaig: termofluència         | Fitxer de dades: PP_TF_1_01     |

Incidències:

*Figura 6.40. Exemple de full de control d'assaig.*

## 6.4.2 Polipropilè

A continuació hi ha una taula on hi figuren les provetes assajades, els valors de tensió assolits, la deformació aproximada al cap de 10 minuts de termofluència i el valor del mòdul de compliança en aquest instant.

**Taula 6.20** relació entre la tensió assolida i els valors de deformació a què s'ha arribat passat un cert temps de les provetes de polipropilè en l'assaig de termofluència.

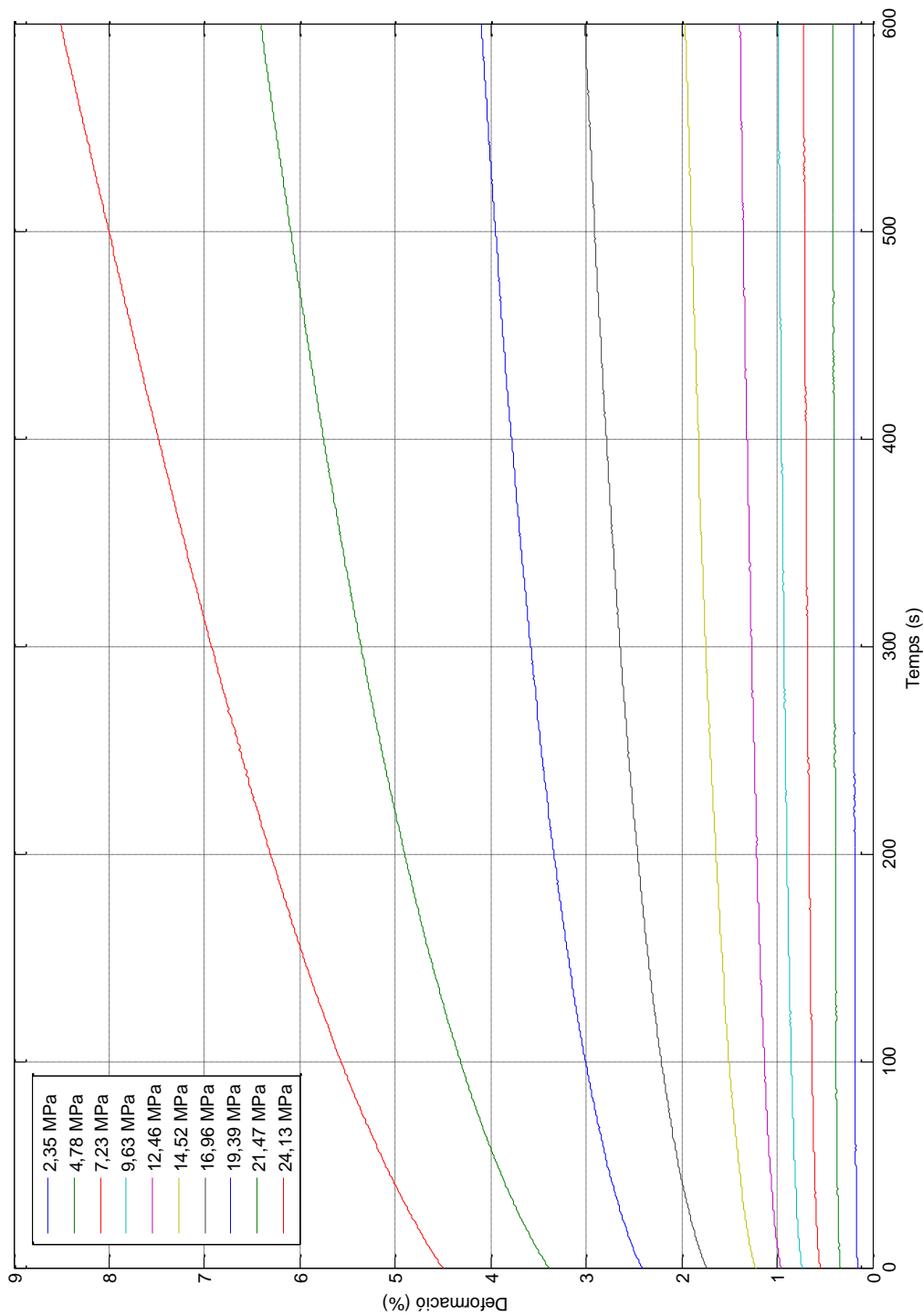
| Proveta    | Valor de tensió (MPa) | Valor de deformació al cap de 10 min (%) | J(t=10min) (MPa)      |
|------------|-----------------------|--|-----------------------|
| PP/TF/1-01 | 2,35                  | 0,202                                    | $0,859 \cdot 10^{-3}$ |
| PP/TF/1-02 | 4,78                  | 0,419                                    | $0,876 \cdot 10^{-3}$ |
| PP/TF/1-03 | 7,23                  | 0,725                                    | $1,002 \cdot 10^{-3}$ |
| PP/TF/1-04 | 9,63                  | 0,992                                    | $1,030 \cdot 10^{-3}$ |
| PP/TF/1-05 | 12,46                 | 1,390                                    | $1,116 \cdot 10^{-3}$ |
| PP/TF/1-06 | 14,52                 | 1,963                                    | $1,352 \cdot 10^{-3}$ |
| PP/TF/1-07 | 16,96                 | 3,013                                    | $1,776 \cdot 10^{-3}$ |
| PP/TF/1-08 | 19,39                 | 4,103                                    | $2,116 \cdot 10^{-3}$ |
| PP/TF/1-09 | 21,47                 | 6,409                                    | $2,985 \cdot 10^{-3}$ |
| PP/TF/1-10 | 24,13                 | 8,508                                    | $3,526 \cdot 10^{-3}$ |

No hi ha cap mòdul de compliança que tinguin exactament el mateix valor, però es podria considerar que el mòdul obtingut amb la primera i segona proveta és el mateix.

Amb la representació de la figura 6.41, es pot veure que proporció que hi ha entre la corba de les dues primeres provetes és pràcticament la mateixa.

A la figura 6.42 hi ha la representació del mòdul de compliança, on es pot apreciar que els mòduls de les provetes PP/TF/1-01 i PP/TF/1-02 són gairebé idèntiques.

Per tant, es podria dir que la viscoelasticitat lineal arriba fins a un valor de 4,78 MPa. Si es mira la deformació que es té amb aquest 4,78 MPa, es veurà que és aproximadament el valor límit de viscoelasticitat lineal que s'ha trobat amb l'experiment de relaxació de tensions (apartat 6.3.2). Aleshores amb els dos assajos s'obté la mateixa informació.



**Figura 6.41.** Gràfica de termofluència (deformació vs temps).

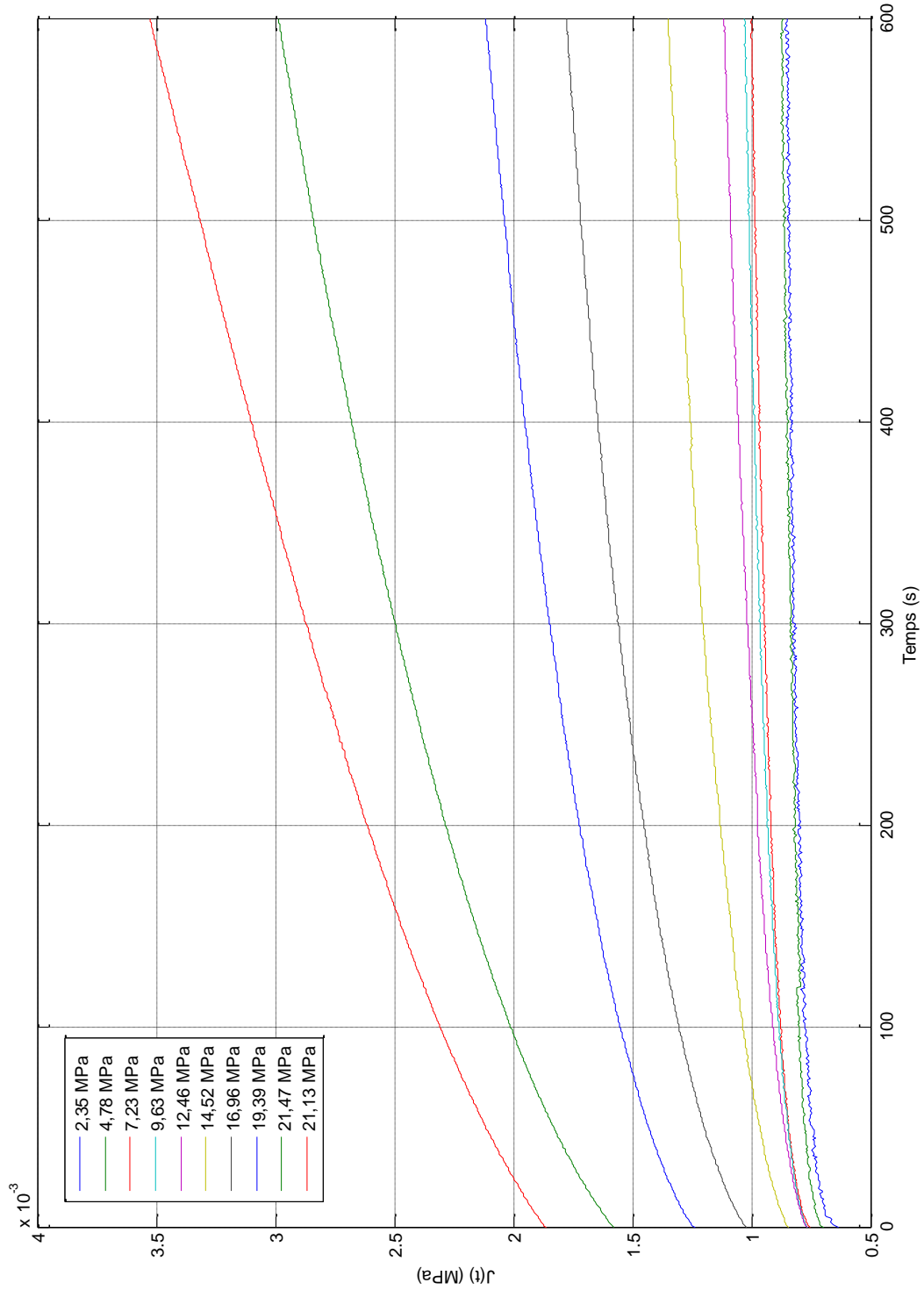


Figura 6.42. Gràfica del mòdul compliança en funció del temps.

### 6.4.3 Poliestirè

A continuació hi ha una taula on hi figuren les provetes assajades, els valors de tensió assolits, la deformació aproximada al cap de 10 minuts de termofluència i el valor del mòdul de compliança en aquest instant.

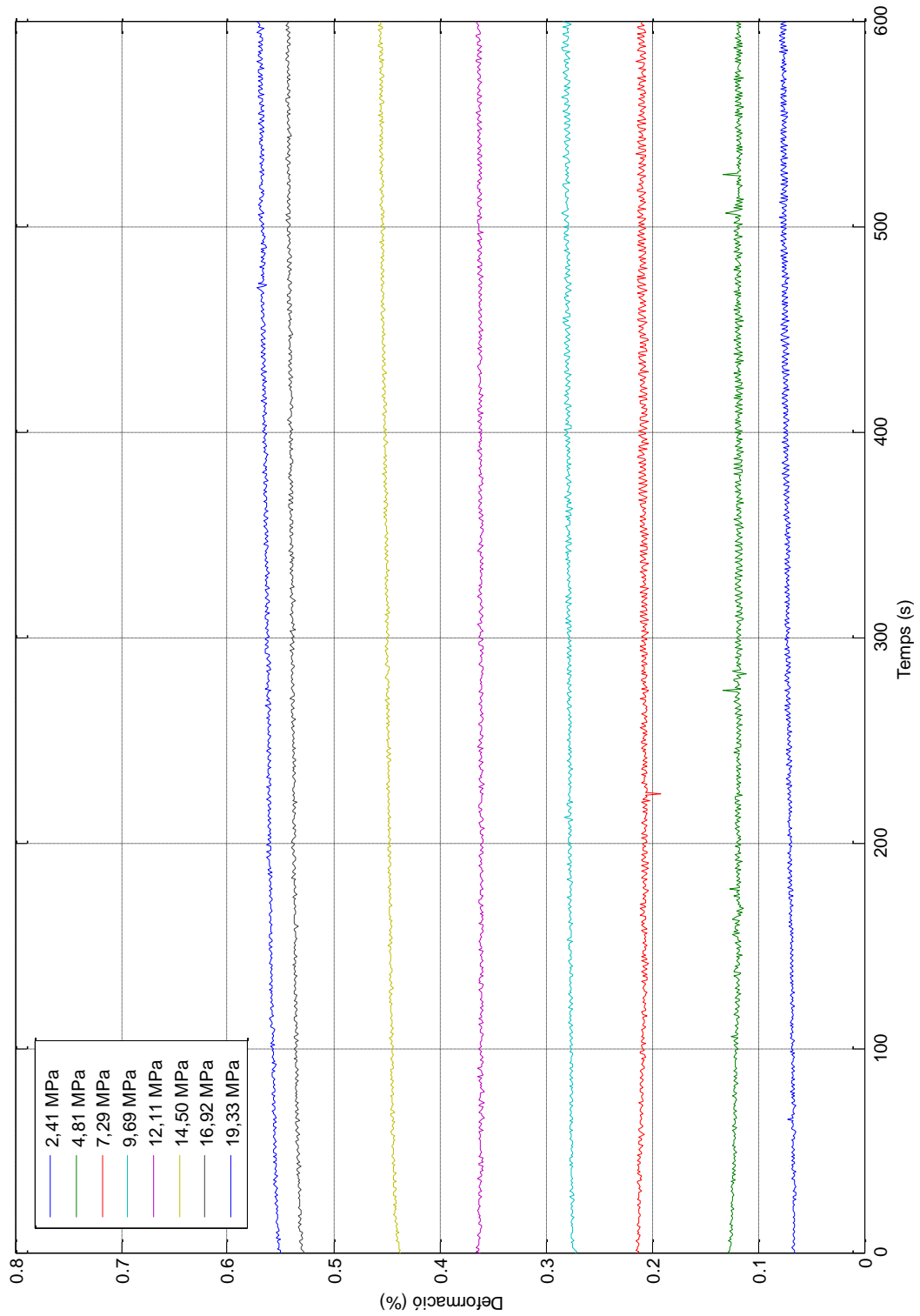
**Taula 6.21:** Relació entre la tensió assolida i els valors de deformació a què s'ha arribat passat un cert temps de les provetes de poliestirè en l'assaig de termofluència.

| Proвета    | Valor de tensió (MPa) | Valor de deformació al cap de 10 min (%) | J(t=10min) (MPa)      |
|------------|-----------------------|--|-----------------------|
| PS/TF/1-01 | 2,41                  | 0,080                                    | $3,320 \cdot 10^{-4}$ |
| PS/TF/1-02 | 4,81                  | 0,133                                    | $2,765 \cdot 10^{-4}$ |
| PS/TF/1-03 | 7,29                  | 0,215                                    | $2,949 \cdot 10^{-4}$ |
| PS/TF/1-04 | 9,69                  | 0,285                                    | $2,941 \cdot 10^{-4}$ |
| PS/TF/1-05 | 12,11                 | 0,356                                    | $2,940 \cdot 10^{-4}$ |
| PS/TF/1-06 | 14,50                 | 0,458                                    | $3,159 \cdot 10^{-4}$ |
| PS/TF/1-07 | 16,92                 | 0,545                                    | $3,221 \cdot 10^{-4}$ |
| PS/TF/1-08 | 19,33                 | 0,572                                    | $2,959 \cdot 10^{-4}$ |

En aquest cas el mòdul de compliança no es manté constant al variar la càrrega aplicada a les diferents provetes, per tant no hi ha viscoelasticitat lineal.

Observant la figura 6.43 es veu que les provetes PS/TF/1-02 i PS/TF/1-03 no segueixen la tendència típica dels assajos de termofluència, que seria la d'augmentar la deformació a mesura que el temps també augmenta, sinó que en aquests casos la deformació disminueix.





**Figura 6.43.** Gràfica de termofluència (deformació vs temps).

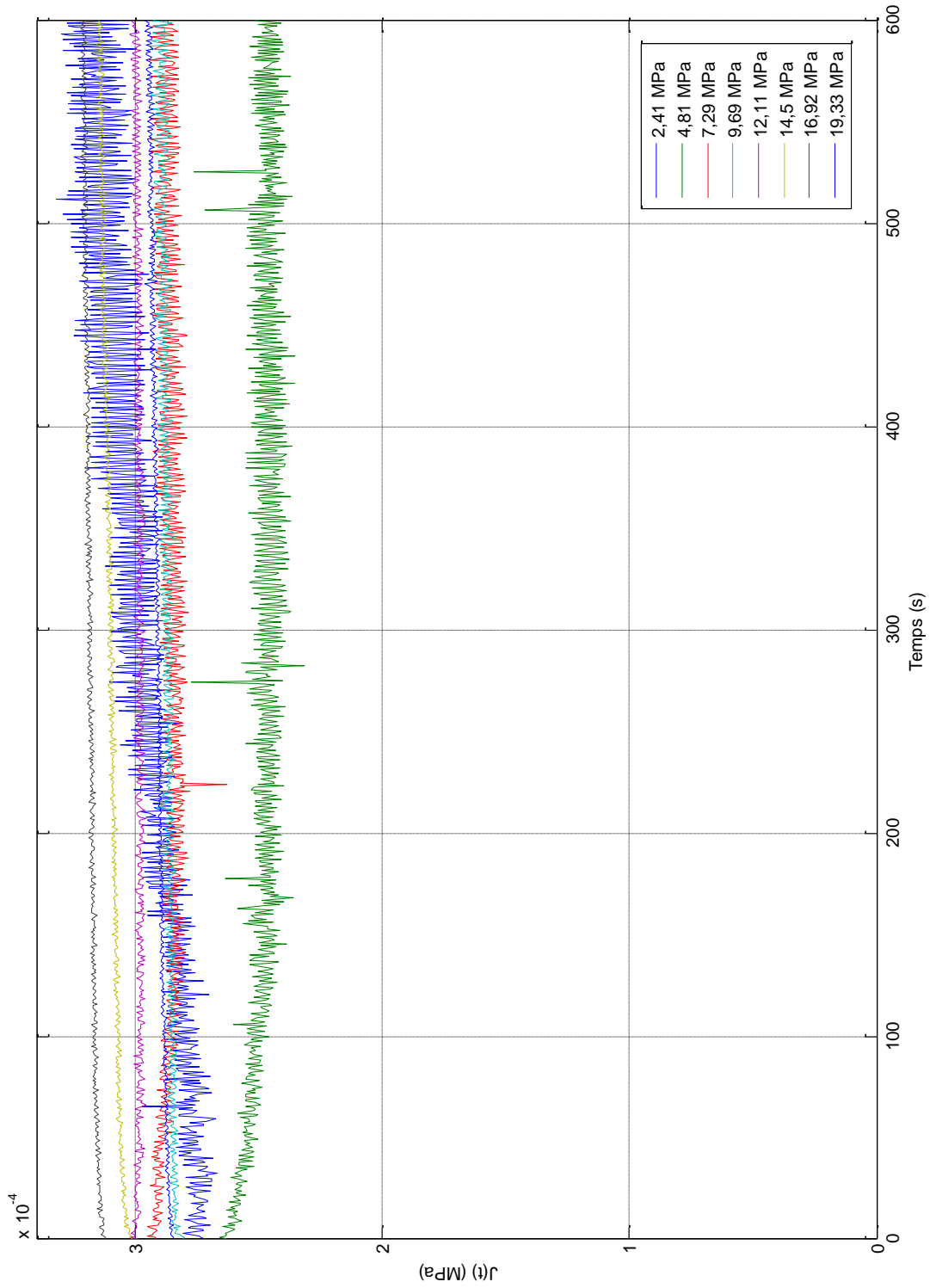


Figura 6.44. Gràfica del mòdul compliança en funció del temps.

#### 6.4.4 Conclusions de l'assaig de termofluència

L'assaig de termofluència té la mateixa funció que el de relaxació de tensions, que és la de determinar fins a quin punt els polímers estudiats presenten un comportament lineal.

Comparant els resultats obtinguts en aquest assaig amb els obtinguts en l'assaig de relaxació de tensions es pot apreciar que són equivalents, per tant és un indicador que els assajos han donat resultats bons, ja que si el límit de linealitat fos diferent en els dos experiments implicaria que hi ha algun error.

Val a dir que en el cas del PS l'assaig no ha sortit del tot bé, ja que hi ha dues provetes que no presenten la tendència típica de la termofluència. En la gràfica del mòdul de compliança es poden apreciar també aquests resultats anòmals segurament degut a que flueix material que està fora de la zona de l'extensòmetre (sota les mordasses per exemple).

## 6.5 Assajos dinàmics mecànics (DMA)

### 6.5.1 Introducció

El primer pas que s'ha de fer per a dur a terme aquest assaig és una prova estàtica per a cada material, per tal de saber en quin rang és possible treballar amb càrregues cícliques. S'ha triat un rang on la relació entre la força i la deformació fos lineal i s'ha buscat que la força del límit superior no fos molt propera a la de ruptura, per així poder aplicar càrregues cícliques durant més temps abans no es trenqui la proveta.

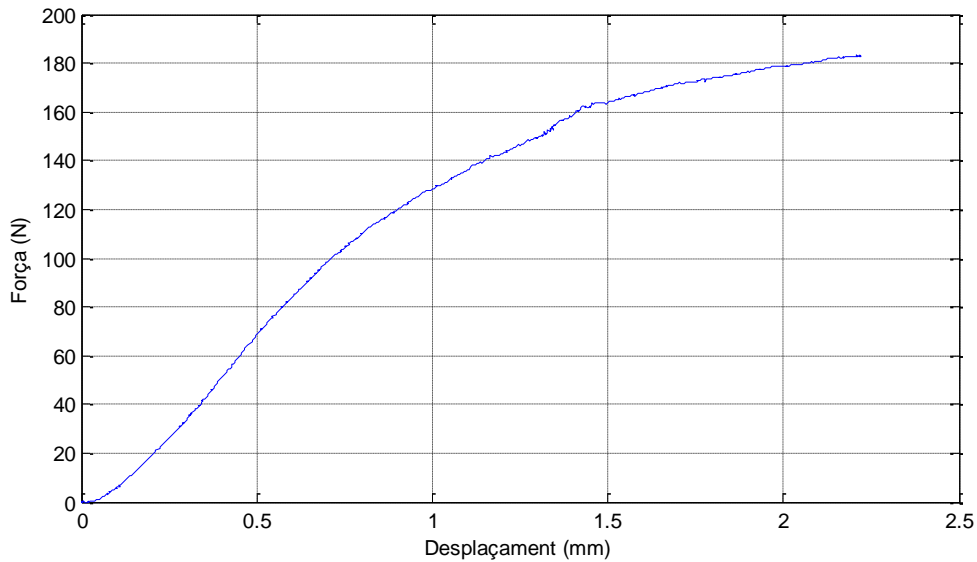
Aleshores, un cop trobats els límits s'ha fet l'assaig cíclic, adquirint dades durant un màxim de 10000 cicles a una freqüència de 5 Hz. Amb aquest assaig s'obté un valor de  $\tan \delta$  (desfasament entre la força i la deformació) pràcticament constant durant tot l'assaig.

Finalment, l'últim que cal fer és l'assaig a fatiga però amb una rampa de temperatura, de manera que es podrà obtenir una gràfica amb la variació de  $\tan \delta$  en funció de la temperatura.

## 6.5.2 Polipropilè

- Assaig estàtic

Amb l'assaig estàtic s'ha obtingut la següent gràfica:



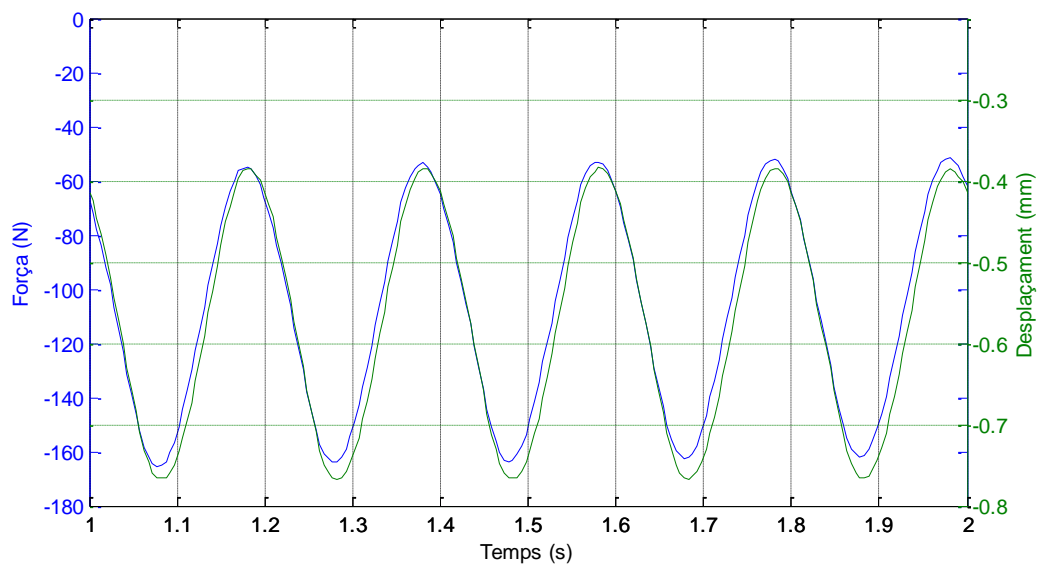
**Figura 6.45.** Gràfica de l'assaig estàtic pel polipropilè.

El rang escollit per a fer l'assaig cíclic va de 0,4 mm a 0,75 mm, que corresponen a unes forces d'uns 50 N i uns 100 N respectivament.

- Assaig cíclic

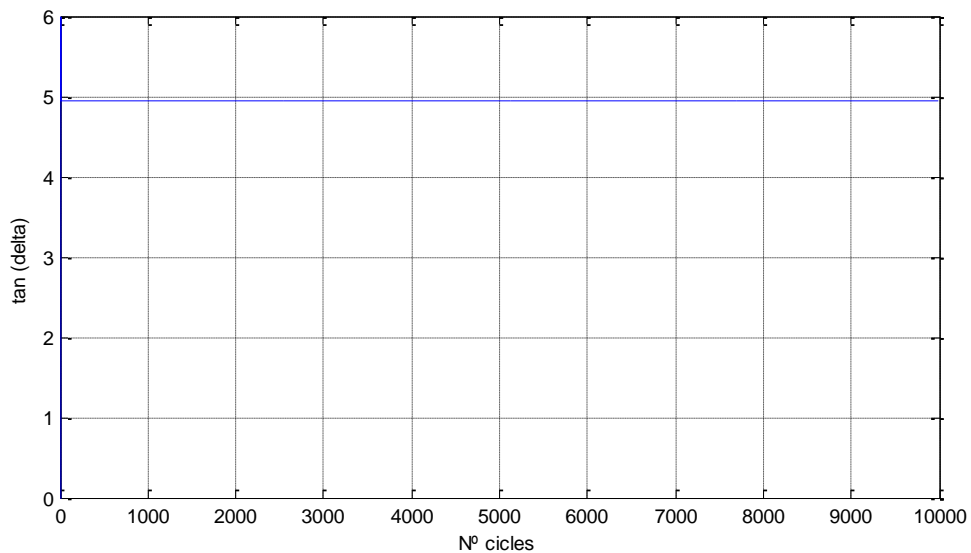
A continuació es mostraran algunes gràfiques interessants que es poden extreure d'aquest assaig.

La primera és la de l'evolució de la força i el desplaçament per a un interval de temps donat. Només es fa per un cert temps i no per tot el temps que ha durat l'assaig perquè sinó no s'aprecien bé les ones sinusoidals, d'aquesta manera és possible apreciar el desfasament de la deformació respecte la força.



**Figura 6.46.** Evolució de la força i la deformació en un fragment de temps determinat.

En la següent figura hi ha l'evolució de  $\tan \delta$  en funció dels cicles. Tal i com es pot apreciar aquest té un valor constant d'aproximadament 4,94, que si es fa l'invers tangent s'obté que el desfasament és de  $78,56^\circ$ . Això indica que té una part viscosa molt important, ja que si el polímer fos viscos al 100% l'angle de desfasament seria de  $90^\circ$  (veure apartat 3.3.1.4).

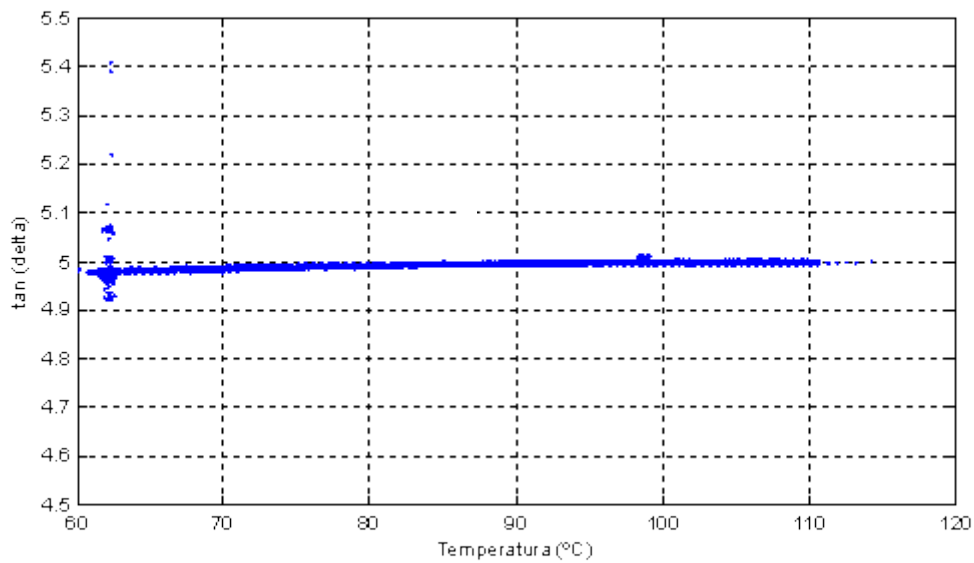


**Figura 6.47.** Evolució de  $\tan \delta$  durant els cicles que ha durat l'assaig.

- Rampa de temperatura de 60 a 120°C

Aquest increment de 60°C es realitza durant dues hores. Com que l'assaig és bastant llarg s'ha preferit disminuir l'amplitud de la deformació per garantir que el material pogués resistir durant tot aquest temps. Els límits s'han establert en 0,4 i 0,6 mm.

A la figura 6.48 es pot veure l'evolució de  $\tan \delta$  en funció de la temperatura.

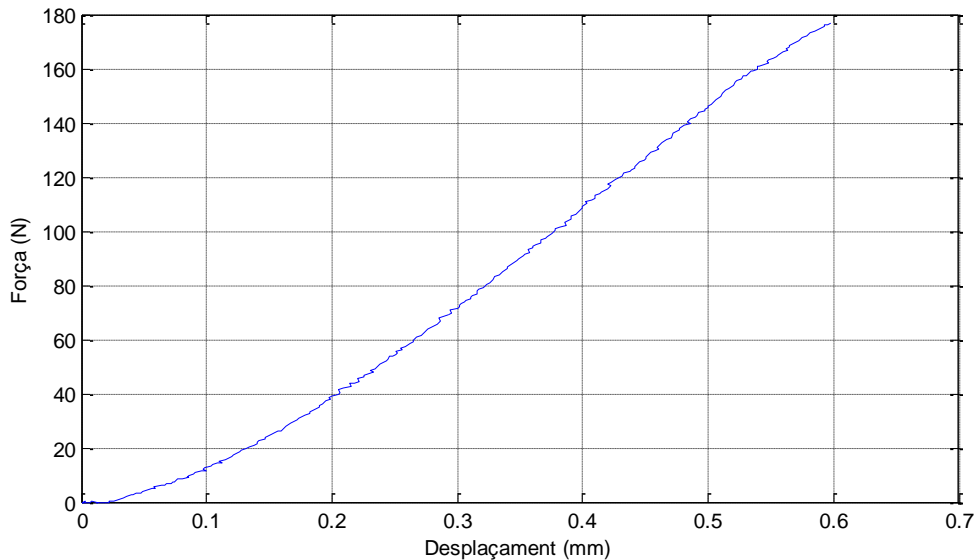


**Figura 6.48.** Evolució de  $\tan \delta$  en funció de la temperatura.

### 6.5.3 Poliestirè

- Assaig estàtic

Amb l'assaig estàtic s'ha obtingut la següent gràfica:



**Figura 6.49.** Gràfica de l'assaig estàtic pel poliestirè.

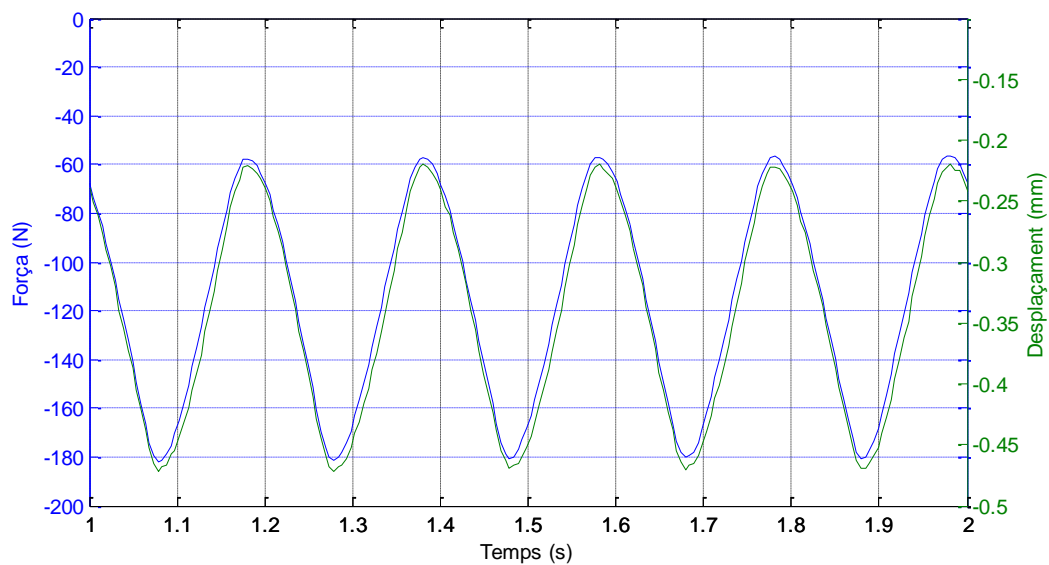
El rang escollit per a fer l'assaig cíclic va de 0,24 mm a 0,44 mm, que corresponen a unes forces d'uns 50 N i uns 125 N respectivament.

- Assaig cíclic

A continuació es mostraran algunes gràfiques interessants que es poden extreure d'aquest assaig.

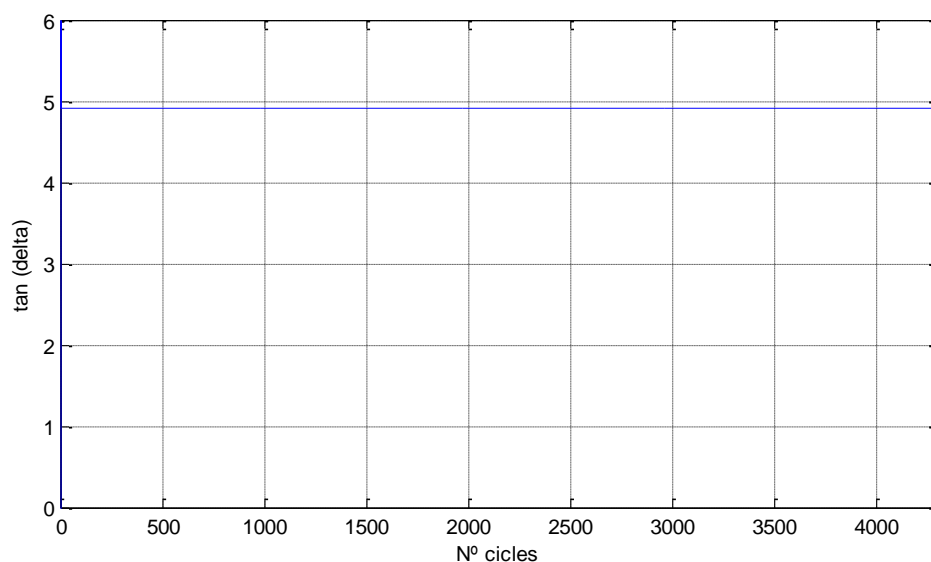
La primera és la de l'evolució de la força i el desplaçament per a un interval de temps donat. Només es fa per un cert temps i no per tot el temps que ha durat l'assaig perquè sinó no s'aprecien bé les ones sinusoidals, d'aquesta manera és possible apreciar el desfasament de la deformació respecte la força.





**Figura 6.50.** Evolució de la força i la deformació en un fragment de temps determinat.

En la següent figura hi ha l'evolució de  $\tan \delta$  en funció dels cicles. Tal i com es pot apreciar aquest té un valor constant d'aproximadament 4,91, que si es fa l'invers tangent s'obté que el desfasament és de  $78,49^\circ$ . Això indica que té una part viscosa molt important, ja que si el polímer fos viscos al 100% l'angle de desfasament seria de  $90^\circ$  (veure apartat 3.3.1.4). Aquest resultat és bastant similar a l'obtingut per al cas del polipropilè.

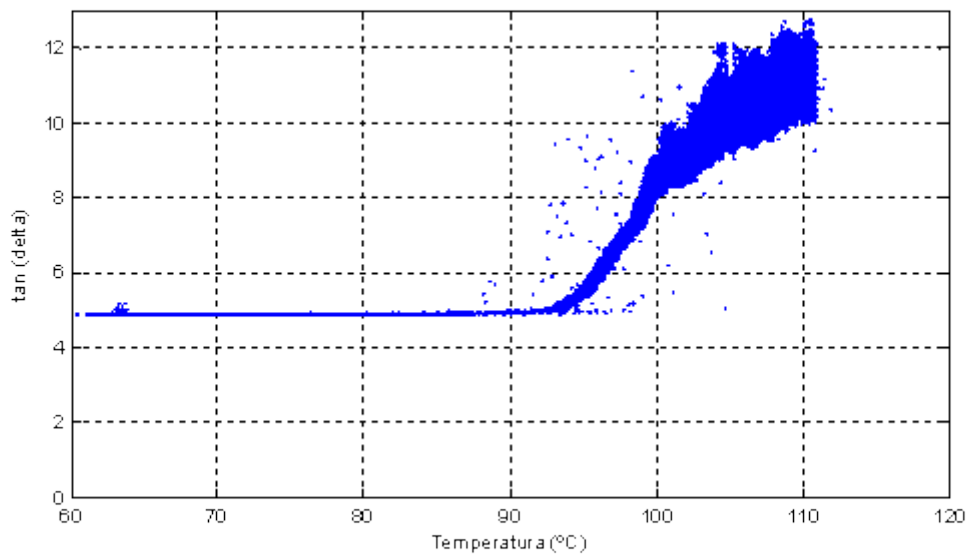


**Figura 6.51.** Evolució de  $\tan \delta$  durant els cicles que ha durat l'assaig.

- Rampa de temperatura de 60 a 120°C

Aquest increment de 60°C es realitza durant dues hores. Com que l'assaig és bastant llarg s'ha preferit disminuir l'amplitud de la deformació per garantir que el material pogués resistir durant tot aquest temps. Els límits s'han establert en 0,2 i 0,3 mm (si es feien més grans la proveta trencava molt aviat).

A la figura 6.52 es pot veure l'evolució de  $\tan \delta$  en funció de la temperatura.



**Figura 6.52.** Evolució de  $\tan \delta$  en funció de la temperatura.

#### 6.5.4 Conclusions dels assajos dinàmics mecànics (DMA)

Aquest assaig ha resultat molt útil per observar com variava la  $\tan \delta$  en funció de la temperatura d'assaig. La variació d'aquest paràmetre indica com afecta la temperatura al comportament del material.

En el cas del polipropilè s'ha pogut comprovar que fins a una temperatura de 120°C les propietats no varien. A més, l'aspecte físic de la proveta abans i després de l'assaig era el mateix.

En canvi per al poliestirè hi ha una variació considerable, sobretot a partir dels 90°C aproximadament. Això és perquè a una temperatura d'entre 80 i 90°C hi ha la transició vítria. En l'assaig no s'aprecia aquesta transició fins passats els 90°C. El principal motiu és perquè la temperatura mesurada és la de la cambra, no la de la proveta. Hi ha una diferència important entre mesurar-la a la cambra o a la proveta (d'uns 10°C) perquè ni la proveta ni l'utilatge d'assaig eren capaços d'incrementar la seva temperatura a la velocitat amb què evolucionava la rampa de temperatures. El millor hauria haver pogut enregistrar la temperatura pròpia de la proveta, però no es disposava del material adequat. En aquest cas l'assaig no seria bo per a resultats quantitius (com a mètode per trobar la temperatura de transició vítria), però sí que serveix per a donar resultats qualitius, ja que el més important és veure l'evolució del comportament amb la temperatura.

En el poliestirè també s'apreciava un canvi en el comportament degut al canvi en l'aspecte físic. A l'inici de l'assaig la proveta era transparent i rígida, a mesura que l'assaig s'acostava al final la proveta quedava lleugerament doblegada i començava a canviar de color transparent a blanc.

## 6.6 Principi de superposició de Boltzmann

### 6.6.1 Introducció

El principi de superposició de Boltzmann es pot aplicar tant per experiments de termofluència com per relaxació de tensions i consisteix en aplicar una història d'increments de càrrega o de deformació a una mateixa proveta, de manera que es poden sumar tots els increments per tal d'obtenir el resultat final de deformació o de tensió.

Un cop realitzats els assajos tant per relaxació de tensions com per termofluència el que s'ha fet és ajustar la resposta experimental a models mecànics teòrics. S'ha utilitzat l'expressió del model de Voigt-Kelvin (equació 23, apartat 3.3.1.3.2.1) per a la termofluència i l'expressió del model de Maxwell (equació 29, apartat 3.3.1.3.2.2) per a la relaxació de tensions.

Per aconseguir l'ajust el primer que s'ha fet és obtenir l'expressió d'una recta a partir de les equacions 23 i 29 i representar-la gràficament pel primer esglaó de cada assaig. Les equacions de les rectes són les següents:

$$\text{Termofluència: } \ln\left(\frac{\sigma}{E} - \varepsilon\right) = \ln\frac{\sigma}{\varepsilon} - \frac{E}{\eta} \cdot t \quad (\text{Eq 46})$$

$$\text{Relaxació de tensions: } \ln(\sigma) = \ln(\varepsilon_0 \cdot E) - \frac{E}{\eta} \cdot t \quad (\text{Eq 47})$$

A partir d'aquí es veurà si es necessita més d'un element (o constant de temps) per ajustar la resposta experimental a la teòrica. Cada pendent correspon a un element del model teòric.

Aleshores, s'ajusta la resposta experimental a la teòrica per al primer increment de càrrega o de deformació mitjançant un ajust numèric, obtingut a partir de l'eina de l'Excel anomenada "Solver" que permet trobar els paràmetres òptims per a tots els elements necessaris (nombre de constants de temps trobats en el pas anterior), ja que minimitza la diferència entre el valor teòric i el valor experimental. Per als altres esglaons s'utilitzaran el mateix nombre d'elements amb els mateixos paràmetres que per al primer. És possible fer aquesta simplificació i no trobar diferents elements per a cada increment perquè, tal i com es veurà, en tots els casos el primer esglaó està dins el rang de linealitat, per tant aquest tindrà un comportament experimental més similar al teòric que no els esglaons que no pertanyen al rang de viscoelasticitat lineal, de

manera que els elements trobats en el primer increment seran més fiables que els que es podrien trobar en els posteriors.

En definitiva, el que es fa és trobar els paràmetres del primer esglaó i assumir el comportament viscoelàstic lineal per predir la resposta. S'observarà però que l'ajust només és adequat en un rang petit (primers esglaons).

L'expressió que s'ha utilitzat per l'ajust a cada assaig està descrita en els apartats següents.

Per a aquest assaig també s'ha confeccionat uns fulls de control de les provetes, però no el full de resultats ja que aquests són més complexos d'obtenir que no els de les propietats mecàniques bàsiques (mòdul elàstic, resistència, etc). Un exemple de full de control és el que es mostra a la figura 6.53.

Per a aquests assajos la nomenclatura és la següent:

X/BL/A

On:


X: polímer assajat (PP o PS)

BL: per indicar que la proveta està destinada a ser assajada segons el principi de superposició de Boltzmann

A: TF si és per termofluència o RT si és per relaxació de tensions

No hi ha número de proveta perquè de cada material només s'assaja una proveta per relaxació de tensions i una per termofluència.

**FULL DE CONTROL ASSAIG**

| DIMENSIONS                             |        |  |                |          |       |
|--|--------|--|----------------|----------|-------|
| Personal responsible: Isabel Bagudanch |        |  | Data: 19/06/08 |          |       |
| Proveta:<br>PP/BL/TF                   |        |  |                |          |       |
| Ample (mm)                             |        | Gruix (mm)   |                |          |       |
|  |        |  | 1              | 2        | 3     |
| X                                      | 12,89  | X  | 3,253          | 3,181    | 3,219 |
| Y                                      | 12,89  | Y  | 3,226          | 3,178    | 3,232 |
| Z                                      | 12,88  | Z  | 3,249          | 3,201    | 3,237 |
| Mitjana                                | 12,887 | Mitjana  | 3,220          | Dif. Max |       |

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| ASSAIG: Principi de superposició de Boltzmann (per termofluència) |                                 |
| Personal responsible: Isabel Bagudanch                            | Data: 18/07/08                  |
| Tª del laboratori (°C): 25,5                                      | Màquina utilitzada: MTS Insight |
| Hr del laboratori (%): 50   | Temperatura assaig (°C): 25,5   |
| Programa d'assaig: boltzmann                                      | Fitxer de dades: PP_BL_TF       |

**Incidències:**

**Figura 6.53.** Exemple de full de control d'assaig.

## 6.6.2 Polipropilè

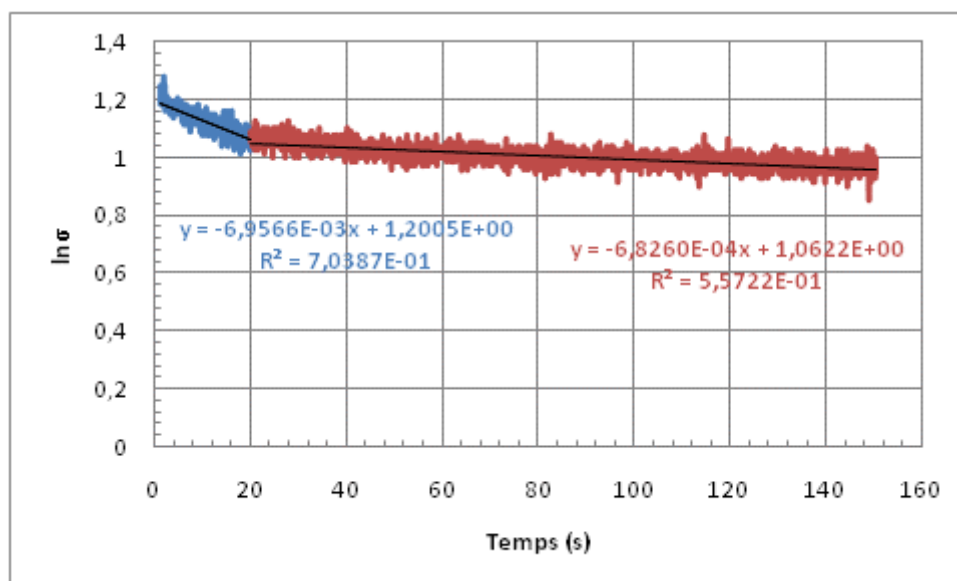
- Relaxació de tensions

A la taula 6.22 hi ha els increments de deformació realitzats en l'assaig de relaxació de tensions i quina tensió s'ha assolit passats 150 segons (temps en el qual es manté constant la deformació).

**Taula 6.22:** deformació assolida a cada increment i tensió al final del temps durant el qual era constant.

| Deformació (%) | Tensió al cap de 150 segons (MPa) |
|----------------|-----------------------------------|
| 0,2            | 2,565                             |
| 0,3            | 4,691                             |
| 0,4            | 5,981                             |
| 0,5            | 7,224                             |
| 0,6            | 8,648                             |
| 0,7            | 8,865                             |

La següent gràfica mostra el nombre d'elements que s'han trobat que són necessaris per descriure el comportament del polipropilè a l'estar sotmès a un assaig de relaxació de tensions en què cada cert temps la deformació s'augmenta. Tal i com es pot veure fan falta dos pendents, per tant s'utilitzaran dos elements de Maxwell.



**Figura 6.54.** Nombre d'elements de Maxwell necessaris per ajustar la resposta.

Els valors dels coeficients de regressió no són excessivament alts degut al soroll de la senyal, però tot i així es veu clarament que amb aquests dos pendents s'aconsegueix descriure prou bé el comportament.

Vist que fan falta dos elements de Maxwell per descriure el comportament del primer salt, s'ha de trobar el valor dels paràmetres que facin que la diferència entre el valor experimental i el teòric sigui mínima. És en aquest punt on s'ha utilitzat el "Solver" de l'Excel i els resultats obtinguts són:

**Taula 6.23:** paràmetres necessaris per fer els ajustos al model de Maxwell.

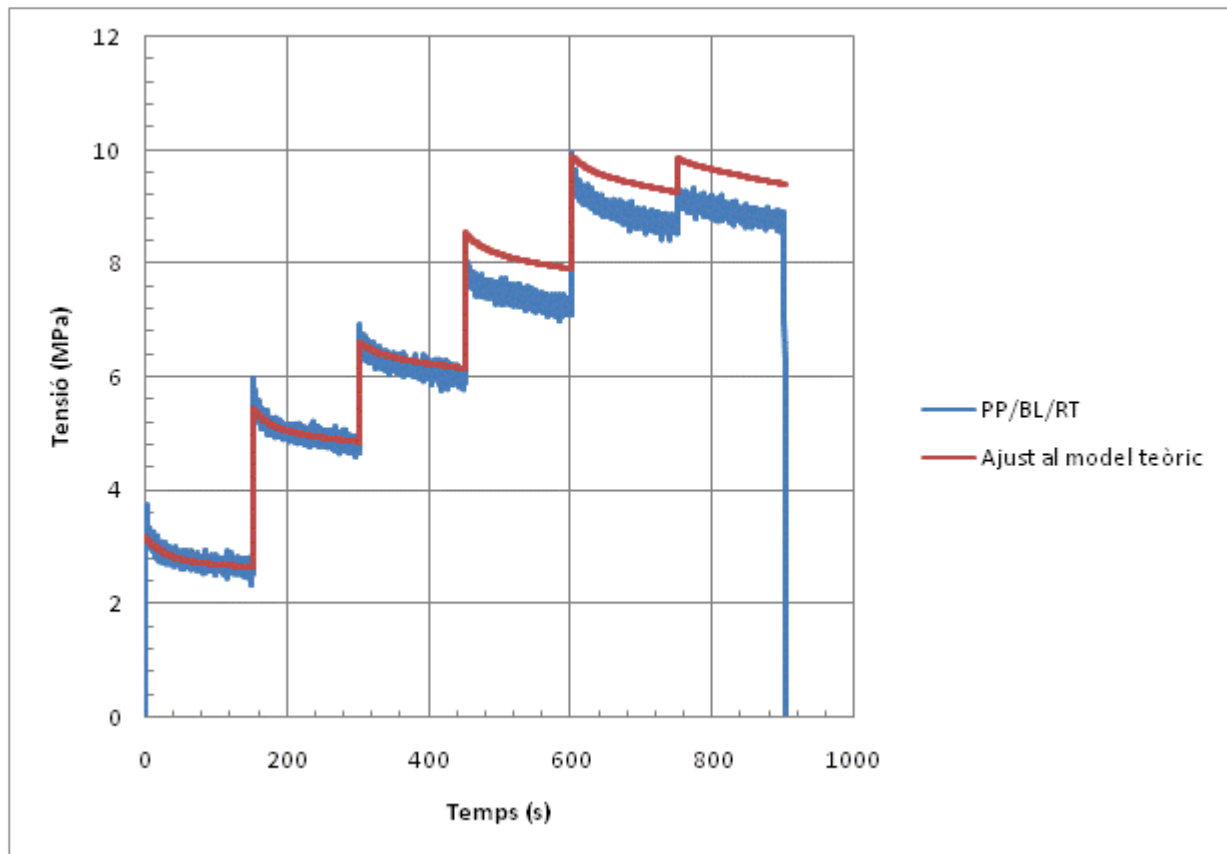
| Model de Maxwell  |        |                      |
|---|--------|----------------------|
| $\sigma(t) = \epsilon_0 \cdot E \cdot e^{-\frac{E}{\eta}t}$ |        |                      |
|   | $E_i$  | $\frac{E_i}{\eta_i}$ |
| 1r. element   | 17,160 | 0,000261             |
| 2n. element   | 2,622  | 0,035665             |

Un cop decidit el nombre d'elements i havent trobat els paràmetres òptims d'aquests, és necessari plantejar l'equació de Boltzmann per tal de descriure la resposta de la tensió en un experiment d'aquest tipus.

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\epsilon_i \left( E_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{\eta_1}(t-t_i)} + E_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{\eta_2}(t-t_i)} \right) \quad (\text{Eq 48})$$

A la figura 6.55 es pot veure la resposta de la tensió en funció del temps per a la proveta assajada. A la mateixa gràfica hi ha la representació dels ajustos mecànics segons el model de Maxwell.





**Figura 6.55.** Gràfica de la resposta del PP als diferents increments de deformació aplicats i ajust al model mecànic de Maxwell.

- Termofluència

A la taula 6.24 hi ha els increments de tensió realitzats en l'assaig de termofluència i quina deformació s'ha assolit passats 150 segons (temps en el qual es manté constant la tensió).

**Taula 6.24:** tensió assolida a cada increment i deformació al final del temps durant el qual era constant.

| Tensió (MPa) | Deformació al cap de 150 segons (%) |
|--------------|-------------------------------------|
| 2,4099       | 0,1885                              |
| 4,8197       | 0,3988                              |
| 7,2296       | 0,6283                              |
| 9,6395       | 0,8927                              |
| 12,0493      | 1,2105                              |
| 14,4592      | 1,6341                              |

El nombre d'elements de Voigt-Kelvin necessaris per descriure el comportament del polipropilè en un assaig de termofluència són 3, tal i com es pot veure en el gràfic següent ja que hi ha 3 pendents clarament diferenciats.

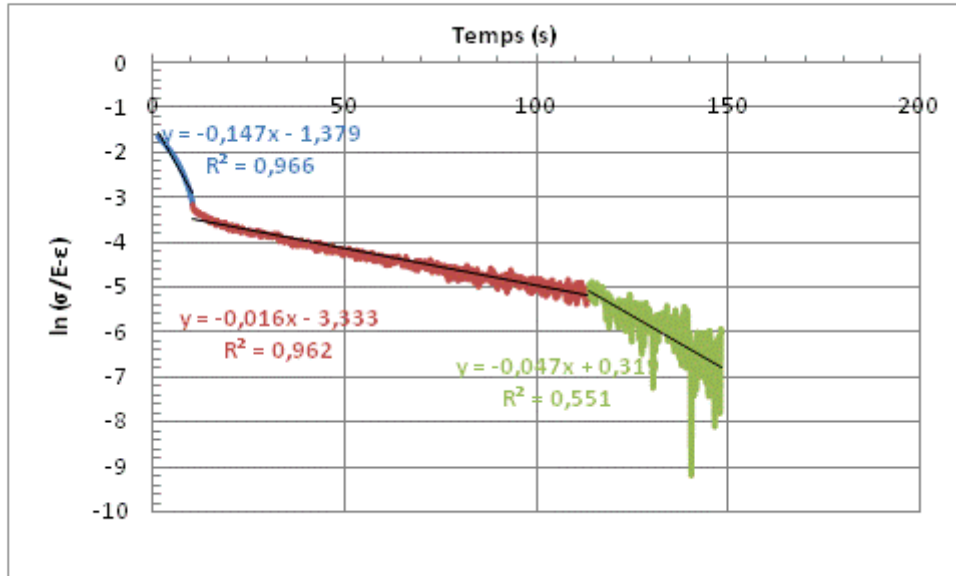


Figura 6.56. Nombre d'elements de Voigt-Kelvin necessaris per ajustar la resposta.

Mitjançant el “Solver” s’han obtingut que per al primer increment els paràmetres òptims dels tres elements necessaris són:

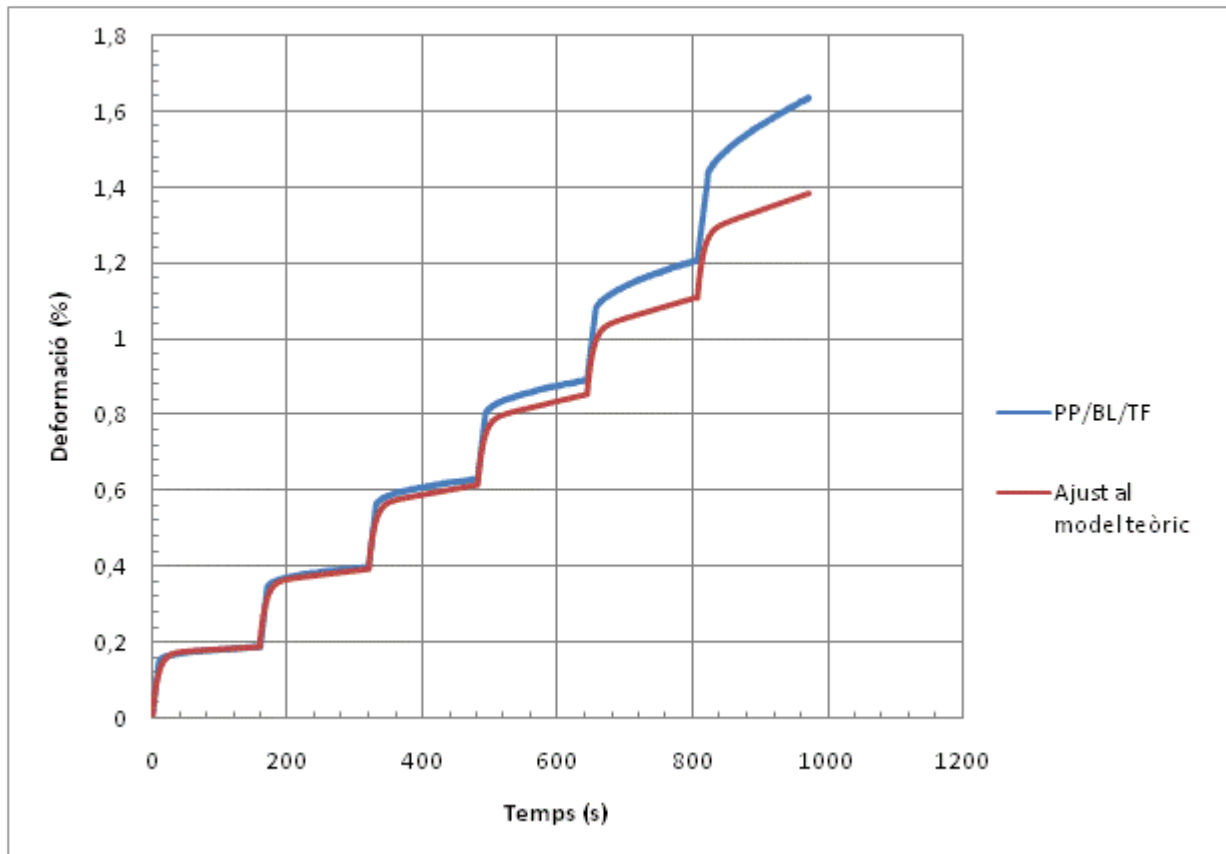
Taula 6.25: paràmetres necessaris per fer els ajustos al model de Voigt-Kelvin.

| Model de Voigt-Kelvin  |                 |                       |
|--|-----------------|-----------------------|
| $\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta}t}\right)$ |                 |                       |
|  | $\frac{1}{E_i}$ | $\frac{E_i}{\eta_i}$  |
| <b>1r. element</b>   | 0,07083         | 0,12091               |
| <b>2n. element</b>   | 0,19649         | $4,826 \cdot 10^{-5}$ |
| <b>3r. element</b>   | 0,33781         | 0,0001065             |

L’equació utilitzada per representar la resposta teòrica és la següent:

$$\epsilon(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\sigma_i \left[ \frac{1}{E_1} \left(1 - e^{-\frac{E_1}{\eta_1} \cdot (t-t_i)}\right) + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_2} \cdot (t-t_i)}\right) + \frac{1}{E_3} \left(1 - e^{-\frac{E_3}{\eta_3} \cdot (t-t_i)}\right) \right] \quad (\text{Eq 49})$$

A la figura 6.57 es pot veure la resposta de la deformació en funció del temps per a la proveta assajada. A la mateixa gràfica hi ha la representació de l'ajust mecànic segons el model de Voigt-Kelvin.



**Figura 6.57.** Gràfica de la resposta del PP als diferents increments de tensió aplicats i ajust al model mecànic de Voigt-Kelvin.

### 6.6.3 Poliestirè

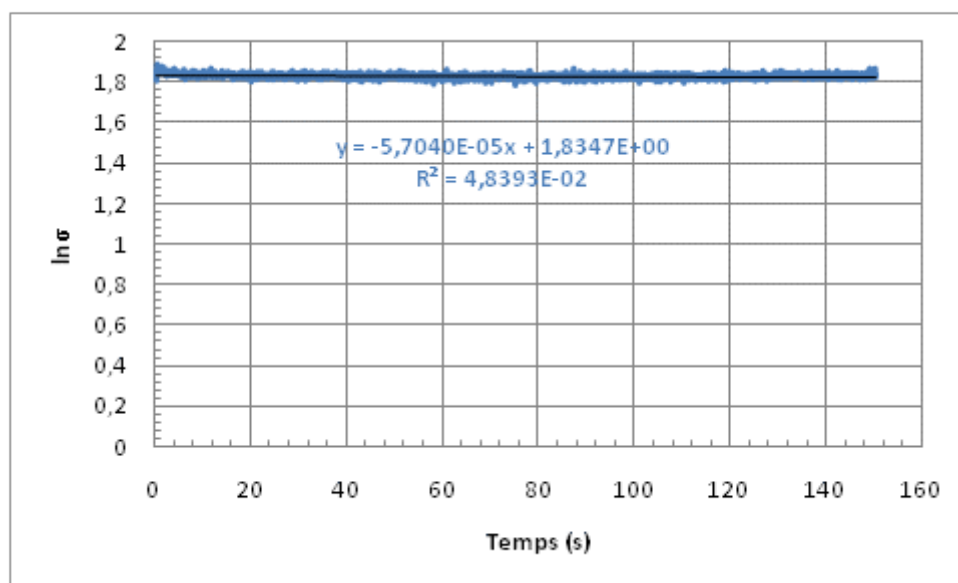
- Relaxació de tensions

A la taula 6.26 hi ha els increments de deformació realitzats en l'assaig de relaxació de tensions i quina tensió s'ha assolit passats 150 segons (temps en el qual es manté constant la deformació).

**Taula 6.26:** deformació assolida a cada increment i tensió al final del temps durant el qual era constant.

| Deformació (%) | Tensió al cap de 150 segons (MPa) |
|----------------|-----------------------------------|
| 0,2            | 6,253                             |
| 0,3            | 7,127                             |
| 0,4            | 12,271                            |
| 0,5            | 15,929                            |
| 0,6            | 16,592                            |
| 0,7            | 21,717                            |

La següent gràfica mostra el nombre d'elements que s'han trobat que són necessaris per descriure el comportament del poliestirè a l'estar sotmès a un assaig de relaxació de tensions en què cada cert temps la deformació s'augmenta. Tal i com es pot veure fa falta un pendent, per tant s'utilitzarà un element de Maxwell.



**Figura 6.58.** Nombre d'elements de Maxwell necessaris per ajustar la resposta.

Un cop trobat que és necessari un únic element de Maxwell per descriure el comportament del primer salt, s'ha de trobar el valor dels paràmetres que facin que la diferència entre el valor experimental i el teòric sigui mínima. És en aquest punt on s'ha utilitzat el "Solver" de l'Excel i els resultats obtinguts són:

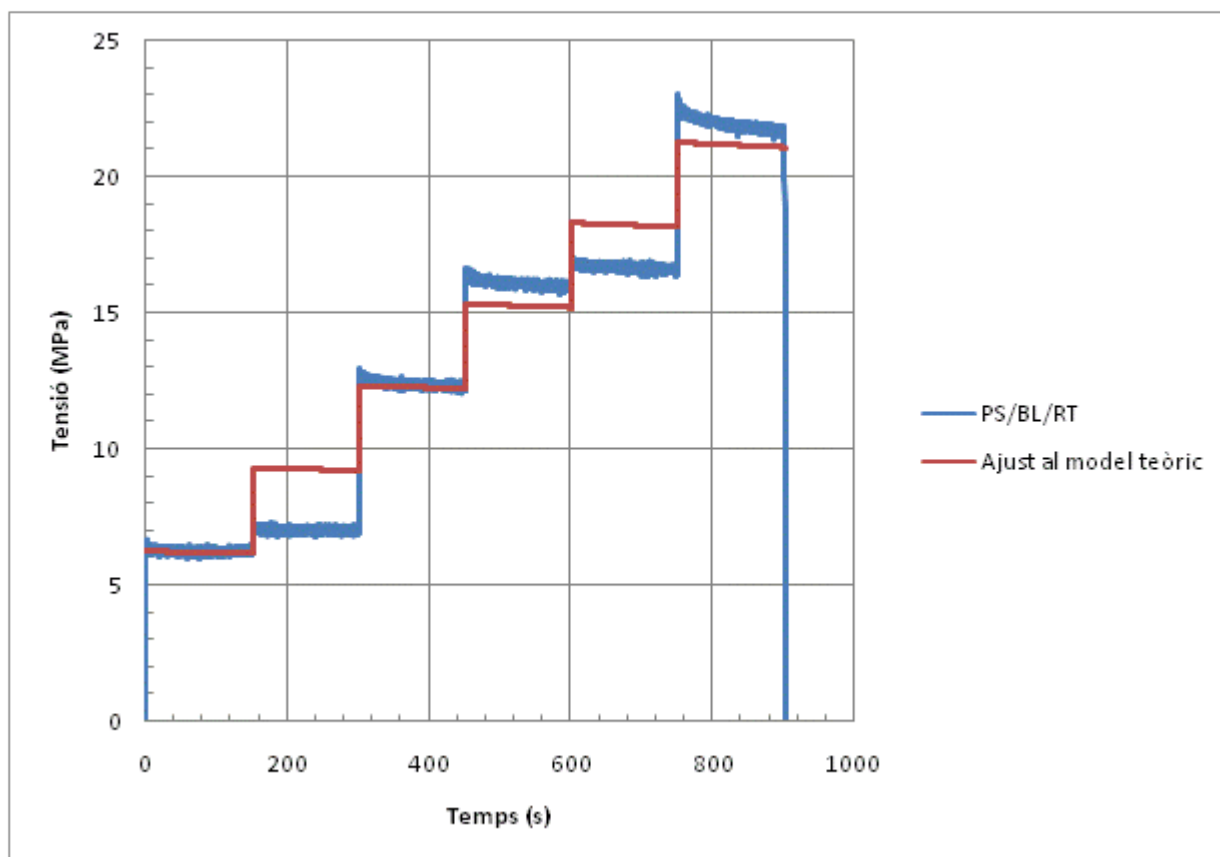
**Taula 6.27:** paràmetres necessaris per fer els ajustos al model de Maxwell.

| Model de Maxwell   |        |                      |
|--|--------|----------------------|
| $\sigma(t) = \varepsilon_0 \cdot E \cdot e^{-\frac{E}{\eta}t}$ |        |                      |
|  | $E_i$  | $\frac{E_i}{\eta_i}$ |
| 1r. element  | 31,120 | 0,000261             |

Un cop decidit el nombre d'elements i havent trobat els paràmetres òptims d'aquests, és necessari plantejar l'equació de Boltzmann per tal de descriure la resposta de la tensió en un experiment d'aquest tipus.

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\varepsilon_i \left( E_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{\eta_1}(t-t_i)} \right) \quad (\text{Eq 50})$$

A la figura 6.59 es pot veure la resposta de la tensió en funció del temps per a la proveta assajada. A la mateixa gràfica hi ha la representació dels ajustos mecànics segons el model de Maxwell.



**Figura 6.59.** Gràfica de la resposta del PS als diferents increments de deformació aplicats i ajust al model mecànic de Maxwell.

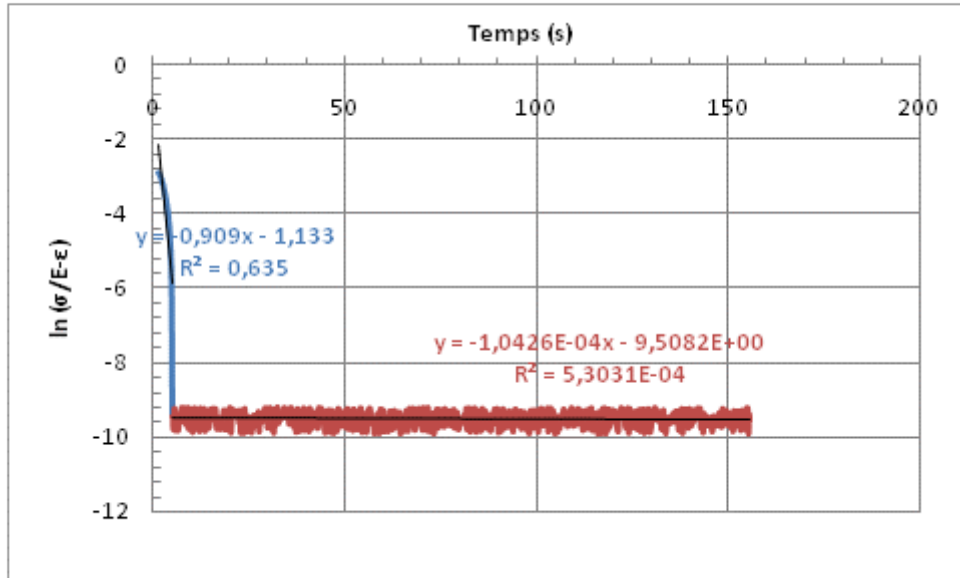
- Termofluència

A la taula 6.28 hi ha els increments de tensió realitzats en l'assaig de termofluència i quina deformació s'ha assolit passats 150 segons (temps en el qual es manté constant la tensió).

**Taula 6.28:** tensió assolida a cada increment i deformació al final del temps durant el qual era constant.

| Tensió (MPa) | Deformació al cap de 150 segons (%) |
|--------------|-------------------------------------|
| 2,4226       | 0,0562                              |
| 4,8451       | 0,1302                              |
| 7,2677       | 0,2099                              |
| 9,6902       | 0,2933                              |
| 12,1128      | 0,3809                              |
| 14,5353      | 0,4695                              |

El nombre d'elements de Voigt-Kelvin necessaris per descriure el comportament del poliestirè en un assaig de termofluència són 2, tal i com es pot veure en el gràfic següent ja que hi ha 2 pendents clarament diferenciats.



**Figura 6.60.** Nombre d'elements de Voigt-Kelvin necessaris per ajustar la resposta.

Mitjançant el “Solver” s’han obtingut que per al primer increment els paràmetres òptims dels tres elements necessaris són:

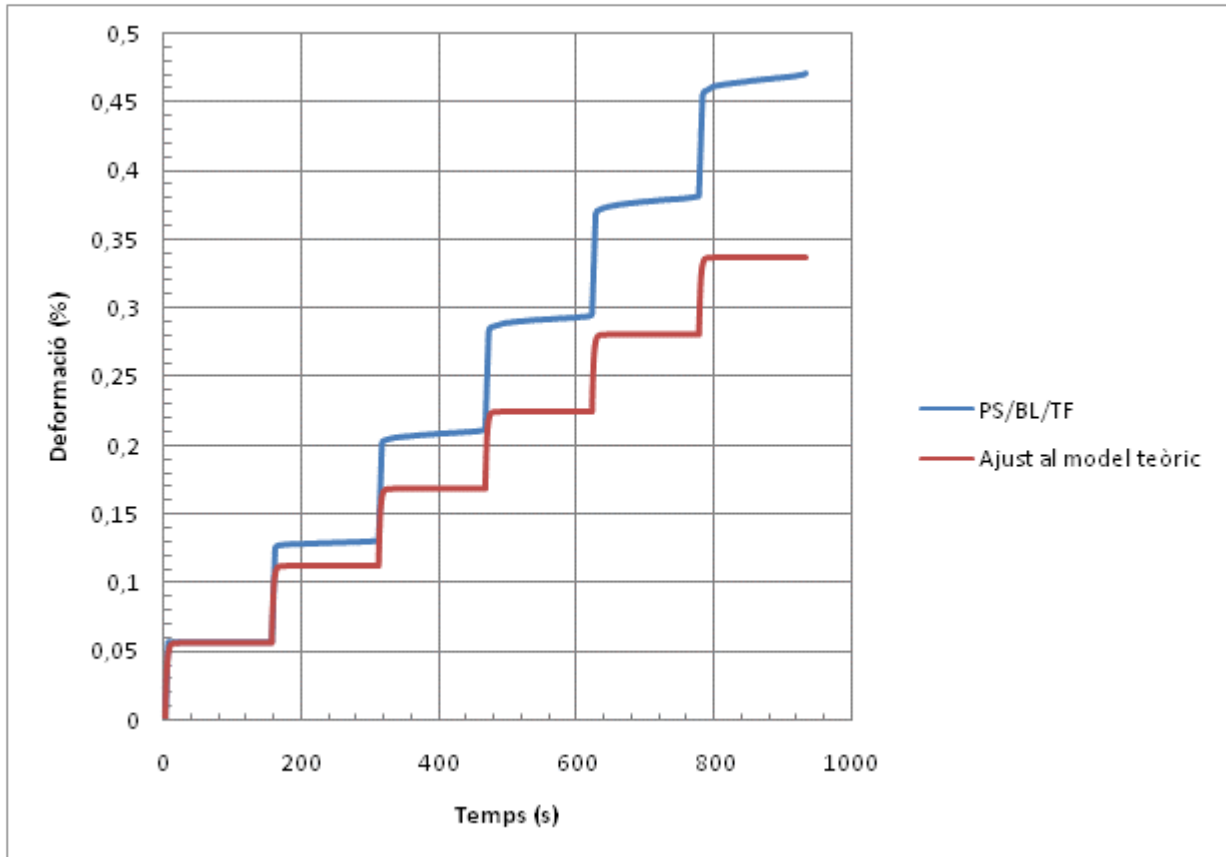
**Taula 6.29:** paràmetres necessaris per fer els ajustos al model de Voigt-Kelvin.

| Model de Voigt-Kelvin                                       |                 |                      |
|---|-----------------|----------------------|
| $\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E} (1 - e^{-\frac{E}{\eta}t})$ |                 |                      |
|   | $\frac{1}{E_i}$ | $\frac{E_i}{\eta_i}$ |
| 1r. element   | 0,02318         | 0,46502              |
| 2n. element   | 0,05455         | 0                    |

L’equació utilitzada per representar la resposta teòrica és la següent:

$$\epsilon(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\sigma_i \left[ \frac{1}{E_1} \left( 1 - e^{-\frac{E_1}{\eta_1}(t-t_i)} \right) + \frac{1}{E_2} \left( 1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_2}(t-t_i)} \right) \right] \quad (\text{Eq 51})$$

A la figura 6.61 es pot veure la resposta de la deformació en funció del temps per a la proveta assajada. A la mateixa gràfica hi ha la representació de l'ajust mecànic segons el model de Voigt-Kelvin.



**Figura 6.61.** Gràfica de la resposta del PS als diferents increments de tensió aplicats i ajust al model mecànic de Voigt-Kelvin.



#### 6.6.4 Conclusions del principi de superposició de Boltzmann

Amb aquesta comprovació del principi de superposició de Boltzmann el que s'ha pogut comprovar és que la resposta experimental dels polímers estudiats a l'estar sotmesos a una història de càrregues o de deformacions es pot ajustar a models teòrics.

En quant al polipropilè l'ajust és molt bo en els primers esglaons, però després el comportament experimental s'allunya dels models teòrics. En canvi pel PS l'ajust és bo únicament en el primer esglaó.

S'obté una resposta teòrica molt similar a l'experimental quan s'està treballant dins el rang de viscoelasticitat lineal. Pel polipropilè s'ha trobat que era per deformacions del 0,4% i tensions d'aproximadament 4,8 MPa, que corresponen als 2 primers esglaons, tant de l'assaig de termofluència com de relaxació de tensions. El poliestirè per altra banda no s'ha trobat que tingués un rang de viscoelasticitat lineal i aquest fet també es veu reflectit en l'assaig per comprovar el principi de superposició de Boltzmann, ja que només s'obté un ajust correcte en el primer increment.

## 7. CONCLUSIONS

En aquest apartat es resumiran les conclusions més importants que han anat sortint durant el desenvolupament del projecte i que per tant ja estan degudament justificades ens els apartats corresponents.

- Amb la calorimetria d'escombrada diferencial (DSC) s'ha pogut calcular les temperatures de transició dels polímers.
  - El PP només presenta una temperatura de transició, que és la fusió, fet que per tant indica que és un polímer pràcticament cristal·lí al 100%.
  - Pel que fa al PS aquest també presenta una única transició, que és la temperatura de transició vítria, permetent suposar que el material és completament amorf.
- Amb els assajos a tracció s'han obtingut una sèrie de propietats mecàniques, entre elles el mòdul de Young o mòdul elàstic, que ha servit per analitzar la variació que presenta aquest amb la velocitat d'assaig, fet important ja que aquesta variació és conseqüència del comportament viscoelàstic.
  - Amb el PP aquest presenta una variació en funció de la velocitat amb què es realitzi l'assaig, complint així les expectatives teòriques.
  - En canvi el PS no té aquesta variació, fet que també ja era de suposar perquè és un polímer completament elàstic a temperatura ambient (la gràfica de tracció és una recta).
- Gràcies a les gràfiques obtingudes a partir dels assajos a tracció s'han pogut calcular els mòduls secants i tangents per a cada material.
  - En el PP, tots dos mòduls presenten variacions importants en funció de la velocitat d'assaig. Cal destacar que només s'han calculat per a deformacions del 5%, perquè més enllà ja és evident que el polímer no presenta comportament lineal i per això s'ha obviat.
  - Pel PS aquesta variació és pràcticament menyspreable en el cas del mòdul secant. El mòdul tangent en aquest material és perfectament assimilable al mòdul elàstic.
- L'assaig de relaxació de tensions ha servit per analitzar quin era el rang de linealitat en el comportament viscoelàstic dels materials assajats (gràcies al càlcul del mòdul de relaxació de tensions).
  - En quant al PP s'ha obtingut que presenta comportament lineal fins a una deformació del 0,4%.

- El PS no presenta comportament viscoelàstic lineal.
- Anàlogament s'ha dut a terme l'assaig de termofluència, que també és útil per veure fins a quin punt hi ha comportament lineal (a partir del mòdul de compliança). Evidentment, els resultats de l'assaig de relaxació de tensions i de termofluència han de ser coincidents.
  - Per al PP s'ha obtingut que la tensió màxima que està dins el comportament lineal és de 4,78 MPa que correspon a una deformació aproximada del 0,4% (mateix resultat que en l'assaig de relaxació de tensions).
  - En el cas del PS tampoc s'ha trobat que hi hagi un comportament viscoelàstic lineal. Val a dir que en aquest assaig hi ha algunes provetes que no han presentat la tendència que s'esperava.
- L'assaig dinàmic mecànic (DMA) s'ha realitzat per trobar el desfasament que presentava el desplaçament respecte la força en un assaig cíclic (flexió a tres puntes) i també ha servit per tal d'apreciar quin era l'efecte de la temperatura sobre el comportament dels polímers estudiats.
  - Respecte al PP s'ha trobat que l'angle de desfasament era de  $78,56^\circ$  i que per a temperatures de fins a  $120^\circ\text{C}$  el comportament es mantenia constant.
  - En quant al PS l'angle ha resultat ser bastant similar al PP, tenint un valor de  $78,49^\circ$ , però en canvi la variació del comportament sí que és notable. El canvi s'aprecia sobretot a partir dels  $90^\circ\text{C}$  que és quan hi ha la transició vítria (cal recordar que hi ha una certa diferència entre la temperatura mesurada a la cambra i a la que realment està la proveta).
- Amb l'experiment del principi de superposició de Boltzmann s'ha comprovat com s'ajusten els models teòrics de comportament a la resposta real dels materials.
  - El polipropilè es pot ajustar molt bé als esglaons inicials, després la resposta experimental s'allunya molt de la que hauria de tenir teòricament. Això fa que per a grans deformacions o tensions no es pugui predir de manera exacta què succeirà amb el material, ja que no es treballa dins el rang de viscoelasticitat lineal.
  - El poliestirè en canvi presenta un bon ajust només en el primer increment de càrrega o de deformació, fent que sigui difícil interpretar quina serà la seva resposta sota unes determinades condicions operacionals.

- Finalment cal remarcar que s'ha aconseguit posar a punt les metodologies necessàries per a utilitzar màquines universals d'assaig per a determinar el comportament viscoelàstic dels polímers i que en general els resultats obtinguts són bastant similars als que s'esperava obtenir de manera teòrica.

Amb un estudi de les propietats mecàniques tant complert es fa més senzill poder predir el comportament que presentaran aquests polímers en les aplicacions més diverses.

A la bibliografia no és freqüent trobar estudis d'aquest estil, per tant seria un punt important que s'ampliés tenint com a centre altres materials polímers, a fi de poder disposar d'un ampli ventall de característiques en les quals poder basar les decisions d'utilitzar un o altre polímer en les aplicacions desitjades.

Isabel Bagudanch Frigolé

77918933Q

Girona, 1 de setembre de 2008

## 8. PRESSUPOST

### 8.1 Assajos

|                        | Hores | Preu (€/h) | Cost (€)       |
|------------------------|-------|------------|----------------|
| <b>A. Calorimetria</b> |       |            |                |
| Assaig                 | 2,00  | 48,00      | 96,00          |
| Màquina                | 2,00  | 18,00      | 36,00          |
| Informe                | 1,00  | 48,00      | 48,00          |
| <b>Total</b>           |       |            | <b>180,00</b>  |
| <b>B. Tracció</b>      |       |            |                |
| <i>0,05 mm/min</i>     |       |            |                |
| Assaig                 | 10,00 | 48,00      | 480,00         |
| Màquina                | 10,00 | 18,00      | 180,00         |
| Marcatge+mesura        | 0,67  | 48,00      | 32,00          |
| Informe                | 2,50  | 48,00      | 120,00         |
| <i>Total</i>           |       |            | <i>812,00</i>  |
| <i>0,5 mm/min</i>      |       |            |                |
| Assaig                 | 8,00  | 48,00      | 384,00         |
| Màquina                | 8,00  | 18,00      | 144,00         |
| Marcatge+mesura        | 1,00  | 48,00      | 48,00          |
| Informe                | 3,50  | 48,00      | 168,00         |
| <i>Total</i>           |       |            | <i>744,00</i>  |
| <i>5 mm/min</i>        |       |            |                |
| Assaig                 | 6,00  | 48,00      | 288,00         |
| Màquina                | 6,00  | 18,00      | 108,00         |
| Marcatge+mesura        | 1,00  | 48,00      | 48,00          |
| Informe                | 2,50  | 48,00      | 120,00         |
| <i>Total</i>           |       |            | <i>564,00</i>  |
| <i>50 mm/min</i>       |       |            |                |
| Assaig                 | 1,00  | 48,00      | 48,00          |
| Màquina                | 1,00  | 18,00      | 18,00          |
| Marcatge+mesura        | 1,00  | 48,00      | 48,00          |
| Informe                | 2,50  | 48,00      | 120,00         |
| <i>Total</i>           |       |            | <i>234,00</i>  |
| <i>500 mm/min</i>      |       |            |                |
| Assaig                 | 0,50  | 48,00      | 24,00          |
| Màquina                | 0,50  | 18,00      | 9,00           |
| Marcatge+mesura        | 1,00  | 48,00      | 48,00          |
| Informe                | 2,50  | 48,00      | 120,00         |
| <i>Total</i>           |       |            | <i>201,00</i>  |
| <b>Total</b>           |       |            | <b>2555,00</b> |

| <b>C. Relaxació de tensions</b>                 |      |       |                |
|---|------|-------|----------------|
| Assaig  | 4,00 | 48,00 | 192,00         |
| Màquina   | 4,00 | 18,00 | 72,00          |
| Marcatge+mesura                                 | 3,00 | 48,00 | 144,00         |
| Informe   | 3,50 | 48,00 | 168,00         |
| <b>Total</b>                                    |      |       | <b>576,00</b>  |
| <b>D. Termofluència</b>                         |      |       |                |
| Assaig  | 4,00 | 48,00 | 192,00         |
| Màquina   | 4,00 | 18,00 | 72,00          |
| Marcatge+mesura                                 | 3,00 | 48,00 | 144,00         |
| Informe   | 3,50 | 48,00 | 168,00         |
| <b>Total</b>                                    |      |       | <b>576,00</b>  |
| <b>E. Assajos dinàmics mecànics (DMA)</b>       |      |       |                |
| Assaig  | 6,00 | 48,00 | 288,00         |
| Màquina   | 6,00 | 18,00 | 108,00         |
| Marcatge+mesura                                 | 0,67 | 48,00 | 32,00          |
| Informe   | 4,50 | 48,00 | 216,00         |
| <b>Total</b>                                    |      |       | <b>644,00</b>  |
| <b>F. Principi de superposició de Boltzmann</b> |      |       |                |
| Assaig  | 2,00 | 48,00 | 96,00          |
| Màquina   | 2,00 | 18,00 | 36,00          |
| Marcatge+mesura                                 | 0,67 | 48,00 | 32,00          |
| Informe   | 5,00 | 48,00 | 240,00         |
| <b>Total</b>                                    |      |       | <b>404,00</b>  |
| <b>TOTAL ASSAJOS</b>                            |      |       | <b>4935,00</b> |

## 8.2 Recursos humans

|   | Hores  | Preu (€/h) | Cost (€)        |
|---|--------|------------|-----------------|
| Recerca bibliogràfica                           | 70,00  | 48,00      | 3360,00         |
| Confeció de la memòria (exclosos els resultats) | 500,00 | 48,00      | 24000,00        |
| <b>TOTAL RECURSOS HUMANS</b>                    |        |            | <b>27360,00</b> |

## 8.3 Total pressupost

|                         | Cost (€)        |
|-------------------------|-----------------|
| Assajos                 | 4935,00         |
| Recursos humans         | 27360,00        |
| <b>TOTAL PRESSUPOST</b> | <b>32295,00</b> |

El total del pressupost ascendeix a TRENTA-DOS MIL DOS-CENTS NORANTA-CINC EUROS.

**Notes:**

La partida del pressupost anomenada “Assaig” fa referència a les hores destinades a realitzar els assajos (mà d’obra), el preu de “Màquina” s’ha calculat a partir de l’amortització dels aparells necessaris per a realitzar les proves. Aquests preus han estat facilitats pel grup de recerca AMADE.

En la suma de les hores s’ha considerat el temps necessari per assajar, mesurar i elaborar l’informe de totes les provetes dels dos materials (no és cost per proveta).

No s’ha considerat el cost del material de les provetes i el dels aparells necessaris per conformar-les perquè s’ha suposat que les mostres eren facilitades per l’empresa que desitja realitzar la caracterització del comportament viscoelàstic dels polímers que utilitzen.

## 9. PLANIFICACIÓ

La planificació del projecte s'ha desenvolupat, des del dia en què es va iniciar (01/08/07) tal i com mostra el diagrama de Gantt.

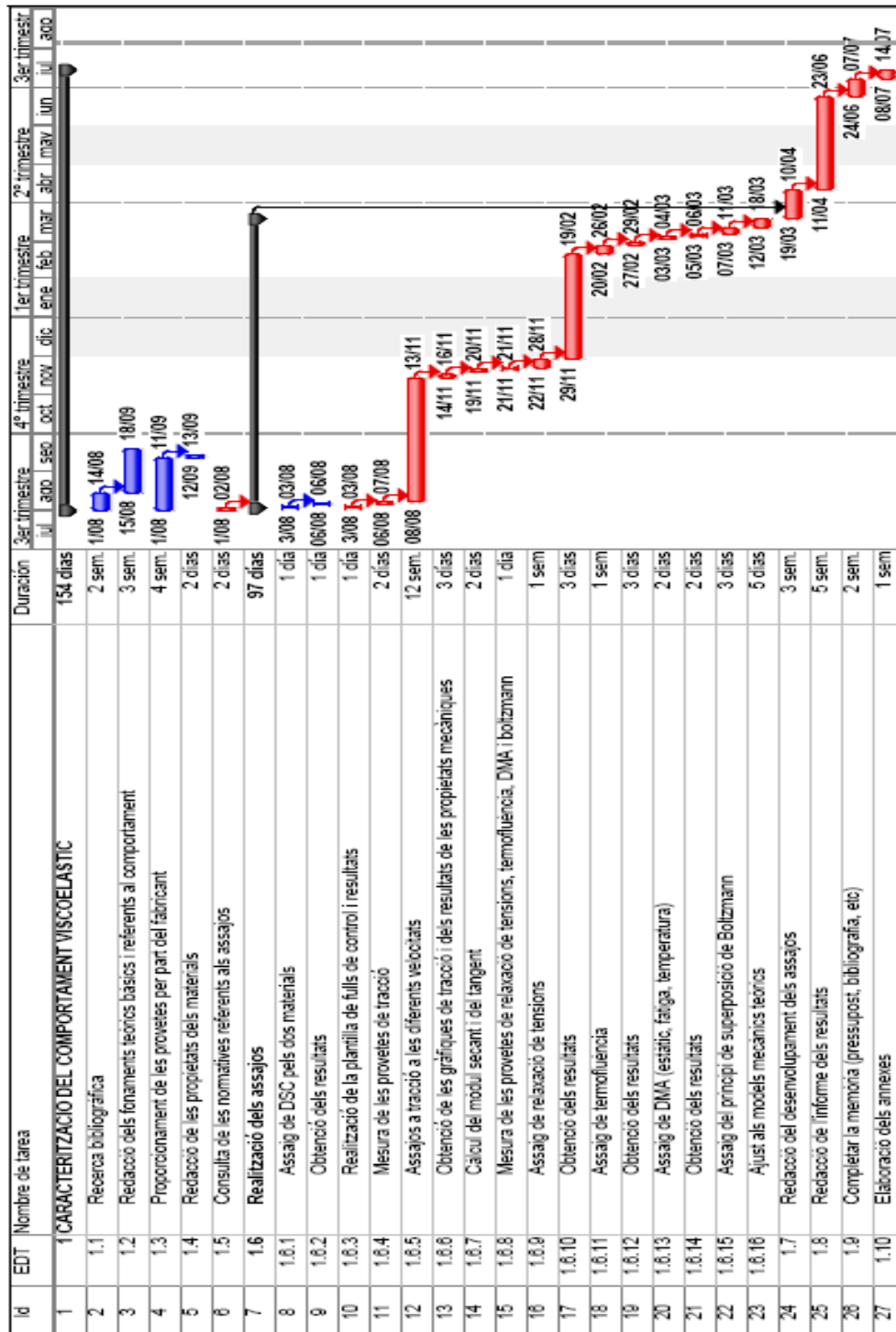


Figura 9.1 Diagrama de Gantt que mostra el desenvolupament del projecte.



## 10. BIBLIOGRAFIA

### 10.1 Llibres, projectes i normatives consultats

[<sup>1</sup>] I.M. Ward, D.W. Hadley (1993). *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. West Sussex (Anglaterra). John Wiley & Sons Ltd.

[<sup>2</sup>] Paul C. Painter, Michael M. Coleman (1997). *Fundamentals of polymer science, an introductory text*. Pennsylvania (EUA). Technomic Publishing Company, Inc.

[<sup>3</sup>] Ferdinand Rodriguez (1996). *Principles of polymer systems*. Washington (EUA). Taylor & Francis.

[<sup>4</sup>] Kevin P. Menard (1999). *Dynamic mechanical analysis, a practical introduction*. EUA. CRC Press LLC.

[<sup>5</sup>] Fred W. Billmeyer Jr (1991). *Ciencia de los materiales*. Espanya. Editorial Reverté.

[<sup>6</sup>] D. Hull, T.W. Clyne (1996). *An introduction to composite materials*. Cambridge (Anglaterra). Press Syndicate of the University of Cambridge.

[<sup>7</sup>] Eduard Martin Santos (2006). *Preparación y caracterización de composites de fibras de plantas anuales fabricados a partir de almidón de maíz*.

[<sup>8</sup>] Angel López Sánchez (2004). *Influencia del proceso de reciclado sobre las propiedades de los materiales compuestos obtenidos por inyección de poliestireno reforzado con fibras lignocelulósicas*.

[9] ASTM D 5938 – 96. *Describing the General Principles for Determination of Tensile Properties of Plastics.*

[10] ASTM D 638 -02a. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.*

[11] UNE-EN ISO 527-1. *Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios Generales.*

## 10.2 Pàgines web

[12] [www.textoscientificos.com](http://www.textoscientificos.com) , 3 d'agost de 2007.

[13] <http://pslc.ws/spanish/mech.htm> , 6 d'agost de 2007.

[14] <http://www3.fi.mdp.edu.ar/biomat/Prop%20Mecanicas%20de%20Biomateriales.pdf> ,  
6 d'agost de 2007.

[15] <http://pslc.ws/spanish/dsc.htm> , 8 d'agost de 2007.